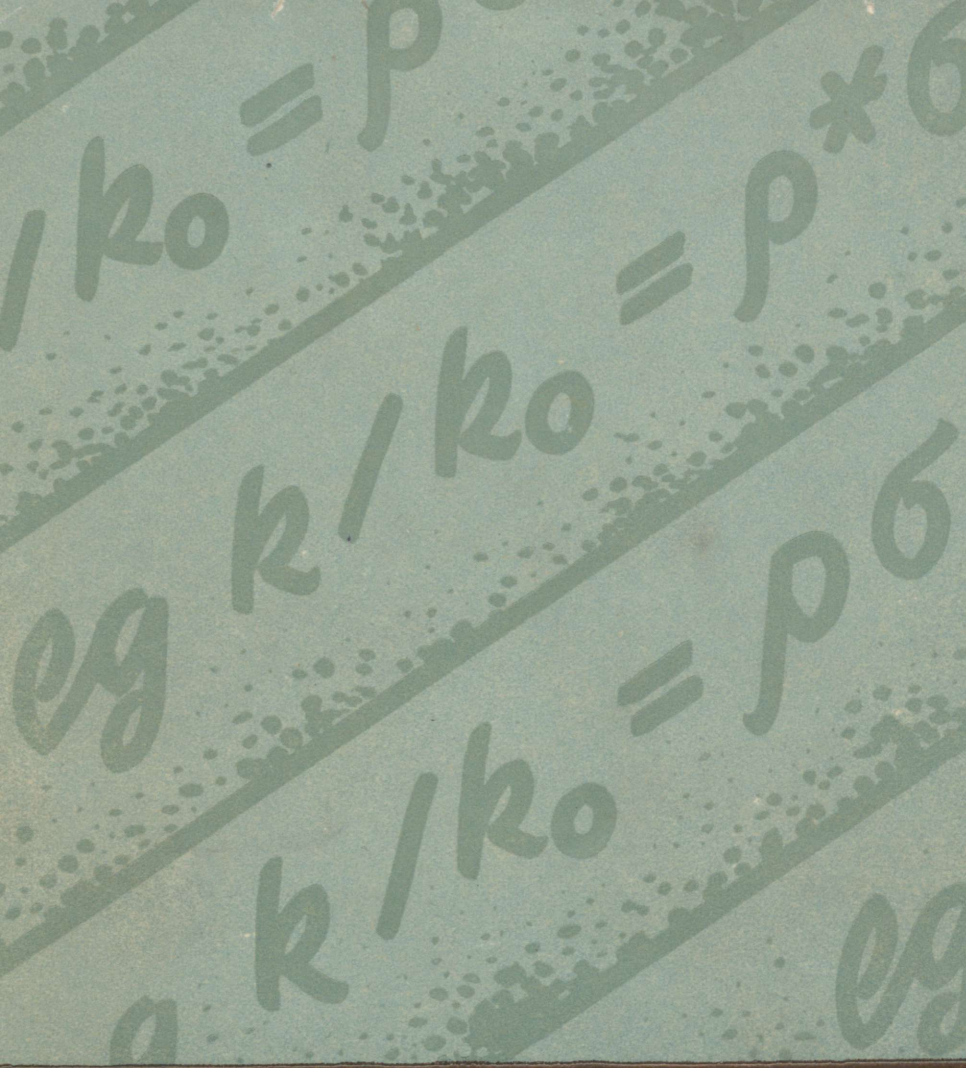


Корреляционные уравнения в органической химии

1

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

I

ТАРТУ 1962

-7243,

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР
АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ТРУДЫ

КОНФЕРЕНЦИИ ПО ПРОБЛЕМАМ ПРИМЕНЕНИЯ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ УРАВНЕНИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ I

11—15 сентября 1962 года в гор. Тарту

ТАРТУ 1962

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ТЕОРИИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. А. Пальм

Тартуский государственный университет

Введение

Одним из самых знаменательных явлений современного этапа развития органической химии является успешное развитие представлений, позволяющих описывать количественно зависимость реакционной способности органических соединений от их строения и от природы среды (растворителя). Нами было показано [1], что ряд соответствующих закономерностей, в том числе и наиболее важные с точки зрения практики, могут быть объединены с единой точки зрения, основываясь на правиле линейной зависимости между свободными энергиями (ЛСЭ) и на принципе независимости и аддитивности влияний, обусловленных различными механизмами взаимодействия между реакционным центром и заместителями.

Чрезвычайно широкие границы применимости ЛСЭ, как и само это правило, пока не нашли своего теоретического обоснования, скорее вызывая недоумение, чем воспринимаясь, как нечто само собой разумеющееся.

С другой стороны, маловероятно, что такая универсальная закономерность, как ЛСЭ, могла бы являться следствием совпадения случайностей. В связи с этим проблема теоретического обоснования ЛСЭ приобретает актуальное значение. Это позволило бы более сознательно использовать ЛСЭ и, возможно, подсказало бы некоторые пути дальнейших исследований. Весьма существенным было бы установить также пределы применимости ЛСЭ.

В более широком аспекте было бы весьма интересно обсудить возможность построения общей количественной теории реакционной способности органических соединений. Несомнен-

но, что создание такой теории отвечало бы самым насущным интересам развития синтетической органической химии.

Учитывая сказанное, ниже будет сделана попытка вывода основных количественных закономерностей в указнной области, исходя из немногочисленных простых исходных предпосылок, в первую очередь — из понятия об однородном взаимодействии.

I. Исходные положения

1. Мера реакционной способности

Говорить о реакционной способности какого-либо соединения имеет смысл только в том случае, если имеют в виду какую-либо определенную реакцию. Поскольку каждое данное соединение может вступать в реакции различного типа и при различных условиях, то и характеристика ее реакционной способности будет множественной.

Общеизвестно, что каждая реакция может быть охарактеризована при постоянстве условий двумя величинами: константой скорости k и константой равновесия K. Последняя величина определяется изменением свободной энергии в ходе реакции:

$$\ln K = -\frac{\Delta F}{RT}. \qquad (I, 1)$$

Величина константы скорости связана с изменением свободной энергии в ходе активации следующим соотношением [3]:

$$\ln k = -\frac{\Delta F^{\neq}}{RT} + \ln kT/h + \ln \varkappa, \qquad (I, 2)$$

где kT/h — универсальная постоянная, $\varkappa \leqslant 1$ — постоянная, которая в принципе характеризует специфику данной реакции. Нами было показано [2], что формула (I, 2) может быть выведена без каких-либо специальных и, тем более, противоречивых постулатов, таких, как утверждение о наличии термодинамического равновесия между активированными комплексами и исходными соединениями, о наличии равновесного Максвелл-Больцмановского распределения для активированных комплексов, о равенстве трансмиссионного коэффициента единице и т. п., как это делается в некоторых источниках [3] [4]. Также было показано, что величина $\varkappa$ в (I, 2) не имеет физического смысла трансмиссионного коэффициента, а является более сложной величиной.

Поскольку $\varkappa$ является функцией вероятностей движения по координате реакции в обоих возможных направлениях [3] [2], то, на наш взгляд, величина $R \ln \varkappa$ может быть отождествлена со

слагаемыми энтропии активированного комплекса, приходящимися на долю степени свободы движения по пути реакции. Тогда полная величина свободной энергии активации будет равна:

$$\Delta F^{o}_{\neq} = \Delta F_{\neq} - RT \ln \varkappa.$$

В связи с этим можно сказать, что константа скорости однозначно определяется полной величиной свободной энергии активации $\Delta F^{o}_{\neq}$, которая и будет подразумеваться ниже во всех случаях, когда идет речь о свободной энергии активации.

Следовательно, количественной мерой реакционной способности является соответствующее изменение свободной энергии — ΔF или $\Delta F^{o}_{\neq}$. В связи с этим вся проблема сводится к нахождению зависимости величины свободной энергии органических соединений от их строения и от растворителя. Поскольку ΔF и $\Delta F^{o}_{\neq}$ представляют собой разности, то нужно знать лишь те составляющие в этих величинах, которые изменяются в ходе реакции или активации [5] [6].

2. Формализация задачи

Любое органическое соединение может быть представлено схемой:

$$A_i — B_j, \qquad (I,3)$$

где A_i и B_j — какие-либо группы атомов, связанные между собой, i и j — индексы (порядковые номера) этих групп.

Схеме (I,3) может быть придано также и другое значение, принимая, что A_i — растворенное вещество, и B_j — растворитель.

С точки зрения задачи определения величин ΔF или $\Delta F^{o}_{\neq}$ нас будет интересовать в первую очередь свободная энергия взаимодействия между A_i и B_j.

II. Общие проблемы взаимодействия между структурными единицами

1. Свободная энергия однородного взаимодействия

Если A_i и B_j — две структурные единицы одной и той же молекулы A_i—B_j, то взаимодействие между ними может осуществляться различным образом, по различному механизму. Эти механизмы определяются соответствующими структурными фак-

торами. присущими структурным единицам A_i и B_j, такими, как эффективная электроотрицательность, пространственная характеристика (геометрия), сопсобность к гиперконъюгации, к неполярному и полярному сопряжению и т. д. Рассмотрим взаимодействие между A_i и B_j, вызванное только одним структурным фактором при условии отсутствия (или постоянства) остальных.

Свободная энергия $F_{A_iB_j}$ молекулы A_i—B_j может быть выражена тогда следующим образом:

$$F_{A_iB_j} = F_{A_i} + F_{B_j} + F_{ij}, \qquad (II,1)$$

где F_{A_i} и F_{B_j} — «внутренние» свободные энергии групп A_i и B_j, F_{ij} — свободная энергия их взаимодействия.

Введем теперь понятие однородного взаимодействия. Определим, что взаимодействие между любыми возможными парами A_i и B_j является однородным при соблюдении следующих условий:

1) Механизм взаимодействия в случае любых значений индексов i и j является одним и тем же.

2) Этот механизм обусловлен только каким-либо одним свойством структурных единиц A_i и B_j. Если это свойство является общим для A_i и B_j, то в этом случае взаимодействие является симметричным, в обратном случае мы имеем дело с несимметричным взаимодействием.

3) Интенсивность взаимодействия между любой парой A_i и B_j не зависит ни от каких других специфических свойств данных A_i и B_j, кроме интенсивности свойств, указанных в пункте 2. Вследствие этого интенсивности этих свойств, присущие любым A_i и B_j, могут быть количественно выражены числами x_i и y_j. (В случае симметричного взаимодействия $y_j = x_j$). Величина F_{ij} является функцией только указанных параметров:

$$F_{ij} = F(x_i, y_j).$$

Следовательно, если $x_i = x_l$, то $F_{ij} = F_{lj}$.

В качестве простого примера однородного взаимодействия можно привести электростатическую энергию любой пары из набора электрически заряженных материальных точек при неизменном расстоянии между ними.

Рассмотрим теперь, чему равно F_{ij} в общем случае несимметричного однородного взаимодействия. При этом нашей задачей будет найти форму зависимости F_{ij} от каких-либо таких параметров, характеризующих A_i и B_j, которые в принципе могли бы быть определены экспериментально.

Разложим F_{ij} в ряды Маклорена при $x_i = x_n$ и $y_j = y_m$ соответственно:

$$F_{ij} = F_{nj} + (x_i - x_n)\frac{\partial F_{nj}}{\partial x_i} + \frac{(x_i - x_n)^2}{2}\frac{\partial^2 F_{nj}}{\partial y_j^2} + \ldots\ldots \quad (II,2)$$

$$F_{ij} = F_{im} + (y_j - y_m)\frac{\partial F_{im}}{\partial y_j} + \frac{(y_j - y_m)^2}{2}\frac{\partial^2 F_{im}}{\partial y_j^2} + \ldots\ldots, \quad (II,3)$$

где $\frac{\partial F_{nj}}{\partial x_i} = \left(\frac{\partial F_{ij}}{\partial x_i}\right)_{i=n}$.

В окрестности x_n и y_m всеми членами, начиная от квадратичных, можно пренебречь. Обозначим:

$$\frac{\partial F_{nj}}{\partial x_i} = a_j$$

и

$$\frac{\partial F_{im}}{\partial y_j} = b_i.$$

Величины a_j и b_i зависят только от y_j и x_i соответственно.

Пользуясь равенством величин (II,2) и (II,3), с учетом только что сказанного, получим

$$F_{nj} + (x_i - x_n)\,a_j = F_{im} + (y_j - y_m)\,b_i. \quad (II,4)$$

В качестве параметров x_i и y_j удобно принять следующие величины:

$$x_i = F_{im},$$
$$y_j = F_{nj}.$$

Тогда $x_n = y_m = F_{nm}$.

Подставляя эти значения x_i, y_i, x_n и y_m в (II,4), вычитая из правой и левой части F_{nm} и осуществляя простое преобразование, получим:

$$(F_{im} - F_{nm})\,(a_j - 1) = (F_{nj} - F_{nm},\,(b_i - 1). \quad (II,5)$$

Делим обе половины (II,5) на величину $(F_{im} - F_{nm})\,(F_{nj} - F_{nm})$:

$$\frac{a_j - 1}{F_{nj} - F_{nm}} = \frac{b_i - 1}{F_{im} - F_{nm}} = \alpha_{nm}.$$

Левая часть этого равенства зависит только от y_j, правая — от x_i. Такое равенство может быть удовлетворено только при условии, что α_{nm} не зависит от значений индексов i и j. Следовательно:

$$a_j = 1 + \alpha_{nm}(F_{nj} - F_{nm}).$$

Подставив это значение a_j в (II,2) и произведя преобразование, получим:

$$F_{ij} = \alpha_{nm} F_{nj} F_{im} + (1 - \alpha_{nm} F_{nm})\,(F_{im} + F_{nj} - F_{nm}). \quad (II,6)$$

Предположим теперь, что существует такая структурная единица A_o, которая не способна взаимодействовать ни с одним B_j по данному механизму (или B_o, отвечающая аналогичному условию). Следовательно, $F_{oj} = 0 (F_{io} = 0)$ и

$$F_{oj} = \alpha_{nm} F_{om} F_{nj} + (1 - \alpha_{nm} F_{nm}) (F_{om} + F_{nj} - F_{nm}). \qquad (II,7)$$

Уравнение (II,7) удовлетворяется, если $(1 - \alpha_{nm} F_{nm}) = 0$ (так как $F_{om} = 0$ по определению), и, следовательно, $\alpha_{nm} = 1/F_{nm}$. Подставляя это значение α_{nm} в (II,6), получим:

$$F_{ij} = \frac{F_{im} F_{nj}}{F_{nm}} \qquad (II,8)$$

или

$$F_{ij} = \frac{x_i y_j}{x_n} = \frac{x_i y_j}{y_m}.$$

В случае симметричного взаимодействия

$$F_{ij} = \frac{F_{in} F_{jn}}{F_{nn}} = \frac{x_i y_j}{x_n}. \qquad (II,9)$$

Следует подчеркнуть, что величина F_{ij}, хотя и является мерой разности свободных энергий однородного взаимодействия в $A_i - B_j$ с одной стороны, и $A_o - B_j$ (или $A_i - B_o$) с другой стороны, тем не менее должна быть рассмотрена в качестве абсолютного значения свободной энергии взаимодействия. Это может быть пояснено на следующем примере. Пусть мы избрали в качестве стандарта для начала отсчета свободной энергии взаимодействия произвольную структурную единицу A_s. Для простоты предположим, что взаимодействие является симметричным. Тогда

$$F^s_{ij} = F_{ij} - F_{sj};$$
$$x^s_i = F_{in} - F_{sn};$$
$$x^s_j = F_{jn} - F_{sn};$$

и

$$F^s_{ij} = \frac{F_{in} F_{jn}}{F_{nn}} - \frac{F_{sn} F_{jn}}{F_{nn}} = \frac{F_{jn} (F_{in} - F_{sn})}{F_{nn}},$$

или

$$F^s_{ij} = \frac{x^s_i \left(x^s_j + F_{sn} \right)}{F_{nn}}. \qquad (II,10)$$

Выражение (II,10) не обладает той симметрией по отношению к величинам x^s_i и x^s_j, которая присуща формуле (II,9). Следовательно, в форме (II,8) могут быть в принципе выражены только абсолютные значения величин F_{ij}. Другими словами, при выборе стандартной структурной единицы не все альтернативы

являются равноценными. Если какая-либо структурная единица уже избрана в качестве стандарта сравнения, то полученные на этой основе величины x_i^s будут связаны с абсолютной шкалой x_i соотношением

$$x_i = x_i^s - x_o^s, \qquad (II,11)$$

где x^s — величина параметра x_o^s для абсолютного стандарта сравнения. Это вытекает из равенства

$$F_{sn} = F_{sn} - F_{on} = -x_o^s.$$

Ниже будут рассмотрены проблемы и закономерности, связанные с величинами x_i. Закономерности для параметров x_i^s могут быть тогда легко получены, путем использования формулы (II,11).

Формула (II, 8) может соблюдаться точно, если природа взаимодействия такова, что зависимость F_{ij} от «истинных» параметров x_{1i}, x_{2i}, ... x_{ni} и y_{1j}, y_{2j} ... y_{nj}, от которых зависит взаимодействие между A_i и B_j, имеет вид произведения двух функций:

$$F_{ij} = \varphi_A(x_{1i}, x_{2i} \ldots x_{ni}) \cdot \varphi_B(y_{1j}, y_{2j} \ldots y_{nj}), \qquad (II, 12)$$

что весьма правдоподобно. В случае вышеуказанного примера точечных зарядов это требование выполняется.

Если F_{ij} не может быть в принципе приведен к виду (II, 12), то (II, 8) будет соблюдаться приближенно. Из элементарных соображений ясно, что наилучший результат в смысле малости абсолютной величины отклонений от истинного значения F_{ij} может быть достигнут в том случае, если величина F_{nm} избрана так, что она находится где-то в промежутке $0{,}5F_{ij\,макс.} \leqslant F_{nm} \leqslant F_{ij\,макс.}$, где $F_{ij\,макс.}$ — максимальная возможная величина взаимодействия. Это связано с тем, что в случае малых абсолютных значений F_{ij} большие относительные ошибки выражаются через малые абсолютные значения. Поскольку константа скорости или равновесия зависит от свободной энергии активации или реакции экспоненциально, то чем меньше абсолютные величины отклонений от истинных значений свободной энергии, тем меньше относительные ошибки в вычисляемых величинах констант скоростей или равновесия.

Хотя каждому из параметров F_{im}, F_{nj} и F_{nm} в (II, 8) соответствует определенный физический смысл, поскольку они являются мерой свободной энергии взаимодействия между A_i и B_m A_n и B_j или A_n и B_m соответственно, тем не менее они имеют более общее значение. Это видно хотя бы из того, что F_{im} и F_{nj} были выбраны в качестве параметров x_i и y_j, характеризующих способности A_i и B_j к взаимодействию по данному механизму.

Значения индексов m и n могут быть выбраны при этом произвольно, можно также произвольно изменять масштаб величин, вводя новые параметры: $x_i = a_1 F_{im}$, $y_j = a_2 F_{nj}$ и $\alpha = a_3/F_{nm}$. При этом форма зависимости

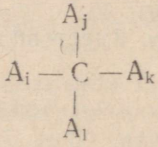
$$F_{ij} = \alpha x_i y_j \qquad \text{(II, 13)}$$

остается в силе, если $a_1 a_2 / a_3 = 1$.

Отметим, что с этой точки зрения α является постоянной, характеризующей данный механизм взаимодействия.

2. Общие закономерности однородного взаимодействия

Рассмотрим однородное несимметричное взаимодействие между структурными элементами в молекуле, которая может быть представлена в виде:



Пусть механизм взаимодействия является таким, что непосредственное взаимодействие между A_i, A_j, A_k и A_l невозможно. Указанные структурные единицы могут влиять друг на друга только путем воздействия на центр взаимодействия C. Другими словами, рассматриваемое взаимодействие передается только по ковалентным связям.

Для простоты примем, что центр взаимодействия C обладает симметрией 4-го порядка (все связи C-A равноценны).

Обозначим структурный элемент $A_i—C—A_j$ через B_{jkl}. Тогда

согласно (II, 13):

$$F_{i(cjkl)} = \alpha x_i y_{cjkl}. \qquad \text{(II, 14)}$$

Нас будет в первую очередь интересовать, каким образом величина y_{cjkl} зависит от значений индексов j, k и l. Для этого рассмотрим суммарное взаимодействие F_{ijkl} между всеми A и C. За исходное состояние берем

$$A_i = A_j = A_k = A_l = A_0,$$

когда $F_{ijkl} = 0$ по определению, так как $x_0 = 0$. Заменим теперь один A_o на A_i. Тогда

$$F_{iooo} = \alpha x_i y_{cooo}.$$

После замены второго A_o на A_j, суммарное взаимодействие станет равным следующей величине:

$$F_{ijoo} = \alpha x_i y_{cooo} + \alpha x_j y_{cioo}. \qquad (II, 15)$$

Выражение (II, 15) предполагает, что изменение взаимодействия между A_i и центром взаимодействия C, вызванное заменой в последнем одного A_o на A_j, учтено путем введения величины y_{cioo} вместо y_{cooo}. Изменяя порядок замены A_o на A_i и A_j (вводя сначала A_j), получим:

$$F_{ijoo} = \alpha x_i y_{cjoo} + \alpha x_j y_{cooo}.$$

Следовательно

$$x_i y_{cooo} + x_i y_{jcoo} = x_i y_{cjoo} + x_j y_{cooo}. \qquad (II, 16)$$

Уравнение (II, 16) может быть представлено в следующей форме:

$$\frac{y_{cioo} - y_{cooo}}{x_i} = \frac{y_{cjoo} - y_{cooo}}{x_j} = z_c. \qquad (II,17)$$

Поскольку левая половина (II, 17) зависит только от значения индекса i, а правая — только от значения индекса j, то величина z_c не зависит от i или j. Поэтому z_c является параметром, зависящим только от природы C и от механизма взаимодействия.

Исходя из (II,17), мы имеем:

$$\begin{aligned} y_{cioo} &= y_{cooo} + z_c x_i, \\ y_{cjoo} &= y_{cooo} + z_c x_j \end{aligned} \qquad (II,18)$$

и

$$F_{cijoo} = \alpha [y_{cooo}(x_i + x_j) + z_c x_i x_j]. \qquad (II,19)$$

Заменим теперь третий структурный элемент A_o на A_k. Тогда:

$$F_{cijko} = \alpha (x_i y_{cooo} + x_j y_{cioo} + x_k y_{cijo}) \qquad (II,20)$$

или

$$F_{cijko} = \alpha (x_i y_{cooo} + x_j y_{cikoo} + x_k y_{cioo}). \qquad (II,21)$$

Подставляя в (II, 20) и (II, 21) значение y_{cioo} из (II, 18) и составляя уравнение, путем приравнивания правых частей (II,20) и (II,21) получим:

$$\frac{y_{cijo} - y_{cioo}}{x_j} = \frac{y_{cikoo} - y_{cioo}}{x_k} = z_{ci},$$

где z_{ci} не зависит от значений индексов j и k. Следовательно, с учетом (II,18):

$$y_{cijo} = y_{cooo} + z_c x_i + z_{ci} x_j \qquad (II,22)$$

или

$$y_{cijo} = y_{cooo} + z_c x_j + z_{cj} x_i.$$

Отсюда мы имеем:

$$z_c x_i + z_{ci} x_j = z_c x_j + z_{cj} x_i$$

и

$$\frac{z_{ci} - z_c}{x_i} = \frac{z_{cj} - z_c}{x_j} = z'_c,$$

где z'_c — универсальная постоянная, характеризующая структурный элемент С и данный механизм взаимодействия.

Для z_{ci} получается тогда следующее выражение:

$$z_{ci} = z_c + z'_c x_i. \qquad \text{(II,23)}$$

Подставляя (II,23) в (II,22), получим:

$$y_{cijo} = y_{cooo} + z_c(x_i + x_j) + z'_c x_i y_j. \qquad \text{(II,24)}$$

Подставляя это значение y_{cijo} в (II,20), получим:

$$F_{cijko} = \alpha [y_{cooo}(x_i + x_j + x_k) + z_c(x_i x_j + x_i x_k + x_j x_k) + z'_c x_i x_j x_k]. \qquad \text{(II,25)}$$

Аналогичным образом можно показать, что

$$y_{cijk} = y_{cooo} + z_c(x_i + x_j + x_k) + z'_c(x_i x_j + x_i x_k + x_j x_k) + z''_c x_i x_j x_k \qquad \text{(II,26)}$$

и

$$F_{cijkl} = \alpha [y_{cooo}(x_i + x_j + x_k + x_l) + z_c(x_i x_j + x_i x_k + x_i x_l + x_j x_k + x_j x_l + x_k x_l) + z'_c(x_i x_j x_k + x_i x_j x_l + x_j x_k x_l) + z''_c x_i x_j x_k x_l], \qquad \text{(II,27)}$$

где z''_c — постоянная, зависящая от природы структурной единицы С и механизма взаимодействия.

Аналогичным образом можно рассмотреть случай, когда с центром взаимодействия связано более 4-х групп.

Если $z'_c = z''_c = 0$, то

$$y_{cijk} - y_{cooo} = z_c(x_i + x_j + x_k) = (y_{cioo} - y_{cooo}) + (y_{cjoo} - y_{cooo}) + (y_{ckoo} - y_{cooo}). \qquad \text{(II,28)}$$

Если взаимодействие является симметричным, то величины y_{cooo}, y_{cioo} и т. д. должны быть заменены соответственно на x_{cooo}, x_{cioo} и т. д.

Рассмотрим теперь однородное взаимодействие между структурными элементами A_i и B_j, между которыми расположено некоторое количество двувалентных структурных элементов:

$$A_i — C_1 — \ldots\ldots — C_m — B_j.$$

Оно имеет место, если данный механизм взаимодействия возможен между A_i и C_i, A_j и C_m, и между всеми соседними звеньями C в «цепочке». Сначала возьмем случай симметричного взаимодействия, как более простой.

В этом случае $A_i \equiv B_i$ и взаимодействие каждого C с «соседями» слева и справа не имеет принципиальных различий. Простейшей такой системой является

$$A_i - C - A_j.$$

Легко увидеть, что в данном случае приложимы формулы (II,18) и (II,19), в которых y_{cooo} следует заменить величиной x_{co}, то есть параметром x для $A_o - C -$:

$$x_{ci} = x_{co} + z_c x_i, \tag{II,29}$$

$$F_{icj} = \alpha [x_{co}(x_i + x_j) + z_c x_i x_j]. \tag{II,30}$$

Нетрудно заметить, что величина $\alpha x_{co}(x_i + x_j)$ может быть отнесена к взаимодействию между A_i и A_j с одной стороны и C с другой стороны. Величина $\alpha z_c A_i A_j$ является мерой взаимодействия между A_i и A_j «через» C, причем постоянная z_c характеризует «проводимость» структурного элемента C, показывая, во сколько раз изменится взаимодействие между A_i и A_j при «включении» между ними C. То же самое следует из выражения (II,17), которое может быть переписано в данном случае следующим образом:

$$z_c = \frac{x_{ci} - x_{co}}{x_i}. \tag{II,31}$$

Из формулы (II,29) следует, что в случае заместителя

$$A_i - C_m - C_l -$$

$$x_{lmi} = x_{lo} + z_l x_{mi} = x_{lo} + z_l x_{mo} + z_l z_m x_i. \tag{II,32}$$

Из (II,32) очевидно, что

$$z_{lm} = z_l z_m. \tag{II,33}$$

В общем случае для $- C_1 - C_2 - \ldots - C_n -$ мы имеем:

$$z_{1,2\ldots n} = \prod_{i=1}^{n} z_i. \tag{II,34}$$

Если структурные элементы C_l и C_m несимметричны, то $x_{li} \neq x_{il}$ и $x_{mi} \neq x_{im}$. Однако легко показать, что «проводимости» в обоих направлениях при этом равны. Для $A_i - C - A_j$ мы имеем:

$$F_{ij} = \alpha(x_i x_{co} + x_{ic} x_j) = \alpha(x_i x_{cj} + x_{oc} x_j),$$

откуда следует, что

$$\frac{x_{ic} - x_{oc}}{x_i} = \frac{x_{cj} - x_{co}}{x_j} = z_c,$$

$$x_{ic} = x_{oc} + z_c x_i$$

и

$$x_{cj} = x_{co} + z_c x_j.$$

Комбинируя (II,29) и (II,26), легко показать, что

$$z_{ci} = z_c + z_c' x_i$$

и

$$z_{cij} = z_c + z_c' (x_i + x_j) + z_c'' x_i x_j, \qquad \text{(II,35)}$$

где z_c, z_{ci} и z_{cij} относятся к $-\overset{\displaystyle A_o}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}\underset{\displaystyle A_o}{}-$, $-\overset{\displaystyle A_i}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}\underset{\displaystyle A_o}{}-$ и $-\overset{\displaystyle A_i}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}\underset{\displaystyle A_j}{}-$ соответственно.

Рассмотрим теперь несимметричное взаимодействие в случае молекулы $A_i - C - B_j$, где $x_i \neq y_i$. С является «амфотерной» структурной единицей, способной к взаимодействию как с A_i, так и с B_j. Способность $-C-B_j$ к взаимодействию со структурными единицами типа A_i характеризуется величиной y_{cj}. Способность $A_i - C -$ к взаимодействию со структурными единицами типа B_j характеризуется величиной x_{ic}. Предполагается, что A_i и B_j могут взаимодействовать только посредством влияния на С. Тогда мы имеем:

$$F_{icj} = \alpha (x_i y_{co} + x_{ic} y_j) = \alpha (x_i y_{cj} + x_{oc} y_j),$$

откуда

$$\frac{x_{ic} - x_{oc}}{x_i} = \frac{y_{cj} - y_{co}}{y_j} = z_c.$$

Следовательно,

$$x_{ic} = x_{oc} + z_c x_i, \qquad \text{(II,36)}$$

$$y_{cj} = y_{co} + z_c y_j$$

и

$$F_{icj} = \alpha (x_i y_{co} + x_{oc} y_j + z_c x_i y_j).$$

3. Однородное взаимодействие в циклических системах

Из изложенного ясно, что постоянные, характеризующие способность сложных структурных единиц к однородному взаимодействию, могут быть вычислены исходя из соответствующих

постоянных для составных, более простых структурных единиц, в ряде случаев вплоть до отдельных атомов или небольших групп.

Рассмотрим теперь, как обстоит дело в случае циклических систем.

Любая моноциклическая структура может быть представлена, как совокупность двух структурных единиц, связанных ковалентно в двух различных местах:



Ради общности примем, что структурные единицы C_i и C_j несимметричны:

$$A_o - C_i - \neq - C_i - A_o$$

и

$$A_o - C_j - \neq - C_j - A_o.$$

Тогда C_i и C_j могут по разному взаимодействовать по обоим связям, причем это взаимодействие будет передаваться по циклу в принципе неограниченное количество раз. Кроме того оба конца C_i могут взаимодействовать «через» C_j, причём это взаимодействие также будет передаваться по циклу. То же самое можно сказать относительно C_j. Суммарная свободная энергия взаимодействия между C_i и C_j будет равна:

$$F_{ij(2)} = \alpha (x_{io}x_{oj} + x_{oi}x_{jo} + z_j x_{io}x_{oi} + z_i x_{jo}x_{oj}) \cdot \lim_{n\to\infty} \sum_{m=0}^{n} (z_i z_j)^m.$$

Поскольку очевидно, что $z_i < 1$ и $z_j < 1$, то

$$F_{ij(2)} = \alpha \frac{x_{io}x_{oj} + x_{oi}x_{jo} + z_j x_{io}x_{oi} + z_i x_{jo}x_{oj}}{1 - z_i z_j}$$

или

$$F_{ij(2)} = \alpha \frac{x_{io}(x_{oj} + z_j x_{oi}) + x_{jo}(x_{oi} + z_i x_{oj})}{1 - z_i z_j}. \qquad (II,37)$$

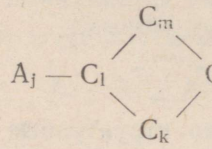
В частном случае, когда C_i и C_j симметричны:

$$F_{ij(2)} = \alpha \frac{2x_{io}x_{jo} + z_j x_{io}^2 + z_i x_{jo}^2}{1 - z_i z_j}. \qquad (II,38)$$

Выражения (II,37) и (II,38) не могут быть точно приведены к форме (II,13), и (II,8) будет соблюдаться лишь приближенно. Следовательно, в случае двукратного однородного взаимодействия между двумя структурными единицами, последним не могут быть присвоены постоянные, которые точно характеризовали бы их способности к взаимодействию, независимо от партнера.

Формулы (II,37) и (II,38) пригодны для расчета взаимодействия в случае любых моноциклов, поскольку структурные элементы C_i и C_j могут быть разделены на более короткие звенья, с использованием при вычислениях уравнений (II,29), (II,32) и (II,34).

Рассмотрим теперь взаимодействие в системе:



где C_l и C_n обладают симметрией третьего порядка.

Пренебрегая повторным взаимодействием по циклу, что вряд ли вносит большую погрешность, для $x_{l(mk)ni}$ получается следующее значение:

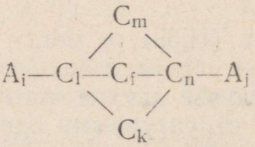
$$x_{l(mk)ni} = x_{loo} + z_l(x_{mo} + x_{ko}) + z_l(z_m + z_k)x_{noo} + \\ + z_l' x_{mo}x_{ko} + z_l' z_m z_k x^2_{noo} + \\ + [z_k z_l(z_m + z_n) + z_l' z_m z_k z_n x_i + z_n^2 z_k z_m z_l' x_j]x_i. \qquad \text{(II,39)}$$

Из (II,39) следует, что к рассматриваемой циклической системе, строго говоря, не приложимо представление об однородном взаимодействии между циклом — с одной стороны, и структурными единицами A_i и A_j — с другой стороны, поскольку $x_{l(mk)ni}$ зависит от величины x_j.

Если в множителе перед x_i в (II,39) опустить члены, содержащие величины z_n' и z_l', то величина $z_{k(mn)l}$ проводимости цикла будет равна (по меньшей мере приближенно):

$$z_{l(mk)n} = z_n z_l(z_m + z_k). \qquad \text{(II,40)}$$

Если учесть z_n' и z_l', то нужно иметь в виду, что оба они должны иметь отрицательный знак в связи с тем, что тройное взаимодействие должно привести к явлению «насыщения» [6]. Следовательно, $z_{l(mk)n}$ может быть меньше, чем это дается формулой (II,40), но не больше (если x_i и x_j оба положительные). Для цикла с мостиком



мы получим аналогичным образом:

$$z_{l(mfk)n} \leqslant z_i z_n(z_m + z_f + z_k). \qquad \text{(II,41)}$$

3. Неоднородное взаимодействие

Пусть A_i и B_j в A_i—B_j могут взаимодействовать по нескольким механизмам, каждый из которых соответствует критериям однородного взаимодействия. Если таких механизмов имеется всего N, то условимся именовать такое взаимодействие неоднородным взаимодействием N-го порядка.

В принципе каждое из составных однородных взаимодействий может иметь место без наличия других. Поэтому, каждому из них будут соответствовать параметры $x_{ih} = F_{imh}$, $y_{jh} = F_{njh}$ и $\alpha_h = {}^1/F_{nmh}$, где h — порядковый индекс механизма (типа) однородного взаимодействия.

При условии постоянства взаимодействия по всем остальным механизмам, за исключением одного, для последнего будет справедливо уравнение (II,8) или (II,13). Однако, в общем случае, интенсивность взаимодействия по данному механизму может зависеть от такового для других механизмов. Назовем это взаимодействием между механизмами. Последнее может быть выражено в виде зависимости α в (II,13) от наличия взаимодействия по другим механизмам, поскольку x_{ih} и y_{jh} принимаются, как постоянные, зависящие только от природы A_i и B_j.

В общем случае, каждая пара механизмов взаимодействия может быть либо независимой друг от друга, и тогда мы имеем случай простой аддитивности взаимодействий, либо взаимозависимой, вследствие чего простая аддитивность отсутствует. Рассмотрим последний случай. Пусть A_i и B_j взаимодействуют по двум однородным механизмам h и f. Вследствие того, что F_{ij} принимается как непрерывная функция от параметров типа x_i и y_j, мы можем рассматривать проблему таким образом, что сначала осуществим взаимодействие по механизму h, а затем по механизму f, и потом повторим это в обратном порядке. Тогда мы можем записать, что

$$F_{ij} = \alpha_h x_{ih} x_{jh} + \alpha_f' x_{if} x_{jf} \qquad \text{(II,42)}$$

и

$$F_{ij} = \alpha'_h x_{ih} x_{jh} + \alpha_f x_{if} x_{jf}. \qquad \text{(II,43)}$$

Величины α и α' обозначают константы взаимодействия в случае отсутствия и наличия другого механизма взаимодействия соответственно.

Воспользуемся равенством правых частей (II,42) и (II,43):

$$\alpha_h x_{ih} x_{jh} + \alpha_f x_{if} x_{jf} = \alpha_h' x_{ih} x_{ih} + \alpha_f x_{if} x_{jf}. \qquad \text{(II,44)}$$

Преобразуя (II,44), получим:

$$(\alpha_h' - \alpha_h) x_{ih} y_{jh} = (\alpha_f' - \alpha_f) x_{if} y_{jf}.$$

Делим обе половины полученного уравнения на $x_{ih}y_{jh}x_{ij}y_{jj}$:

$$\frac{a'_h - a_h}{x_{ij}y_{jj}} = \frac{a'_f - a_f}{x_{ih}y_{jh}} = \alpha_{fh}. \qquad (II,45)$$

По определению a'_h является функцией интенсивности взаимодействия по механизму f, a'_f — по механизму h. Следовательно, левая половина уравнения (II,45) зависит только от величин x_{ij} и y_{jj}, правая половина — от x_{ih} и y_{jh}. Если изменять интенсивность взаимодействия по одному механизму при постоянстве взаимодействия по второму механизму, равенства (II,45) должно остаться в силе. Это возможно, если α_{fh} — постоянное число, не зависящее от изменяющихся параметров. Следовательно

$$a'_h = a_h + \alpha_{fh}x_{ij}y_{jj}. \qquad (II,46)$$

Подставляя значение a'_h из (II,46) в (II,43), получим для F_{ij} следующее значение:

$$F_{ij} = a_h x_{ih} y_{jh} + a_f x_{ij} y_{jj} + \alpha_{fh}x_{ih}y_{jh}x_{ij}y_{jj}. \qquad (II,47)$$

α_{fh} является параметром, характеризующим интенсивность взаимного возмущения между обоими механизмами взаимодействия, между A_i и B_j. Если $\alpha_{fh} = 0$, то рассматриваемые механизмы являются независимыми и

$$F_{ij} = a_h x_{ih} y_{jh} + a_f x_{ij} y_{jf}, \qquad (II,48)$$

то есть, соблюдается простая аддитивность.

При наличии N однородных механизмов взаимодействий можно аналогичным образом вывести следующее соотношение:

$$F_{ij} = \sum_{h}^{N} a_h x_{ih} y_{jh} + \sum_{\substack{f,h \\ f \neq h}}^{N} \alpha_{fh} x_{ih} y_{jh} x_{ij} y_{jj} + \sum_{\substack{f,h,l \\ f \neq h \neq l \\ i \neq l}}^{N} \alpha_{fhl} \prod_{r=f,h,l} x_{ir} y_{jr} + \dots \qquad (II,49)$$

Если все N механизма взаимодействия друг на друга не влияют, то (II,49) сводится к простой аддитивности:

$$F_{ij} = \sum_{h}^{N} a_h x_{ih} y_{jh}. \qquad (II,50)$$

Рассмотрим теперь в общем виде проблему для системы, состоящей из трех структурных элементов:

$$A_i — C_l — A_j.$$

Пусть между A_i и C_l и между A_j и C_l возможно взаимодействие, обусловленное двумя различными механизмами, которые обозначим через h и f соответственно. Пусть способность структурных элементов типа A_i и A_j взаимодействовать с элементом типа C_l по механизму h характеризуется величинами x_i и x_j; способность C_l к взаимодействию с A_i и A_j — характеризуется величиной y_{lo}. Пусть аналогичные величины для механизма взаимодействия f будут σ_i, σ_j и γ_{lo} соответственно. Далее, пусть оба механизма h и f оказывают друг на друга «возмущающее» влияние, пренебречь которым нельзя.

Воспользуемся для вычисления полной свободной энергии взаимодействия F_{ilj} следующей схемой:

$$\begin{array}{cccc} & A_i & C_l & A_j \\ h & 1 & 2 & \\ f & 3 & 4 & \end{array}$$

На этой схеме взаимодействие между A_i и C_l по механизму h обозначено, как взаимодействие с порядковым номером (индексом) 1 и т. д. Полное взаимодействие может быть получено путем поочередного «накладывания» взаимодействий 1, 2, 3 и 4, причем эта величина не должна зависеть от того, в какой последовательности это будет сделано. Обозначим постоянные взаимодействия следующим образом: α_1, α_2, $\alpha_{2(1)}$, $\alpha_{3(12)}$, $\alpha_{4(123)}$ и т. д. Индексы перед скобками обозначают, к которому из рассматриваемых взаимодействий относится данная постоянная, индексы в скобках обозначают, какие взаимодействия были «включены» и остаются постоянными при изменении данного взаимодействия от нуля до величины, опредеделяемой соответствующими постоянными заместителей. Следовательно:

$$F_{ilj} = \alpha_1 x_i y_{lo} + \alpha_{2(1)} x_j y_{lo} + \alpha_{3(12)} \sigma_i \gamma_{lo} + \alpha_{4(123)} \sigma_j \gamma_{lo}, \qquad (II,51)$$

$$F_{ilj} = \alpha_{1(2)} x_i y_{lo} + \alpha_2 x_j y_{lo} + \alpha_{3(12)} \sigma_i \gamma_{lo} + \alpha_{4(123)} \sigma_j \gamma_{lo}. \qquad (II,52)$$

Эти два уравнения соответствуют следующим схемам последовательности включения взаимодействий:

1234
2134.

Составляя уравнение путем приравнивания правых частей (II,51) и (II,52), мы получим:

$$\alpha_1 x_i y_{ol} + \alpha_{2(1)} x_i y_{lo} = \alpha_{1(2)} x_i y_{lo} + \alpha_2 x_j y_{lo},$$

или, после преобразования:

$$\frac{\alpha_2 - \alpha_{1(2)}}{x_i y_{lo}} = \frac{\alpha_{1(2)} - \alpha_1}{x_i y_{lo}} = \alpha_{12}. \qquad (II,53)$$

Нетрудно заметить, что величина α_{12} не зависит от x_i и x_j, однако она может зависеть от природы структурного элемента C_l. Следовательно

$$\alpha_{l1(12)} = \alpha_2 + \alpha_{l12} x_i y_{lo} \qquad \text{(II,54)}$$

и

$$\alpha_{l2(1)} = \alpha_1 + \alpha_{l12} x_i y_{lo}. \qquad \text{(II,55)}$$

Составляя уравнение для следующей схемы последовательности включения взаимодействием:

1324
3124,

мы получим:

$$\frac{\alpha_{3(1)} - \alpha_3}{x_i y_{lo}} = \frac{\alpha_{1(3)} - \alpha_1}{\sigma_i \gamma_{lo}} = \alpha_{l13},$$

откуда:

$$\alpha_{l3(1)} = \alpha_3 + \alpha_{l113} x_i y_{lo} \qquad \text{(II,56)}$$

и

$$\alpha_{l1(3)} = \alpha_1 + \alpha_{l113} \sigma_i \gamma_{lo}. \qquad \text{(II,57)}$$

Далее, для схемы

1234
1324

мы имеем:

$$\frac{\alpha_{3(12)} - \alpha_{3(1)}}{x_j y_{lo}} = \frac{\alpha_{2(13)} - \alpha_{2(1)}}{\sigma_i \gamma_{lo}} = \alpha_{l123(1)}, \qquad \text{(II,58)}$$

где $\alpha_{l123(1)}$ зависит только от интенсивности взаимодействия с индексом 1. Подставляя в (II,58) величину $\alpha_{3(1)}$ из (II,65) и $\alpha_{2(1)}$ из (II,55), мы получим:

$$\alpha_{l3(12)} = \alpha_3 + \alpha_{l13} x_i y_{lo} + \alpha_{l23(1)} x_j y_{eo}, \qquad \text{(II,59)}$$

$$\alpha_{l2(13)} = \alpha_2 + \alpha_{l12} x_i y_{lo} + \alpha_{l23(1)} \sigma_i \gamma_{lo}. \qquad \text{(II,60)}$$

Аналогично можно показать, что:

$$\alpha_{l3(12)} = \alpha_3 + \alpha_{l23} x_i y_{lo} + \alpha_{l13(2)} x_i y_{lo}, \qquad \text{(II,61)}$$

$$\alpha_{l1(23)} = \alpha_1 + \alpha_{l12} x_j y_{lo} + \alpha_{l13(2)} \sigma_i \gamma_{lo}. \qquad \text{(II,62)}$$

Составляя уравнение путем приравнивания правых частей (II,59) и (II,61), мы получим:

$$\frac{\alpha_{l13(2)} - \alpha_{l13}}{x_j y_{lo}} = \frac{\alpha_{l23(1)} - \alpha_{l23}}{x_i y_{lo}} = \alpha_{123},$$

откуда

$$\alpha_{l13(2)} = \alpha_{l13} + \alpha_{l123} x_j y_{lo}$$

и

$$\alpha_{l\,23(1)} = \alpha_{l\,23} + \alpha_{l\,123} x_i y_{lo}.$$

Подставляя величину $\alpha_{l\,23(1)}$ в (II,51), для $\alpha_{l\,3(12)}$ получается следующее выражение:

$$\alpha_{l\,3(12)} = \alpha_3 + \alpha_{l\,13} x_i y_{lo} + \alpha_{l\,23} x_j y_{lo} + \alpha_{l\,123} x_i x_j y_{lo}^2. \qquad (II,63)$$

С использованием последовательности

1234
1243

можно аналогичным образом показать, что

$$\alpha_{l\,4(123)} = \alpha_4 + \alpha_{l\,14} x_i y_{lo} + \alpha_{l\,24} x_j y_{lo} + \alpha_{l\,124} x_i x_j y_{lo}^2 + \\ + \alpha_{l\,34} \sigma_i \gamma_{lo} + \alpha_{l\,134} x_i y_{lo} \sigma_i \gamma_{lo} + \alpha_{l\,234} x_j y_{lo} \sigma_i \gamma_{lo} + \alpha_{l\,1234} x_i x_j y_{lo}^2 \sigma_i \gamma_{lo}. \qquad (II,64)$$

Нетрудно заметить, что $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_h$; $\alpha_3 = \alpha_4 = \alpha_f$;

$$\alpha_{13} = \alpha_{24} = \alpha_{fh}; \quad \alpha_{14} = \alpha_{23} = \alpha'_{lfh}; \quad \alpha_{123} = \alpha_{124} = \alpha''_{lfh}$$

и $\alpha_{l\,134} = \alpha_{l\,234} = \alpha'''_{lfh}$.

Обозначим еще $\alpha_{l\,1234} = \alpha^{IV}_{lfh}$; $\alpha_{12} = \alpha'_h$ и $\alpha_{34} = \alpha'_f$.

Подставляя с учетом этого величины $\alpha_{l\,4(123)}$ из (II,64), $\alpha_{l\,3(12)}$ из (II,61) и $\alpha^l{}_{2(1)}$ из (II,55) в (II,51), получим

$$F_{ilj} = \alpha_h (x_i + x_j) y_{lo} + \alpha'_h y_{lo}^2 x_i x_j + \alpha_f (\sigma_i + \sigma_j) \gamma_{lo} + \\ + \alpha'_f \gamma_{lo}^2 \sigma_i \sigma_j + \alpha_{fh} (x_i \sigma_i + x_j \sigma_j) y_{lo} \gamma_{lo} + \alpha'_{fh} (x_i \sigma_j + x_j \sigma_i) y_{lo} \gamma_{lo} + \\ + \alpha''_{fh} x_i x_j y_{lo}^2 (\sigma_i + \sigma_j) \gamma_{lo} + \alpha'''_{fh} \sigma_i \sigma_j \gamma_{lo}^2 (x_i + x_j) y_{lo} + \\ + \alpha^{IV}_{fh} x_i x_j \sigma_i \sigma_j y_{lo}^2 \gamma_{lo}^2. \qquad (II,65)$$

Уравнения (II,19) и (II,47) — суть частные случаи уравнения (II,65). При этом надо иметь в виду, что $\alpha'_h y_{lo}^2 = \alpha_h z_{lh}$, $\alpha_f \gamma_{lo}^2 = \alpha_f z_{lf}$, α_{fh} в (II,65) идентична с α_{jh} в (II,47).

Рассмотрим теперь величину

$$F_{ilj} - F_{olj} = \alpha_h x_i y_{lo} + \alpha'_h y_{lo}^2 x_i x_j + \alpha_f \sigma_i \gamma_{lo} + \alpha'_h \gamma'_{lo} \alpha_i \sigma_j + \\ + \alpha_{fh} x_i \sigma_i y_{lo} \gamma_{lo} + \alpha'_{fh} (x_i \sigma_j + x_j \sigma_i) y_{lo} \gamma_{lo} + \alpha''_{fh} x_i x_j y_{lo}^2 \sigma_i \gamma_{lo} + \\ + \alpha'''_{fh} \sigma_i \sigma_j \gamma_{fh}^2 x_i y_{lo} + \alpha^{IV}_{fh} x_i x_j \sigma_i \sigma_j y_{lo}^2 \gamma_{lo}^2. \qquad (II,66)$$

Пусть $\sigma_i = 0$, то есть взаимодействие между A_i и C_l осуществляется только по механизму f.

Тогда

$$(F_{ilj} - F_{olj})_{\sigma_i=0} = \alpha_h x_i \left(y_{lo} + \frac{\alpha'_h}{\alpha_h} x_j y_{lo}^2 + \frac{\alpha'_{fh}}{\alpha_h} \sigma_j \gamma_{lo} y_{lo}\right).$$

Следовательно

$$y_{lj(f)} = y_{lo} + \frac{\alpha'_h}{\alpha_h} x_i y_{lo}^2 + \frac{\alpha'_{fh}}{\alpha_h} \sigma_i \gamma_{lo} y_{lo}. \qquad (II,67)$$

Уравнение (II,67) отображает зависимость постоянного y_{lj} для структурного элемента $-C_l - A_j$ от интенсивности взаимодействия между C_l и A_j по механизму f. Формула (II,18) является частным случаем (II,67).

Аналогичным образом можно показать, что

$$\gamma_{lj(h)} = \gamma_{lo} + \frac{\alpha'_f}{\alpha_f} \sigma_i \gamma_{lo}^2 + \frac{\alpha'_{fh}}{\alpha_h} x_j y_{lo} \gamma_{lo}. \qquad (II,68)$$

Учитывая, что величины $\alpha'_h y_{lo}^2$, $\alpha'_f \gamma_{lo}^2$, $\alpha'_{fh} y_{lo} \gamma_{lo}$, $\alpha''_{fh} y_{lo}^2 \gamma_{lo}$, $\alpha'''_{fh} y_{lo} \gamma_{lo}^2$ и $\alpha^{IV}_{fh} y_{lo}^2 \gamma_{lo}^2$ — суть все постоянные, зависящие от природы структурного элемента C_l, формулы (II,65), (II.67) и (II,68) могут быть представлены в более сокращенной записи:

$$F_{ilj} = \alpha_h (x_i + x_j) y_{lo} + \alpha_h z_{lh} x_i y_j + \alpha_f (\sigma_i + \sigma_j) \gamma_{lo} + \\ + \alpha_f z_{lf} \sigma_i \sigma_j + \alpha_{fh} (x_i \sigma_i + x_j \sigma_j) y_{lo} \gamma_{lo} + z_{lfh} (x_i \sigma_j + x_j \sigma_i) + \\ + z'_{lfh} x_i x_j (\sigma_i + \sigma_j) + z''_{lfh} \sigma_i \sigma_j (x_i + x_j) + z'''_{lfh} x_i x_j \sigma_i \sigma_j, \qquad (II,69)$$

$$y_{lj(f)} = y_{lo} + \frac{z_{lh}}{\alpha_h} x_j + \frac{z_{lfh}}{\alpha_h} \sigma_j, \qquad (II,70)$$

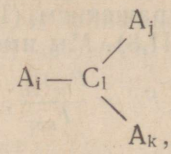
$$\gamma_{lj(f)} = \gamma_{lo} + \frac{z_{lf}}{\alpha_f} \sigma_j + \frac{z_{lfh}}{\alpha_f} x_j, \qquad (II,71)$$

где α_h, α_f и α_{fh} — универсальные постоянные, зависящие только от механизмов взаимодействия h и f.

Легко видеть, что в правой части уравнения (II,65) или (II,69) имеются члены, учитывающие попарное, тройное и четверное «возмущение» (взаимодействие) между взаимодействиями, обозначенными выше индексами 1, 2, 3 и 4. Если ограничиться только теми членами, которые учитывают попарные «возмущения» этих взаимодействий, то соответствующее приближенное выражение будет выглядеть следующим образом:

$$F_{ilj} = \alpha_h (x_i + x_j) y_{lo} + z_{lh} x_i x_j + \alpha_f (\sigma_i + \sigma_j) \gamma_{lo} + z_{lf} \sigma_i \sigma_j + \\ + \alpha_{fh} (x_i \sigma_i + x_j \sigma_j) y_{lo} \gamma_{lo} + z_{lfhi} (x_i \sigma_j + x_j \sigma_i). \qquad (II,72)$$

В случае, когда структурный элемент C_l связан симметрично с тремя группами A_i, A_j и A_l:



и между каждой из последних и C_l может иметь место взаимодействие по двум механизмам h и f, в точной формуле для F_{iljk} пришлось бы учесть, кроме попарных, еще 13 различных «возмущений» высшего порядка (от тройных до шестерных), что привело бы к весьма громоздкому выражению. Поэтому ограничимся в этом случае только приближенным выражением, в котором учтены лишь попарные возмущения:

$$F_{ilik} = \alpha_h (x_i + x_j + x_k)\, y_{lo} + z_{lh} (x_i x_j + x_i x_k + x_j x_k) + \\ + \alpha_f (\sigma_i + \sigma_j + \sigma_k) \gamma_{lo} + z_{lf} (\sigma_i \sigma_j + \sigma_i \sigma_k + \sigma_j \sigma_k) + \\ + \alpha_{fh} (x_i \sigma_i + x_j \sigma_j + x_k \sigma_k)\; y_{lo} \gamma_{lo} + z_{ljh} (x_i \sigma_j + x_i \sigma_k + x_j \sigma_i + \\ + x_j \sigma_k + x_k \sigma_i + x_k \sigma_j). \qquad (II,73)$$

Аналогичные формулы могут быть записаны для случаев, когда с C_l взаимодействуют четыре и больше структурных элементов.

4. Критерии однородности и неоднородности взаимодействия

При выводе формулы (II,8):

$$F_{ij} = \frac{F_{im} F_{nj}}{F_{nm}}$$

было оговорено, что рассматриваемое взаимодействие является однородным. Однако в ходе вывода не было задано каких-либо математических соотношений или условий, которые зафиксировали бы в действительности указанное требование. Было только указано, что (II,8) соблюдается точно, если «истинная» функция взаимодействия имеет вид (II,12), а в остальных случаях справедливо приближенно, причем тем точнее, чем меньше разность между Fim и Fnm, либо Fnj и Fnm. Поскольку «истинный» вид функции взаимодействия при этом не играет роли, то, в принципе, формула (II,8) может быть использована и в случае неоднородного взаимодействия. Рассмотрим эту проблему более подробно. В случае двух взаимодействующих механизмов мы, согласно (II,47), имеем

$$F_{ij} = \alpha_h x_{ih} y_{jh} + \alpha_f x_{if} y_{jf} + \alpha_{fh} x_{ih} y_{jh} x_{if} y_{jf}. \qquad (II,74)$$

Предположим, что (II,8) соблюдается точно в отдельности как для механизма h, так и для механизма f. Следовательно, F_{ij} дается также точно выражением (II,74). Попытаемся теперь представить F_{ij} в форме (II,8). Мы имеем:

$$F_{ij} \approx \frac{F_{im}F_{nj}}{F_{nm}}, \tag{II,75}$$

где:

$$F_{im} = \alpha_h x_{ih} y_{mh} + \alpha_f x_{if} y_{mf} + \alpha_{fh} x_{ih} y_{mh} x_{if} y_{mf},$$
$$F_{nj} = \alpha_h x_{nh} y_{jh} + \alpha_f x_{nf} y_{jf} + \alpha_{fh} x_{nh} y_{jh} x_{nf} y_{jf},$$
$$F_{nm} = \alpha_h x_{nh} y_{mh} + \alpha_f x_{nf} y_{mf} + \alpha_{fh} x_{nh} y_{mh} x_{nf} y_{mf}.$$

Легко заметить, что (II,75) может соблюдаться точно в том случае, если $\alpha_h \ll \alpha_{fh}$ и $\alpha_f \ll \alpha_{fh}$. Это соответствует настолько сильному взаимодействию между обоими механизмами, что они будут практически неразличимы и сливаются в один. Другими словами, взаимодействие между A_i и B_j может быть описано как однородное.

Другой предельный случай имеет место, когда $\alpha_{fh} \approx 0$, то есть, когда оба механизма не взаимодействуют. Тогда

$$F_{ij} = \alpha_h x_{ih} y_{jh} + \alpha_f x_{if} y_{jf}. \tag{II,76}$$

Величина F_{ij}^*, вычисленная по формуле (II,75), будет равна,*

$$F_{ij}^* = \frac{(x_{ih} + \varphi y_{jf})(y_{jh} + \varkappa y_{jf})}{1 + \varphi\varkappa}, \tag{II,77}$$

где $\varphi = \frac{y_{mf}}{y_{mh}}$ и $\varkappa = \frac{x_{nf}}{x_{nh}}$.

Отклонение Δ_{ij} значения, вычисленного по формуле (II,77), от истинной величины (II,76), равно

$$\Delta_{ij} = F_{ij}^* - F_{ij} = \frac{(x_{if} - \varkappa x_{ih})(\varphi y_{jh} - y_{jf})}{1 - \varphi\varkappa}. \tag{II,78}$$

Следовательно, соотношение (II,8) будет точно выполняться при условии, что

$$\frac{x_{if}}{x_{ih}} = \varkappa, \tag{II,79}$$

либо

$$\frac{y_{jf}}{y_{jh}} = \varphi. \tag{II,80}$$

---

* В целях простоты записи α_h и α_f нормированы к единице.

Если условие (II,79), либо (II,80), выполняется, неоднородное взаимодействие будет неотличимо от однородного. Однако это будут означать, что x_{ih} и x_{if} (либо y_{jh} и y_{jf}) не являются независимыми переменными, и взаимодействие действительно является однородным. (II,76) сводится тогда к следующему $\left(\text{если } \frac{x_{if}}{x_{ih}} = \varkappa\right)$:

$$F_{ij} = x_{ih}(y_{jh} + \varkappa y_{jf}), \qquad \text{(II,81)}$$

что соответствует формуле (II,13), если принять, что $x_{ih} = x_i$ и $(y_{jh} + \varkappa y_{jh}) = y_j$ и, следовательно, соотношение (II,8) соблюдается точно.

Таким образом мы приходим к квыводу, что в случае неоднородного взаимодействия как (II,79), так и (II,80) не соблюдаются и, следовательно, будут наблюдаться тем большие отклонения от (II,80), чем больше отличаются величины $\frac{x_{if}}{x_{ih}}$ от $\varkappa$ и $\frac{y_{if}}{y_{ih}}$ от φ. Однако для таких A_i и B_j, при которых

$$\frac{x_{if}}{x_{ih}} \approx \varkappa$$

или

$$\frac{y_{jf}}{y_{jh}} \approx \varphi,$$

соотношение (II,8) будет приближенно соблюдаться также и в случае неоднородного взаимодействия.

Исходя из сказанного, можно сделать вывод, что рассматриваемое взаимодействие является однородным, если соотношение (II,8) соблюдается для всех A_i и B_j без исключения.

С другой стороны, несоблюдение соотношения (II,8) для всех A_i и B_j указывает на неоднородность взаимодействия. Однако это еще не обязательно означает, что оно неоднородно в случае любой пары $A_i - B_j$, так как, например, для ряда B_j может иметь место положение, когда $y_{jh} = 0$ и т. д. Другими словами, второй механизм взаимодействия может иметь место только при определенном сочетании индексов в A_i—B_j. В связи с этим очень важным является знание природы всех типов взаимодействия между A_i и B_j с тем, чтобы иметь возможность судить о наличии или отсутствии взаимодействия по какому-либо механизму.

Если установлены величины x_i и y_j для всех возможных типов взаимодействия, то соблюдение или несоблюдение соотношения (II,8) являются надежными критериями однородности или неоднородности взаимодействия соответственно.

5. О проблеме непосредственного взаимодействия между несвязанными структурными элементами

До сих пор принимался такой механизм взаимодействия, при котором непосредственно могли взаимодействовать только структурные единицы, связанные между собою ковалентной связью. Рассмотрим случай, когда имеет место непосредственное взаимодействие A_i и A_j в $A_i — C_l — A_j$, то есть структурных единиц, между которыми прямая связь отсуствует. Такое положение имеет место в случае электростатического (эффект поля) и стерического взаимодействии.

Рассмотрим сначала простейший случай: $A_i — C_l — A_j$. Общее взаимодействие между A_i, C_l и A_j складывается тогда из двух составляющих:

$$F_{ilj} = \alpha[(x_i + x_j)\, y_{lo} + z_l x_i x_j] + F'_{ij}, \qquad (II,82)$$

где F'_{ij} является мерой свободной энергии непосредственного взаимодействия между A_i и B_j.

Ради общности предположим, что механизм непосредственного взаимодействия между A_i и A_j отличается от взаимодействия между A_i или A_j и C_l. Трактуя F'_{ij}, как меру соответствующего однородного взаимодействия, мы имеем:

$$F'_{ij} = \alpha'_1 \sigma_i \gamma_j. \qquad (II,82)$$

Тогда

$$F_{ilj} = \alpha[(x_i + x_j)\, y_{lo} + z_l x_i x_j] + \alpha'_1 \sigma_i \gamma_j \qquad (II,83)$$

и

$$F_{ilj} - F_{olj} = \alpha x_i (y_{lo} + z_l x_j) + \alpha'_1 (\sigma_i - \sigma_o)\gamma_j. \qquad (II,84)$$

Хотя $x_o = 0$, но из этого в принципе не обязательно следует, что $\sigma_o = 0$.

Ограничимся теперь нижеследующим частным случаем. Пусть оба указанных взаимодействия таковы, что при наличии одной обязательно имеет место и другая. Тогда при рассмотрении взаимодействия между двумя структурными единицами мы имеем:

$$F_{i(lj)} \approx \alpha_o x_i^0 y_{lj}^0, \qquad (II,85)$$

где

$$x_i^0 = F_{im}, \quad y_{lj}^0 = F_{n(lj)}, \quad \alpha_0 = F_{nm}.$$

Уравнение (II,85) будет соблюдаться более-менее приближенно, если рассматриваемое взаимодействие является неоднородным.

Комбинируя (II,84) и (II,85), получим

$$y_{lj} = y_{lo} + z_l x_j + \frac{\alpha_1'}{\alpha} \frac{\sigma_i}{x_i} \gamma_j . \qquad (II,86)$$

Из (II,86) следует, что если $\sigma_i = x_i$ и $\gamma_j = x_j$, то

$$y_{lj} = y_{lo} + \left(z_l + \frac{\alpha_1'}{\alpha} \right) x_j . \qquad (II,87)$$

Это означает, что непосредственное взаимодействие не связанных друг с другом A_i и A_j определяется тем же свойством этих структурных элементов, что и их взаимодействие в случае наличия связи между ними.

Из выражения (II,87) ясно, что даже в данном случае не сохраняют свою силу все формулы, выведенные для однородного взаимодействия.

Для структурного элемента $\begin{matrix} & & A_i \\ & & | \\ -C_l & - & A_j \\ & & | \\ & & A_k \end{matrix}$, соединенного с Ar, может быть выведена формула (предполагается симметричность взаимодействия):

$$x_{lijk} = x_{looo} + z_l + (x_i + x_j + x_k) + z_l' (x_i x_j + x_i x_k + x_c' x_j x_k) + z_l'' x_i x_j x_k + \frac{\alpha_1'}{\alpha} \frac{\sigma_r}{x_r} [\sigma_i + \sigma_j + \sigma_k + \alpha'' (\sigma_i \sigma_j + \sigma_i \sigma_k + \sigma_j \sigma_k) + \alpha''' \sigma_i \sigma_j \sigma_k]. \qquad (II,88)$$

Резкие отклонения от формулы (II,88) являются указанием на то, что и непосредственное взаимодействие между несвязанными структурными элементами, взятое в отдельности, не является однородным.

III. Зависимость реакционной способности от строения реагентов.

1. Равновесие реакции двойного обмена.

Рассмотрим равновесную реакцию:

$$A_i - B_j + A_l - B_k \rightleftarrows A_i - B_k + A_l - B_j . \qquad (III,1)$$

Предположим для начала, что взаимодействие между всеми A и B обусловлено только одним структурным фактором. Тогда, согласно (III,1) и (II,13), мы имеем:

$$F_{A_i B_j} = F_{A_i} + F_{B_j} + \alpha x_i y_j \quad \text{и т. д.}$$

Изменение свободной энергии в ходе реакции (III,1) будет равно (величины F_{A_i}, F_{B_j}, F_{A_l} и F_{B_k} сокращаются):

$$\Delta F_{ijlk} = F_{A_iB_k} + F_{A_lB_j} - F_{A_iB_j} - F_{A_lB_k} = \alpha(x_iy_k + x_ly_j - x_iy_j - x_ly_k)$$

или

$$\Delta F_{ijlk} = \alpha(x_i - x_l)(y_k - y_j). \qquad \text{(III,2)}$$

При постоянстве j, l и k (III,2) сводится к уравнениям типа Хаммета [5] или Тафта [6]:

$$\Delta F_{i(jlk)} = \Delta F_{o(jlk)} + \varrho_{ik}x_i, \qquad \text{(III,3)}$$

где

$$\Delta F_{o(jlk)} = -x_l(y_k - y_j)\alpha; \quad \varrho_{jk} = (y_k - y_j)\alpha.$$

Если взаимодействие между A_i и B_j обусловлено несколькими факторами строения, не влияющими друг на друга (соблюдается аддитивность), то, согласно (II,50) мы имеем:

$$\Delta F_{ijkl} = \sum_f \alpha_f(x_{if} - x_{lf})(y_{kf} - y_{jf}). \qquad \text{(III,4)}$$

При постоянных j, k и l (III,4) сводится к форме, аналогичной общему уравнению Тафта [6] [7] с учетом индукционного и стерического эффектов и различных видов сопряжения:

$$\Delta F_{ijlk} = \Delta F_{ojlk} + \sum_f \alpha_f(y_{kf} - y_{jf})x_{if}, \qquad \text{(III,5)}$$

где

$$\Delta F_{ojlk} = \sum_f \alpha_f(y_{jf} - y_{kf})x_{lf}.$$

Рассмотрим теперь случай, когда налицо два взаимодействующих фактора строения. Тогда, согласно (II,46), мы имеем:

$$F_{A_iB_j} = F_{A_i} + F_{B_j} + \alpha_h x_{ih}y_{jh} + \alpha_f x_{if}y_{jf} + \alpha_{fh}x_{ih}y_{jh}x_{if}y_{jf} \quad \text{и т. д.}$$

Для ΔF_{ijkl} получается значение:

$$\Delta F_{ijkl} = \alpha_h(x_{ih} - x_{lh})(y_{kh} - y_{jh}) + \alpha_f(x_{if} - x_{lf})(y_{kf} - y_{jf}) + \\ + \alpha_{fh}(x_{ih}x_{if} - x_{lh}x_{lf})(y_{kh}y_{kf} - y_{jk}y_{jf}). \qquad \text{(III,6)}$$

При постоянных j, k и l мы имеем:

$$\Delta F_{ijkl} = \Delta F_{ojkl} + \varrho_{ikh}x_{ih} + \varrho_{jkf}x_{if} + \varrho_{ikfh}x_{ih}x_{if}, \qquad \text{(III,7)}$$

где

$$\Delta F_{ojkl} = \alpha_h(y_{ih} - y_{kh})x_{lh} + \alpha_f(y_{if} - y_{kf})x_{lf} + \alpha_{fh}(y_{ih}y_{if} - \\ - y_{kh}y_{kf})x_{lh}x_{lf}; \quad \varrho_{jkh} = \alpha_h(y_{kh} - y_{jh}); \quad \varrho_{jkf} = \alpha_f(y_{kf} - y_{jf})$$

и

$$\varrho_{ikfh} = \alpha_{fh}(y_{kh}y_{kf} - y_{jh}y_{jf}).$$

Если α_{fh} не равно нулю, выражение (III,7) не сводится к общему уравнению Тафта, поскольку последнее основано на постулате о независимости и аддитивности влияния факторов строения. (III,7) сводится к уравнению типа Хаммета или уравнению Тафта для индукционного эффекта (σ—ϱ или σ^*—ϱ^* корреляции), если влияние одного из факторов строения остается постоянным или равно нулю (например $x_{if} = \text{const.}$ и $y_{jf} = \text{const.}$, либо, если α_{fh} достаточно большое число, чтобы можно было пренебречь членами ϱ_{jkh} и ϱ_{jkf} (см. условие соблюдения (II,75)).

2. Общий случай.

В общем случае схема (III,1) уже не будет соответствовать действительности и должна быть заменена следующей:

$$A_i - B_j + C \rightarrow A_i - B_k + C',$$

где B_j и B_k — реакционный центр в исходном и переходном (конечном) состоянии соответственно, C и C′ — какие-либо реагенты. Если $A_i - B_k$ — активированный комплекс, то C′ отсутствует. Свободная энергия активации (реакции) будет равна:

$$\Delta F_{ijkc} = F_{B_k} + F_{c'} - F_{B_j} - F_c + F_{ik} - F_{ij}.$$

Обозначив

$$\Delta F_{oikc} = F_{Bk} + F_{c'} - F_{B_j} - F_c,$$

и принимая, что взаимодействие между A_i и B_j и A_i и B_k является однородным, получим:

$$\Delta F_{ijkc} = \Delta F_{oikc} + \alpha(y_k - y_j)x_i. \qquad \text{(III,8)}$$

Эта форма вполне аналогична соотношению (III,3) и может рассматриваться, как уравнение типа Хаммета или Тафта, принимая, что $\varrho(\varrho^*) = \alpha(y_k - y_j)$
и

$$\sigma(\sigma^*) = x_i.$$

Аналогично (III,3), (III,8) может быть обобщена на случай неоднородного взаимодействия между A_i и B_j и A_i и B_k (см. (III,5) и (III,6).

Соотношения типа уравнения Свена-Скотта [8] и Эдуардса [9] не могут быть прямо выведены из (III,5) или (III,8), поскольку величина ΔF_{oikc} зависит от реагента C. Поскольку указанные уравнения соблюдаются в случае реакции замещения, которые не соответствуют схеме (III,1), то последний случай целесообразно рассмотреть особо.

3. Скорость реакции замещения и присоединения.

Большое количество различных типов реакций может быть изображено следующей схемой:

$$A_i - C - A_j + A_l \rightarrow A_i - C \begin{matrix} \diagup A_j \\ \diagdown A_l \end{matrix} \qquad \text{(III,9)}$$

Сюда относятся: кинетика всех реакций замещения (в случае типа SN_1, A_1 отсутствует и т. д.), кинетика всех реакций присоединения и равновесие присоединения одного структурного элемента. Рассмотрим сначала случай, когда взаимодействие определяется одним фактором строения.

Свободная энергия исходных веществ равна:

$$F_{A_{ic}A_j} + F_{A_l} = F_{A_i} + F_c + F_{A_j} + F_{A_l} + F_{icj}, \qquad \text{(III,10)}$$

где F_{icj} дается формулой (II,19).

Свободная энергия конечного продукта (активированного комплекса) равна

$$F_{A_{ic'}A_jA_l} = F_{A_i} + F_{c'} + F_{A_j} + F_{A_l} + F_{ic'jl}, \qquad \text{(III,11)}$$

где $F_{ic'jl}$ дается формулой (II,25).

Свободная энергия активации или реакции равна

$$\Delta F_{icjl} = F_{c'} - F_c + F_{ic'jl} - F_{icj}. \qquad \text{(III,12)}$$

Подставляя в (III,12) значения $F_{ic'jl}$ из (II,25) и F_{icj} из (II,19), получим:

$$\Delta F_{icjl} = \Delta F_{ocoo} + \alpha[(y_{c'} - y_c)(x_i + x_j) + y_{c'}x_l + (z_{c'} - z_c)x_ix_j + z_{c'}(x_ix_l + x_jx_l) + z'_{c'}x_ix_jx_l]. \qquad \text{(III,13)}$$

При постоянстве j и l выражение (III,13) сводится к следующему:

$$\Delta F_{icjl} = \Delta F_{ocjl} + \alpha[(y_{c'} - y_c) + (z_{c'} + z_c)x_j + z_{c'}x_l + z'_c x_jx_l]x_i, \qquad \text{(III,14)}$$

где $\Delta F_{ocjl} = \Delta F_{ocoo} + \alpha[(y_{c'} - y_c)x_j + y_{c'}x_l + z_{c'}x_jx_l]$.

Формула (III,14) представляет собою соотношение типа Хаммета-Тафта.

Если перегруппировать соответствующим образом члены в правой части (III,14), то это выражение может быть представлено в форме уравнения Свена-Скотта [8],

$$\Delta F_{icjl} - \Delta F_{icjo} = S_{icj}n_l, \qquad \text{(III,15)}$$

где $\Delta F_{icjo} = \Delta F_{ocoo} + \alpha[(y_{c'} - y_c)(x_i + x_j) + (z_{c'} - z_c)x_i x_j]$,

$$S_{icj} = \alpha[y_{c'} + z_{c'}(x_i + x_j) + z'_{c'} x_i x_j]$$

и

$$n_l = x_l.$$

При учете нескольких структурных факторов, предполагая, что между последними отсутствует взаимодействие, из формулы типа (III,13) можно вывести общее уравнение Тафта и уравнение типа Эдуардса [9]. При наличии взаимодействия между отдельными структурными факторами, из (III,13) следуют те же выводы, которые были получены при исследовании равновесия типа (III,1).

4. Некоторые дополнительные проблемы однородного взаимодействия

Выше было показано, что в области зависимости реакционной способности от строения практически все известные примеры применимости правила линейной зависимости между свободными энергиями (ЛСЭ) являются необходимым следствием из формулы (II,8) или (II,13). Следовательно, все известные случаи применимости ЛСЭ могут одновременно считаться экспериментальным подтверждением правильности указанных формул, выведенных для общего случая однородного взаимодействия. В разделе 1. II главы было показано, что формула (II,8):

$$F_{ij} = \frac{F_{im} F_{nj}}{F_{nm}}$$

будет соблюдаться в случае однородного взаимодействия по меньшей мере приближенно; последнее в том случае, если величина F_{ij} не может быть приведена к форме (II,12). В разделе 4 главы II было доказано, что в случае неоднородного взаимодействия следует ожидать существенных отклонений от соотношения (II,8), хотя последнее и остается в известных пределах приближенно справедливым. Сопоставляя это с большим экспериментальным материалом [1] по соблюдению различных частных случаев ЛСЭ, напрашивается рабочая гипотеза о том, что любое интересующее нас однородное взаимодействие точно описывается формулой (II,8) и, следовательно, все выведенные выше формулы отображают функциональные зависимости между соответствующими величинами.

При такой постановке вопроса необходимо рассмотреть другую важную проблему. До сих пор принималось, что свободная энергия в принципе может быть мерой однородного взаимодействия. На самом деле это далеко не очевидно, поскольку свободная энергия является сложной величиной:

$F = H - TS$, а ее составляющие — энтальпия H и энтропия S могут зависеть от природы взаимодействующих частей молекулы совершенно различным образом. Эта проблема обсуждалась еще Хамметом [5]. Он пришел к выводу, что соблюдение уравнения Хаммета связано с наличием линейной зависимости между теплотой процесса и энтропийным членом или энергией активации и предэкспонентным множителем. Легко показать, что это положение должно быть распространено на все другие частные случаи соблюдения ЛСЭ, в особенности, если последние являются точными зависимостями. Это может иметь место, если такая линейная зависимость существует в случае величин типа F_{ij}. Если при какой-либо одной (стандартной) температуре T_o величина α в соотношении (II,13): $F_{ij} = \alpha x_i x_j$ нормирована к единице, а величины x_i и y_j предполагаются независимыми от температуры, то мы имеем:

$$(F_{ij})_T = H - TS = \alpha_T x_i y_j . \qquad \text{(III,16)}$$

Введем теперь условие линейной зависимости (пропорциональности) между H и S:

$$S = \gamma H. \qquad \text{(III,17)}$$

Тогда:

$$(F_{ij})_T = (1 - T\gamma) H = \alpha_T x_i y_j , \qquad \text{(III,18)}$$

где γ — постоянная, не зависящая от x_i и y_j. При температуре T_o

$$(F_{ij})_{T_o} = (1 - T_o\gamma) H = \alpha_{T_o} x_i y_j . \qquad \text{(III,19)}$$

Комбинируя (III,18) и (III,19), получим

$$(F_{ij})_T = \frac{1 - T\gamma}{1 - T_o\gamma} x_i y_j . \qquad \text{(III,20)}$$

По определению γ является универсальной постоянной для данного структурного фактора в случае данного растворителя. Для H и S получаются следующие значения:

$$H = \frac{x_i y_j}{1 - T_o\gamma} \qquad \text{и} \qquad S = \frac{\gamma x_i y_j}{1 - T_o\gamma} .$$

Удобнее всего принять за T_o абсолютный ноль. Тогда:

$$H = x_i y_j \qquad \text{(III,21)}$$

и

$$S = \gamma x_i y_j . \qquad \text{(III,22)}$$

Следовательно,

$$(F_{ij})_T = (1 - T\gamma) x_i y_j , \qquad \text{(III,23)}$$

или, что то же самое:

$$\alpha_T = 1 - T\gamma . \qquad \text{(III,24)}$$

Аналогичным путем можно прийти к выводу, что должны соблюдаться следующие соотношения:

$$\begin{aligned} z_l &= z_l^o (1 - T\gamma), \\ z_l' &= z_l^{o'} (1 - T\gamma), \\ z_l'' &= z_l^{o''} (1 - T\gamma). \end{aligned} \qquad \text{(III,25)}$$

Таким же образом можно показать, что величина α_{fh} в (II,74), характеризующая интенсивность взаимного влияния между двумя структурными факторами, зависит от температуры следующим образом:

$$(\alpha_{fh})_T = \alpha_{fh}^o (1 - T\gamma_{fh}), \qquad \text{(III,26)}$$

где α_{fh}^o и γ_{fh} являются специфическими параметрами, характеризующими взаимодействие в случае данной пары структурных факторов.

Рассмотрим теперь зависимость от температуры величины типа z_{lh} и z_{lfh} в (II,69). Поскольку постоянные заместителей y_{ljh} и γ_{ljh} [см. (II,70) и (II,71)] по определению не зависят от температуры, то из этого следует, что

$$\frac{(z_{lh})_T}{(\alpha_h)_T} = z_{lh}^o; \quad \frac{(z_{lfh})_T}{(\alpha_h)_T} = z_{lfh}^o;$$

$$\frac{(z_{lf})_T}{(\alpha_f)_T} = z_{lf}^o; \quad \frac{(z_{lfh})T}{(\alpha_f)_T} = z_{lfh}^{o'},$$

где z_{lh}^o, z_{lfh}^o, z_{lf}^o и $z_{lfh}^{o'}$ — постоянные, не зависящие от температуры.

Следовательно:

$$\frac{(\alpha_h)_T}{(\alpha_f)_T} = \frac{z_{lfh}^o}{z_{lfh}^{o'}} = \varkappa_{fh}$$

и $(\alpha_h)_T = \varkappa_{fh}(\alpha_f)_T = \gamma_{fh}(1 - T\gamma_f)$.

С другой стороны

$$(\alpha_h)_T = 1 - T\gamma_h.$$

Следовательно, $\varkappa_{fh} = 1$ и $\gamma_h = \gamma_f$. Это несколько неожиданное следствие было получено только исходя из принципа независимости от температуры постоянных, характеризующих способность структурных единиц к однородному взаимодействию по какому-либо из рассматриваемых механизмов, если эти механизмы не являются независимыми. В случае отсутствия возмущения между двумя структурными факторами, указанные заключения теряют силу. Аналогичным образом можно показать, что

$$\gamma_{fh} = \gamma_h = \gamma_f.$$

Следует подчеркнуть, что соотношения (III,24) и (III,25) автоматически вытекают из допущения, что формула (II,13) применима при различных температурах, причем все x_i и y_j являются независимыми от температуры величинами, характеризующими только соответствующие структурные единицы. Поскольку применение формул Хаммета, Тафта и других соотношений, основанных на ЛСЭ, не лимитируется какой-либо одной температурой, то как раз такое положение, по-видимому, имеет место в действительности. С точки зрения практики это означает, что в случаях, когда на реакционную способность влияет только один структурный фактор, величины $\lg k$ (для констант скорости или равновесия) для одной и той же реакционной серии, но при различных температурах, будут находиться в линейной зависимости друг от друга [10].

5. Формулы для констант скоростей и равновесия

С учетом (III,24) выражение (III,8) для реакции

$$A_i - B_j + C \rightarrow A_i - B_k + C'$$

приобретает вид:

$$\Delta F_{ijkc} = \Delta F_{ojkc} + (1 - T\gamma)(y_k - y_j)x_i.$$

Или для константы скорости или равновесия:

$$\lg k_{ijkc} = \lg k_{ojkc} - \frac{(1 - T\gamma)}{2{,}3\,RT}(y_k - y_j)x_i. \qquad \text{(III,27)}$$

Если нужно учитывать несколько не взаимодействующих факторов строения, мы получим из

$$\lg k_{ijkc} = \lg k_{ojkc} - \frac{1}{2{,}3\,RT}\sum_f (1 - T\gamma_f)(y_k - y_j)x_i, \qquad \text{(III,28)}$$

где f — индекс структурного фактора.

В случае наличия двух взаимодействующих структурных факторов мы имеем:

$$\lg k_{ijkc} = \lg k_{ojkc} - \frac{1-T\gamma}{2{,}3\,RT}[(y_{kh}-y_{jh})x_{ih} + (y_{kf}-y_{jf})x_{if} +$$

$$+ a^{o}_{fh}(y_{kh}\,y_{kf} - y_{jh}\,y_{jf})\,x_{ih}x_{if}]\,. \qquad \text{(III,29)}$$

Для константы скорости реакции замещения и константы скорости или равновесия реакции присоединения (см. (III,9)), мы получим в случае одного структурного фактора следующее выражение:

$$\lg k_{icjl} = \lg k_{ocoo} - \frac{1-T\gamma}{2{,}3\,RT}[(y_{c'}-y_c)(x_i+x_j) + y_{c'}x_l +$$

$$+ (z_{c'}-z_c)x_i x_j + z_{c'}(x_i x_l + x_j x_l) + z'_{c'}x_i\,x_j\,x_l)]\,. \qquad \text{(III,30)}$$

Формулу (III,30) нетрудно обобщить на случай наличия нескольких взаимодействующих структурных факторов, но получающееся соотношение, ввиду его громоздкости, здесь приведено не будет.

IV. Некоторые примеры сопоставления теории с экспериментом.

1. Проблемы

В предыдущих разделах в основном была развита абстрактная теория взаимодействия между объектами, имеющими какую-либо взаимную связь между собою. Хотя при изложении в качестве таковых имелись в виду молекулы, при выводе приведенных закономерностей взаимодействия не было использовано никаких исходных положений, в которых это было бы отражено. Рассматривалось взаимодействие вообще, и связь теоретических построений с химическим экспериментальным материалом имела место лишь постольку, поскольку из первых могли быть выведены различные корреляционные уравнения, основанные на ЛСЭ. В связи с этим уже было отмечено, что наилучшим экспериментальным подтверждением приложимости теории взаимодействия к проблемам реакционной способности является широкая применимость ЛСЭ. По сути дела как раз последнее обстоятельство и являлось причиной, почему вопросы взаимодействия структурных элементов рассматривались именно в таком плане, как это было сделано выше.

Однако, поскольку приложимость ЛСЭ является лишь частным выводом из более общей теории, возникает новая пробле-

ма — сопоставление этой теории с экспериментальными данными «прямо», без «посредничества» ЛСЭ. Эта задача является, конечно, весьма обширной, и в настоящей работе могут быть рассмотрены лишь отдельные частные вопросы. Основным из последних является задача выявить, насколько используемые в настоящее время различные постоянные заместителей (полярные, стерические и т. д.) являются характеристикой способности данного заместителя к однородному взаимодействию.

При этом следует иметь в виду, что на самом деле прямое определение величин свободной энергии взаимодействия между структурными единицами невозможно. Все известные постоянные заместителей получены исходя из данных о кинетике или равновесии реакции (либо путем сопоставления физических постоянных со строением). В связи с этим формула (II,13) вообще не может быть прямо сопоставлена с экспериментальными данными.

В наиболее благоприятном случае, если взаимодействие является вполне однородным, истинные постоянные заместителей могут быть определены из уравнения (см. (III,27) и (III,24)):

$$x_i = \frac{\lg k_{ijkc} - \lg k_{ojkc}}{\varrho_{kjc}},$$

где

$$\varrho_{kjc} = -\frac{1 - T\gamma}{2{,}3\,RT}(y_k - y_i).$$

Нормировка величин x_i достигается путем произвольного подбора значения ϱ_{kjc} для какой-либо одной реакционной серии. Таким образом получены численные значения постоянных σ Хаммета [5], σ* Тафта [6] и т. д.

Определение величины γ представляет собою очень большой интерес, поскольку, при условии справедливости приведенных при выводе (III,24) допущений, γ является универсальной постоянной, определяющей зависимость от температуры той доли в общей реакционной способности, которая обусловлена данным видом однородного взаимодействия. Экспериментальная проверка независимости величины γ от реакционной серии была бы поэтому весьма желательна, как дополнительный критерий обоснованности большой части приведенных теоретических построений.

Величина ϱ_{kjc} может быть представлена в следующем виде:

$$\varrho_{kjc} = \frac{\gamma(y_k - y_j)}{2{,}3\,R} - \frac{(y_k - y_j)}{2{,}3\,RT} = a - \frac{b}{T}. \qquad \text{(IV,1)}$$

Как видно из (IV, 1), γ может быть легко вычислена, исходя из

экспериментальных данных о зависимости ϱ_{kjc} от температуры, поскольку:

$$\gamma = \frac{a}{b}, \qquad \text{(IV,2)}$$

γ должна быть универсальной постоянной, характеризующей только данный механизм взаимодействия (структурный фактор) и не зависящей от рассматриваемой реакционной серии. Разумеется, что если использованные при вычислении ϱ_{kjc} константы заместителей не характеризуют какой-либо структурный фактор в «чистом виде», соотношение (IV,2) может не соблюдаться.

Далее, выбор стандартного заместителя, для которого константа заместителя приравнивается к нулю, на практике является произвольным и не обязательно совпадает с «естественным» стандартом, не способным к взаимодействию по данному механизму. Поэтому в общем случае взаимодействие между двумя структурными единицами описывается не соотношением (II,13), а формулой (II,10):

$$F_{ij}^{s} = \frac{x_i^s (x_j^s - F_{sn})}{F_{nn}}.$$

Напомним, что в данном случае s является индексом заместителя, избранного в качестве стандартного. Хотя и (II,10) не обладает той симметрией по отношении к постоянным заместителей x_i^s и x_j^s, которая присуща формуле (II,13), тем не менее все выводы, сделанные исходя из последнего, остаются в силе также и в случае, если стандартный заместитель избран произвольно. Только в последнем случае даже симметричное однородное взаимодействие формально описывается, как несимметричное: обозначив $(x_j^s - F_{sn}) = y_j$, (II,10) приводится к форме (II,13).

В качестве примера можно привести формулу (II,29):

$$x_{ic} = x_{co} + z_c x_i. \qquad \text{(IV,3)}$$

Переходя к новому стандарту A_s вместо A_o, мы имеем:

$$x_{ic}^{s} = x_{ic} - x_s,$$

$$x_{oc}^{s} = x_{oc} - x_s,$$

$$x_i^{s} = x_i - x_s,$$

$$x_o^{s} = x_o - x_s.$$

Следовательно

$$x_{ic}^{s} = x_{oc} + z_c x_s - x_s + z_c x_i^{s}.$$

Поскольку

$x_{oc} + z_c x_s = x_{sc}$ и $x_{sc} - x_s = x_{sc}^{s}$, то следовательно:

$$x_{ic}^{s} = x_{sc}^{s} + z_c x_i^{s}, \qquad \text{(IV,4)}$$

что вполне аналогично (IV,3).

В связи с указанным обстоятельством, на практике любое взаимодействие должно рассматриваться как несимметричное, и при обмене местами двух взаимодействующих структурных единиц соответствующие константы заместителей также претерпевают изменения.

2. Индукционные константы заместителей.

В настоящее время наибольшей известностью пользуются две связанные друг с другом шкалы констант заместителей (структурных единиц), которые характеризуют способность последних к взаимодействию с остальной частью молекулы по индукционному механизму: константы σ^* и σ_I, введенные Тафтом [6] (обзор литературы см. в [1]). Величины σ^* считаются непосредственной мерой эффективной электроотрицательности соответствующих заместителей. σ_I являются мерой влияния эффективной электроотрицательности соответствующих заместителей через бензольное кольцо из мета или пара положения.

До настоящего времени вопрос о том, что представляет собою индукционный эффект, не совсем ясен. С одной стороны, классическая теория, развитая Ингольдом [11], предполагает, что индукционное влияние распространяется от атома к атому по σ-связям. Это соответствовало бы однородному взаимодействию при отсутствии прямого взаимодействия между непосредственно не связанными атомами. С другой стороны, теория Кирквуда-Вестгеймера рассматривает индукционный эффект, как чисто электростатическое взаимодействие между диполями и зарядами. Эта концепция исходит из обратного предположения, поскольку рассматривается непосредственное взаимодействие двух частей молекулы через пространство.

Синтезом этих двух теорий является точка зрения, согласно которой происходит одновременно и то и другое, причем термин «индукционной эффект» сохраняется для взаимодействия через σ-связи, а непосредственное электростатическое взаимодействие называется эффектом поля (литературу см. в [1]).

Рассмотрим эту проблему с точки зрения предложенной вы-

ше теории взаимодействия. Первый вопрос, который здесь возникает, заключается в том, подчиняются ли величины σ^* и σ_I закономерностям однородного взаимодействия. Начнем с соотношения (IV,4). Применительно к нашему случаю оно может быть записано следующим образом:

$$\sigma^*_{X\text{-}CH_2} = \sigma^*_{CH_3\text{-}XH_2} + z_{CH_2}\sigma^*_X , \qquad (IV,5)$$

поскольку стандартным заместителем A_S является CH_3.

Нами уже было показано [1], что на самом деле соотношение (IV,5) не соблюдается для всех заместителей с единым значением величин $\sigma^*_{CH_3-CH_2}$ и z_{CH_2}. В этом смысле все заместители подразделяются на две группы. Для водорода и всех алифатических алкильных заместителей $z_{CH_2} = 0{,}204$ и $\sigma^*_{CH_3\text{-}CH_2} = -0{,}100$, что соответствует величине σ^*, вычисленной для C_2H_5 из экспериментальных данных. Для всех электроотрицательных заместителей ($\sigma^* > 0$), за исключением водорода, $z_{CH_2} = 0{,}360$ и $\sigma^*_{CH_3\text{-}HC_2} = 0{,}00$. Исходя из этого, напрашивается вывод, что по меньшей мере в случае одной из упомянутых групп заместителей взаимодействие является неоднородным. Естественно принять это, как указание на одновременное присутствие чисто индукционного и прямого электростатического взаимодействий. При этом бросаются в глаза два факта. Во-первых, величина z_{CH_2} для электроотрицательных заместителей существенно больше, чем в случае водорода и углеводородных радикалов. Во-вторых, из данных для электроотрицательных заместителей следует, что величина σ^* для C_2H_5 равна нулю, как и для стандартного заместителя CH_3. Из этого с необходимостью следует, что $\sigma^* = 0$ для всех углеводородных радикалов. *

Прежде чем делать какие-либо выводы, рассмотрим еще некоторые экспериментальные данные. В табл. 1 приведены величины σ^* для групп типа $X\text{-}(CH_2)_n$, где X — электроотрицательный заместитель. Эти данные указывают на то, что величина z_{CH_2} хорошо сохраняет свою величину до $n = 3$. Единственное отклонение, которое наблюдается, связано с тем, что $\sigma^* = +1{,}30$ для $NC\text{-}CH_2$ не согласуется с $\sigma^* = +0{,}80$ для $NC\text{-}(CH_2)_2$ и $\sigma^* = +0{,}30$ для $NC\text{-}(CH_2)_3$.

Отмеченное постоянство значения z_{CH_2} исключает два варианта неоднородного взаимодействия второго порядка: аддитивное с незначительным возмущением (см. формулу (II,48)) и одновременное аддитивное взаимодействие через связи и прямо через пространство (см. формулу (II,87)). В обоих случаях изменение

* На несоответствие шкал σ^* для углеводородных заместителей с одной стороны, и электроотрицательных групп — с другой, обращает внимание также и Ритчи [12]. Однако его вывод, что это противоречие может быть преодолено путем использования для всех углеводородных заместителей значения $\sigma^* = 0$, кажется нам необоснованным.

Таблица I

Величина z_{CH_2}, исходя из значения σ* [1] для заместителей типа X-$(CH_2)_n$

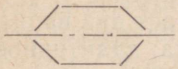
X	σ*				z_{01}	z_{12}	z_{23}
	n = 0	n = 1	n = 2	n = 3			
C_6H_5O	+2,38	+0,850	—	—	0,357	—	—
CH_3CO	+1,65	0,600	—	—	0,364	—	
NC	—	+1,30	+0,80	+0,30	—	(0,615)	0,375
Cl	—	+1,05	+0,385	—	—	0,367	—
CF_3	—	+0,92	+0,32	+0,12	—	0,348	0,375
C_6H_5	+0,600	+0,215	+0,080	+0,02	0,358	0,372	—
$CH_3—CH=CH_2$	+0,360	+0,13	—	—	0,31	—	—

Среднее значение $z_{CH_2} = 0{,}360$

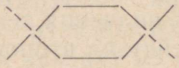
суммарного взаимодействия при последовательном увеличении числа n не описывалось бы такой простой закономерностью. Правда, если величины z и α'/α в (II,88) были бы равны друг другу и прямое взаимодействие через пространство изменялось бы при увеличении n на единицу в α'/α раз, то имела бы место картина, наблюдаемая в действительности, однако подобные допущения ничем не оправданы.

Таким образом, единственный вывод, который может быть сделан на основе указанных фактов, это тот, что величины σ* для обеих групп алифатических заместителей подчиняются закономерностям однородного взаимодействия при условии отсутствия прямого взаимодействия между несвязанными атомами и механизм этого взаимодействия в случае обеих групп заместителей не является одним и тем же.

Однако вывод, сделанный только что относительно распространения влияния, характеризуемого величинами σ*, только через σ-связи, не подкрепляется соответствующими данными для циклических систем. К настоящему времени в литературе имеются данные о передаче влияния эффективной электроотрицательности через следующие циклы



I 1,4-бицикло-[2, 2, 2]-октилиден



II транс-1,4-циклогексилиден



III пара-фенилен

В данном случае удобнее сопоставить величины ρ* Тафта или ρ Хаммета для одних и тех же реакционных серий в случае соединений типа

X—цикл—У и X—У,

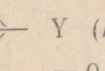
где X — заместитель, У — реакционный центр. Соответствующие экспериментальные данные взяты из [13], [14] и [15].

В случае циклических систем в качестве стандартного заместителя избран водород. Для алифатических соединений X-У фактически существует такое же положение, если записать их в виде: $X\text{-}CH_2\text{-}У$. Так как $\sigma^*_{X\text{-}CH_2} = 0{,}360\,\sigma^*_X$, то уравнение Тафта для любой алифатической реакционной серии может быть записано в виде:

$$\lg k/k_0 = \varrho^* \sigma^*_{X\text{-}CH_2} = \varrho^*_{CH_2\text{-}У}\,\sigma^*_X \qquad (IV,6)$$

вместо $\lg k/k_0 = \varrho^*\sigma^*_X$ где $\varrho^*_{C\,H_2Y} = 0{,}360\,\varrho^*$. При использовании σ^*_X в случае соединений $X\text{-}CH_2\text{-}Y$, в качестве стандартного заместителя выступает уже водород.

Величины ϱ^* и ϱ приведены к общему маштабу путем произвольного приравнивания ϱ^* к ϱ для одной реакционной серии (гидролиз этиловых эфиров карбоновых кислот в смесях этанол вода) [6]. Следовательно, поскольку это зависит от индукционного эффекта, величины ϱ^* и ϱ для одной и той же реакционной серии должны быть всегда равными. Поскольку в случае реакционного центра типа —С величины σ_m и σ_p для заместителей типа —С равны соответствующим величинам σ^0, характеризующим индукционный эффект замещенного фенила при стандартном заместителе C_6H_5, откуда $\sigma^*_{X\text{-}C_6H_5} = \sigma^0_{X\text{-}C_6H_5} + 0{,}600$ где $0{,}600 = \sigma^*_{C_6H_5}$, то в таких случаях равенство $\varrho^* = \varrho$ должно выполняться точно.

С другой стороны, принимается, что индукционная составляющая σ_I в величинах σ_p Хаммета равна величине $\lg k/k_0$ для стандартной реакционной серии в случае соединений типа X—  Y (k_0 относится к H—  Y), откуда $\sigma_I = 0{,}450\,\sigma_{X\text{-}CH_2} = 0{,}162\,\sigma^*_X$ [6].

Если предположить, что и в циклических системах передача влияния эффективной электроотрицательности происходит только по σ-связям, то величина z для циклов должна рассчитываться по формулам (II,40) и (II,41). Поскольку в этих формулах опущены члены, содержащие параметры типа z' и z'', характеризующие тройное и четверное взаимодействия, то, как уже было отмечено, истинные значения z для цикла могут быть только меньше величин, определяемых указанными формулами. Подставляя в (II,40) и (II,41)

$$z_k = z_l = z_m = z_n = z_f = z_{CH_2} = 0{,}360,$$

мы получим для цикла I : $z_I = 0{,}051$ и для цикла II : $z_{II} = 0{,}034$. В случае бензольного кольца, при допущении, что в смысле характера σ-связей она не отличается от циклогексанового, также получится значение $z_{III} = 0{,}034$.

Экспериментальные значения z для указанных циклов могут быть вычислены исходя из отношения

$$2{,}8 \cdot z_{\text{цикл.}} = \varrho^*_{\text{цикл.}} / \varrho^*.$$

Множитель $2{,}8 = 1/0{,}360$ возникает в связи с тем, что при вычислении $z_{\text{цикл}}$ использовались значения $\sigma^*_{X\text{-}CH_2}$ вместо σ^*_X.

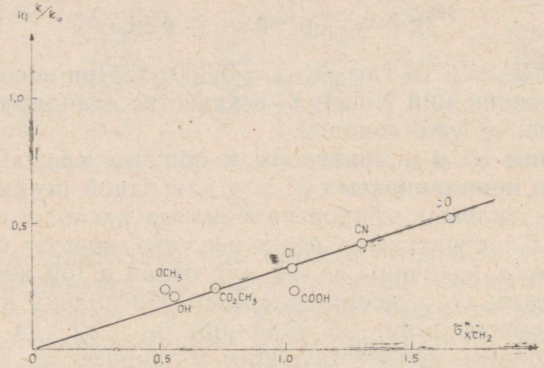


Рис. 1. Корреляция констант диссоциации циклогексанкарбоновых кислот, замещенных в транс-4-положении, с величинами $\sigma^*_{X-CH_2}$.

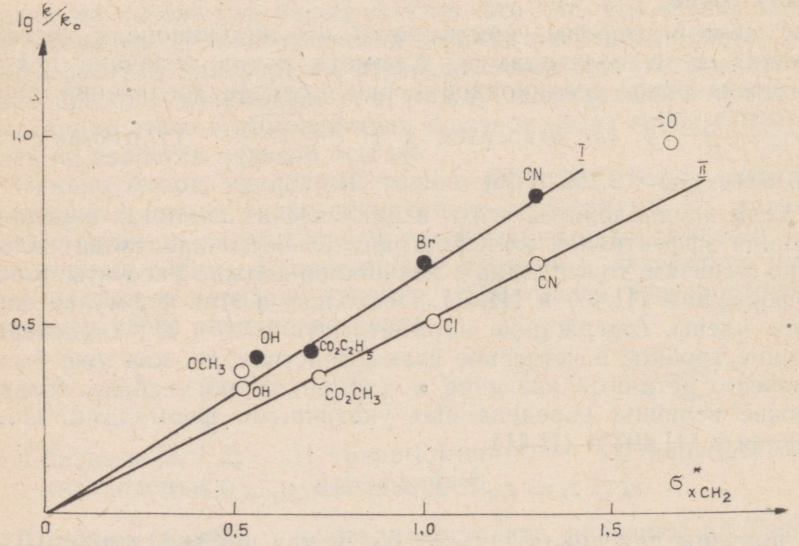


Рис. 2. Корреляция констант диссоциации транс-4-замещенных циклогексанкарбоновых (прямая 11) и 4-замещенных бицикло-[2, 2,2]-октан-1-карбоновых (прямая 1) кислот в 50% водном этаноле с величинами $\sigma^*_{X-CH_2}$.

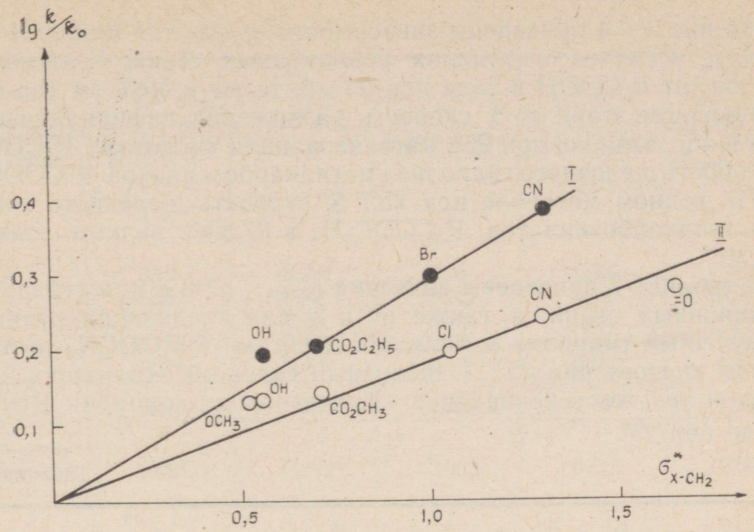


Рис. 3. Корреляция констант скоростей разложения дифенилдиазометана, катализированного транс-4-замещенными циклогексанкарбоновыми кислотами (прямая II) и 4-замещенными бицикло-[2, 2, 2]-октан-1-карбоновыми кислотами (прямая I) с величинами $\sigma^*_{X-CH_2}$.

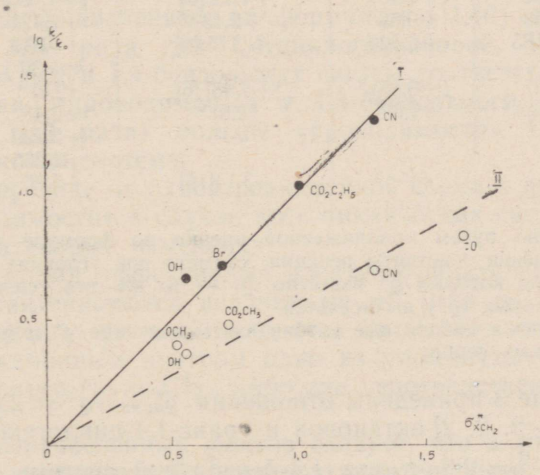
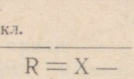


Рис. 4. Корреляция констант скоростей щелочного гидролиза метиловых эфиров транс-4-замещенных циклогексанкарбоновых кислот в 50% водном метаноле (прямая 11) и этиловых эфиров 4-замещенных бицикло-[2, 2, 2]-октан-1-карбоновых кислот (прямая 1) с величинами $\sigma^*_{X-CH_2}$.

На рис. 1—4 приведены зависимости $\lg k/k_0$ для циклов I и II от $\sigma^*_{X\text{-}CH_2}$ в случае следующих реакционных серий: 1. диссоциация кислот R-COOH в воде при 25°; 2. то же в 50%-ом (по объему) водном этаноле; 3. скорость разложения дифинилдиазометана в абс. этаноле при 25°, катализованная кислотами R-COOH; 4. скорость щелочного гидролиза метилкарбоксилатов $R\text{-}COOCH_3$ в 50% водном метаноле при 25°; 5. скорость щелочного гидролиза этилкарбоксилатов $R\text{-}COOC_2H_5$ в 87,83% водном этаноле при 30.*

В таблице 2 приведены значения $\rho^*_{цикл.}$, ρ^* и ρ для указанных реакционных серий, а также ρ^* и ρ для следующих реакций: 6. щелочный гидролиз метилкарбоксилатов $R\text{-}COOCH_3$ в 60% водном ацетоне при 25°; 7. щелочный гидролиз этилкарбоксилатов при тех же условиях и 8. Кислотная диссоциация $R\text{-}NH_3^+$ в воде при 25°.

Таблица 2

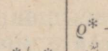
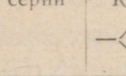
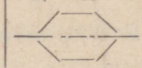
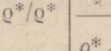
№ реакц. серии	$\rho^*_{цикл.}$ R=X— 	$\rho^*_{цикл.}$ R=X— 	ρ^* R=X—	ρ [15]	ρ^*/ρ
1.	+0,32	(+0,40)*	+1,72 [6]	[+1,000]	1,72
2.	+0,53	+0,66	(+2,45)*	+1,423	(1,72)
3.	+0,185	+0,300	+1,175 [6]	+0,940 (при 30°)	1,25
4.	+0,57	(+0,85)*	[+2,48] [6]	(2,0)*	(1,0)
5.	(+0,68)*	+1,02	(2,0)*	+2,48	[1,000]
6.	—	—	—	+2,229	—
7.	—	—	—	+2,265	—
8.	—	—	+3,14[16]	+2,76	1,14

* Получено путем приближенной оценки по формуле $(\rho^*) = \rho^* \cdot \rho_1/\rho_0$, где ρ_0 — значение константы реакции Хаммета при условиях (или для производного), для которых ρ^* известно, ρ_1 — то же для условий (производного), при которых (ρ^*) вычисляется.

Примечание: в квадратные скобки взяты значения ρ^* и ρ для стандартных реакционных серий.

В таблице 3 приведены отношения $\rho^*_{цикл.}/\rho^* = 2{,}8\ z_{цикл.}$ для 1,4-бицикло-[2, 2, 2]-октановой и транс-1,4-циклогексановых систем и $\frac{0{,}450\ \rho}{\rho^*} = 2{,}8 \cdot z$ для 1,4-бензольной системы.

* Для заместителя $=0$ в 4-ом положении циклогексила принято значение σ^* для CH_3CO, равное $+1{,}65$, поскольку в данном случае карбонильная группа удалена от центра реакции на один углеродный атом меньше, чем в 4-CH_3-CO-циклогексиле, вследствие чего переход от ρ^*_X к $\rho^*_{X\text{-}CH_2}$ при указанном подборе значений уже учтен. Как видно из графиков на рис. 1—4 такой выбор величины $\sigma^*_{X\text{-}CH_2}$ для $=0$ оправдан.

№ реакционной серии	$2{,}8 \cdot z_{цикл.} = \frac{\varrho^*_{цикл.}}{\varrho^*}$		0,450 ϱ^*/ϱ^*	ϱ^* — 	0,450 ϱ'
	R = X — 	R = X — 		ϱ^* — 	ϱ^* — 
1.	0,19	(0,23)	0,26	(0,80)	(1,12)
2.	(0,22)	(0,27)	(0,26)	0,80	0,97
3.	0,16	0,26	0,36	0,62	1,40
4.	(0,28)	(0,43)	(0,45)	(0,65)	(1,06)
5.	(0,27)	0,43	0,44	(0,62)	1,07
Среднее	0,22	0,32	0,35	0,70	1,12
Вычисленное	0,095	0,142	(0,095)	0,667	(0,667)

Из данных, приведенных в таблицах 2 и 3, вытекает следующее:

1. Величины ϱ^* и ϱ равны не в случае всех реакционных серий. Особенно бросается в глаза резкое несоответствие между этими величинами в случае диссоциации карбоновых кислот.

2. Средние значения величин z для всех трех циклов значительно больше вычисленных по формулам (II,40) и (II,41): в 2,72, 2,25 и 3,70 раза для 1,4-циклогексановой, 1,4-бицикло-[2, 2, 2]-октановой и 1,4-бензольных систем соответственно.

3. Средняя «проводимость» z 1,4-бензольного цикла несколько (в 1,12 раза) больше «проводимости» 1,4-бицикло-[2, 2, 2]-октановой системы.

4. При переходе от одной реакционной серии к другой величины «проводимости» в случае всех циклических систем претерпевают значительные изменения.

В то же время эффективные электроотрицательности заместителей характеризуются величинами σ^* (или σ_I, что одно и то же) независимо от того, находятся ли между этим заместителем и реакционным центром одно из упомянутых кольцевых систем, несколько групп CH_2, либо они непосредственно связаны между собой.

Из всех перечисленных фактов следует, что в то же время, как действие эффективной электроотрицательности, по-видимому, передается по σ-связи при условии непосредственной связи между заместителем и реакционным центром или при нахождении между ними нескольких (по меньшей мере до трех) метиленовых групп, взаимодействие через упомянутые циклы происходит в основном не через σ-связи, а прямо через пространство между положениями 1 и 4 этих циклов. Бензольное кольцо

в этом смысле в принципе мало отличается от остальных двух алициклических колец и наличие в первой π-электронной системы, либо качественное различие между σ-связями в бензольном кольце и в насыщенных системах, по-видимому, не имеет решающего значения с точки зрения передачи «индукционного» влияния.

Добавим еще, что не для всех электроотрицательных заместителей $z_{CH_2} = 0{,}360$. Для заряженных групп типа $N(CH_3)_3^+$ приведено значение 0,500 [17], та же примерно величина получается для замещенных фенилов, исходя из изменения значения ϱ при введении CH_2 между ядром и реакционным центром [15].

Из вышеизложенного следует, что так называемый индукционный эффект не может считаться однородным взаимодействием, хотя и закономерности однородного взаимодействия соблюдаются в указанных ограниченных пределах. Наблюдаемые факты не могут быть, на наш взгляд, интерпретированы каким-либо простым образом, поскольку это касается электроотрицательных заместителей. В случае водорода и алифатических насыщенных углеводородных радикалов мы, по-видимому, имеем дело с однородным взаимодействием, за которое можно принимать передачу индукционного эффекта только по σ-связям.

В связи с этим уравнением Тафта, строго говоря, должна быть разделена на 2 аналогичные друг другу зависимости, поскольку величины σ* имеют для обеих указанных групп различное физическое содержание. Более того, если непостоянство величин z для циклов будет подтверждено на более широком экспериментальном материале, то заместителям типа Х-цикл не могут быть присвоены универсально-применимые значения констант заместителей σ*. Для каждой циклической системы нужно в таком случае применить отдельное уравнение со значением $\varrho^*_{цикл.}$, величина которого не может быть точно вычислена исходя из значения ϱ* для той же реакционной серии.

Таким образом с одной стороны так называемое «индукционное» взаимодействие в молекуле не является однородным. С другой стороны те различные механизмы взаимодействия, которые здесь имеют место, обусловлены одним и тем же свойством простых структурных единиц, а именно их эффективной электроотрицательностью, количественно выражаемой через параметры σ* (или σ_I). Для более сложных структурных единиц типа Х-цикл это свойство, по-видимому, уже не может быть достаточно точно охарактеризовано одним универсальным параметром для каждого заместителя.

Обсудим, наконец, зависимость σ* от строения, исходя из наиболее общей формулы (II,26).

В случае водорода и углеводородных радикалов в пределах точности определения величин σ*, величины Z'_{CH_2} и

z''_{CH_2} могут быть приравнены к нулю, и соблюдается отмеченная Тафтом [6] аддитивность, равносильная применимости формулы (II.28):

$$\sigma^*_{A_iA_jA_lC} = -0{,}300 + 0{,}204\ (\sigma^*_i + \sigma^*_j + \sigma^*_l). \qquad (IV.7)$$

В случае электроотрицательных заместителей Тафт [6] принимает такую же простую аддитивность. Указанный автор обсуждает проблему «насыщения» индукционного влияния и приходит к выводу, что в действительности подобное явление не наблюдается. При этом он относит заниженное по сравнению с требованием аддитивной схемы значение σ^* для CCl_3 за счет неточностей определения скорости щелочного гидролиза эфира трихлоруксусной кислоты и измерения pK этой же кислоты.

Однако результаты независимого определения величин σ_I для CCl_3 и CF_3 исходя из химических сдвигов ЯМР для соответствующих метазамещенных фторбензолов, осуществленного Тафтом [18], приводит к выводу, что величины σ^*, рассчитанные на этой основе, на самом деле значительно меньше, чем это следует из простой аддитивности. В таблице 4 приведены значения σ^* для заместителей типа $A_i\ A_j\ A_l\ C$, где A_i, A_j и A_l — электроотрицательные группы или водороды.

Таблица 4

Структурная единица	σ^* [6]	σ_I из ЯМР	$\sigma^* = 6{,}2\,\sigma_I$
CH_3	0,000	—	—
CH_2Cl	+1,05	—	—
$CHCl_2$	+1,94	—	—
CCl_3	+2,65	+0,34	+2,20
CH_2F	+1,10	—	—
CHF_2	+2,05	—	—
CF_3	+2,6*	+0,43	+2,65
$C_6H_5CH_2$	+0,215	—	—
$(C_6H_5)_2CH$	+0,405	—	—
$HOCH_2$	+0,555	—	—
$C_6H_5(OH)CH$	+0,765	—	—

Данные таблицы 4 указывают скорее на отсутствие простой аддитивности. Это является указанием на то, что величина z'_{CH_2}, а возможно и z''_{CH_2}, существенно отличается от нуля. Конкретный расчет приводит к следующим значениям этих параметров: $z'_{CH_2} = -0{,}020$ и $z''_{CH_2} \approx 0{,}000$. Следовательно, необходимо учи-

* Рассчитано исходя из значения $\sigma^* = +0{,}92$ для CF_3CH_2.

тывать только тройное взаимодействие. В таблице 5 приведены величины σ*, рассчитанные на основании формулы:

$$\sigma^*_{A_iA_jA_lC} = 0{,}360\,(\sigma^*_i + \sigma^*_j + \sigma^*_l) - 0{,}020\,(\sigma^*_i\sigma^*_j + \sigma^*_i\sigma^*_l + \sigma^*_j\sigma^*_l), \quad \text{(IV,8)}$$

в сравнении с аддитивными и экспериментальными значениями. Для водорода σ* принимается равным нулю. Из приведенных в

Таблица 5

Структурная единица	ρ*		
	Эксперим.	Вычисл. по формуле (IV,8)	Вычисл. по аддитивной схеме
$CHCl_2$	+1,94	+1,93	+2,10
CCl_3	+2,65	+2,63	+3,15
CHF_2	+2,05	+2,01	+2,20
CF_3	+2,65	+2,74	+3,30
$(C_6H_5)_2CH$	+0,405	+0,429	+0,430
$C_6H_5(HO)CH$	+0,765	+0,768	+0,770

таблице данных следует, что отмеченные отклонения от аддитивности, по-видимому, действительно обусловлены отличием от нуля величины z'_{CH_2}, и что использование приведенного значения этой величины приводит к значительно лучшему согласию вычисленных значений с экспериментальными, чем простая аддитивная схема.

Тот факт, что «индукционные» постоянные σ* для указанных двух групп заместителей характеризуют качественно отличные виды взаимодействия, должен найти свое выражение в том, что в ряде случаев необходимо пользоваться двумя различными значениями ρ* — одним для водорода и углеводородных заместителей, другим — для электроотрицательных заместителей. Такое положение действительно имеет место. Нами уже была обсуждена с этой точки зрения зависимость от строения величины σ_Φ Кабачника [1]. Другим примером является реакция таутомеризации нитрометана под влиянием анионов карбоновых кислот, исследованная в последнее время в лаборатории химической кинетики и катализа Тартуского гос. университета [19]. В случае этой реакционной серии была с особой тщательностью исследована температурная зависимость констант скоростей и с несомненностью доказано, что зависимость между логарифмом предэкспоненты и энергией активации отчетливо состоит из двух прямых, одной для водорода и углеводородных радикалов, и другой для электроотрицательных заместителей. Это лишний раз подтверждает необходимость четкого разграничения так называемого полярного влияния обеих названных групп заместителей.

Резюмируя обсуждение природы индукционных констант заместителей и вызванного ими взаимодействия, можно с довольно большой степенью вероятности утверждать, что это взаимодействие обусловлено только одним свойством структурных единиц — эффективной электроотрицательностью, количественной мерой которого являются величины σ^* или σ_I. Однако вызванное этим свойством взаимодействие по крайней мере не всегда является однородным. Все подробности механизма так называемого «индукционного» взаимодействия не могут считаться в настоящее время понятными и требуют дальнейшего уточнения.

3. Уравнение Хайна

Хайном [20] было постулировано, что свободная энергия F_{xy} полярного взаимодействия двух заместителей X и Y, находящихся в пара- или мета-положениях бензольного кольца, равна произведению

$$(F_{xy})_т = \tau_т \sigma_y^т \sigma_x^т \qquad (IV,9)$$

$$(F_{xy})_р = \tau_р \sigma_y^р \sigma_x^р . \qquad (IV,10)$$

Свободная энергия прямого полярного сопряжения между *X* и *Y*, если один из них принадлежит типу —С, другой — +С, постулировалась равной

$$(F_{xy})_c = \tau_р \sigma_x^c \sigma_y^c . \qquad (IV,11)$$

Величины $\sigma^т$ и $\sigma^р$ были вычислены указанным автором вновь и несколько отличаются от Хамметовских σ, σ^c — новые параметры, введенные им.

Хотя (IV,9) и в особенности (IV,10) не относятся к однородному взаимодействию, поскольку к индукционному эффекту добавляется полярное сопряжение с кольцом, в связи с чем $\sigma^т \neq \sigma^р$, и обе являются не столь универсальными параметрами, как σ^* или σ_I, тем не менее уравнения (IV,9), (IV,10) и (IV,11) могут рассматриваться, как частные случаи применения уравнения (II,30), которое может быть в данном случае представлено в форме:

$$F^р_{X\text{-}C_6H_4\text{-}Y} = \alpha_р [\sigma_{р\text{-}C_6H_4} (\sigma_x^р + \sigma_y^р) + z_{р\text{-}C_6H_4} \sigma_x^р \sigma_y^р] . \qquad (IV,12)$$

Но так как

$$F^p_{xy} = \alpha_р F^p_{X\text{-}C_6\text{-}H_4\text{-}Y} - F_{X\text{-}C_6H_5} - F_{Y\text{-}C_6H_5} ,$$

то

$$F^p_{xy} = \alpha_р z_{pC\text{-}_6H_4} \sigma_x^р \sigma_y^р . \qquad (IV,13)$$

Следовательно,

$$\tau_p = a_p z_{p\text{-}C_6H_4} \qquad (IV,14)$$

и

$$\tau_т = a_т z_{м\text{-}C_6H_4} . \qquad (IV,15)$$

Соблюдение уравнения Хайна:

$$\lg k/k_0 = \tau \cdot [\sigma_x (\sigma_{y_2} - \sigma_{y_1}) + \sigma_x^c (\sigma_{y_2}^c - \sigma_{y_1}^c)]. \qquad (IV,16)$$

где y_1 и y_2 — реакционный центр в исходном и конечном (переходном) состояниях соответственно, выведенного исходя из (IV,9), (IV,10) и (IV,11), при предположении, что соблюдается простая аддитивность «обычного» полярного взаимодействия и полярного сопряжения между заместителем и реакционным центром, является одновременно экспериментальным подтверждением формулы (II,13), полученного из (II,8). При этом, по-видимому, соблюдается симметричность величин $\sigma^т$ и σ^p, что указывает, что в случае «простого» полярного взаимодействия можно пользоваться формулой (III,13) вместо (II,10). Это возможно лишь в том случае, если водород, избранный в данном случае стандартным заместителем, является «абсолютным» стандартом в том смысле, как это изложено в главе II, разд. 1. Правда, в форме (IV,16) уравнение Хайна было приложено только в случае трех реакционных серий, для которых известны как σ_{y_1}, так и σ_{y_2}.

Дальнейшее развитие представлений, введенных Хайном, осуществлено Сагером и Ритчи [21].

4. Стерические константы заместителей

Стерические константы E_s^c заместителей R были введены Тафтом [22] [6], исходя из данных по кислотному гидролизу сложных эфиров R-COOR′. К стерическим составляющим в суммарной свободной энергии активации или реакции также приложимо ЛСЭ [22] [6] [23] в виде:

$$\Delta F_s = \delta E_s . \qquad (IV,17)$$

Величины E_s заведомо содержат составляющую, обусловленную гиперконъюгацией. В связи с этим Хенкок, Мейерс и Ягер [24] ввели новые стерические постоянные E_s^c, полученные из E_s путем вычитания гиперконъюгационной составляющей:

$$E_s^c = E_s + 0{,}306\,(n - 3) , \qquad (IV,18)$$

где $0{,}306 = h$ — гиперконъюгационная постоянная для реакции гидролиза сложных эфиров R-COOR′, n — количество водород-

ных атомов при первом атоме углерода радикала R. Замена в (IV,17) величины E_s на E_s^c приводит к лучшему соответствию с экспериментом [24] [25].

К величинам E_s или E_s^c совершенно неприменимы формулы (II,26) и (II,36). Из этого следует, что стерические эффекты не являются следствием однородного взаимодействия. Следовательно, формула типа (IV,17) соблюдается в принципе только приближенно.

В целях расчета влияния стерических эффектов на реакционную способность могут быть использованы представления конформационного анализа [26] [27] [28]. Из статистических сумм исходного и переходного (конечного) состояний могут быть выделены стерические составляющие Q^{st} и $Q_{\neq}^{st}$ соответственно. Величина стерической составляющей в суммарном изменении свободной энергии равна:

$$\Delta Fs = -RT \ln \frac{Q_{\neq}^{st}}{Q^{st}}. \qquad \text{(IV,19)}$$

Величина Q^{st} стерической составляющей статистической суммы может быть вычислена, как статистическая сумма по всем конформациям:

$$Q^{st} = \sum_i n_i e^{-\varepsilon_i/RT}, \qquad \text{(IV,20)}$$

где ε_i — энергия i-ой конформации, n_i — степень вырожденности i-ой конформации. Обозначив через ε_0 энергию самой устойчивой конформации и через n_0-степень вырожденности наименее вырожденной конформации, получим:

$$Q^{st} = e^{-\varepsilon_0/RT} n_o \sum n_i/n_o \, e^{-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_o}{RT}} \qquad \text{(IV,21)}$$

и

$$\Delta F_{st} = -RT \ln \frac{e^{-\varepsilon_o/RT} n_o^{\neq} \sum_i n_i^{\neq}/n_o^{\neq} \, e^{-\frac{\varepsilon_i^{\neq} - \varepsilon_o^{\neq}}{RT}}}{e^{-\varepsilon_o/RT} n_o \sum_i n_i/n_o \, e^{-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_o}{RT}}}. \qquad \text{(IV,22)}$$

Разности $\Delta F_s - F_s^o$ для реакции кислотного гидролиза эфиров R-COOR′, где ΔF_s^o относится к эфиру R_0-COOR′ со стандартным заместителем R_0 при реакционном центре, должны быть свя-

TRÜ Raamatukogu

заны со стерическими константами заместителей R следующим образом:

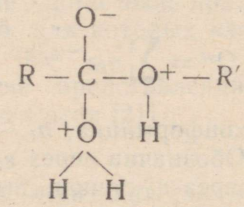
$$E^{o}_{s(j)} = -\frac{\Delta F_s - \Delta F^{o}_{s}}{2{,}303\,RT} = \lg \frac{Q^{st}_{\neq j} \cdot Q^{st}_{o}}{Q^{st}_{j} \cdot Q^{st}_{o\neq}}, \qquad \text{(IV,23)}$$

где j и o — индексы данного и стандартного заместителей соответственно, $E^{o}_{s(j)}$ — «истинная» стерическая константа j-го заместителя.

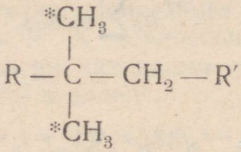
Бекером [26] была разработана схема вычисления величин Q^{st} для углеводородов. Затем эта схема была приложена в целях количественной оценки влияния стерических эффектов на реакционную способность [27], в том числе и на примерах кислотной этерификации кислот R-COOH метанолом и кислотного гидролиза сложных эфиров $R\text{-}COOC_2H_3$ [28]. При этом указанный автор исходил из следующих предпосылок:

1. Q^{st} для кислоты R-COOH или сложного эфира R-COOR′ приравнивалась Q^{st} для углеводородов $R\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ и $R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}R'$ соответственно.

2. Конформации активированных комплексов



рассматривались по аналогии с конформациями углеводородов



3. За основу расчета энергии отталкивания принималась величина $a = 0{,}5$ ккал/моль для скошенной конформации н-бутана (см. рис. 5).

Эта величина использовалась как мера энергии попарного отталкивания всех углеродов, находящихся в γ-положении друг относительного друга, в случае скошенных конформаций. Исключение составляли «углероды», отмеченные в модели активированного комплекса звездочкой, — для них энергия отталкивания принималась равной 0,5 а.

4. Для углеродов в δ-положении друг относительно друга вводилась «энергия напряжения», равная 5а, если правая скошенная конформация следовала после левой, или наоборот.

5. В более сложных случаях использовались особые энергии обратного воздействия соответствующих конформаций.

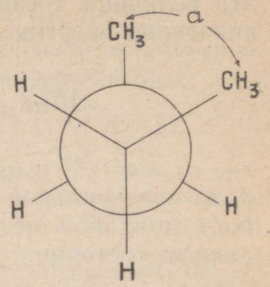


Рис. 5.

Вычисленные значения стерических эффектов Бекер сопоставлял с экспериментальными значениями отношений константа скоростей k/k_0, где k_0 относится к соединению, где $R = R_0 = CH_3$, причем в ряде случаев получено хорошее согласие с экспериментом. Величины $\lg k/k_0$ для указанных реакционных серий очень близки к величинам E_s Тафта.

Учитывая сказанное выше, было бы правильнее сравнить вычисленные значения с величинами E_s^c. Однако надо иметь в виду, что при вычислении последних пренебрежено участием в гиперконъюгации атомов углерода. Как показали Тафт и Льюис [29], величина h_c для углерода примерно в 2,5 раза меньше h_H для водорода. Что же касается расчета величины h_H по методу молекулярных орбит, то результат может не отличаться высокой точностью [30]. В связи с этим целесообразно уточнить величины стерических констант путем учета участия углерода в гиперконъюгации и получить величину k_H каким-либо независимым путем. В этих целях можно воспользоваться вычислением стерической составляющей в величине k_{CH_3}/k_H, где k_{CH_3} и k_H — константы скорости кислотного гидролиза метилацетата и метилформиата соответственно. Если воспользоваться методом Бекера, уподобив исходные эфиры соответствующим углеводородам (см. выше) и принимая приведенные им энергии отталкивания, получится значение

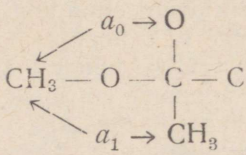
$$\Delta E^o_{s(H \to CH_3)} = \lg \frac{Q^{st}_{\pm(CH_3)}\ Q_{st(H)}}{Q^{st}_{(CH_3)}\ Q^{st}_{\pm(H)}} = -0{,}51.$$

Эта величина заведомо несколько занижена (более отрицательная) вследствие того, что у бутана, принимаемого за модель этилацетата, имеется 3 конформации в то время, как у пропана, принимаемого за модель этилформиата, имеется всего одна конформация. Если же сравнить соответствующие эфиры, то окажется, что в обоих случаях имеется по две конформации, для которых энергии будут одни и те же (см. рис. 7). Внося соответствующую поправку в вычисления ($Q^{st}_{(H)} = Q^{st}_{(CH_3)}$), для искомой величины получится значение — 0,25. Можно показать, что

эта величина чрезвычайно мало чувствительна к изменениям в значениях энергии отталкивания. Мы имеем:

$$\Delta E^{o}_{s(H\to CH_3)} = \frac{a_0(a_0+2a_1)}{a_0(a_0+2)} = \frac{a_0+2a_1}{a_0+2}, \qquad \text{(IV,24)}$$

где $a_0 = e^{-a_0/RT}$ и $a_1 = e^{-a_1/RT}$, a_0 и a_1 энергии отталкивания углерода метоксильной группы от атомов кислорода и от атома углерода ацильной метильной группы соответственно, в активированном состоянии, в случае скошенных конформаций:



Для a_1 примем, как наиболее вероятную, величину 0,5 ккал/моль (по аналогии с углеводородами). При изменении величины a_0 от нуля до бесконечности значение $\Delta E^{o}_{s(H\to CH_3)}$ изменится лишь в пределах от —0,21 до —0,38. Вероятный промежуток для величины a_0 лежит между нулем и 0,5 ккал/моль, чему соответствуют значения $\Delta E^{0}_{s(H\to CH_3)}$ от —0,21 до —0,27. Следотельно, величина —0,25 является достаточно хорошим приближением. Это приводит к величине h_H, равной

$$h_H = -\frac{E_{s(H)} - 0{,}25}{3} = -0{,}33,$$

что очень близко к значению, использованному Хенкоком. Следовательно, $h_c = -\frac{0{,}33}{2{,}5} = -0{,}13$. Таким образом, «истинные» значения стерических постоянных заместителей могут быть вычислены по формуле:

$$E^{o}_{s} = E_s - 0{,}33(3 - n_H) + 0{,}13n_c, \qquad \text{(IV,25)}$$

где n_H и n_c — числа атомов водорода и углерода соответственно в ацильном заместителе, находящихся в α-положении по отношении к карбонильной группе. Для углеводородных заместителей $n_c = 3 - n_H$ и

$$E^{o}_{s} = E_s - 0{,}20(3 - n_H). \qquad \text{(IV,26)}$$

Следовательно, значения E^{o}_{s} для углеводородных радикалов довольно близки к E^{c}_{s} Хенкока, будучи более положительными на величину $0{,}13(3 - n_H)$.

Таблица 6

Условные энергии отталкивания между непосредственно несвязанными атомами в метилкарбоксилатах, вычисленные исходя из величин E_s^o.

Обозначения конформации:

g_r — правая скошенная,

g_l — левая скошенная.

Номера взаимодействующих атомов	Взаимное конформационное расположение этих атомов	Обозначение энергии взаимодействия	Значение энергии в кал/моль	Примечание
Любые два углерода в ацильной группе сл. эфира	g_r и g_l	a	500	Значение по Бекеру [28]
2—5 II—V	g_r и g_l	a	500	—„—
I—VII I—III	g_r и g_l g_r и g_l	a_0 a_1 $a_1 - a_0$	— — 136	Любые значения в интервале $0<(a_1 - a_0)<300$ дают практически одинаковые результаты
IV—VII	g_r и g_l	$a_{2(1)}$ $a_{2(2)}$ $a_{2(3)}$	150 230 395	* * *
V—IV′	g_r и g_l	a_3	800	
4′—6 V—VII VI—IV	g_rg_l и g_lg_r g_rg_l и g_lg_r g_rg_l и g_lg_r	b_0 b_0 b_1 $b_1 - b_0$	$+\sim$ $+\sim$ $+\sim$ 1180	** ** **
I—IV	g_rg_l и g_lg_r	b	1120	
I—V	максимальное сближение	b_2	$+\sim$	**

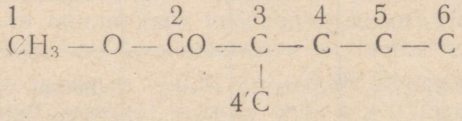
* Величина a_2 зависит от числа атомов углерода в положении IV, которое указано в скобках после индекса 2.

** Знак $+\sim$ означает, что энергия данной конформации настолько велика, что соответствующая величина $e^{-a/RT}$ может быть приравнена практически нулю.

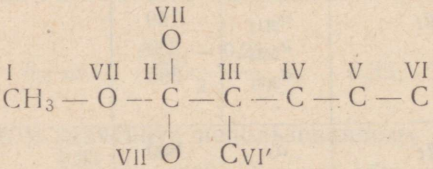
Примечание: энергии данной конформации аддитивно складываются из приведенных в таблице величин. Исключение составляет разность $(b_1 - b_0)$. Если при данной конформации формально следовало бы учесть эту величину 2 раза, то учитывать нужно лишь одну. Вследствие искажающего влияния сильного напряжения угол поворота вокруг ординарной связи становится таким, что дублирующее напряжение «выключается».

В таблице 8 приведено сопоставление значений E_s и E_s^o с величинами, вычисленными Бекером. Как видно, имеются примеры довольно значительных отклонений. На наш взгляд это связано с тем, что Бекером недостаточно учитывается зависимость энергии отталкивания от различных факторов, которые имеют место в действительности. В связи с этим нами были рассчитаны вновь величины соответствующих параметров, исходя из величин E_s^o. Для обозначения взаимодействий, введем следующую нумерацию атомов.

В сложных эфирах:



В активированных комплексах:



Данные об учтенных взаимодействиях приведены в таблице 6.

Значения Q^{st} и $O_{\mp}^{st}$ для ряда метилкарбоксилатов приведены в таблице 7. Величины E_s^o, вычисленные исходя из данных, указанных в таблицах 6 и 7, приведены в таблице 8. Как видно, они хорошо согласуются с величинами, вычисленными по формуле (IV,26) — средне-квадратная ошибка составляет $s = 0{,}135$. Величины, вычисленные Бекером, совпадают с E_s хуже: $s = 0{,}26$.

Из (IV,23) ясно, что величина $\Delta\varepsilon_0 = \varepsilon_0^{\mp} - \varepsilon_0$ представляет собою так называемую потенциальную энергию стерического напряжения; величина

$$R \ln \Pi Q' = -R \ln \frac{n_o^{\neq} \sum_i n_i^{\neq} \Big| n_o^{\neq} e^{-\frac{\varepsilon_i^{\neq} - \varepsilon_o^{\neq}}{RT}}}{n_o \sum_i n_i / n_o \, e^{-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_o}{RT}}}$$

представляет собою так называемую составляющую кинетической энергии [6]. В таблице 9 приведены значения $\Delta\Delta\varepsilon_0 = \Delta\varepsilon_0 - \Delta\varepsilon_{0CH_3}$ и $-RT\,\Delta\ln \Pi Q' = -RT\,(\ln \Pi Q' - \ln \Pi Q'_{CH_3})$, где $\Delta\varepsilon_0$ и $\ln \Pi Q'$ относятся к данному заместителю, $\Delta\varepsilon_{0CH_3}$ и $\ln \Pi Q'_{CH_3}$ — к стандартному заместителю, в качестве которого избрана метильная группа. Вычисления произведены исходя из данных, приведенных в таблицах 6 и 7.

Таблица 7.

Стерические статистические суммы Qst и $Q^{st}_{\neq}$ для сложных эфиров R-COOCH$_3$.

Через α обозначена величина $e^{-a/RT}$, $\beta = e^{-b/RT}$ и т. д.

Слагаемые, β, β_0, β_1 и β_2, приравненные при расчетах нулю, опущены.

№№ пп	H	Qst	$Q^{st}_{\neq}$
1.	H	2	$\alpha_0(2+\alpha_0)$
2.	CH_3	2	$\alpha_0^2\,(1+2\,\alpha_1/\alpha_0)$
3.	C_2H_5	6	$\alpha_0^2\alpha_{2(1)}^2\,(3+4\,\alpha_1/\alpha_0)$
4.	$(CH_3)_2CH$	6	$\alpha_0^2\alpha_{2(2)}^4\,(3+2\,\alpha_1/\alpha_0)$
5.	$(CH_3)_3C$	6	$3\alpha_0^2\,\alpha_{2(3)}^6$
6.	н-C_3H_7	$6(1+2\alpha)$	$\alpha_0^2\alpha_{2(1)}^2[3(1+2\,\alpha_1/\alpha_0)+ +2\alpha\beta(3+5\,\alpha_1/\alpha_0)]$
7.	$(CH_3)_2CH\text{-}CH_2$	$6\alpha(1+2\alpha)$	$2\alpha_0^2\alpha_{2(1)}^2\,\alpha\beta(3+4\,\alpha_1/\alpha_0)$
8.	$(CH_3)_3C\text{-}CH_2$	$18\alpha^2$	$3\alpha_0^2\alpha_{2(1)}^2\,\alpha^2\beta^2(3+4\,\alpha_1/\alpha_0)$
9.	$C_2H_5(CH_3)CH$	$6\alpha(2+\alpha)$	$\alpha_0^2\alpha_{2(2)}^4\,\alpha_3(3+2\,\alpha_1/\alpha_0)$
10.	$(C_2H_5)_2CH$	$6\alpha[2+\alpha(5+ +6\alpha+2\alpha^2)]$	$\alpha_0^2\alpha_{2(2)}^4\,\alpha\{2\alpha_3(1+\alpha_3)\,(3+5\,\alpha_1/\alpha_0)+ +\alpha\beta[(3+4\alpha_1/\alpha_0)+6\alpha_3(1+\alpha_1/\alpha_0)]\}$
11.	$(C_2H_5)_3C$	$12\alpha^6(1+2\alpha)$	$\alpha_0^2\alpha_{2(3)}^6\,\alpha^2\,\alpha_3^3\beta^2\,[\alpha_3^2\,(27+36\alpha_1/\alpha_0)+ +6\alpha^4\beta(1+\alpha_1/\alpha_0)]$
12.	$(CH_3)_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}$	$6\alpha^2$	$3\alpha_0^2\alpha_{2(1)}^2\,\alpha_3^2\,(1+2\,\alpha_1/\alpha_0)$
13.	$(CH_3)_3C\text{-}C(CH_3)_2$	$4\alpha^6$	$\alpha_0^2\alpha_{2(3)}^6\,\alpha^2\,\alpha_3^4\beta^2(3+4\,\alpha_1/\alpha_0)$
14.	$(CH_3)_3C\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)$	$6\alpha^3\beta_0$	$3\alpha_0^2\alpha_{2(2)}^4\,\alpha_3^3\beta_1(1+2\,\alpha_1/\alpha_0)$
15.	$(CH_3)_3C\text{-}CH_2\text{-}\text{-}C(CH_3)_2$	$2\alpha^4\beta_0$	$\alpha_0^2\alpha_{2(3)}^6\,\alpha_3^4\beta_1(1+2\,\alpha_1/\alpha_0)$

№№ пп	R	E_s [6]	E_s^0 вычисленное по (IV,23)	E_s^0 экспериментальное по (IV,26)	$\lg k_R/k_{CH_3}$ по Бекеру
1.	H	+1,27	+0,25	—	—
2.	CH_3	0,00	[0,00]	0,00	0,00
3.	C_2H_5	—0,07	[—0,30]	—0,37 —0,24 [28]	—0,35
4.	$(CH_3)_2CH$	—0,47	[—0,85]	—0,85	—0,70
5.	$(CH_3)_3C$	—1,54	[—2,12]	—2,14	—1,04
6.	н-C_3H_7	—0,36	—0,43	—0,56	—0,53
7.	$(CH_3)_2CH\text{-}CH_2$	—0,93	—1,05	—1,13	—0,31
8.	$(CH_3)_3C\text{-}CH_2$	—1,74	[—1,94]	—1,94	—2,16
9.	$C_2H_5\text{-}CH(CH_3)$	—1,13	[—1,48]	—1,53	—0,94
10.	$(C_2H_5)_2CH$	—1,98	—2,37	—2,38	—2,03
11.	$(C_2H_5)_3C$	—3,8	—4,49	—4,4	—3,90
12.	$(CH_3)_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_2$	—0,34	—0,63	—0,64	—0,35
13.	$(CH_3)_3C\text{-}C(CH_3)_2$	—4,0	—4,24	—4,6	—3,94
14.	$(CH_3)_3C\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)$	—1,74	[—2,24]	—2,24	—1,78
15.	$(CH_3)_3C\text{-}CH_2\text{-}C(CH_3)_2$	—2,57	—3,44	—3,17	—2,85

Примечание: в квадратные скобки взяты величины E_s^o для тех заместителей, данные для которых использовались при вычислении энергии отталкивания (приведены в табл. 6).

Сравнивая данные таблицы 9 с приведенными Тафтом величинами стерического напряжения и стерической энтропии [6], можно убедиться, что между первыми и последними нет определенного соответствия. Так называемый *SE* принцип [6] также не подтверждается вычислениями исходя из конформационного анализа, поскольку для некоторых заместителей, которые характеризуются большими величинами $\Delta\Delta F_s$ (отрицательные E_s^o), величина $-RT\,\Delta\ln\Pi Q'$ равна нулю и в одном случае даже является отрицательной величиной. Однако можно отметить, что основную долю $\Delta\Delta F_s$ составляет фактор потенциальной энергии $\Delta\Delta\varepsilon_0$, то есть изменение разности уровней энергии между энергетически наиболее выгодными конфигурациями в исходном и переходном состояниях (см. 5 столбец таблицы 9). Более того, грубо можно принять, что $-RT\,\Delta\ln\Pi Q'$ является постоянной величиной. Действительно, только в трех случаях из 13 эта величина выходит за пределы 200 ± 200 кал/моль. Следовательно, в большинстве случаев величина $\Delta\Delta F_s$, а значит и F_s^o, определяется энергиями наиболее устойчивых конфигураций исходного и переходного состояний.

Из (IV,21) следует, что стерическое взаимодействие между

Таблица 9

Составляющие $\Delta\Delta\varepsilon_0$ и $RT\,\Delta\ln\Pi Q'$ в относительно стерической свободной энергии активации $\Delta\Delta F_s$ кислотного гидролиза сложных эфиров R-COO-CH_2, вычисленные исходя из (IV, 23). Нумерация заместителей R такая же, как в таблицах 7 и 8. Стандартный заместитель CH_3.

№№ пп	$\Delta\Delta\varepsilon_0$ кал/моль	$-RT\,\Delta\ln\Pi Q'$ кал/моль	$\Delta\Delta F_{s(298°k)}$ кал/моль	$\frac{\Delta\Delta\varepsilon_o}{\Delta\Delta F_s}\cdot 100$
1.	330	0	330*	100
2.	0	0	0	—
3.	300	140	440	68
4.	900	320	1220	74
5.	2410	530	2940	82
6.	300	70	370	81
7.	1410	100	1510	93
8.	2520	140	2640	95
9.	1220	840	2060	59
10.	1720	280	2000	86
11.	5720	360	6080	84
12.	890	0	890	100
13.	3600	—110	3490	103
14.	3000	0	3000	100
15.	4800	0	4800	100

* Вычислено исходя из $E^o_{sH} = +0{,}24$ и $a_1 - a_0 = 136$ кал $(a_1/a_0 = 0{,}80)$. (Следовательно, $a_0 = 330$ кал и $a_1 = 260$ кал).

двумя структурными единицами ни в коем случае не является однородным. Энергия ε_0 наиболее устойчивой конфигурации также не является мерой однородного взаимодействия, поскольку эта величина аддитивно складывается из отдельных видов отталкивания. Следовательно, отмеченное выше неподчинение величин E^o_s закономерностям однородного взаимодействия не является чем-либо неожиданным.

В этой связи следует заключить, что соотношение (IV,17) является частным случаем применения (II,8) в случае неоднородного взаимодействия, когда эта формула становится в принципе только приближенной. В связи с этим могут иметь место случаи, когда уравнение (IV,17) (или аналогичное с заменой E_s на E^o_s) будет плохо согласоваться с экспериментальными данными, либо окажется вообще неприменимым. Такое положение становится вероятным в тех случаях, когда реакционный центр и происходящие с ним изменения будут существенно отличаться от того, что мы имеем в случае гидролиза сложных эфиров.

Сказанное не умаляет значения величин E^c_s или E^o_s и возможностей использования их в практических целях. Следует только не забывать, что последние не являются мерой способно-

сти к однородному взаимодействию и поэтому не характеризуют количественно какое-либо универсально проявляющееся свойство заместителей R. В этом смысле существует принципиальная разница между величинами E_s^o и σ^*.

V. Взаимодействие растворенного вещества с растворителем

Если под системой $A_i - B_j$ понимать растворенное вещество A_i и растворитель B_j, и между ними возможно однородное взаимодействие, то формулы (II,8) и II,13) будут справедливы с большой степенью точности. Если взаимодействие будет неоднородным, они будут справедливы приближенно.

Это связано с тем, что эти формулы получены только исходя из предположения, что компоненты A_i и B_j взаимодействуют. Следовательно, исходя из (II,13) могут быть выведены все формулы, являющиеся примерами приложения принципа ЛСЭ в целях корреляции реакционной способности в зависимости от природы растворителя. Если взаимодействие растворенного вещества с растворителем является однородным, то мы имеем для исходного соединения

$$F_{ij} = \alpha x_i y_j . \qquad (V,1)$$

Обозначим активированный комплекс через A'_i. Тогда

$$F'_{ij} = \alpha x'_i y_j. \qquad (V,2)$$

Для стандартного соединения A_0 и соответствующего активированного комплекса A'_0 мы имеем соответственно

$$F_{oj} = \alpha x_o y_j \qquad (V,3)$$

и

$$F'_{oj} = \alpha x'_o y_j. \qquad (V,4)$$

Свободные энергии активации будут равны:

$$\Delta F_i = F'_{ij} - F_{ij} = \alpha (x'_i - x_i) y_j \qquad (V,5)$$

и

$$\Delta F_o = F'_{oj} - F_{oj} = \alpha (x'_o - x_o) y_j, \qquad (V,6)$$

и относительная свободная энергия активации, следовательно, равняется

$$\Delta\Delta F_i = \Delta F_i - \Delta F_o = \alpha (x'_i - x_i - x'_o - x_o) y_j. \qquad (V,7)$$

Обозначив в (V,7) $(x'_i - x_i - x'_o - x_o) = m_i$ и $\alpha x_j = y_j$, мы получим уравнение Уйнштейна-Грюнвальда [31].

С этой точки зрения легко интерпретировать также и уравнение Свена [32]:

$$\lg k/k = c_1 d_1 + c_2 d_2, \qquad (V,8)$$

которое имеет более широкие пределы применимости, чем уравнение Уйнштейна-Грюнвальда. (V,8) является примером аддитивного учета двух качественно отличных типов взаимодействия между растворителем и растворенным веществом и может быть легко выведено исходя из формулы (II,48). В этой связи следует сказать, что интерпретация уравнения (V,8) не приводит с необходимостью к тримолекулярному механизму (одновременная нуклеофильная и электрофильная атака [32]). Оба слагаемые в правой части могут иметь физический смысл как меры влияния электрофильной и нуклеофильной сольватации, причем сама реакция может протекать мономолякулярно.

Нужно еще иметь в виду, что пренебрежение слагаемым, учитывающим взаимное влияние между обоими видами сольватации, то есть применение (II,48) вместо (II,47), должно быть, строго говоря, обосновано дополнительно либо экспериментально, либо теоретически.

Аналогичным образом могут рассматриваться другие возможные случаи применения ЛСЭ к проблеме исследования взаимодействия между растворителем и растворенным веществом.

VI. Заключение

Исследование закономерностей однородного и неоднородного взаимодействий и вывод на этой базе всех основных соотношений, являющихся примерами применения ЛСЭ, осуществленное в главах II, III и V, позволяет нам прийти к следующим основным выводам. Существование соотношений, базирующихся на ЛСЭ, таких, как уравнения Хаммета, Тафта, Уйнштейна-Грюнвальда и др., является следствием того, что в случае двух наборов взаимодействующих компонентов A_i и B_j механизм взаимодействия не зависит от того, какую пару A_i и B_j мы рассматриваем, то есть имеет место однородное взаимодействие. Приближенно ЛСЭ может соблюдаться в ограниченных пределах также и в случае неоднородности взаимодействия.

Таким образом, принцип ЛСЭ может быть полностью обоснован теоретически, как необходимое следствие из общих закономерностей однородного взаимодействия. На базе последних были выведены некоторые закономерности для неоднородного взаимодействия. Из последних следует, что принцип независимости и аддитивности влияния отдельных структурных факторов, введенный Тафтом, не находит своего обоснования как

универсальная закономерность, наподобие ЛСЭ, а является лишь частным случаем более общих закономерностей. В связи с этим его применение должно обосновываться, строго говоря, в каждом случае в отдельности. В общем виде уравнение, связывающие реакционную способность со строением, являются нелинейными. На практике принцип независимости и аддитивности, конечно, соблюдается в ряде случаев, но никоим образом не всегда.

Нами было также показано, что использование законов однородного и неоднородного взаимодействии может дать представление о том, отражают ли те или иные определенные эмпирическим путем константы заместителей способность последних к какому-либо однородному взаимодействию. В случае утвердительного ответа этим постоянным может быть приписан более-менее конкретный физический смысл и они должны обладать свойством универсальной применимости. Однако выводы, полученные исходя из приложения ЛСЭ и закономерностей однородного взаимодействия, в принципе не могут пролить свет на механизм изучаемого взаимодействия, поскольку единственным и достаточным условием их применимости является только существование такого механизма. Для разбора механизма взаимодействия требуется в каждом случае конкретное теоретическое исследование. Идеальным является конечно положение, когда последнее дает возможность рассчитать константы заместителей. Нечто в этом духе, правда очень несовершенное, было продемонстрировано на примере расчета стерических констант заместителей, пользуясь представлениями конформационного анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Пальм, Успехи химии, **30**, 1069 (1961).
2. В. А. Пальм, Журн. физ. химии, **29**, 1116 (1955).
3. Теория абсолютных скоростей реакции, ИЛ, М. — 1948.
4. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР М. — 1958.
5. L. P. Hammet, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Co., N.Y., (1950).
6. В. Тафт, мл., Глава XIII в книге «Пространственные эффекты в органической химии», ИЛ, М., 1960.
7. R. W. Taft, Jr. J. Phys. Chem., **65**, No. 1 (1961).
8. C. G. Swain, C. B. Scott, J. Am. Chem. Soc., **75**, 141 (1953).
9. J. O. Edwards, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1540 (1954).
10. В. А. Пальм, Р. В. Визгерт, Докл. Акад. Наук СССР, **142**, 1091 (1962).
11. К. К. Ингольд, Механизм и строение органических соединении, ИЛ, М. 1959.
12. C. D. Ritchie, J. Phys. Chem., **65**, 2091 (1961).
13. J. D. Roberts, J. T. Moreland, Jr. J. Am. Chem. Soc., **75**, 2167 (1953).
14. S. Siegel, J. M. Komacmy, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2547 (1960).
15. H. H. Jaffe, Chem. Revs., **53**, 191, (1953).
16. H. K. Hall, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5441 (1957).

17. J. C. McGowan, J. Appl. Chem., **10**, 312, (1960).
18. Р. Ф. Тафт, мл., Частное сообщение, ноябрь, 1960.
19. А. И. Тальвик, А. Мей, В. Пихл, Настоящий сборник, стр. 102.
20. J. Hine, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4877 (1960),
21. W. E. Sager, C. D. Ritchie, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3498 (1961):
22. R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3120 (1952).
23. W. A. Pavelich, R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4935, (1957),
24. C. K. Hancock, E. A. Meyers, B. J. Yager, J. Am. Chem. Soc. **83**, 4211 (1961).
25. C. K. Hancock, C. P. Fallis, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4213 (1961).
26. F. Becker, Zeitschrift für Naturforschung, **14a**, 547 (1959).
27. F. Becker, Zeitschrift für Naturforschung, **15b**, 251 (1960).
28. F. Becker, Zeitschrift für Naturforschung **16b**, 236 (1961).
29. R. W. Taft, I. C. Lewis, Tetrahedron, **5**, 210 (1959).
30. M. M. Kreevoy, Tetrahedron, **5**, 233 (1959).
31. S. Winstein, E. Grunwald, J. Am. Chem. Soc., **70**, 827 (1948).
32. C. G. Swain, R. B. Moseley, D. E. Brown, J. Am. Chem. Soc. 77, 3731. (1955).

SOME PROBLEMS OF THE QUANTITATIVE THEORY OF THE REACTIVITY OF ORGANIC COMPOUNDS

V. A. Palm

Summary

The general applicability of the linear free energy relationships (LFER), which can be used to obtain different kinds of the structure-reactivity and solvent-reactivity quantitative correlations, has been demonstrated in recent years. This was made possible after the principles of the independence and the additivity of the different structure factor's terms in the total difference of the free energy of the reaction or activation were introduced by Taft [6]. (For a review see [1]). Now it is obvious that the applicability of the LFER is not related to any limitations in the structure of the reagents, the nature of reactions or conditions of the reactions.

The only requirement is that the LFER shall be applied to each structure factor's terms separately.

There is a little probability that such a general regularity is a consequence of accident. Therefore the investigation of the theoretical background of the LFER is an important problem to solve.

It can be shown that all examples of the application of the LFER may be explained and the respective equations derived from one viewpoint. For this reason the general regularities of the interaction between two related (bonded) object series A_i and B_j in $A_i - B_j$ are investigated and the respective theory is developed. The conception of the homogeneous interaction between A and B_j is introduced. The interaction is called homogeneous, when the mechanisms of interaction do not depend upon the values of the indexes i and j (is the same for each pair $A_i - B_j$) and the abilities

to the interaction for each A_i (or B_j resp.) is related to some definite property of A_i (resp. B_j). The latter does not despend on the nature of B_j (resp. A_i). The intensities of these properties of A_i and B_j may be represented quantitatively by some parameters X_i and Y_j respectively. The intensity F_{ij} of the interaction between A_i and B_j depends only on the values of $\mathbf{X}_i$ and $\mathbf{Y}_j$. By means of developing this function in the Maclorens lines by

$X_i = X_n$ and $Y_j = Y_m$
$X_i = F_{im}$ and $Y_j = F_{nj}$

and choosing the values as for the equation (1) can be derived

which will be valid at least approximately

$$F_{ij} = \frac{F_{im}F_{nj}}{F_{nm}} \qquad (1)$$

$$F_{ij} = \alpha X_i Y_j \qquad (2)$$

Assuming that $1/F_{nm} = \alpha$ the eq. (2) can be obtained.

When B_i and B_j are two structure units of the molecule $A_i - B_j$ and F_{ij} is the free energy of their interaction, the LFER like the Hammet, Taft and Swain equations can be easily derived from eq. (2). (eq. (III, 3), (III, 8), (III, 14) and (III, 15) in the Russian text).

On the basis of the eq. (2) the regularities of the homogeneous interaction are investigated for more complicated systems of structural elements, like $A_i - C - B_j$ and $A_i - C(A_j)(A_h)(A_l)$ (eq. (II, 26), (II, 27), (II, 29), (II, 30) and (II, 34) in Russian text).

The inhomogeneous interaction between A_i and B_j is considered as the simultaneous existence of different kinds (at least two) of homogeneous interactions. The disturbance between these homogeneous interactions is assumed and respective equations for free energy of activation (reaction) are derived (eq. (II, 47), (II, 49), (II, 69), (II, 70) and (III, 6) in the Russian text). The principal criteria of the homogeneity or the inhomogeneity of the interaction are discussed. It is shown that in the case of the inhomogeneous interaction the eq. (1) is by all means an approximation only and has in principle a limited applicability (eq. (II, 77) and (II, 88) in the Russian text).

The problems arising from the use of the free energy as the measure of the intensity of the homogeneous interaction, are discussed. It is shown that the conclusion about the proportionality between entropy and enthalpy terms of the free energy of the homogeneous interaction shall be accepted to explain the applicability of the LFER in the case of different temperatures.

The nature of the Taft's polar substituent constants σ^*, σ_I [6] and Taft-Hancock's steric substituent constants E_s and E_s^c is discussed.

It is shown that the σ^* values for H and alkyle groups and those for electronegative substituents have some essential differences in their behavior, and they shall be considered as two rather different sets of substituent constants. The laws of the homogeneous interaction are confirmed in both cases when the alifatic "bridge" C between interacting structure elements A_i and B_j in $A_i - C - B_j$ is considered (at least, when the C consists of up to 3 methylene groups, see table 1). This means that in these cases the interaction is "conducted" only by the σ-bonds from one atom to the next and the direct interaction through space is absent. When C is a ring system (p-phenylene, 1.4-bicyclo-(2,2,2)-octane and trans-1.4-cyclohexane), the experimental facts are in contradiction with the laws of the homogeneous interaction. The real interaction is much more intense, as can be expected, when transmitted only along the σ-bonds (see tables 2 and 3).

The aromatic ring has no essential differences from this viewpoint, when compared with saturated ring systems. It is concluded that although the σ^* values for electronegative groups ($\sigma^* > 0$ excluding H) are the measure of the definite property of the substituents, namely their effective electronegativity, this can bear two qualitatively different mechanisms of interaction.

The values of the steric substituent constant E_s^c do not follow the laws of the homogeneous intesaction. The nature of E_s^c values is discussed from the viewpoint of conformation analysis. The method of Becker [26] [27] [28] is developed and made more precise. The difference of the E_s^c values for H and CH_3 is calculated by this method and the value —0,33 for the hyperconjugation parameter h_H obtained. The new set of steric substituent constants E_s^o is introduced taking into consideration the participation in hyperconjugation of the carbon atoms too. The hyperconjugation parameter $h_c = h_H/2{,}5$ for carbon was used as proposed by Lewis and Taft [24]. The "experimental" values of E_s^o were calculated by using eq. (IV, 25) in the Russian text.

The repulsion energies for different conformations were calculated on the basis of the E_s^o values. These were used to calculate the other E_s^o values. The agreement with "experimental" values is rather good (see table 8.). It was found that the major term in E_s^o values is born from the difference of the potential energies of the most stable conformations for activated complex and ester (see table 9). Tafts *SE* principle [6] was not confirmed by these calculations.

The conformation analysis treatment of E_s^o values confirms that these substituent constants cannot be considered as homogeneous interaction. Because the LFER for steric energy terms in an approximation and may have limited applicability, when only one fixed set of E_s^c on E_s^o values is employed. This is the major difference between the general nature of the σ^* and E_s^o values.

The use of the regularities for homogeneous and inhomogeneous interaction to derive the Winstein-Grunwald [31] and Swein's [32] equations as an example of the applicability of LFER for the solvent-solute interaction free energy is demonstrated (eq. (V, 7) in the Russian text).

The general theoretical consideration shows that the universal applicability of LFER is what shall be expected proceeding from the regularities derived in this paper for homogeneous and inhomogeneous interactions. Therefore the applicability of LFER is not limited to any definite mechanism of interaction. The only requirement is that such a mechanism exists (the reservation about the limitations for inhomogeneous interaction was made).

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИНДУКЦИОННОГО ЭФФЕКТА

Отто Экснер

Полярографический институт, Чехословацкая Академия наук, Прага, Чехословацкая социалистическая республика

В большинстве современных исследований, посвященных рассмотрению вопроса о влиянии замещения, пользуются разделением влияния заместителя на индукционное, стерическое и мезомерное; эти понятия должны выразить взаимное влияние отдельных частей молекулы и, таким образом, решить сложный вопрос о зависимости свойств молекул от их строения. Несмотря на бесспорные успехи подобного подхода, по существу впервые введенного и систематически примененного Ингольдом [1], вся эта теория обладает некоторыми недостатками как с теоретической, так и с практической точек зрения. Помимо неясностей в точном определении отдельных эффектов, главным недостатком является исключительно качественный характер такого рассмотрения, притом допускающий даже известный произвол при толковании экспериментальных данных. Поэтому я считаю попытки количественной оценки отдельных эффектов весьма важными и прогрессивными, хотя вследствие сильно упрощающих предпосылок они и приводят к неточным результатам. Далее мы можем предполагать, что подобного рода количественное изучение может стать также основой для уточнения теоретических представлений. Естественным исходным пунктом для такого изучения является индукционный эффект, который можно исследовать отдельно от остальных эффектов на выбранных молекулах. Полученные результаты затем могут послужить для изучения остальных эффектов, которые нельзя подвергнуть самостоятельному изучению.

Введенное Люисом [2] понятие индукционного эффекта практически применено прежде всего Ингольдом [1], который дал однако только наглядное описание этого эффекта без точного формального определения, возможного лишь в понятиях квантовой химии. Важной для практического применения является

предпосылка, что в системах без двойных связей и без возможности пространственного взаимодействия играет роль только этот эффект. Что касается распространения индукционного влияния в молекуле, то Ингольд [1] и другие авторы [3], предполагают, что его передача от одного атома к следующему происходит посредством σ-связей, причем он постепенно затухает. Независимо от этих представлений развита альтернативная электростатическая теория [4–5], предполагающая прямое распространение влияния в пространстве согласно электростатическим законам. Взаимное отношение обеих теорий до сих пор не ясно, хотя и сделаны остроумные опыты с целью экспериментального разрешения этого вопроса [7, 8]. Некоторые авторы предполагают, что между обеими теориями не существует принципиального противоречия, а что скорее здесь имеется двоякое описание одного и того же физического факта [9]. Однако в большинстве случаев считают этот электростатический, или же прямой, эффект самостоятельным явлением наряду с индукционным эффектом в более узком смысле слова. Притом некоторые авторы предполагают наличие этого эффекта для небольших расстояний [10, 11] (ниже 2 Å), а другие наоборот для более длинных расстояний [1, 12]. Несмотря на то, что сущность этого явления не вполне ясна, удалось достигнуть некоторых несомненных успехов при попытках количественной обработки индукционного эффекта эмпирическим путем [7]; особенно известна подробно разработанная система Тафта [13–15]. Весьма важным самостоятельным, но пока сравнительно мало изученным вопросом является распространение индукционного эффекта в непредельных системах. Обычно предполагают, что в этом отношении предельные и непредельные системы не очень отличаются друг от друга, как это требуется электростатической теорией, и возможные различия относят на счет мезомерного эффекта. Однако, если индукционный эффект в непредельной системе передается легче (как на это уже обращалось внимание [16]), то это обязательно приводит к ошибочной оценке величины мезомерного эффекта. С этой точки зрения особое значение имеет передача влияния в бензольном кольце.

В нашей работе для решения вышеуказанных вопросов использовались модельные соединения, т. е. специально синтезированные вещества, в которых мы предполагаем отсутствие мезомерного и стерического эффектов (см. формулы IV, V, IX—XII). В качестве измеряемых величин, на основании которых можно судить о величине индукционного эффекта заместителей, мы использовали сначала константы диссоциации карбоновых кислот, применение которых для подобных целей стало уже классическим. Определение некоторых кинетических, полярографических и спектральных величин мы намереваемся произвести в ближайшее время. Экспериментальные данные обсуж-

даются с трех точек зрения, в соответствии с которыми настоящая статья разделена на три части:

1. Количественная оценка индукционного эффекта, т. е. определение или проверка так называемых индукционных констант σ_I.

2. Вклад в теорию индукционного эффекта, в частности при решении противоречий между электростатической теорией и теорией передачи посредством σ-связей.

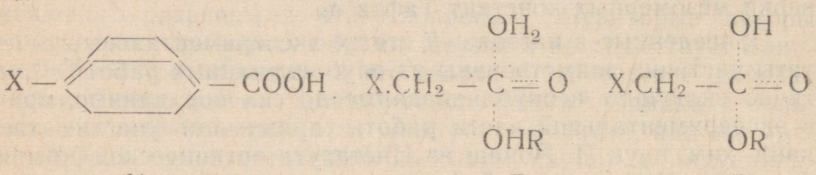
3. Передача индукционного эффекта бензольным кольцом. Результаты этой части работы будут использованы для проверки мезомерных констант Тафта σ_R.

Приведенные в настоящей статье экспериментальные результаты частично заимствованы из опубликованных работ [17, 18], частично включают неопубликованные до сих пор данные, причем в экспериментальной части работы принимали участие также канд. хим. наук И. Йонаш из Института органической химии и биохимии Чехословацкой Академии наук в Праге и доц. д-р. В. Симон из Высшего технического учебного заведения в Цюрихе.

Количественная обработка индукционного эффекта

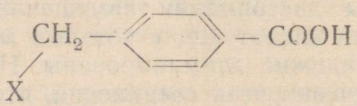
В опубликованных до сих пор работах, посвященных количественной оценке индукционного эффекта, пользуются специальными модельными веществами, у которых исключены все остальные влияния, кроме индукционных, или же довольствуются более доступными соединениями и стараются исключить остальные влияния математическим путем при помощи подходящих сопоставлений. Первый метод применен в статье Робертса и Мореланда [7], дающей наиболее наглядное представление об индукционном эффекте. В качестве меры служат здесь относительные константы диссоциации замещенных (2,2,2)-бицикло-октан-1-карбоновых кислот (I), у которых мезомерные и стерические эффекты надежно элиминированы. Недостатком является трудность получения этих соединений, что препятствует синтезу большего числа соединений с различными заместителями. В противоположность этому, при наиболее известном способе Тафта [13–15], при помощи которого определены индукционные константы для большого числа заместителей, применяют легко доступные сложные эфиры замещенных уксусных кислот; исключение стерических влияний здесь достигается вычитанием логарифмов констант скорости в кислой и щелочной средах. На основании аналогии между переходными состояниями II и III предполагают, что стерические влияния в обеих средах одинаковы, вследствие чего происходит их взаимное уничтожение.

Этот метод, с одной стороны, содержит трудно оценимую ошибку при вычислении всего из четырех экспериментальных данных, а с другой, он может быть применен только для заместителей, не подвергающихся изменениям ни в кислой, ни в щелочной средах, т. е. не гидролизующихся и не протонизирующихся. В остальных случаях Тафт помогает себе посредством различных, но не всегда надежных приблизительных оценок [19–22]. В конце концов, исторически первая попытка математического выражения индукционного эффекта, сделанная Бренчем и Кальвином [3], не гарантировала исключения пространственных влияний.



I II III

В общем мы можем резюмировать, что хотя в упомянутых работах [7, 13] и достигнуты несомненные успехи и получены числовые данные, совпадающие с качественной теорией Ингольда [1], тем не менее здесь имеются некоторые недостатки с практической или теоретической точек зрения. Имея в виду общее значение проблемы, мы считали обоснованными дальнейшие попытки в этом направлении. В нашей работе определяется индукционный эффект заместителей на основании констант диссоциации α-замещенных *п*-толуиловых кислот (IV), у которых по нашему мнению метиленовая группа исключает мезомерные влияния, а бензольное кольцо — стерические влияния. Наш способ лишен вышеуказанных недостатков и поэтому является подходящим дополнением ранее опубликованных методов, причем все результаты в общем хорошо совпадают.



IV

Необходимые замещенные *п*-толуиловые кислоты получены нами при помощи обычных препаративных методов [17], причем ключевым промежуточным продуктом являлся α-хлор-п-толунитрил, синтезированный хлорированием п-толунитрила. Замещение различными группами X обычно проводилось у нитрилов, и нитрилы затем омылялись; у чувствительных по отношению к гидролизу групп X замещение проводилось после омыления в кислоте. Кажущиеся константы диссоциации определялись по-

тенциометрическим титрованием со стеклянным электродом в двух смесях растворителей: в 50%-ном (об.) этиловом спирте, предложенном в качестве стандартного растворителя Мак-Даниелем и Броуном [23], и в 80%-ном (вес.) монометиловом эфире этиленгликоля (т. наз. метилцеллозольв), введенном в употребление для этих целей Симоном и сотр. [24]. Результаты измерения 16 веществ приведены в таблице I.

$$\log (K/K^0) = \varrho \cdot \sigma_{m,p}. \qquad (1)$$

Первым непосредственным результатом наших измерений является возможность определения значений констант σ_p в уравнении Гамметта [26] (1), характеризующих заместители типа CH_2X в п-положении бензольного кольца. В четвертой колонке таблицы I приведены значения, основанные на измерениях в 50%-ном этиловом спирте, т. е. при условиях более близких к чистой воде, чем в случае 80%-ного метилцеллозольва. Впрочем, различия достигают в среднем только 0,03, что соответствует [27] точности уравнения Гамметта. Наши значения, полученные на основании констант диссоциации, несомненно точнее немногочисленных литературных данных [27] об этих заместителях. Как мы уже указывали в другом месте [28], определение констант для очень сложных заместителей мы не считаем ни теоретически обоснованным (вследствие нарушения характера неподвижной молекулы), ни практически важным, поскольку небольшие различия перекрываются ошибками опыта. С этой точки зрения наши заместители достигают приблизительно крайней допустимой величины.

Главной целью этой части работы явилось получение констант, выражающих индукционный эффект заместителей. При допущении практически полного элиминирования стерических и мезомерных влияний, такими константами могут прямо служить разности значений pK в таблице I. Однако для сравнения наших значений с ранее опубликованными необходимо выразить все эти величины в общей шкале. С этой целью на рис. 1 отложены значения pK в 50%-ном этиловом спирте против констант Тафта [13–15] σ_I. Наклонная прямая проведена через семь точек, для которых константы Тафта определены на основании гидролиза замещенных ацетатов; зависимость подчиняется уравнению прямой с удивительной точностью. При помощи этой прямой определены наши константы σ_I, приведенные в пятой колонке таблицы I. Остальные точки на рис. 1 основываются на более новых данных Тафта и различных приблизительных оценках [13, 21, 22] значений σ_I, которым нельзя приписать бо́льшую точность, чем нашим измерениям. Более точную статическую обработку мы не считали целесообразной из-за различного статистического веса отдельных точек.

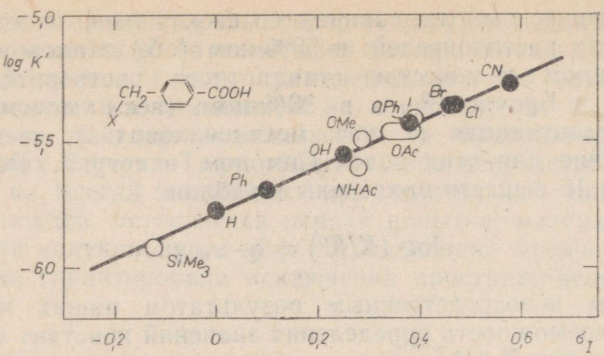


Рис. 1. Зависимость кажущихся констант диссоциации α-замещенных п-толуиловых кислот (IV) от констант Тафта σ_I. (Черные точки обозначают заместители, значения σ_I которых были определены первично оригинальным методом Тафта).

Для аналогичной зависимости значений pK в 80%-ном целлозольве от σ_I наблюдалось бóльшее рассеяние точек, чем на рис. 1; тем не менее для большинства заместителей отклонения не выходят за пределы обычной точности. Более значительное

Таблица 1

Кажущиеся константы диссоциации α-замещенных р-толуиловых кислот и вычисленные из них константы σ

Заместитель	pK' в 50% спирте	pK' в 80% МЦС	σ_p (CH_2X)	σ_I (X)
H	5.78	6.82	—0.16	0
Cl	5.36	6.45	0.12	0.47
Br	5.36	6.36	0.12	0.47
I	5.41	6.41	0.09	0.41
C_6H_5	5.70	6.73	—0.10	0.09
CN	5.28	6.32	0.17	0.56
$CONH_2$	5.44	6.69	0.07	0.38
OH	5.56	6.70	—0.01	0.25
OCH_3	5.50	6.58	0.03	0.31
OC_6H_5	5.43	6.56	0.07	0.39
$OCOCH_3$	5.46	6.50	0.05	0.36
$NHCOCH_3$	5.61	6.68	—0.05	0.20
$NH^+(CH_3)_2Cl^-$	4.67	—	(0.57)	(1.25)
SCN	5.33	6.46	0.14	0.51
$SO_2C_6H_5$	—	6.36	0.16	(0.55)
$Si(CH_3)_3$а	—	—	(—0.25)	(—0.15)

а По экспериментальным данным из работы [25]

отклонение отмечено только в случае оксигруппы и в случае объемистых и легко поляризуемых атомов Br и J. Изменчивость значений σ в различных растворителях наблюдалась уже ранее прежде всего в случае оксигруппы [22, 27] и особенно для групп с единичным зарядом [29]. Следовательно, величина σ_I для группы $NH(CH_3)^+$. в таблице 1 имеет только формальное значение. Неизвестное и меняющееся влияние растворителей является в настоящее время наиболее слабым местом всех количественных теорий эффектов заместителей, ибо практически все важные физические величины необходимо измерять в растворах. В нашем случае мы предпочитаем значения, полученные в 50%-ном этиловом спирте, уже потому, что они скорее сопоставимы с до сих пор полученными данными.

Важнейшим выводом в этой части доклада считаем установление того, что константы σ_I, определенные на основании трех независимых друг от друга, теоретически a priori обоснованных моделей (I—IV), в общем совпадают, как это видно из таблицы II. Это совпадение является доказательством того, что механизм влияния замещения во всех трех случаях преимущественно один и тот же. Именно этот механизм мы можем обозначить как индукционный эффект. Вышесказанное является подтверждением основного постулата теории Тафта [13]. Конечно, a posteriori найдена приблизительная параллельность между влиянием заместителей и константами σ_I для многочисленных других реакционных серий [13–15], где такое совпадение нельзя предполагать заранее как, напр., для констант диссоциации замещенных уксусных кислот. Подобного рода корреляции однако справедливы только для заместителей с небольшим стерическим (или

Таблица 2

Сравнение избранных констант σ_I индукционного эффекта, полученных по независимым методам.

Заместитель	Робертс и Морленд (7)	Тафт (13—15) из гидролиза сложных эфиров	Тафт (13, 21, 22) из других р-ций и различные оценки	Данная работа
H	0	0	0	0
OH	0.28	0.25	—	0.25
OCH_3	—	0.23	0.25 0.29	0.31
$OCOCH_3$	—	—	0.34 0.39	0.36
OC_6H_5	—	0.38	—	0.39
$CO_2C_2H_5$	0.30	—	0.30 0.32	—
Cl	—	0.47	—	0.47
Br	0.45	0.46	0.45	0.47
CN	0.58	0.58	—	0.56

мезомерным) эффектом, и они не могут иметь существенного значения для теории, поскольку невозможно надежно предсказать, у каких заместителей мы должны ожидать отклонения.

Что касается возможного влияния т. наз. гиперконъюгации [30] на силу изучавшихся нами кислот, то на основании положения точки для незамещенной метильной группы на рис. 1 мы можем судить, что гиперконъюгация здесь не играет заметной роли. Мнение Бейкера [30] о том, что полярность заместителя X оказывает влияние на эффект гиперконъюгации обоих атомов водорода в группе CH_2X, мы считаем необоснованным, поскольку оно опирается только на образование цианги́дринов из альдегидов. В этой реакционной серии появляются необъясненные отклонения также и в случае м-заместителей. Более существенным общим возражением против констант σ_I является возражение Штаба [31]: эти константы всегда определялись в присутствии индуцирующей группы, притягивающей электроны; следовательно константы σ_I являются мерой не только полярности заместителей, но также и их поляризуемости. Наиболее четко это обстоятельство видно из отрицательных значений для алкильных групп. Этот недостаток можно было бы исключить только исследованием монозамещенных соединений при помощи физических методов (см., напр., дипольные моменты [32], ядерный магнитный резонанс [33]). Однако на практическую применимость констант это не оказывает влияния, поскольку заместители в большинстве случаев притягивают электроны, в связи с чем и условия при приложении констант будут аналогичными условиям при выведении последних.

В конце этой части мы можем констатировать, что наш метод привел к получению ряда значений констант σ_I, совпадающих со значениями Тафта, а также к получению нескольких дальнейших значений, которые нельзя было определить методом Тафта из-за гидролиза или диссоциации соответствующих заместителей. Наш метод отличается наглядностью и простотой вычисления, причем точность метода не уступает точности ранее описанных методов. Применение метода для дальнейших заместителей не сложно и с препаративной точки зрения.

К теории индукционного эффекта

Как уже упоминалось во вступительной части, в настоящее время существуют две теории индукционного эффекта. Согласно электростатической теории, разработанной сперва для констант диссоциации дикарбоновых кислот [4], влияние заместителей состоит в чисто электростатическом воздействии присутствующего заряда или диполя, распространяющемся в пространстве, заполненном отчасти молекулой, а отчасти растворителем. Для заме-

стителя диполярного характера его влияние можно выразить в виде уравнения

$$\log (K/K^0) = \frac{e}{2{,}303\,kT} \frac{\mu \cos \Theta}{r^2 D_{ef}}. \qquad (2)$$

где μ — диполь заместителя, r — расстояние его центра от реакционного центра и Θ — угол этих двух векторов. Величину D_{ef} — т. наз. эффективную диэлектрическую постоянную, можно приблизительно оценить различными способами на основании диэлектрических постоянных растворителя и органического вещества. Наиболее удобным методом для этой цели является метод Кирквуда и Ветеймера [5, 6], в настоящее время представляющий собой высшее достижение электростатической теории.

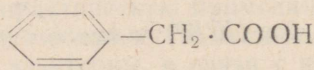
Альтернативная теория, более обычная в органической химии и связанная с работами Ингольда [1] и Бренча и Кальвина [3], предполагает распространение индукционного эффекта только посредством σ-связей. Поэтому она может быть точно описана только в условиях квантовой химии. Однако приблизительно мы можем предполагать, что эффект с каждой связью слабеет в постоянном отношении (т. наз. фактор переноса или фактор потери ε). Для цепочки с n атомами углерода мы можем выразить влияние заместителей при помощи уравнения:

$$\log (K/K^0) = konst.\ \sigma_1 \varepsilon^n . \qquad (3)$$

Противоречие между обеими теориями до сих пор не разрешено. Хотя здесь дело может итти о двух приближениях одного и того же явления [9] (как уже упоминалось во вступительной части), или же об описании двух независимых друг от друга и совместно существующих явлений [1, 10–12], все же возможно найти случаи, когда получаются противоречия, по крайней мере в простых случаях, выраженных уравнениями (2) и (3). Экспериментальное решение этой проблемы очень затруднительно. В обоих уравнениях появляются переменные или неточно известные параметры, из которых особенно малонадежно значение эффективной диэлектрической постоянной, хотя именно это значение и оказывает решающее влияние на полученные результаты. Следовательно, решающую роль здесь играет влияние угла Θ, не выступающего в уравнении (3). При выборе подходящих модельных соединений мы встречаемся с дальнейшими затруднениями, ибо у чисто алифатических соединений неопределенная конформация молекулы не позволяет осуществить определение угла Θ и расстояния r, тогда как в случае ароматических веществ появляются одновременно также мезомерные влияния. Наконец, у очень сложных соединений различия исчезают вследствие экспериментальных ошибок. Из-за вышесказанного все до сих пор сделанные, хотя и остроумные, попытки

решения проблемы противоречий между обеими теориями не увенчались успехом. У замещенных фенилпропиоловых кислот[8] не удалось исключить мезомерные влияния, а у (2,2,2)-бицикло-октан-1-карбоновых кислот[7] отсутствует возможность прямого сравнения с другой теорией.

Наши экспериментальные данные, приведенные в первой части доклада, дают значения, не зависящие от подходящего выбора эффективной диэлектрической постоянной и имеющие бóльший статистический вес, чем в предыдущих опытах. Сопоставлением углового коэффициента на рис. 1 с аналогичным угловым коэффициентом, т. е. константой ϱ уравнения Гаммета[1], для замещенных бензойных кислот возможно подсчитать значение коэффициента переноса $\varepsilon = 0{,}59$, выражающего затухание индукционного эффекта включенной метиленовой группой. Аналогично на основании данных для 80%-ного целлозольва можно получить близкое, хотя и не очень точное значение 0,51. Для замещенных фенилуксусных кислот (V), у которых метиленовая группа находится в другом месте молекулы, нами найдено то же значение коэффициента передачи. В литературе[27] приводится значение 0,489, однако это значение искажено отклонениями заместителей п-CH_3 и п-OCH_3, вызванными мезомерным эффектом (см.[22]).



V

Эти экспериментальные данные могут быть сопоставлены с предсказаниями, полученными на основании обеих теорий. У α-замещенных п-топуиловых кислот электростатическая теория предсказывает снижение индукционного эффекта по сравнению с аналогично замещенными бензойными кислотами на основании трех причин (см. рис. 2, где избран заместитель Cl, для других заместителей предсказания существенно не изменяются): кроме более значительного расстояния r и большего угла Θ также и D_{ef} является бóльшей величиной, поскольку через раствор проходит большее число силовых линий. Последний эффект хотя и не подвергается точной оценке, однако уже при учете первых двух факторов общее снижение должно быть выражено при помощи множителя 0,30. Соответствующее снижение для фенилуксусных кислот (см. рис. 2) выражено по крайней мере множителем 0,84. Так как в обоих случаях эффективные диэлектрические постоянные имеют приблизительно равное значение, то отношение коэффициентов передачи должно быть равным 1 : 2,8. В случае альтернативной теории передачи посредством σ-связей предсказание гораздо проще: для п-толуиловых кислот можно предположить приблизительно такое же затухание индукцион-

ного эффекта, как и для фенилуксусных кислот, поскольку положение метиленовой связи не оказывает никакого влияния. Согласно разным авторам[3, 13, 27, 34, 35], коэффициенту передачи приписывают значения от 0,36 до 0,53. Следовательно, наши экспериментальные данные свидетельствуют о передаче индукционного эффекта если не исключительно, то по крайней мере большей частью посредством σ-связей.

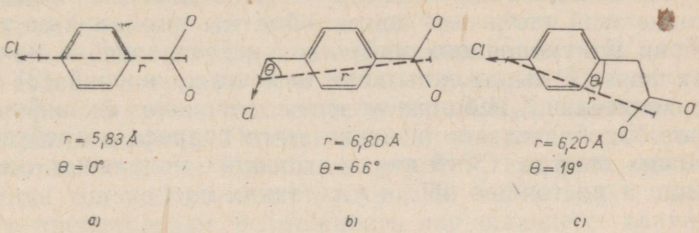
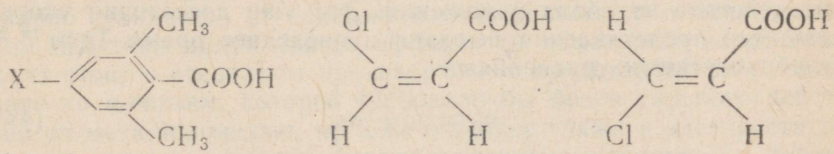


Рис. 2. Схематическое изображение параметров r и Θ в уравнении Керквуд-Вестгеймера (2) для кислот: а) п-хлорбензойной, б) α-хлор-п-толуиловой и в) α-хлорфенилуксусной.

Опираясь на экспериментальные данные, заимствованные из литературы, мы можем дать несколько примеров, также свидетельствующих против электростатической теории, но статистический вес этих примеров меньше. Так, например, двумя авторами[36, 37] при диссоциации 4-замещенных 2,6-диметилбензойных кислот (VI) в двух растворителях найдена практически всегда та же константа ρ, что и в случае бензойных кислот в аналогичных условиях. В противоположность этому, электростатическая теория предсказывает для этих веществ более сильный индукционный эффект, потому что увеличение ширины молекулы приводит к уменьшению эффективной диэлектрической постоянной при соблюдении всех остальных параметров.



VI VII VIII

Второй пример позволяет произвести сравнение констант диссоциации *цис-* и *транс*-хлоракриловых кислот (VII и VIII) с незамещенной акриловой кислотой. Согласно электростатической теории[4–6] мы могли бы ожидать приблизительно четырехкратного увеличения индукционного эффекта хлора для *транс-*

изомера по сравнению с цис-изомером вследствие неблагоприятного угла Θ у цис-изомера, тогда как по теории Бренча и Кальвина[3] между обоими изомерами нет различия, по крайней мере в отношении индукционного эффекта. В действительности цис-кислот даже немного сильнее[16]; разница кислотности обоих стереоизомеров приблизительно равна разности для соответствующих производных с метильной группой вместо хлора и поэтому вызвана, по-видимому, пространственными влияниями.

В конце этой части необходимо обратить внимание на то, что обе теории индукционного эффекта сопоставлялись в наиболее простых формах, выраженных при помощи уравнений (2) и (3), и на сравнительно небольшом числе довольно специфических примеров. Окончательное решение этого вопроса потребует еще дальнейших опытов. Синтезом подходящих модельных соединений у нас в настоящее время уже занимаются.

Передача индуктивного влияния в ароматических системах

В ненасыщенных системах, в которых заместитель сопряжен с двойной связью, к его индуктивному эффекту присоединяется еще эффект мезомерный; помимо того, у самого индуктивного эффекта следует принимать во внимание, кроме сторон, учитываемых обеими теориями, обсужденными в предыдущей части, еще и возможность передачи посредством π-электронов. Однако величина индуктивного эффекта в этих системах относительно мало изучалась. Обычно предполагается, что она существенно не отличается от величины эффекта в подобных системах, насыщенных или не сопряженных, и отклонения приписываются исключительно эффекту мезомерному. Для расчета имеют особое значение производные бензола, у которых мерой мезомерного эффекта принято считать различие действия определенного заместителя в пара- и мета-положении. Таким образом молча предполагается, что индуктивный эффект оказывает одинаково сильное действие из обоих положений. Эти уже достаточно укоренившиеся представления выразил в последнее время Тафт[19, 20] аглебраическими уравнениями

$$\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R, \tag{4а}$$

$$\sigma_m = \sigma_I + {}^1/_3\,\sigma_R, \tag{4б}$$

в которых он определяет степень мезомерного эффекта (постоянную σ_R) с помощью индуктивной постоянной σ_I и постоянных из уравнения Гаммета (1) σ_p и σ_m, являющихся мерой действия заместителя из пара- и мета-положения бензольного ядра. В более новой работе[22] числовой коэффициент $^1/_3$ изменен в $^1/_2$ при несколько отличающихся значениях σ_p, однако для даль-

нейших соображений значение коэффициента не существенно. Уравнения (4а, б) содержат, следовательно, два довольно смелых предложения: кроме одинаковой силы индуктивного эффекта в пара- и мета- положении, предполагается еще, что постоянные $\sigma_{p,m}$ и постоянные σ_I, находятся на той же шкале, то есть, что индуктивное влияние передается скелетом (2, 2, 2)-бицикло-октана так же, как бензольным ядром. На основании этого предположения был установлен [19] масштаб для констант σ_I.

В нашей работе мы попытались проверить предположения Тафта с помощью двух рядов модельных веществ IV и IX, которые содержат в пара- или мета- положении к индикаторной карбоксильной группе заместители типа CH_2X, имеющие только индуктивный эффект. Предшественниками нашей работы были до известной степени Робертс с сотр.[38, 39], которые, однако, исследовали только два заместителя CF_3 и $N(CH_3)_3^+$, причем у первого предполагали возможность нарушающего влияния гиперконъюгации[38], так что последовательность индуктивного эффекта[39] мета > пара была определена только по второму заместителю. По сравнению с нашими, эти результаты, базирующиеся только на одном заместителе, не имеют статистического веса; кроме того, как упомянуто в первой части, заместители с единичным зарядом непригодны для подобных исследований ввиду эффекта растворителя.

Измерения на α-замещенных *n*-толуиловых кислотах (IV) были описаны в первой части этой статьи; соответствующие мета-замещенные мы получили таким же образом, как и пара-производные, и измерения произвели при условиях насколько можно тождественных. На рис. 3 нанесены друг против друга значения *pK* кислот IV и IX (нижняя прямая); зависимость является прямолинейной с замечательной точностью. Размещение точек для незамещенных толуиловых кислот и для бензойной кислоты на той же прямой снова доказывает, что нет необходимости учитывать возможную гиперконъюгацию, по крайней мере при достигнутой точности. Угловой коэффициент прямой 1,13 сильно отличается от единицы и свидетельствует о более сильном действии индуктивного эффекта из положения пара. Этот факт стоит в очевидном противоречии с представлением о передаче по σ-связям, которое требовало бы более сильного действия из мета-положения, но и не отвечает также и электростатической теории, требующей приблизительно одинакового действия из обоих положений, так как изменение расстояния *r* и угла Θ в уравнении (2) взаимно компенсируются. Лучше всего отвечает нашим результатам представление о передаче индуктивного влияния с помощью π-электронов, по существу принимаемая Ингольдом [1], наиболее определенно, однако, сформулированная Миллером [40]. Наглядно можно сказать, что индуктивный эффект распространяется по σ-связям только до первого атома

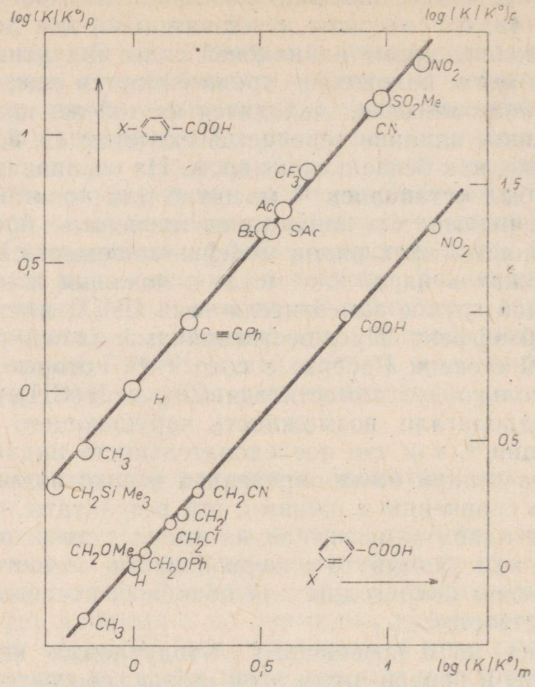


Рис. 3. Взаимная зависимость кажущихся констант диссоциации некоторых мета- и параза-мещенных бензойных кислот в 50% этаноле (верхняя прямая) и в 80% метилцеллозольве (нижняя прямая).

бензольного ядра, откуда дальнейшая передача осуществляется главным образом возмущением π-электронной системы и только в небольшой степени по σ-связям.

Если продолжить наклонную прямую (нижняя прямая рис. 3) вправо, то она пройдет в пределах данной точности через точки для заместителей NO_2 и COOH, из чего вытекает, что эти заместители не вызывают в изучаемых соединениях заметного мезомерного эффекта. Можно судить, что одинаковым образом ведут себя все заместители класса —M, то есть такие, которые вследствие мезомерного эффекта притягивают электроны. Подтверждением этого предположения является и верхняя прямая на рис. 3, на которой нанесены значения pK в 50%-ном этаноле (и в некоторых подобных смесях растворителей) некоторых мета- и пара-замещенных бензойных кислот друг против друга. Данные взяты из литературы [23, 38, 41–44], и их точность поэтому

несколько меньше, чем у нижней прямой, для которой все значения были получены при одинаковых условиях. Однако наклон верхней прямой 1, 15 практически тот же, что и нижней. В настоящее время мы занимаемся экспериментами, служащими для проверки и дополнения данных из рис. 3.

Наши экспериментально найденные факты мы считаем довольно неожиданными, так как они находятся в противоречии с до сих пор принятыми взглядами и с обычной интерпретацией относительной силы замещенных бензойных кислот, в особенности они противоречат количественной теории Тафта [19, 20], выраженной уравнениями (4). Наши результаты можно интерпретировать по существу тремя способами, в соответствии с тем, до какой степени мы решимся их обобщить. Первое объяснение предполагало бы, что заместители класса —М (из которых возьмем в качестве типичного представителя, например, нитрогруппу) не сопряжены в заметной степени с бензольным ядром даже в однозамещенных производных (например в нитробензоле), и еще менее в производных бензойных кислот. Другим возможным объяснением могло бы быть то, что хотя эти заместители в монопроизводных очевидно сопряжены, однако одновременное присутствие карбоксила, как второго заместителя класса —М, ослабляет это сопряжение существенным образом. В этом случае можно было бы говорить о каком-то эффекте насыщения. Наконец третье объяснение, которое мы, однако, не считаем приемлемым, предполагало бы сопряжение и у бензойных кислот, причем, однако, не было бы существенной разницы между сопряжением в молекуле кислоты и в ее анионе. Некоторые литературные данные оказали нам в последнее время неожиданную поддержку для первого наиболее общего объяснения. Так, в особенности, Троттер [45] на основании точных рентгеновских измерений нитробензола, сделал заключение, что между нитрогруппой и ядром нет сопряжения. Равным образом Петерс [35] судит, исходя из квантовохимических соображений, что не сопряжены те заместители, у которых нет свободной пары электронов в α-положении; его дальнейшие заключения искажены предположением, что индуктивный эффект оказывает одинаковое влияние на мета- и пара-положение. Таким образом, в настоящее время можно сделать окончательный вывод, что сопряжение многих заместителей с ароматическим ядром — если оно вообще существует — имеет значительно меньшее значение, чем это до сих пор предполагалось. Мы считаем необходимым подчеркнуть, что приведенное рассуждение совершенно не касается заместителей класса +М (например галогенов, метоксила и т. д.), сопряжение которых с ядром вполне бесспорно и проявилось бы на графике (рис. 3) значительными отклонениями от наклонных прямых в направлении вниз. Существенным является тот факт, что ни одна точка не отклоняется вверх, что означало бы сопря-

жение типа —М. Нельзя также никоим образом отрицать, что и заместители —М сопряжены в ароматических соединениях, если возможно сопряжение с одновременно присутствующим заместителем +М, то есть, например, в пара-нитроанилине.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 3, позволяют также произвести окончательную оценку интересной теории Гайна [46]. Исходя из предположения об общей применимости уравнения Гамметта, этот автор произвел мысленный эксперимент, при котором он рассмотрел заместитель как реакционный центр и наоборот и пришел к заключению, что отношение постоянных σ_p и σ_m для данного заместителя должно быть постоянным. Так как это требование для обычных заместителей не выполняется, то Гайн считает, что уравнение Гамметта вообще не имеет силы и предлагает его видоизменить. Недостатком этого приема является чрезмерное расширение области применимости. Уравнение Гамметта обычно считается применимым (без изменения значений постоянных) только для реакций в боковой цепи; Мак-Даниель [43] заключает поэтому, что взаимная линейная зависимость постоянных σ_p и σ_m должна иметь силу только для отдельных групп заместителей, имеющих общий первый атом, и доказывает это графиком, в котором эта зависимость теряет силу только для кислородсодержащих заместителей. По нашему мнению, уравнение Гамметта точно применимо только для не сопряженных систем, и в этих случаях график рис. 3 является точным подтверждением постулата Гайна независимо от характера первого атома в заместителе (тангенсы углов наклона 1,13 и 1,15 находятся в приемлемом согласии с постулатом Гайна [46] $1{,}02 \pm 0{,}15$). Заключения, сделанные на основании подобных графиков, сильно зависят от подбора данных; мы давали, в отличие от Даниеля [47], предпочтение оригинальным экспериментальным данным при условиях сколь возможно однородных, поэтому мы приводим в описании графика значения $\log K$, хотя одинаково хорошо было бы можно воспользоваться обозначением σ.

Возвратимся теперь к данному Тафтом [19, 20] определению мезомерного эффекта, выраженному уравнениями (4а, б). Из предыдущего объяснения ясно, что уравнение (4а) необходимо с помощью эмпирического коэффициента 1,13 изменить следующим образом:

$$\sigma_p = 1{,}13\,\sigma_I + \sigma_R. \qquad (4в)$$

После этого исправления уравнение может служить для определения постоянных σ_R для всех заместителей класса +М, в то время как для —М оно должно дать результаты $\sigma_R = 0$. Подобное уравнение (4б) имеет для класса заместителей —М просто форму $\sigma_m = \sigma_I$. Поскольку значения Тафта не отвечают этим предложениям, то это является только доказательством неточности указанных значений, вызванной в особенности тем, что по-

стоянные σ_I не лежат на точно той же шкале, как $\sigma_{m,p}$. Это является следствием уже упомянутого предположения, что индуктивный эффект распространяется по скелету (2, 2, 2)-бицикло-октана и бензола с одинаковой интенсивностью. Поэтому константы Тафта содержат ошибки, которые, однако, не так важны, поскольку дело идет о заместителях класса +M. Для заместителей —M, конечно, значение величин иллюзорно, поскольку для них получаются из уравнения Тафта (4a) значения, отличающиеся от нуля, они являются только мерой неточности метода. Различное поведение обоих классов заместителей проявилось несколько раз при попытках корреляции разных величин [19, 32, 48] с постоянными σ_R, при которых обычно нельзя было получить одинаковый наклон для обеих половин графика. Бросается в глаза уже то обстоятельство, что все положительные значения σ_R относительно малы по сравнению с отрицательными. В одной более старой работе [32] о корреляции дипольных моментов с константами σ мы равным образом встретились с этим расхождением и разрешили его, воспользовавшись постоянными σ_R^- для класса —M и σ_R^+ для класса +M. Эти постоянные были получены, во-первых, из констант диссоциации пара замещенных фенолов и анилинов [27], во-вторых, из кинетики гидролиза цимил-хлоридов [49]. При обеих реакциях значение сопряжения несомненно, однако нельзя сказать с уверенностью, допустимо ли прямо сравнивать абсолютные значения σ_R^+ и σ_R^- друг с другом. Во всяком случае они являются лучшей мерой мезомерного эффекта, чем первоначальные σ_R Тафта.

Производя общий анализ теории Тафта в ее современном состоянии, можно сказать, что все константы σ_I и константы σ_R для заместителей +M требуют небольших исправлений, которые, однако, не могут иметь решающего значения при их применении; в особенности необходимо перевести на тот же масштаб постоянные σ_I и $\sigma_{m.p.}$ Напротив того, смысл постоянных σ_R заместителей —M иллюзорный, и для их определения еще необходимо найти новую модель. Хотя уже можно было бы произвести некоторые из намеченных исправлений, мы считаем это преждевременным, до тех пор, пока зависимость на рис. 3 не будет подтверждена дальнейшими экспериментальными данными и, в особенности, данными из других источников, кроме констант диссоциации. Известное подтверждение мы получили из кинетических данных Брауна [49]; дальнейшие измерения мы в настоящее время проводим.

При графике 3 я хотел бы еще обратить внимание на то обстоятельство, что, как исключение, и у заместителя со свободной парой электронов в α-положении можно найти мезомерный эффект, практически равный нулю (см. точку для — $SCOCH_3$ на верхней прямой). Можно высказать гипотезу, что электроны, притягивающие атомы или группы в более удаленном положе-

нии, ослабляют способность первого атома к сопряжению. Это предположение мы еще намерены проверить.

Логическим расширением производимого до сих пор изучения производных бензола является применение используемых методов к гетероциклическим системам, у которых передача индуктивного влияния может быть мерой подвижности π-электро-

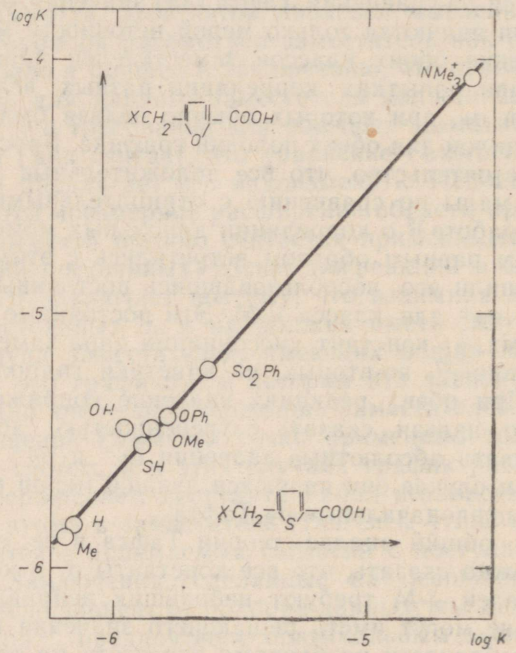
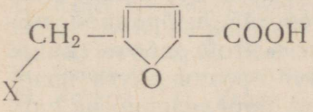


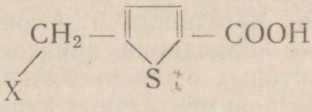
Рис. 4. Взаимная зависимость кажущихся констант диссоциации (в 80% метилцеллозольве) замещенных пирослизевых (X) и тиофен-2-карбоновых (XI) кислот.

нов и тем самым в известном смысле и их «ароматического характера». Пока исследовались производные фурана и тиофена [18] (X и XI) и, ориентировочным образом, некоторые производные пиридина (XII). Константы диссоциации α-замещенных 5-метилпирослизевых (X) и 5-метилтиофен-2-карбоновых (XI) кислот сравниваются на рис. 4. Подбор заместителей был по препаративным соображениям несколько иной, чем у производных фурана. В то время как бóльшая кислотность указывает на больший индуктивный эффект кислорода по сравнению с серой, мы считаем наклон 1,11, явно отличающийся от единицы, доказательством более легкого сдвига π-электронов и тем самым и более

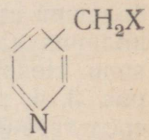
слабого ароматического характера фурана. При сравнении с производными бензола ароматический характер в ряду фурантиофен-бензол возрастает в согласии с общепринятыми в настоящее время взглядами. У веществ X и XI мы наблюдали еще сдвиги карбонильной частоты в инфракрасном спектре, которые, однако, слишком малы, а также положение главного максимума в ультрафиолетовой области. В последнем случае мы снова находим линейную зависимость у обоих рядов, однако последовательность заместителей не индуктивная, а зависит также и от поляризуемости.



X



XI



XII

Заключение

В предыдущих частях мы привели некоторые наши соображения, касающиеся индуктивного эффекта. В частности были получены новые значения индуктивных постоянных, в основном согласующиеся с прежними значениями, и этим был подтвержден общий характер индуктивного эффекта и его одинаковая относительная величина в разных системах. Далее были предложены некоторые аргументы против электростатической теории индуктивного эффекта в пользу теории передачи по σ-связям и, наконец, объяснена передача этого влияния ароматическими системами, что дает основание для расчета мезомерного эффекта. При этом оказалось, что у многих соединений мезомерный эффект имеет гораздо меньшее значение, чем предполагалось прежде. Если принять во внимание недавние работы Дьюара [50], Троттера [45] и др., то возникает впечатление, что в последнее время увеличивается число работ, более трезво оценивающих преувеличенные представления о значении мезомерии или, иначе говоря, сопряжения в органических молекулах. Отсюда следует, что теория резонанса, из которой по существу выводится понятие мезомерного эффекта, имела известные недостатки в основных понятиях, а ее применение на практике было чрезмерным. При этом, конечно, понятия индуктивного и мезомерного эффекта представляют собой по существу искусственное разделение, и конечной целью должно быть понимание влияния замещения, как целого.

В заключение я хотел бы подчеркнуть, что изучение отдельных влияний на подобранных модельных соединениях при помо-

щи приведенных физических свойств (например, констант диссоциации) представляет довольно грубое приближение и пренебрегает многими второстепенными влияниями, в частности, например, влиянием растворителя. Некоторые авторы[26, 51] поэтому подвергают сомнению физический смысл полученных значений, например кажущихся констант диссоциации, полученных в смешанных растворителях и при произвольно выбранной температуре. По моему мнению, мы имеем дело с преувеличенным пессимизмом, так как положение значительно улучшится, если мы ограничимся подбором близко родственных веществ. Одновременно, при большем количестве изученных веществ выводы получат больший статистический вес, и таким образом будут исключены индивидуальные неточности и несовершенства выбранной модели. Некоторые корреляции, приведенные в этой работе (напр. рис. 3, 4, на которых были отложены друг против друга непосредственные экспериментальные значения) определенно не случайны и могут служить доказательством физического смысла нанесенных данных, так что проблема состоит только в их интерпретации. Поэтому я полагаю, что методикой, использованной в настоящей работе, то есть синтезом специальных модельных соединений вместе с измерением стандартных физических величин общепринятой техникой, можно еще получить ценные данные для этой теории.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ingold C. K. Structure and Mechanism in Organic Chemistry. Cornell University Press, New York 1953.
2. Lewis G. N.: Valence and the Structure of Atoms and Molecules. The Chemical Catalogue Company, New York 1923.
3. Branch G. E. K., Calvin M.: The Theory of Organic Chemistry. Prentice Hall, New York 1941.
4. Bjerrum N.: Z. physik. Chem. 106, 219 (1923).
5. Kirkwood J. G., Westheimer F. H.: J. Chem. Phys. 6, 506 (1938).
7. Roberts J. D., Moreland W. T.: J. Am. Chem. Soc. 75, 2167 (1953).
8. Roberts J. D., Carboni R. A.: J. Am. Chem. Soc. 77, 5554 (1955)
9. Remick A. E.: J. Chem. Phys. 9, 653 (1941).
10. Ri, T., Eyring H.: J. Chem. Phys. 8, 433 (1940)
11. Пальм В. А.: Успехи химии 30, 1069 (1961).
12. Willi A. V.: Chimia 13, 257, 285 (1959).
13. Taft R. W., в книге: M. S. Newman Steric Effects in Organic Chemistry гл. 13, Wiley & Sons, New York 1956.
14. Taft R. W.: J. Am. Chem. Soc. 74, 3120 (1952).
15. Taft R. W.: J. Am. Chem. Soc. 75, 4231 (1953).
16. Brown H. C., McDaniel Ж. H., Häfliger O. в книге Braude E. A., Nachod F. C.: Determination of Organic Structures by Physical Methods, глава 14. Academic Press, New York 1955.
17. Exner O., Jonaš J.: Coll. Czechoslov. Chem. Communs. 27 (1962) (в печати).
18. Janda M., Dvořák F., Exner O.: Coll. Czechoslov. Chem. Communs. 27, 1191 (1962).
19. Taft R. W.: J. Am. Chem. Soc. 79, 1045 (1957).

20. Taft R. W.; Lewis I. C.: J. Am. Chem. Soc. 80, 2436 (1958).
21. Taft R. W., Deno N. C., Skell P. S.: Ann. Rev. Phys. Chem. 9, 287 (1958).
22. Taft R. Д.: J. Phys. Chem. **64**, 1805 (1960).
23. McDaniel D. H., Brown H. C.: J. Org. Chem. 23, 420 (1958).
24. Simon W., Mörikofer A., Heilbronner E.: Helv. Chim. Acta 39, 1918 (1957).
25. Eaborn C., Parker S. H. Chem. Soc. 1954, 939.
26. Hammett L. P.: Physical Organic Chemistry. McGraw Hill Book Co., New York 1940.
27. Jaffé H. H.: Chem. Revs. 53, 191 (1953).
28. Exner O.: Chem. listy 53, 1302 (1959).
29. Okamoto Y., Brown H. C.: J. Am. Chem. Soc. 80, 4976 (1958).
30. Baker J. W.: Tetrahedron 5, 135 (1959).
31. Staab H. A.: Einführung in die theoretische organische Chemie, 560. Verlag Chemie, Weinheim 1959.
32. Exner O.: Coll. Czechoslov. Chem. Communs. 25, 642 (1960).
33. Dailey B. P., Shoolery J. N.: J. Am. Chem. Soc. 77, 3977 (1955).
34. McGowan J. C.: Chem. & Ind. (London) 1948, 632.
35. Peters D.: J. Chem. Soc. 1957, 2654.
36. Roberts J. D., Regan C. M.: J. Am. Chem. Soc. 75, 4102 (1953).
37. Goering H. L., Rubin T., Newman M. S.: J. Am. Chem. Soc. 76, 787 (1954).
38. Roberts J. D., Webb R. L., McElhill E. A.: J. Am. Chem. Soc. 72, 408 (1950).
39. Roberts J. D., Clement R. A., Drysdale J. J.: J. Am. Chem. Soc. 73, 2181 (1951).
40. Liveris M., Miller J.: Australian J. Chem., 11, 297 (1958).
41. White W. N., Schlitt R., Gwynn D.: J. Org. Chem. 26, 3613 (1961).
42. Kochi J. K., Hammond G. S.: J. Am. Chem. Soc. 75, 3452 (1953).
43. Kloosterziel H., Backer H. J.: Rec. trav. chim. 71, 295 (1952).
44. Bordwell F. G., Boutan P. J.: J. Am. Chem. Soc. 78, 854 (1956).
45. Trotter J.: Tetrahedron 8, 13 (1960).
46. Hine J.: J. Am. Chem. Soc. 81, 1126 (1959).
47. McDaniel D. H.: J. Org. Chem. 26, 4692 (1961).
48. Rao C. N. R.: Current Sct. (India) 26, 276 (1957).
49. Brown H. C., Okamoto Y.: J. Am. Chem. Soc. 79, 1913 (1957).
50. Dewar M. J. S., Schmeising H. N.: Tetrahedron 11, 96 (1960).
51. Bell R. P.: The Proton in Chemistry. Cornell University Press, New York 1959.

A QUANTITATIVE STUDY OF THE INDUCTIVE EFFECT

O. Exner

Summary

A quantitative study of the inductive effect was carried out using suitable model compounds IV—XII. As the first physical quantity experimentally determined the apparent dissociation constants in mixed solvents were chosen to serve as a measure of substituent effects. From a series of α-substituted p-toluic acids (IV) a set of inductive constants was determined which are in fundamental agreement with the values derived earlier by Taft and Roberts and Moreland. Our approach makes use of easily accessible compounds and enables us to study even those substituents which are hydrolyzed or protonized in acidic or alkaline media. For this reasons, it represents a suitable supplement to the older men-

tioned methods. An agreement in principle of three independent methods shows that the inductive effect has a general validity and that its relative magnitude is the same in various systems.

An inserted methylene group in acids IV diminishes the effect of the substituent only by a factor 0.59 which is equal to the loss factor found for substituted phenylacetic acids (V). This result is confronted with the two theories of the inductive effect, with the electrostatic one in the form given by Kirkwood and Westheimer and with the theory of transmission along the σ-bonds. It is shown that the former theory in its simple form as expressed by the equation (2) is not compatible with experimental facts. Some examples of lesser statistical weight based on the literature data are given where the electrostatic theory is also inadequate.

The transmission of the inductive effect through the benzene nucleus was studied by comparing dissociation constants of similarly substituted meta- and para-toluic acids (IX and IV) which represent compounds with a purely inductive effect of the substituent. From Fig. 3 it is seen that this effect is relayed to the para-position more than to the meta-position in the ratio about 1.13 so that the η-electron systems must be operative in relay. In view of this fact, the simple difference between the reactivity in the para- and meta- position cannot be taken as a measure of the mesomeric substituent effect as it is usual and as it was explicitly stated by Taft's equations (4a, b). If a correction by the factor 1.13 is applied, the mesomeric effect of the NO_2, CN, COOH groups (and probably of all substituents of the $-M$ class) in the substituted benzoic acids is practically zero. Probably, these substituents are not markedly conjugated with the benzene nucleus even in monosubstituted derivatives. Therefore, while all inductive η_I constants and the mesomeric σ_R constants for the $+M$ class are essentially correct, the remaining σ_R constants have no real significance and a search for a new model reaction is necessary.

In the heterocyclic series, the transmission of the inductive effect was investigated using the acids X and XI derived from furan and thiophene, respectively. The mobility of π-electrons increases and therefore the aromatic character of the system diminishes in the order benzene, thiophene, furan.

All the relations found are being examined further with the use of various physical quantities.

КОРРЕЛЯЦИИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОЯДЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Р. Заградник и Я. Коутецкий

Институт физической химии, Чехословацкая Академия наук, Прага

Уравнения с двумя параметрами (1) занимают видное место в теоретической органической химии.

$$E_i - E_r = \Phi\psi_i \qquad (1)$$

В уравнении (1) E — изменение свободной энергии (свободной энергии активации), соответствующее i-ому (E_i) и стандартному (E_r) членам серии структурно близких веществ для исследовавшейся реакции. Ф — константа, характеризующая изучаемую реакцию, и ψ_i — константы заместителя. Наиболее известными из уравнений типа (1) являются уравнения Гамметта [1] и Тафта [2]; эти соотношения позволяют произвести корреляцию данных о реакционной способности функциональной группы в боковой цепи м- и п-замещенных производных бензола и алифатических соединений (в некоторых случаях тоже о-замещенных производных бензола) [3–5]. Эмпирические уравнения типа (1) применены также и для корреляции различных физико-химических величин [3–5] (для полярографических данных см.[6]) и биологических данных [7]. Применимость и смысл этих уравнений общеизвестны.

Предметом нашего сообщения является обсуждение свойств и применимости уравнения (2)

$$E_i - E_r = \varkappa X_i, \qquad (2)$$

где константа пропорциональности $\varkappa$ заменяет константу Ф (уравнение (1)) и константа X_i — теоретическая величина, вытекающая из квантово-химической обработки, характеризующей заместитель. Заместителями в этом случае являются арильные группы — производные многоядерных бензоидных углеводоро-

дов. В качестве констант X_i возможно использовать различные квантово-химические индексы реакционной способности (см. ниже); наиболее пригодным считаем применение атомной энергии локализации Уэланда *, А. Следовательно, уравнение (2) может быть записано в следующей модификации:

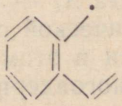
$$E_i - E_r = \varkappa A_i. \qquad (2a)$$

Уже довольно давно известно, что существует параллельность между реакционной способностью многоядерных углеводородов и их производных и различными квантово-химическими индексами реакционной способности (кроме атомной энергии локализации применялись следующие индексы: свободные валентности, поляризуемости, точные и приближенные сверхделокализируемости, число реактивности Дьюара, плотность граничных электронов, Z-фактор; обзор см. [9–11]). Однако описанные до сих пор случаи применения совершенно несистематичны и, сверх того, обременены некоторыми неправильными представлениями. Нами было установлено, что пропорциональные энергии экспериментальные величины, характеризующие многоядерные бензоидные системы, можно хорошо коррелировать с атомными энергиями локализации, если при обработке соблюдать известные принципы. Значения констант A для большого числа положений (выше ста) приведены в работах 12, 13; в таблице I для иллюстрации собраны значения для практически наиболее важных положений нескольких углеводородов (схема I).

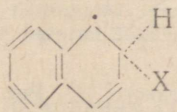
В связи с этим необходимо обратить внимание на работу [14], в которой впервые описано применение уравнения типа (2) для корреляции данных, и на исследования, посвященные изучению тангенсов углов наклонов прямых, выражающих зависимость реакционной способности от числа реактивности Дьюара [15]. Недавно появились работы, в которых произведены попытки характеристики многоядерных систем способом [16, 17], аналогичным выведению уравнения Гаммета. Однако нам кажется, что эти попытки не целесообразны, поскольку существуют подходящие теоретические индексы.

---

* Эта величина, как известно, определена [8] как разность энергии остатка молекулы, возникшего в результате изъятия из сопряжения p_z атомной орбиты углерода в положении, атомную энергию локализации которого вычисляют, и энергии исходного углеводорода. Так, например, в случае положения 2 нафталина это разность энергии остатка (I) и нафталина.



При предположении, что изменение энергии σ-электронов и электронов внутренних оболочек при данной реакции для всех членов реакционной серии одно и то же, мы можем ограничиться только исследованием изменения энергии π-электронов. В случае равновесных процессов для установления равновесия решающей является π-электронная энергия продуктов реакции и реагирующих веществ. У кинетических процессов скорость реакции (при предположении линейной пропорциональности между $\Delta S^{\neq}$ и $\Delta H^{\neq}$) определяется разность π-электронных энергий активированного комплекса и реагирующих веществ. Для применения уравнения (2а) весьма важным оказывается определение того, что между разностью π-электронных энергий активированного комплекса (различных типов) и исходных веществ (или между разностью энергий продуктов и реагирующих веществ) и энергией локализации Уэланда (константа А, уравнение (2а)) существует приблизительно линейная зависимость. Практически это значит, что, например, в случае реакции замещения, протекающей в ароматическом кольце, возможно при расчете в первом приближении заменить активированный комплекс типа II активированным комплексом типа I.



Оказывается, что аналогичная параллельность с величиной А существует также и для различных других типов реакций, протекающих в боковой цепи. Следовательно, мы можем понять, почему теоретический индекс, характеризующий соответствующее положение в исходном углеводороде, применим также и для корреляций данных с реакционной способности различных производных углеводородов. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведена зависимость π-электронной части энергии активации переходных комплексов, возникших в результате присоединения p_z атомной орбиты X*, от атомной энергии локализации. На рис. 2 приведена аналогичная зависимость для случая, когда активированный комплекс содержит на 2π-электрона меньше (электрофильное замещение), т. е. когда высшая молекулярная орбита не занята. Оказывается, что π-электронный вклад энер-

---

* ($\alpha_X = \alpha + \beta$, где α_X — кулоновский интеграл орбиты X, α — та же величина для p_z — орбиты углерода и β — единица энергии метода МО; $\beta_{CX} = \beta$, где β_{CX} — резонансный интеграл между орбитой заместителя X и атомной p_z — орбитой углерода)

тии активации опять можно коррелировать с величиной A, но что набор данных распадается на три самостоятельных линейных зависимостей. Это является доказательством того, что при более точном изучении реакционной способности (второе приближение) необходимо учитывать строение активированного комплекса II. Данные в отдельных зависимостях расположены согласно природе положения, в котором происходит замещение. Это положения [12] бензольного типа (класс 0), α-нафталинового типа (класс 1) и *мезо*-антраценового типа (класс 2). В связи с этим необходимо отметить, что все теоретические индексы химической реакционной способности бензоидных углеводородов (свободная валентности, самополяризуемости, сверхделокализуемости, числа реактивности Дьюара,

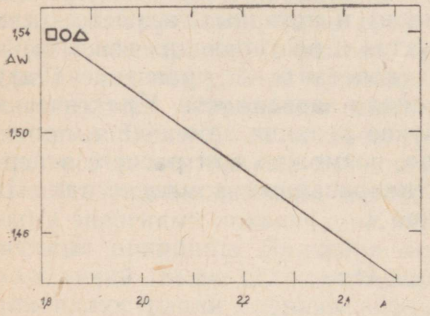


Рис. 1. Зависимость π-электронного вклада в энергию активации от атомной энергии локализации. Все π-молекулярные орбиты связи активированного комплекса заняты [18] (дальнейшие данные см. в тексте).

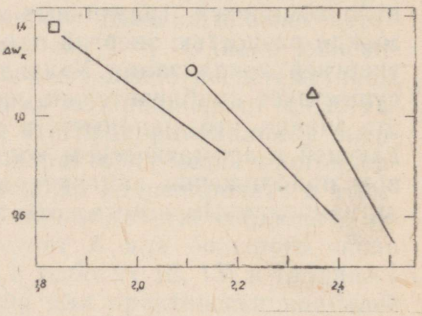


Рис. 2. Аналогичная зависимость, как на рис. 1, высшая π-молекулярная орбита не занята [18].

Z-факторы) взаимно коррелируемы друг с другом [12]. Так как энергии локализации Уэланда можно считать величинами со сравнительно ясным физическим значением, мы предпочитаем этот индекс реакционной способности всем остальным. Для иллюстрации на рис. 3 приведена зависимость свободной валентности от атомной энергии локализации. Весьма важно, что во всех случаях корреляций вышеперечисленных теоретических величин наблюдают распад данных на три группы по классам атомов углерода.

Нами было установлено, что при исследовании связи опытных данных о реакционной способности и других физико-химических свойствах с атомной энергией локализации необходимо учесть, что данные в большинстве случаев распадаются на три раздельных зависимости, включающих производные классов 0, 1 и 2 соответственно. Весьма интересным оказывается изучение

причин этого явления. Прежде всего надо констатировать, что первичную причину нельзя видеть в стерических влияниях, хотя и последние несомненно играют в некоторых случаях известную роль. Возможно, что распад данных на раздельные зависимости вызван тем, что примененный теоретический индекс реакционной способности не вполне правилен (это может быть вызвано либо неправильным подбором модели активированного комплекса, либо недостатками примененного квантово-химического приближения при расчете); другое объяснение основано на возможности различной роли влияния растворителя для производных

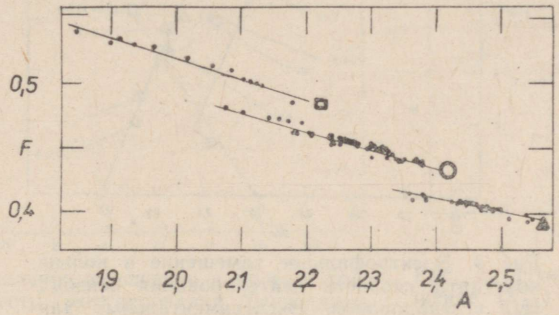


Рис. 3. Зависимость свободной валентности различных положений бензоидных углеводородов от атомной энергии локализации[12].

разных классов[12, 19]. На основании современного состояния обработки данных других авторов и наших собственных мы полагаем, что у реакций замещения (протекающих либо в ароматическом кольце, либо в боковой цепи) причиной распада является то, что мы подвергаем корреляции экспериментальные данные с величиной (в нашем случае энергией локализации), не учитывающей некоторые свойства активированного комплекса. Распад можно наблюдать во всех случаях реакций, у которых в активированном комплексе не занята высшая π-молекулярная орбита (электрофильное замещение). Следовательно, получаем аналогичную картину, как в случае теоретических данных, приведенных на рис. 1 и 2. В противоположность этому, кажется, что у равновесных процессов (где вышеизложенное толкование нельзя применить) играет важную роль влияние растворителя.

Применение

Обработанный набор приблизительно 45 процессов различного типа разделен нами на три главных группы: кинетические процессы (I), равновесные процессы (II) и остальные процес-

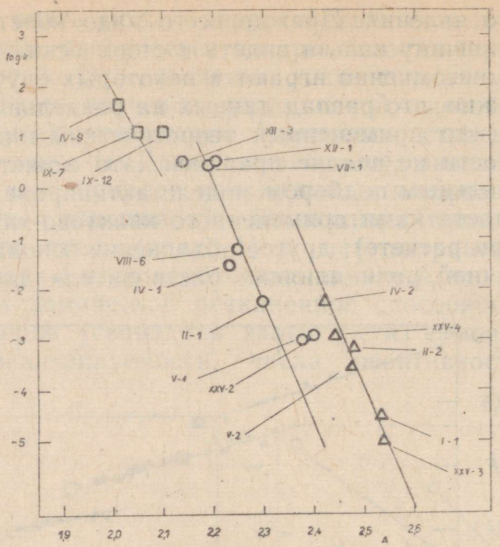


Рис. 4. Электрофильное замещение в кольце: константы скорости дейтерирования бензоидных углеводородов. Экспериментальные данные заимствованы из работы [14].

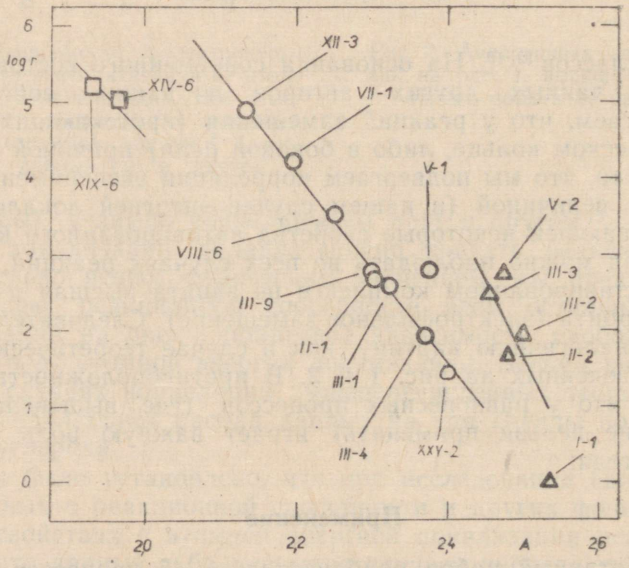


Рис. 5. Электрофильное замещение в кольце: константы скорости нитрирования бензоидных углеводородов. Экспериментальные данные заимствованы из работы [20].

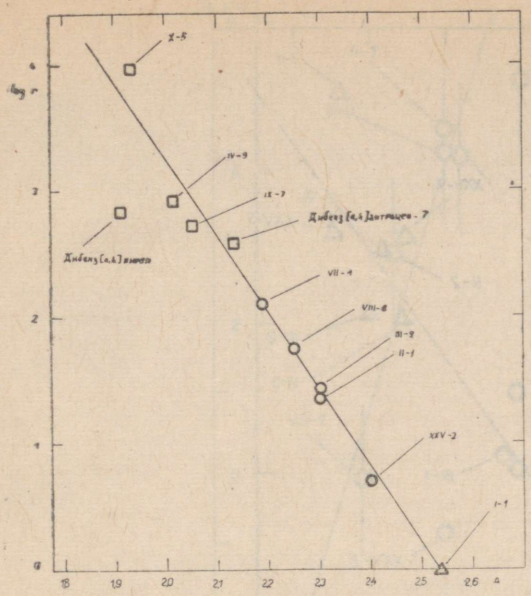


Рис. 6. Радиальное замещение в кольце: константы скорости метилирования бензоидных углеводородов метильным радикалом. На основании данных работы [21].

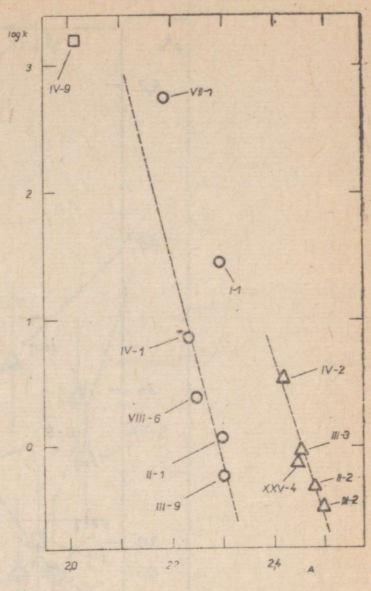


Рис. 7. Нуклеофильное замещение (S_{N1}) в боковой цепи: константы скорости сольволиза α-арилэтилхлоридов. См. работу [22].

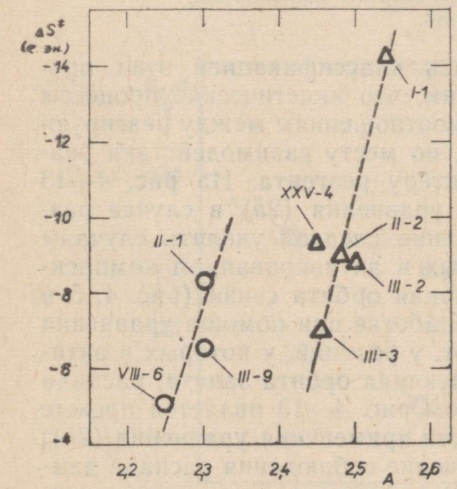


Рис. 8. Та же реакция, как на рис. 7: энтропии активации. Экспериментальные данные заимствованы из работы [22].

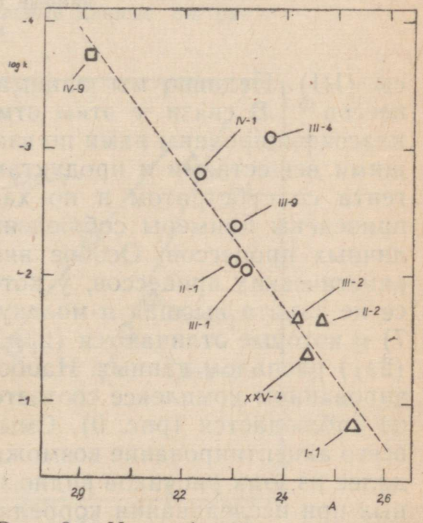


Рис. 9. Нуклеофильное замещение (S_{N2}) в боковой цепи: константы скорости реакции взаимодействия ароматических аминов с 2,4-динитрохлорбензолом. См. работу [23].

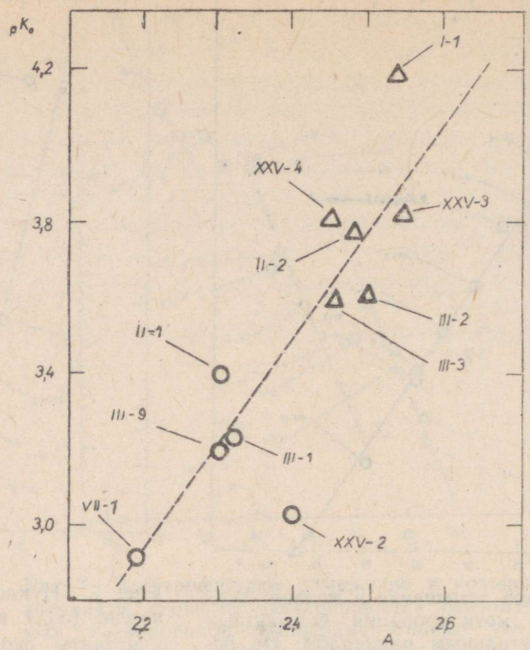


Рис. 10. Равновесный процесс: значения pK_a ароматических аминов. Экспериментальные данные см. работу [24].

сы (III). Недавно мы занимались классификацией этих процессов [19]. В связи с этим отметим, что кинетические процессы классифицированы нами по взаимоотношениям между реагирующими веществами и продуктами, по месту взаимодействия реагента со субстратом и по характеру реагента. На рис. 4—13 приведены примеры соблюдения уравнения (2а) в случае различных процессов. Особое внимание следует уделить случаям кинетических процессов, у которых в активированном комплексе не занята высшая π-молекулярная орбита связи (рис. 4, 5 и 7) и которые отличаются (при обработке при помощи уравнения (2а)) распадом данных. Наоборот, у реакций, у которых в активированном комплексе соответствующая орбита занята, распада не наблюдается (рис. 9). Смыслом рис. 4—13 является прежде всего акцептиирование возможности применения уравнения (2а); далее из этих рисунков видно значение соблюдения распада данных при исследовании корреляции опытных данных с теоретическими. Очевидно, что в некоторых случаях число обработанных данных незначительно. Однако если смотреть на набор всех имеющихся в распоряжении данных как на одно целое, то вполне

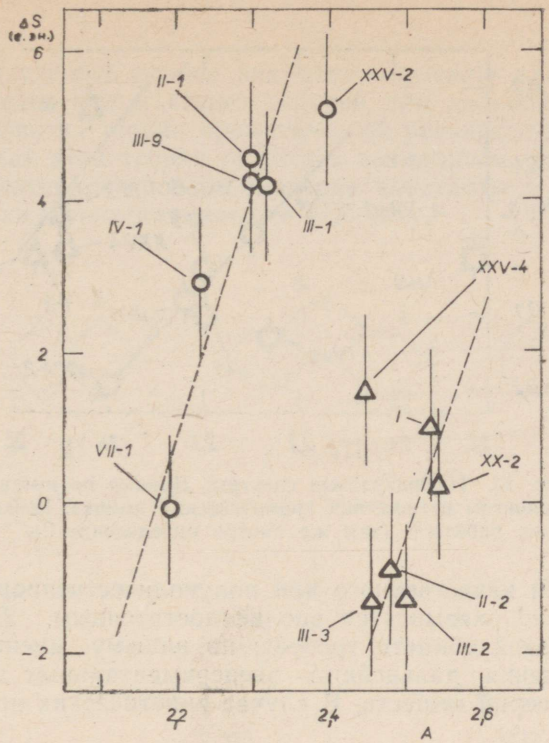


Рис. 11. Тот же процесс, как на рис. 10: энтропии диссоциации. Экспериментальные данные см. работу [24].

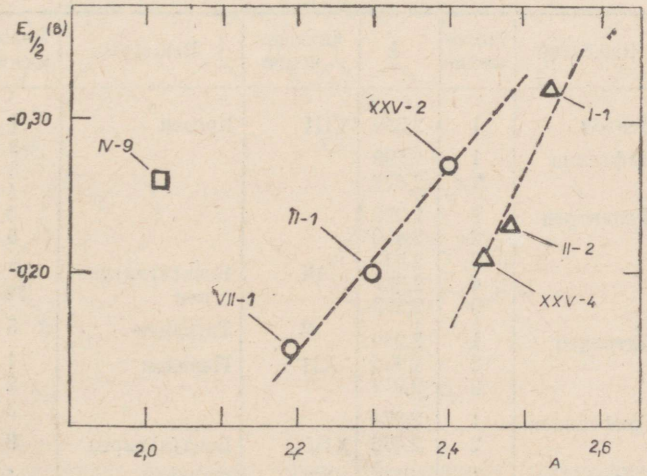


Рис. 12. Полярографические потенциалы полуволны восстановления ароматических нитросоединений. См. работу [25].

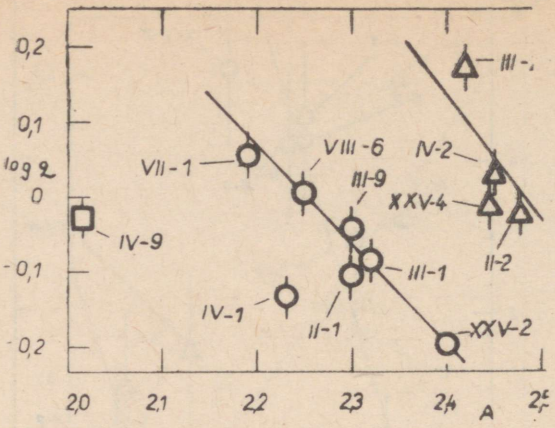


Рис. 13. Инфракрасные спектры: Данные по интенсивностям поглощения ароматических аминов. Взято из работы [26] (там же смотри определение 2).

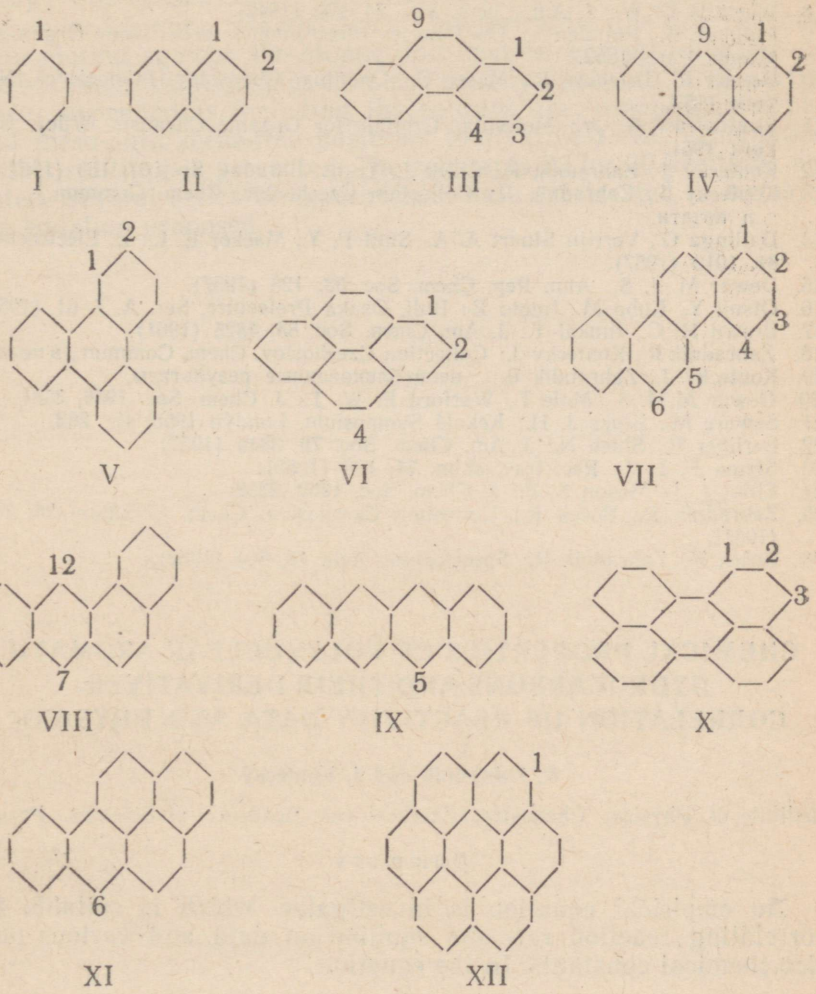
ясно, что для качественного или полуколичественного обсуждения это число оказывается вполне достаточным. Дальнейшее развитие в этой области требует, по нашему мнению, прежде всего получения дальнейших экспериментальных данных для выбранных серий веществ. В случае кинетических исследований

Таблица 1

Атомные энергии локализации [12] A в единицах энергии β

Обозначение	Вещество	Положение	A	Обозначение	Вещество	Положение	A
I	Бензол	1	2,536	VIII	Хризен	1	2,303
						2	2,492
II	Нафталин	1	2,299			3	2,448
		2	2,479			4	2,349
III	Фенантрен	1	2,320			5	2,348
		2	2,499			6	2,248
		3	2,454				
		4	2,367	IX	Бенз(а)антрацен	7	2,050
		9	2,299			12	2,102
				X	Тетрацен	5	1,932
IV	Антрацен	1	2,230				
		2	2,423	XII	Перилен	1	2,203
		9	2,013			2	2,510
						3	2,139
V	Трифенилен	1	2,374				
		2	2,476	XIV	Бенз(а)пирен	6	1,962
VII	Пирен	1	2,189	XXI	Коронен	1	2,307
		2	2,549				
		4	2,275				

необходимо уделить особое внимание изучению влияния реакционной среды. Это и станет основой для дальнейшего желательного развития теории ароматической реакционной способности. В рамках этой теории окажется возможным, по-видимому, не только интерпретировать значение константы $\varkappa$ (уравнение (2а)), но даже предсказывать ее величину.§



§ На рисунках отдельные точки обозначаются следующим образом: класс 0 (▲), класс 1 (○), класс 2 (□). Латинскими цифрами обозначен углеводород (таб. I, схема I), арабскими цифрами обозначены отдельные точки.

Литература

1. Hammett L. P.: Physical Organic Chemistry. McGraw Hill, New York 1940.
2. Taft R. W., Jr.: J. Am. Chem. Soc. **75**, 4534, 4538 (1953).
3. Jaffé H. H.: Chem. Revs. **53**, 191 (1953).
4. Exner O.: Chem. listy **53**, 1302 (1959).
5. Пальм В. А.: Успехи химии **30**, 1069 (1961).
6. Zuman P.: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **25**, 3225 (1960).
7. Zahradník R.: Arch. inetrnat. pharmacodyn. **135**, 311 (1962).
8. Wheland G. W.: J. Am. Chem. Soc. **64**, 900 (1942).
9. Pullman B., Pullman A.: Les Théories Electroniques de la Chimie Organigue. Mason, Paris 1952.
10. Daudel R., Lefebvre R., Moser C.: Quantum Chemistry. Interscience, New York 1959.
11. Streitwieser A., Jr.: Molecular Orbitals for Organic Chemists. Wiley, New York 1961.
12. Koutecký J., Zahradnik R., Čižek J., Trans. Faraday Soc. **57**, 169 (1961).
13. Koutecký J., Zahradník R., Collection Czechoslov. Chem. Commun., в печати.
14. Dallinga G., Verrijn Stuart A. A., Smit P. Y., Mackor E. L.: Z. Electrochem. **61**, 1019 (1957).
15. Dewar M. J. S.: Ann. Rep. Chem. Soc. **53**, 126 (1957).
16. Otsuji Y., Kubo M., Imoto E.: Bull. Osaka Prefecture, Ser. A. **7**, 61 (1959).
17. Brown H. C., Inukai T.: J. Am. Chem. Soc. **83**, 4825 (1961).
18. Zahradnik R., Koutecky J.: Collection Czechoslov. Chem. Commun., в печати.
19. Koutecký J., Zahrandík R.: неопубликованные результаты.
20. Dewar M. J. S., Mole T., Warford E. W. T.: J. Chem. Soc. **1956**, 3581.
21. Szwarc M., Binks J. H.: Kekulé Symposium, Londýn 1958, str. 262.
22. Berliner E., Shieh N.: J. Am. Chem. Soc. **79**, 3849 (1957).
23. Sixma F. L. J.: Rec. trav. chim. **74**, 168 (1955).
24. Elliot J. J., Mason S. F.: J. Chem. Soc. **1959**, 2352.
25. Zahradník R., Boček K.: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **26**, 1733 (1961).
26. Boček K., Zahradník R.: Spectrochim. Acta **18**, 564 (1962).

CHEMICAL PROPERTIES OF POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS AND THEIR DERIVATIVES CORRELATION OF REACTIVITY DATA AND PHYSICO-

R. Zahradník and J. Koutecký

Institute of Physical Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague

Summary

An empirical equation is investigated which is suitable for correlating reaction rate and equilibrium data, and various physico-chemical constants. In the equation

$$E_i - E_r = \varkappa A_i$$

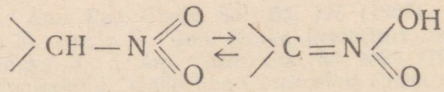
E means the change of activation free energy (free energy) belonging to the i-th (E_i) and reference (E_r) members of the series studied, $\varkappa$ is a reaction series constant, and A_i stands for one of theo-

retical quantities characterising the substituent. Evidently, this equation is formally analogous to the well known linear free energy relationships (LEER). However, the magnitude A_i is in principle different from the LFER substituent constants hitherto known. A_i is a theoretical magnitude resulting from the quantum-chemical treatment of substituents i. e. aryls derived from polynuclear benzenoid hydrocarbons. The Wheland atomic localization energy was chosen for A_i. The reasons for general applicability of the above equation are discussed. Interestingly, the experimental data plotted against the atomic localization energy often do not obey a linear relationship; they are usually split into three partial linear dependences including the benzene-like, α-naphthalene-like and meso-anthracene-like positions (derivatives). An explanation of this splitting is presented. The constants A_i for 30 positions are listed. Several series of experimental data are treated in terms of the equation proposed.

О НУКЛЕОФИЛЬНОСТИ АНИОНОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В РЕАКЦИИ С НИТРОМЕТАНОМ

А. И. Тальвик, В. О. Пихл и А. Э. Мей
Тартуский государственный университет

Реакция таутомерии алифатических нитросоединений



изучалась многими исследователями (напр. [1], [2], [3], [4]). Беликовым и Майрановским с сотрудниками [5], [6] определены величины констант скоростей и равновесия всех входящих в суммарное уравнение элементарных стадий. Они показали, что реакция протекает по схеме:

$$>CH-NO_2+B \rightleftarrows >C=NOO^- + BH^+ \rightleftarrows >C=NOOH+B,$$

причем скорость превращения нитросоединения в аци-форму определяется скоростью стадии отрыва протона основанием B от α-углерода.

Мы задались целью подробного изучения закономерностей множественного катализа основаниями типа $RCOO^-$ и в особенности зависимости нуклеофильности $RCOO^-$ по отношению к протону от структуры R.

Нами были определены бимолекулярные константы скоростей реакции между нитрометаном и анионами муравьиной, уксусной, пропионовой, изомасляной, пивалиновой, хлоруксусной, бромуксусной, иодуксусной, гликолевой, α-хлорпропионовой, дихлоруксусной, глутаровой, янтарной и щавелевой кислот.

Использовались следующие реактивы:

CH_3NO_2 — «ч» обрабатывался с $NaHSO_3$ и CaO [7], отбиралась средняя фракция. $d_4^{20} = 1{,}144$; $n_D^{20} = 1{,}3820$.

$HCOOH$ — «чда».
CH_3COOH — «хч».
C_2H_5COOH — «Kahlbaum».
$(CH_3)_2CHCOOH$ — «Kahlbaum».
$(CH_3)_3CCOOH$ — «ч» перегонялась в вакууме; $d^{50} = 0{,}906$; $n_D^{36{,}5} = 1{,}3931$.
$ClCH_2COOH$ — «ч» перегонялась в вакууме и перекристаллизовалась из эфира; т. пл. = 62,5° С.
C_2H_5COOH — «ч» перегонялась в вакууме, перекристаллизовалась из смеси этилового и петролейного эфиров; т. пл. = 49° С.
JCH_2COOH — «ч».
$HOCH_2COOH$ — «ч», т. пл. = 68° С.
$CH_3ClCHCOOH$ — «Chemapol».
$Cl_2CHCOOH$ — «ч» перегонялась в вакууме, и дополнительно очищалась вымораживанием; $d_4^{20} = 1{,}5668$.
$HOOC(CH_2)_3COOH$ — «хч» перекристаллизовалась из спирта, т. пл. 185° С.
$HOOC(CH_2)_3COOH$ — «ч» дважды перекристаллизовалась из бензола, т. пл. 97,5° С.
$(COOH)_2$ — «хч» перекристаллизовалась из воды, т. пл. 102° С.
$NaOH$ — «чда».
J_2 — «хч».

Скорость реакции определялась по убыли иода по разработанной нами в случае реакции энолизации ацетона спектрофотометрической методике [8]. Измерения были проведены в буферных растворах кислот при температурах 15, 25 и 35° С. Во всех опытах использовались следующие концентрации реагентов (моль/л):

кислоты — $0{,}2 \div 0{,}02$,
аниона — $0{,}1 \div 0{,}01$,
нитрометана — $0{,}1 \div 0{,}04$,
иода — $7 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-4}$.

Отсутствие каталитического действия воды или иона гидроксила было доказано постоянством бимолекулярных констант скоростей при разных pH и $[A^-]$.

Отсутствие первичного солевого эффекта было проверено в интервале $\mu = 0{,}5 \div 0{,}02$ в буферных растворах уксусной кислоты (см. также [9]).

Бимолекулярные константы скоростей были рассчитаны из полученных кинетических кривых нулевого порядка по уравнению

$$k_{A^-} = \frac{\Delta D}{\varepsilon \cdot \Delta t \cdot [CH_3NO_2] \cdot [A^-]} \frac{л}{моль \cdot сек}, \quad (1)$$

где ΔD — изменение оптической плотности за промежуток времени Δt, ε — коэффициент молярного погашения иода при $\lambda = 465$ $m\mu$, или графически из зависимости наблюдаемой мономолекулярной константы скорости от $[A^-]$ в случае дихлоруксусной кислоты.

В буферных растворах муравьиной кислоты были сняты кинетические кривые как без добавки CH_3NO_2, так и с CH_3NO_2 с тем, чтобы учесть влияние реакции иода с муравьиной кислотой.

В случае щавлевой кислоты смешивание раствора иода и буферной смеси, термостатирование и разбивание ампулы были проведены в темноте для устранения фотохимической реакции иода с буферным раствором щавелевой кислоты.

В случае пивалиновой кислоты была снята полная псевдомономолекулярная кинетическая кривая (в условиях $[CH_3NO_2] \leqslant \leqslant [J_2]$). Совпадение с точностью ~10% найденной величины k_{A^-} с определенной в условиях $[CH_3NO_2] > [J_2]$ показывает, что возможные примеси в CH_3NO_2 не имеют заметного влияния на величины k_{A^-}.

Обработанные по методу наименьших квадратов результаты совместно со средними квадратическими ошибками представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Результаты обработки экспериментальных данных.

№	R в кислоте RCOOH	$-\lg k_{A^-}$			$-\lg K_{HA}$ при 25°C [10][11][12].	σ^*
		15°C	25°C	35°C		
1.	^-OOC	5,15±0,01	4,55±0,01	4,00±0,01	4,52 *	0,49 **
2	$^-OOC(CH_2)_2$	4,23±0,03	3,70±0,03	3,21±0,03	5,85 *	—0,28 **
3.	$^-OOC(CH_2)_3$	4,16±0,05	3,69±0,05	3,20±0,05	5,76 *	—0,23 **
4.	$(CH_3)_3C$	4,11±0,01	3,59±0,01	3,10±0,01	5,03	—0,300
5.	$(CH_3)_2CH$	4,23±0,01	3,70±0,01	3,20±0,01	4,85	—0,190
6.	C_2H_5	4,24±0,01	3,71±0,01	3,21±0,01	4,88	—0,100
7.	CH_3	4,33±0,04	3,81±0,04	3,31±0,04	4,76	0,000
8.	$HOOC(CH_2)_3$	4,43±0,01	3,88±0,01	3,36±0,01	4,64 *	0,14***
9.	H	5,33±0,02	4,82±0,02	4,35±0,02	3,75	0,490
10.	$HOCH_2$	4,95±0,02	4,44±0,02	3,95±0,02	3,83	0,555
11.	JCH_2	5,47±0,02	4,87±0,02	4,30±0,02	3,18	0,85
12.	CH_3ClCH	5,72±0,03	5,13±0,03	4,57±0,03	2,89	0,95 ****
13.	$BrCH_2$	5,55±0,02	4,99±0,02	4,46±0,02	2,86	1,000
14.	$ClCH_2$	5,69±0,03	5,10±0,03	4,53±0,03	2,87	1,05
15.	Cl_2CH	6,92±0,03	6,29±0,03	5,70±0,03	1,54	1,940

* Учтен статический фактор 0,5.

** Вычислены из констант диссоциации, учитывая статический фактор, по $\lg K/K_o = 1{,}72\,\sigma^*$ [13]

*** Вычислено по $\sigma^*_{(X)}/2{,}8 = \sigma^*_{(XCH_2)}$ [14].

**** Вычислено по правилу аддитивности.

Таблица 2

№	R в кислоте RCOOH	lg A	E
1.	$-OOC$	12,55±0,06	23300±50
2.	$-OOC(CH_2)_2$	11,40±0,25	20600±300
3.	$-OOC(CH_2)_3$	11,33±0,26	20450±350
4.	$(CH_3)_3C$	11,40±0,12	20450±160
5.	$(CH_3)_2CH$	11,63±0,14	20910±190
6.	C_2H_5	11,50±0,16	20750±220
7.	CH_3	11,27±0,29	20570±390
8.	$HOOC(CH_2)_3$	12,06±0,11	21730±130
9.	H	9,72±0,35	19840±470
10.	$HOCH_2$	10,42±0,19	20260±260
11.	JCH_2	12,50±0,43	23700±580
12.	CH_3ClCH	11,90±0,35	23220±480
13.	$BrCH_2$	11,26±0,21	22170±290
14.	$ClCH_2$	12,19±0,32	23580±440
15.	Cl_2CH	12,71±0,85	25900±1200

Полученные величины биомолекулярных констант скоростей k_{A^-} описываются, за исключением муравьиной, дихлоруксусной и дикарбоновых кислот, уравнением Бренштеда

$$\lg k_{A^-} = \alpha \lg K_{HA} + C \qquad (2)$$

(α и C — постоянные, характерные для данной реакции) (рис. 1).

Тот факт, что не все экспериментальные точки удовлетворяют уравнение Бренштеда, не является чем-либо неожиданным. Последнее представляет собою приложение закона линейной зависимости между свободными энергиями (ЛСЭ) к брутто-вели-

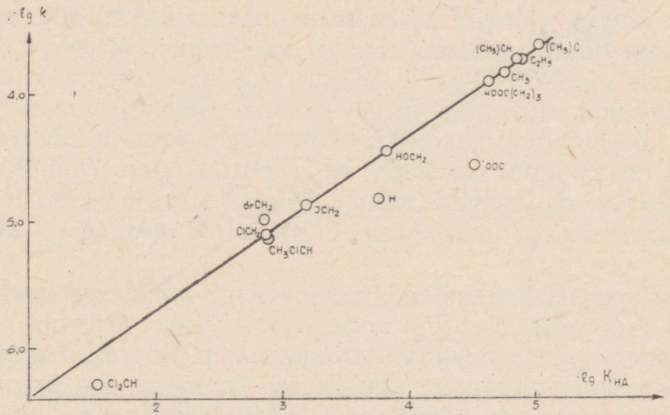


Рис. 1. Зависимость $\lg k_{A^-}$ от $\lg k_{HA}$ при 25° С.

чинам свободных энергий диссоциации кислот и активации в случае реакции с участием тех же кислот. Поэтому уравнение Бренштеда будет соблюдаться хорошо, если при переходе от одного соединения к другому на изменения свободной энергии реакции и активации в обоих случаях влияет только один общий фактор в случае всех заместителей R. Если таких факторов несколько, то «чувствительность» к их влиянию может оказаться разной для обоих рассматриваемых процессов. Тогда при переходе от заместителей, в случае которых главное влияние оказывает один фактор, к таким, для которых и другой фактор становится существенным, следует ожидать отклонений от уравнения Бренштеда.

Более точных результатов следовало бы ожидать при использовании уравнения Тафта-Кривой-Люйса [15], [16]:

$$\lg k/k_0 = \varrho^*\sigma^* + h_H \Delta n_H + h_C \Delta n_C, \qquad (3)$$

где k — константа скорости реакции для данного соединения ($RCOO^-$), k_o — для стандартного соединения ($R = CH_3$) ϱ^* — чувствительность данной реакционной серии к индукционному эффекту, σ^* — универсальная постоянная для данного заместителя R в $RCOO^-$, учитывающая влияние индукционного эффекта, h_H — чувствительность данной реакционной серии к H—C гиперконъюгации, Δn_H — разность способных к гиперконъюгации водородных атомов по сравнению со стандартным заместителем $R = CH_3$, h_C и Δn_C — соответствующие величины для C—C гиперконъюгации.

Однако и уравнение (3) не описывает полученные нами данные с точностью до ошибок эксперимента. Точки для водорода и углеводородных радикалов (см. рис. 2) с одной стороны, и для

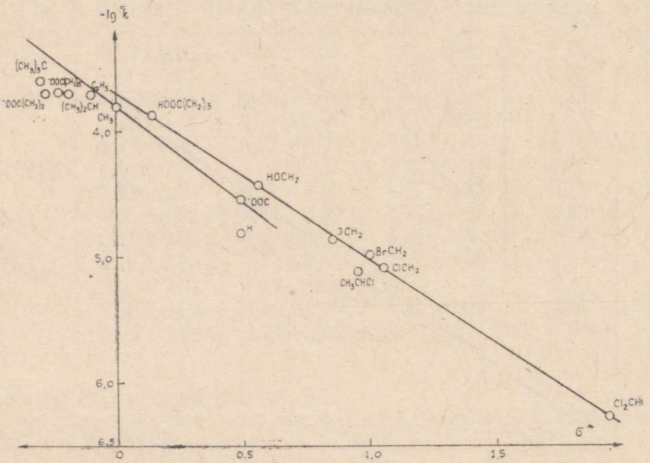


Рис. 2. Зависимость $\lg k_A$ — от σ^* при 25° С.

электроотрицательных заместителей ($\sigma^* > 0$) с другой стороны, составляют как бы две обособленные группы. В настоящее время можно считать доказанным, что величины σ^* для двух отмеченных групп заместителей не составляют единой системы констант заместителей, а должны быть рассмотрены по отдельности [8], [17], [18], [19]. Как будет показано ниже, данные этой работы полностью подтверждают это.

Полученные нами экспериментальные данные обрабатывались следующим образом. Обе отмеченные группы заместителей рассматривались по отдельности. Данные для углеводородных заместителей и водорода обрабатывались по уравнению (3) по методу наименьших квадратов. Если принять, что $h_C = \frac{1}{2{,}5} h_H$ [14], то при 25° получаются следующие результаты: $\rho^* = -1{,}365 \pm 0{,}204$; $h_H = 0{,}051 \pm 0{,}054$, $\lg k_o = -3{,}890 \pm 0{,}088$, $r = 0{,}858$, где r — коэффициент корреляции. Существенно лучший результат получается, если принять, что $h_C = 0$:

$$\rho^* = -1{,}55 \pm 0{,}09, \quad h_H = 0{,}088 \pm 0{,}017,$$

$\lg k_0 = -3{,}80 \pm 0{,}04$, $r = 0{,}999$. Однако это не может быть принято, как свидетельство о том, что в данном случае атомы углерода не участвуют в гиперконъюгации. В случае углеводородных радикалов нужно учитывать лишь изменение гиперконъюгации при замене водородов метила углеродами, и выбор между двумя приведенными вариантами определяется только экспериментальной точкой для водорода. Ниже будут использованы результаты вычислений исходя из второго варианта.

Точки для всех электроотрицательных заместителей находятся в очень хорошей линейной зависимости от величин σ^*. Единственное существенное отклонение имеет место в случае группы CH_3CHCl. Это отклонение не может быть объяснено гиперконъюгацией, так как точки для Cl_2CH и $HOOC(CH_2)_3$ лежат на прямой. В то же время отклонения имеют место при всех трех температурах и, хотя и являются небольшими (около 0,15 логарифм. единиц), явно выходят за пределы возможных ошибок опыта. В связи с этим при обработке данных по методу наименьших квадратов точка для указанного заместителя была опущена.

Особого внимания заслуживает проблема зависимости друг от друга активационных параметров $\lg A$ и E. Обычный подход, когда друг с другом сравниваются величины, вычисленные по отдельности для каждого соединения данного ряда, зачастую приводит к отсутствию какой-либо явной зависимости между $\lg A$ и E, либо к так называемому «компенсационному эффекту»,

когда при увеличении $\lg A$ увеличивается также и E [17]. Следует иметь в виду, что если $\lg A = \text{const} + 0{,}73E$ (E в ккал), то вблизи 300° К любая пара $\lg A$ и E, удовлетворяющая это соотношение, дает одно и то же значение $\lg k$. В связи с этим «компенсационный эффект может не отражать действительную зависимость между $\lg A$ и E. Во избежание вытекающих отсюда ошибок, предложен другой способ изучения зависимости между $\lg A$ и E [19]. Этот способ заключается в исследовании зависимости между величинами $\lg k$ для данной реакционной серии при двух различных температурах. Линейность этой зависимости является необходимым условием строгой применимости линейных корреляционных уравнений, в том числе и уравнения Тафта. Из такой зависимости можно легко вычислить также и зависимость, которая существует между $\lg A$ и E. При этом экспериментальные ошибки, либо несущественные второстепенные факторы, оказывают на конечный результат меньшее влияние, поскольку одновременно используются данные для всех соединений ранного ряда. В принципе можно воспользоваться для той же цели также и зависимостью ρ^* от температуры, однако прямое сравнение $\lg k$, относящихся к различным температурам, дает более точные результаты.

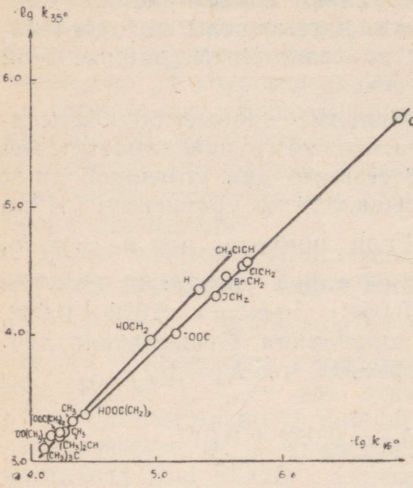


Рис. 3. Зависимость между $\lg k_A$— при 15° С и $\lg k_A$— при 35° С.

На рис. 3 приведена зависимость $\lg k_{35}$ от $\lg k_{15}$. Как видно, углеводородные заместители и водород образуют одну прямую, электроотрицательные — другую (за исключением выпавшей точки для CH_2OH). Это является лишним подтверждением того, что обе указанные группы заместителей должны коррелироваться различными уравнениями.

На рис. 4 отложены величины $\lg A$ относительно E (данные, вычисленные для каждого заместителя по отдельности). Там же приведены соответствующие прямые, вычисленные исходя из зависимости между значениями $\lg k$ при двух температурах. Как видно, для электроотрицательных заместителей наклон этой прямой отрицателен, хотя и «индивидуальные» значения $\lg A$ и E указывают как будто на некий «эффект компенсации».

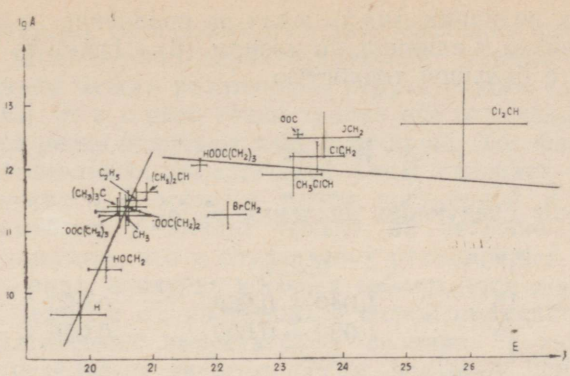


Рис. 4. Зависимость между lg A и E

Обработка экспериментальных результатов методом наименьших квадратов дала следующие результаты:

а) Для водорода и углеводородных заместителей

Температура C°	ϱ^*	h_H	$-\lg k_0$	r	s
15	$-1{,}53 \pm 0{,}09$	$0{,}085 \pm 0{,}017$	$4{,}33 \pm 0{,}04$	0,999	0,02
25	$-1{,}55 \pm 0{,}09$	$0{,}088 \pm 0{,}017$	$3{,}80 \pm 0{,}04$	0,999	0,02
35	$-1{,}58 \pm 0{,}08$	$0{,}097 \pm 0{,}014$	$3{,}29 \pm 0{,}03$	0,999	0,02

s — среднее квадратичное отклонение.

Зависимость ϱ^* от температуры может быть более точно определена исходя из линейной зависимости между значениями $\lg k$ для двух различных температур:

$$\lg k_{T_2} = \alpha + \beta \lg k_{T_1} \quad (4) \qquad \text{или} \quad \lg k_{T_2}/k_{oT_2} = \beta \lg k_{T_1}/k_{oT_1}. \quad (5)$$

Если

$$\lg k/k_0 = \varrho^* \sigma^* + \Delta n_H h_H,$$

то

$$\varrho^*_{T_2} \sigma^* + \Delta n_H h_H = \beta(\varrho^*_{T_1} \sigma^* + \Delta n_H h_H) \quad (6)$$

или

$$\varrho^*_{T_2} \sigma^* = \beta \varrho^*_{T_1} \sigma^* + (\beta - 1) \Delta n_H h_H. \quad (7)$$

Так как величина $\Delta n_H h_H$ мала по сравнению с $\varrho^*\sigma^*$, а значение β близко к единице, то членом $(\beta - 1)\Delta n_H h_H$ можно пренебречь и с большой точностью

$$\beta = \frac{\varrho^*_{T_2}}{\varrho^*_{T_1}}. \qquad (8)$$

Получены следующие значения $\varrho^*_{T_2}/\varrho^*_{T_1}$:

T_2°C	T_1°C	$\varrho^*_{T_2}/\varrho^*_{T_1}$	r	s
35	15	$1{,}040 \pm 0{,}008$	0,999	0,008
35	25	$1{,}022 \pm 0{,}007$	0,999	0,007

Исходя из наиболее точного значения ϱ^* при 35° С и приведенных отношений $\varrho^*_{T_2}/\varrho^*_{T_1}$, получено:

$$\varrho^* = a - \frac{b}{T},$$

где $a = -2{,}44 \pm 0{,}09$ и $b = 267{,}0 \pm 26{,}0$
и

$$\gamma = \frac{a}{b} = \frac{-2{,}44}{267{,}0} = -9{,}14 \cdot 10^{-3},$$

$$k_0 = 5{,}14 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{21150}{RT}}.$$

Легко показать, что $\lg A - \lg A_o = \gamma(E - E_o)$, где A и A_o, а также E и E_o относятся к данному и стандартному заместителям соответственно.

б) Для электроотрицательных заместителей:

Температура °С	ϱ^*	$\lg k_o$	r	s
15	$-1{,}389 \pm 0{,}034$	$-4{,}22 \pm 0{,}05$	0,998	0,045
25	$-1{,}335 \pm 0{,}025$	$-3{,}70 \pm 0{,}03$	0,999	0,028
35	$-1{,}287 \pm 0{,}020$	$-3{,}20 \pm 0{,}03$	0,999	0,026

T_2°C	T_1°C	$\varrho^*_{T_2}/\varrho^*_{T_1}$	r	s
35	15	$0{,}940 \pm 0{,}020$	0,999	0,035
35	25	$0{,}971 \pm 0{,}010$	0,999	0,016
25	15	$0{,}968 \pm 0{,}009$	0,999	0,016

$$a = -0{,}10 \pm 0{,}03 \approx 0{,}0; \quad b = 364{,}0 \pm 9{,}0$$

$$\gamma \approx 0{,}00$$

$$k_0 = 2{,}82 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{20680}{RT}}.$$

Следовательно, если величина γ действительно является универсальной постоянной, характеризующей данный механизм взаимодействия между различными структурными единицами в молекуле [19], то и с этой точки зрения обе отмеченные группы заместителей резко отличаются друг от друга. Тот факт, что для электроотрицательных заместителей $\gamma \approx 0$, означает, что в этом случае величина $\lg A$ остается почти постоянной и изменение строения заместителя влияет только на энергию активации. Нельзя не заметить, что в случае двух реакционных серий ароматического ряда, в случае которых соблюдается хорошая корреляция от величин σ°, являющихся мерой индукционного эффекта ароматических заместителей, величина ρ также почти целиком определяется энергетическим фактором [20]. Дальнейшее накопление фактов в этом направлении представляет поэтому очень большой интерес. В случае водорода и углеводородных радикалов изменения $\lg A$ являются существенными.

Данные для заместителей, несущих отрицательный заряд, пока не были использованы при вычислении ρ^*. Представляет интерес выяснить, к какой из двух отмеченных групп заместителей их следует отнести. В принципе возможно, что заряженные заместители образуют свою отдельную группу.

Как видно из графика на рис. 3, точки для $(CH_2)_2COO^-$ и $(CH_2)_3COO^-$ ложатся на общую прямую с углеводородными радикалами и водородом, точка для COO^- на прямую для электроотрицательных заместителей. Для первых двух $\sigma^* < 0$, для последнего $\sigma^* > 0$. Пока преждевременно обобщать эти факты в более широком плане, однако все же напрашивается рабочая гипотеза, что заряженные заместители могут относиться к одной из двух групп в зависимости от соответствующего им значения σ^*. По меньшей мере данные, полученные нами, не говорят за то, чтобы заряженные заместители образовали какую-то обособленную группу в таком смысле, в каком отличаются друг от друга водород и углеводородные радикалы с одной стороны, и электроотрицательные заместители с другой стороны. Однако с точки зрения передачи полярного влияния через участок молекулы, который находится между ними и реакционным центром, они резко отличаются от незаряженных заместителей. Это видно хотя бы из того, что при введении нескольких метиленовых групп между COO^- и реакционным центром величина σ^* меняет свой знак, будучи для COO^- положительной и для $^-OOC(CH_2)_2$ и $^-OOC(CH_2)_3$ отрицательной.

Литература

1. R. Junell, Z. physik. Chem. **A141**, 71 (1929)
2. S. H. Maron, V. K. La Mer, J. Am. Chem. Soc. **61**, 692 (1939).
3. D. Turnbull, S. H. Maron, J. Am. Chem. Soc. **65**, 212 (1943).

4. R. G. Pearson, R. L. Dillon, J. Am. Chem. Soc. 75, 2439 (1953).
5. В. М. Беликов, С. Г. Майрановский, Ц. Б. Корчемная, С. С. Новиков, В. А. Климова, Изв. АН СССР, отд. хим. н. 1960, № 9, 1675.
6. В. М. Беликов, С. Г. Майрановский, Ц. Б. Корчемная, С. С. Новиков, В. А. Климова, Изв. АН СССР, отд. хим. н. 1960, № 10, 1787.
7. Ю. Халдна, Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, в. 95, 84 (1960).
8. А. И. Тальвик, В. А. Пальм, ДАН СССР 127, № 6, 1349 (1959).
9. С. Г. Майрановский, В. М. Беликов, Ц. Б. Корчемная, В. А. Климова, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, отд. хим. н. 1960, № 10, 1787.
10. Speakman, J. C., J. Chem. Soc., 1940, 855.
11. Gange, R., Ingold, C. K., J. Chem. Soc. 1931, 2158.
12. Handbook of Chemistry and Physics, 37-th ed.
13. Taft, R. W. Jr., 13 глава в книге: M. S. Newman, Steric Effetcs in Organic Chemistry, J. Willy and Sons., New York, Chapmann and Hall, London, 1956.
14. В. А. Пальм, Усп. хим. 30, № 9, 1961.
15. M. M. Kreevov, R. W. Taft Jr., J. Am. Chem. Soc., 77, 5590 (1955)
16. R. W. Taft, Jr., J. C. Lewis, Tetrahedron 5, 210, (1959).
17. В. А. Пальм, Успехи химии, 30, 1069, (1961).
18. C. D. Ritchie, J. Phys. Chem., 65, 2091 (1961).
19. В. А. Пальм, Настоящий сборник, стр. 3.
20. В. А. Пальм, Р. В. Визгерт, Докл. Акад. Наук СССР, 142, 1091 (1962).

THE NUCLEOPHILITY OF THE CARBOXYLIC ACIDS ANIONS IN REACTION WITH NITROMETHANE

A. J. Talvik, V. O. Pihl, A. E. Mei

Summary

The rates of the reactions of formic, acetic, propionic, *i*-butyric, trimethylacetic, glycolic, iodacetic, bromacetic, chloracetic, α-chlorpropinic, dichloracetic, oxalic, succinic and glutaric acids anions with nitromethane were measured at 15, 25 and 35° C.

The dependence of the reactivity of carboxylic acids anions upon their structure is discussed. Brösted's law is applied and the nature of the deviations discussed.

Taft's correlation with σ* is examined. It is shown, that the dates for hydrogen and alkyl groups are not consistent with those for electronegative substituents. There are two different straight lines obtained, when the log k by 35° C versus log k by 15° C are plotted (see fig. 3), one for H and alkyl groups and another for electronegative substituents. The conclusion from this fact is drawn that there are two different slopes in the linear relationship between activation energy E and logarithm of frequency term log A ($\log A = \gamma \Delta E$) for these two groups of substituents respectively. For electronegative groups the value of γ approximately zero is estimated.

The experimental data can be correlated very precisely by two

different Taft's linear free energy relationships (see fig. 2). For H and alkyl groups $\varrho^* = \frac{267}{T} - 2.44$, $k_{ocalc.} = 5.14 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{21150}{RT}}$ and the hyperconjugation of H atoms shall be counted by employing the sensibility parameter value $h_H = 0.088 \pm 0.017$, correlation coefficient $r = 0.999$ and the mean deviation from regression line $s = 0.02$. The hyperconjugation parameter for carbon is estimated to be about zero. As this conclusion depends on the rate constant value for substituent H only, it can not be considered as an evident one.

For electronegative groups $\varrho^* = -\frac{364}{T} - 0.10$, $k_{ocalc.} = 2.82 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{20680}{RR}}$, correlation coefficient $r = 0.999$ and the mean deviation from regression line $s = 0.03$. So there is no necessity to count any hyperconjugation term in this case.

ОЦЕНКА СЛАГАЕМЫХ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ЗАМЕСТИТЕЛЯ ПО ДАННЫМ КИСЛОТНОСТИ ГОМОЛОГИЧЕСКИХ α, ω-ДИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Л. А. Май

Институт химии Академии Наук Латвийской ССР, г. Рига

Классическим примером взаимного влияния атомов, непосредственно не связанных друг с другом, а разделенных системой σ-связей, является повышенная кислотность полярно замещенных алифатических карбоновых кислот и повышенная реакционная способность самого заместителя. В электростатическом эффекте, обусловливающем облегчение протонизации водородного атома COOH-группы и анионизации заместителя, принято различать индукционный эффект, передающийся через цепь атомов по линии σ-связей, и эффект электростатического поля, осуществляющийся через пространство — растворитель. Оба эффекта до сих пор оказались практически неразделимыми. Изменение кислотности вследствие полярного замещения можно качественно объяснить каждым из этих эффектов. Теоретическая и полуколичественная трактовка в настоящее время известна только для эффекта поля [1—6]. Индукционный эффект иногда рассматривают как частный случай эффекта поля, а именно как эффект поля, реализующегося через молекулу соединения, при большем или меньшем участии молекул растворителя (среды).

В количественном толковании всего электростатического фактора и его влияния на силу и реакционную способность замещенных кислот или оснований утвердились два направления.

Первое из них является очень общим, можно сказать, универсальным; оно основывается на известных соотношениях Хаммета-Тафта — линейной зависимости между изменениями свободной энергии реакций (в том числе ионизации) и параметрами, характеризующими природу заместителя, факторы строения и свойства среды. Этот путь — эмпирический, основывается на аддитивности самых различных по своей природе факторов

(индукционный эффект, эффект поля, сопряжение, гиперконъюгация, стерические факторы, эффект непосредственной близости и т. д.). Наборы констант корреляционных уравнений зависят от стандартных реакционных серий, а физический смысл констант ввиду пестроты их содержания ясен только в сравнительно простых случаях.

Второе направление основывается на упомянутой выше концепции электростатического поля. Неточность методов количественной корреляции реакционной способности (в частности, кислотной диссоциации) и поля может быть обусловлена трудностями учета ряда сложных факторов, например тонкого строения внутримолекулярного диэлектрика молекула — растворитель, а также односторонностью основной концепции [7, 8].

Мы предприняли попытку подойти к проблеме «общего» электростатического эффекта с иной, чисто феноменологической стороны, изучая эмпирический закон его затухания.

Кислотность полярно ω-замещенных алифатических карбоновых кислот, а в более общем случае α, ω-дифункциональных соединений $X(CH_2)_nУ$, где X — заместитель, У — атом или группа, способная к отщеплению или присоединению протона, при отсутствии стерических факторов, внутримолекулярных водородных связей и т. п. определяется природой X и У и расстоянием между ними. Зависимость показателя кислотности $pK = -\lg K$ или пропорционального ему изменения свободной энтальпии (свободной энергии) ионизации $\Delta G = -RT\ln K$ (в стандартных условиях) соединений данного гомологического ряда — с данными X и У — от длины углеродной цепи, выраженной через n или r (r — расстояние между X и У), отражает закон затухания электростатического эффекта.

Как нами установлено, показатель диссоциации полярно ω-замещенных алифатических н.-карбоновых кислот общей формулы $X(CH_2)_nCOOH$ для X = Cl, Br, J, COOH и, очевидно, также F, CN, OH, SH возрастает с увеличением n по одному и тому же закону [9]:

$$pK_n = -\frac{\gamma}{n^6} - e^{-\beta n^{\varphi}} + \lg\Delta\sqrt{n} = a'' + a^* + a', \qquad (A)$$

где γ, β, φ, Δ — константы данного заместителя. Уравнение (А) выведено с целью наиболее полного согласия с экспериментальными данными, а поэтому является очень точным. Оно имеет чисто эмпирическое происхождение, поэтому примечательно, что константы γ и $\lg\Delta = \delta$ в группе галоидов, по крайней мере для Cl, Br и J оказываются строго линейными функциями электронного сродства и поляризуемости (атомной рефракции) галоида или дипольного момента связи галоид-углерод [9] (рис. 1—3).

Первый член уравнения (А) (a'') играет роль только при

$n < 2$, второй (a^*) — до $n \leqslant 3$. Для $n \geqslant 4$ уравнение (А) поэтому принимает очень простой вид:

$$pK_n = \lg \Delta \sqrt{n} = \frac{1}{2} \lg n + \delta = a'. \qquad (Б)$$

Формула (Б), как и (А) очень точна; она позволяет вычислить значения pK_1 (I ступень диссоциации) α, ω-н.-дикарбоновых кислот, экспериментальные величины pK которых извест-

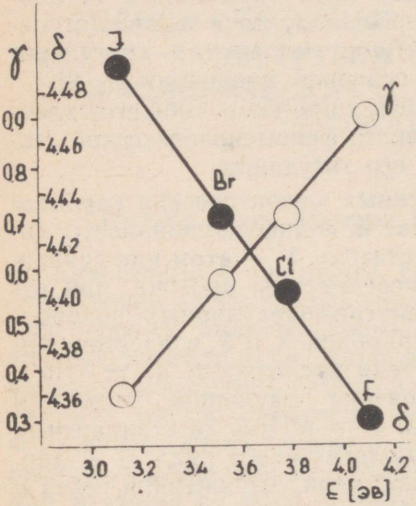


Рис. 1. Зависимость констант γ и δ уравнения (А) для ω-галоидзамещенных алифатических н.-карбоновых кислот от величины электронного сродства (E).

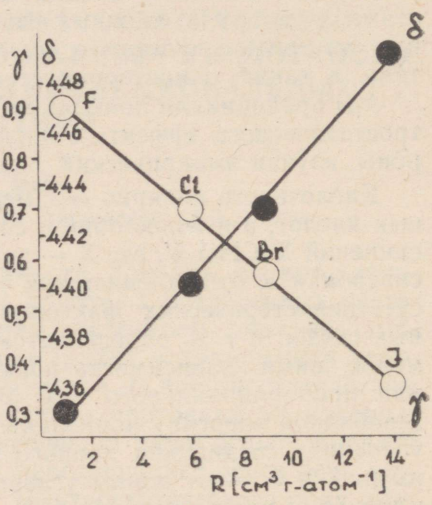


Рис. 2. Зависимость констант γ и δ уравнения (А) для ω-галоидзамещенных алифатических н.-карбоновых кислот от величины атомной рефракции галоида (R).

ны до $n = 12$ [10, 11], с точностью $\pm 0{,}01$. Единственные ряды, доступные проверке до $n = 6$ (ω-монохлор-н.-карбоновые кислоты) и $n = 4$ (ω-монобром- и ω-монойодкарбоновые кислоты) также строго подчиняются (А) и (Б) *. Интересно, что зависимость pK_1 от n для полиокси-α, ω-н.-дикарбоновых кислот HOOC $(CHOH)_n$ COOH также следует этим уравнениям [13].

* Значения γ и δ для ω-фторкарбоновых кислот, вычисленные по E и R фтора, отличаются от величин, вычисленных по μ связи C-F и равных соответствующим величинам для брома (одинаковые дипольные моменты связей C-F и C-Br!). Истинное значение δ для F могло бы быть вычислено по (Б) из показателя диссоциации δ-фторвалериановой или ε-фторкапроновой кислот, но сила этих кислот, как и всех членов ряда $X = F$ с $n > 1$, в настоящее время неизвестна. Все ω-монофторкарбоновые кислоты до ε-фторкапроновой [12] известны.

Формула (Б) очень точно отражает также связь между показателем кислотности ω-фенилалкиламмониевых ионов и n, начиная с $n=1$, и с достаточно точностью описывает ту же связь для моноаммониевых ионов н.-α, ω-диаминов (начиная с $n=2$) [14] и для аммониевых ионов ω-N, N-диэтиламино-н.-нитрилов. Все это свидетельствует о наличии общей закономерности.

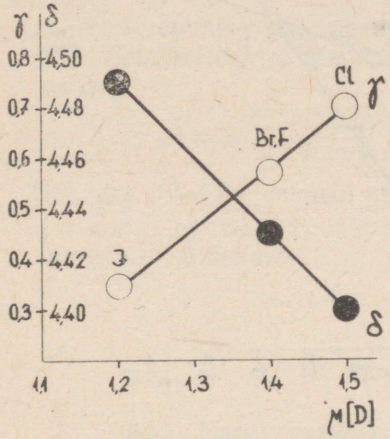


Рис. 3. Зависимость констант γ и δ уравнения (А) для ω-галоидзамещенных алифатических н.-карбоновых кислот от дипольного момента связи галоид-углерод.

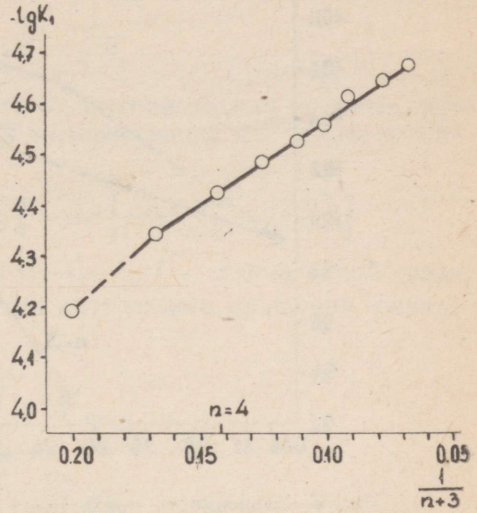


Рис. 4. Зависимость показателя первой ступени диссоциации алифатических н.-α, ω-дикарбоновых кислот от длины цепи (уравнение (Г)).

Однако функция (Б) физически несостоятельна: ведь

$$\lim_{n\to\infty}\left(\delta+\frac{1}{2}\lg n\right)=\infty.$$

При разложении (Б) в сходящийся степенный ряд получаем выражение

$$a'=\frac{\alpha n+\beta'}{n+1} \qquad \text{(В)}$$

(α, β′-константы) [14], которое, в свою очередь, целесообразно заменить физически более обоснованной и не уступающей (Б) и (В) по точности функцией

$$a'=a_o-\frac{a}{N}, \qquad \text{(Г)}$$

где N — число звеньев цепи (для $X = Cl$, Br и т. д. $N = n + 2$, для $X = COOH$ $N = n + 3$, для α, ω-диаминов и арилалкиламинов $N = n + 1$) (рис. 4, 5). Для галоидкарбоновых кислот a, как и δ (А, Б), линейно зависит от электрических характеристик атома галоида или связи С-галоид.

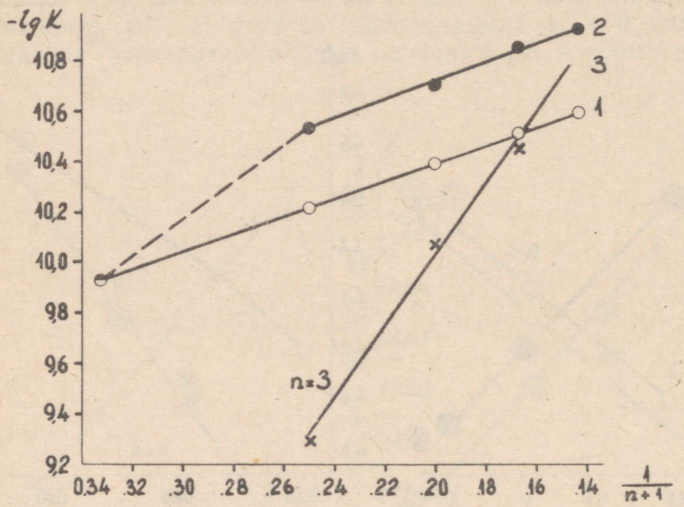


Рис. 5. Зависимость показателя кислотности (моно) аммониевых ионов $X(CH_2)_nNH_3$ и $X(CH_2)_nNR_2H$ от длины цепи (уравнение (Г)). 1 — $X = C_6H_5$, 2 — $X = NH_2$, 3 — $X = CN$, $R = C_2H_5$.

Предел a_o, к которому стремится a' при $n \to \infty$, для всех ω-замещенных карбоновых кислот лежит около $5{,}0 \pm 0{,}1$, что согласуется с изменением кислотности в ряду н.-жирных кислот [15]. a_o представляет собою величину, пропорциональную «чистой» работе ионизации COOH-группы, т. е. COOH-группы, связанной с бесконечно длинной цепью.

Линейная зависимость слагаемых a' и a'' трехчлена (А) от электрических характеристик атома галоида и связи С-галоид указывает на их непосредственную, однозначную связь с электростатическим фактором, а резко отличные законы затухания — на различную природу обоих слагаемых этого фактора. Член a'', полностью исчезающий уже при $n \geqslant 2$, должен быть отнесен к индукционному эффекту: работа, затрачиваемая на преодоление индуцированного момента, вызванного диполем, обратно пропорциональна 6-й степени расстояния [16].

Член уравнения (А) a', очевидно, представляет собою работу, ассоциированную с электростатическим полем, созданным

атомом или группой заместителя и протонизируемым атомом водорода СООН-группы через растворитель. Работа, затрачиваемая на преодоление эффекта поля, вызванного взаимодействием ион-диполь, обратно пропорциональна квадрату расстояния последних [16]. Такой закон затухания согласуется с уравнением (Г), если принимать для углеродной цепи модель статистического клубка, для которого

$$\overline{(r^2)}^{\frac{1}{2}} \backsim \sqrt{N},$$

где $\overline{r^2}$ — среднее квадратичное расстояние между концами цепи [17]. Для малых и средних N интересующей нас области длины цепи

$$\overline{r^2} = N l^2 \frac{1-\cos\vartheta}{1+\cos\vartheta} \frac{1+\eta}{1-\eta} - 2l^2 \left[\frac{2\eta - \cos\vartheta\,(1+\eta^2)}{(1+\cos\vartheta)^2\,(1-\eta)^2}\right]$$

[18], где ϑ — валентный угол С—С—С, l — длина одной связи, $\eta = \cos\varphi$, средний косинус угла внутреннего вращения, определяемый отношением

$$\eta = \frac{\int_0^{2\pi} e^{-\frac{U(\varphi)}{kT}} \cos\varphi \, d\varphi}{\int_0^{2\pi} e^{-\frac{U(\varphi)}{kT}} d\varphi}.$$

Если пользоваться потенциальной функцией $U(\varphi)$ Тейлора [19], хорошо описывающей внутреннее вращение в простых н.-парафинах и полиэтилене, то $\eta = 0{,}5$ (ср. [18]) и, при $\vartheta = 109°30'$, $l = 1{,}54$ Å (для всех связей)

$$\overline{r^2} = 14{,}2\,N - 60{,}7. \qquad (Д)$$

Для α, ω-дикарбоновых кислот с $n \geqslant 5$ вычисленные по (Д) величины $\sqrt{\overline{r^2}}$ отличаются от средних «межпротонных» расстояний, вычисленных для эллипсоидной модели Кирквуда-Вестхеймера для этих кислот [11] меньше чем на 1 Å.

Из (Д) и (Г) следует

$$a' = a_0 - \frac{b}{\overline{r^2} + 60{,}7} \qquad (Е)$$

и с некоторым приближением

$$a' = a_0 - \frac{a_1}{\overline{r^2}} + \frac{c}{(\overline{r^2})^2}, \qquad (Ж)$$

где b, c, a_1 — константы данного ряда. Слагаемое электроста-

тического эффекта, соответствующее эффекту поля, таким образом, может быть представлено степенным рядом ($\sqrt{r^2} \equiv r$)

$$a' = a_0 - a_1 r^{-2} - a_2 r^{-4}, \qquad (3)$$

а изменение свободной энтальпии ионизации, обусловленное только энергетическими величинами электростатической природы — рядом

$$\Delta G_E = A_0 - A_1 r^{-2} - A_2 r^{-4} - A_3 r_i^{-6} \qquad (K)$$

(A_0 — константа для всех рядов с У = COOH, A_1, A_2, A_3 — константы данного X; r_i — расстояние геометрических центров диполей X—C и C—O (COOH-группы) по линии σ-связей, или, если считать единственной реальностью в общем электростатическом эффекте эффект поля, как это иногда делается, кратчайшее расстояние центров диполей в жесткой цепи через пространство).

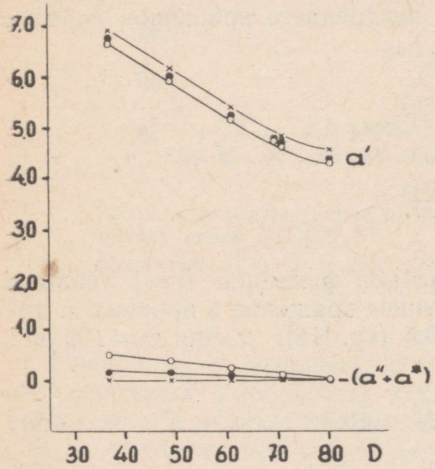


Рис. 6. Зависимость членов уравнения (A) показателя первой ступени диссоциации н.-алифатических α, ω-дикарбоновых кислот от диэлектрической проницаемости растворителя (водно-этаноловые смеси).
○ — янтарная, ● — глутаровая, x — субериновая кислота.

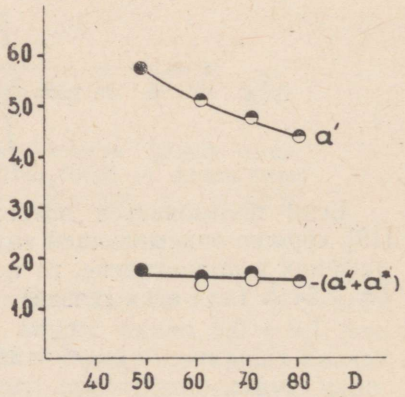


Рис. 7. Зависимость членов уравнения (A) показателя кислотности бромуксусной кислоты от диэлектрической проницаемости растворителя (водно-этаноловые смеси).
○ — вычислено по данным [21], ● — по данным [22].

Проверка уравнений (Г) и (К) в настоящее время очень затруднена из-за отсутствия данных кислотности ω-моногалоидкарбоновых кислот с $n > 6$ (Cl), $n > 4$ (Br, J) и $n > 1$ (F), из-за больших трудностей определения молекулярных характеристик (r^2) цепей средней и малой длины* в растворах, и, наконец, из-за сложности строения COOH-группы, не допускающей надежного определения электрических характеристик, как в случае галоидов.

В случае разграничения индукционного эффекта и эффекта поля уравнением (А) зависимость отдельных его членов от диэлектрической проницаемости растворителя (D) должна быть различной [9]: a' должен быть обратно пропорциональным D или D^m, где $m < 1$, в зависимости от степени заполнения внутримолекулярного пространства, занятого молекулами растворителя и углеродной цепью молекулы кислоты; сумма $a'' + a^*$ не должна в какой-либо значительной степени зависеть от D (a'' и a^* в настоящее время экспериментально еще не разделимы, поэтому проверке доступна лишь сумма $a'' + a^*$; так как a'' несомненно обусловлен ближним действием индукционного характера, можно допустить, что $a'' = \text{const}$ для данного X).

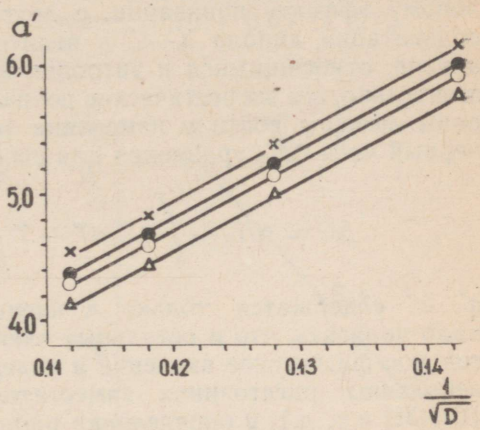


Рис. 8. Зависимость члена уравнения (А) a' н.-α, ω-дикарбоновых кислот от диэлектрической проницаемости растворителя (водно-этаноловые смеси).
△ — малоновая, ○ — янтарная, ● — глутарова, × — субериновая кислота.

Изученная нами зависимость членов уравнения (А) от диэлектрической проницаемости растворителя для алифатических н.-α, ω-дикарбоновых кислот (использовались данные, полученные в водноэтаноловых смесях [20] и 20%-ном водном метаноле [11] и ω-бром-н.-карбоновых кислот (данные [21, 22] для бром-уксусной и собственные данные для 4-бром-валериановой кислот в водно-этаноловых смесях) действительно подтверждает данное предположение (рис. 6—8).

Интересно отметить, что, по полученным нами данным, «эффективная диэлектрическая проницаемость» внутримолекулярного пространства, заполненного молекулами растворителя и углеродной цепью кислоты, практически не зависит от длины цепи ($m \approx \text{const} = 0{,}5$). Это означало бы почти постоянную степень экранирования этого пространства «телом» молекулы кислоты (ср. [23]).

Необходимо еще коснуться члена a^* уравнения (А). В отличие от a' и a'' зависимость его от электрических характеристик атома галоида неясна и сложна. Интересно, что характер его изменения (при $n = 1$) при переходе $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow J$ такой же,

* Эти трудности аналогичны тем, которые возникают при исследовании низкомолекулярных полимеров (молекулярный вес $\ll 10\,000$). Ср. [11].

как для аналогичного изменения величины ΔH (изменение теплосодержания при ионизации) и ΔC_p (изменение теплоемкости при ионизации) для моногалоидуксусных кислот [8], для которых a^* играет значительную роль (рис. 9). Данное обстоятельство, а также исчезновение члена a^* уже с достижением небольшой длины цепи ($n = 3$—4), по нашему мнению, показывает, что он связан, с одной стороны, с изменениями теплоемкости, сопровождающими диссоциацию кислоты и относящимися к тепловому эффекту ионизации, с другой стороны, с отношениями сольватации диполя X—C в недиссоциированной кислоте и ее анионе, относящимися к энтропии ионизации (ср. [8, 15]). Действительно, все энергетические величины электростатической природы должны войти в изменение энтальпии ионизации, т. е. в первый член ΔH_0 уравнения для свободной энтальпии:

$$\Delta G = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p dT - T \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} dT - T\Delta S_0.$$

a', a'' содержатся только в члене этого общего уравнения; надо полагать, что и остальные члены его имеют свое самостоятельное физическое значение и участвуют, по крайней мере при небольших расстояниях заместителя и ионизируемой группы (COOH и т. д.), в определении работы ионизации (ср. [8]).

Укажем еще на некоторые закономерности, обнаруженные нами в группе монозамещенных уксусных кислот. Для моногалоидуксусных кислот отношение $(\Delta H_1 - \Delta H_2)/E$ (ΔH_1,ΔH_2 — изменения энтальпии незамещенной и замещенной кислот, E — напряженность поля [8]) линейно зависит от дипольного момента связи C-X [9] (рис. 10).

Другая закономерность связывает работу диссоциации полярно монозамещенных уксусных кислот с электронным сродством заместителя [24]:

$$-E \lg K \approx \text{const} \qquad (Л),$$

причем для галоидуксусных кислот значение константы составляет 10,55 $\pm$ 0,15 эв, для гликолевой, меркаптоуксусной и циануксусной 8,79 $\pm$ 0,5 эв. Набор данных по электронному сродству в настоящее время очень ограничен; поэтому трудно судить о пределах применимости этого правила. Имеется впечатление, что при наличии групп, в которых могут осуществляться еще другие способы передачи взаимного влияния, кроме индуктивного, эта закономерность больше не в силе. Она, может быть, с накоплением экспериментального материала даст возможность определить электронное сродство заместителя, разграничив этим индукционный эффект от других, также влияющих на диссоциацию COOH-группы.

Интересно отметить, что вычисляемое (по (Л), с использованием pK уксусной кислоты и константы 8,8) значение электронного сродства водорода (1,86 эв) весьма хорошо согласуется с величиной, найденной из термохимических данных (цикл Борна для металлогидридов 1,74 эв [25], теплота диссоциации молекулярного водорода 1,43 эв [26]), резко отличаясь от результатов квантомеханических вычислений ($0{,}75 \pm 0{,}03$ эв [27]).

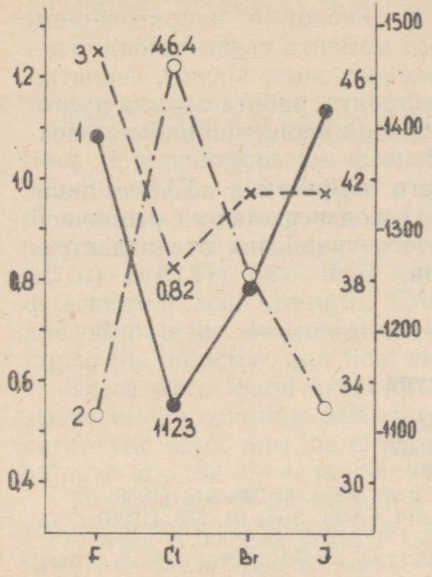


Рис. 9. Изменения величин ΔH, ΔCp ионизации моногалоидуксусных кислот и члена a^* уравнения (А) pK этих кислот.
1 ● — ΔH (кал), 2 ○ — ΔCp (кал·град$^{-1}$), 3 — a^*.

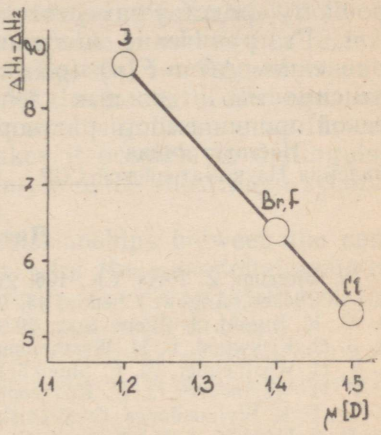


Рис. 10. Зависимость отношения $(\Delta H_1 - \Delta H_2)E$ для моногалоидуксусных кислот от дипольного момента связи галоид-углерод.

Выводы

1. Разложение суммарного изменения свободной энтальпии ионизации (кислотной диссоциации) α, ω-дифункциональных соединений $X(CH_2)_nY$ (X — заместитель, У — атом или группа, способная к отщеплению или присоединению протона) в трехчлен или степенный ряд позволяет в простых случаях, не осложненных стерическим фактором, образованием внутримолекулярной водородной связи и т. п., оценить отдельные слагаемые, соответствующие индукционному эффекту и эффекту поля.

2. Для ω-моногалоидзамещенных алифатических н.-карбоновых кислот найдена строго линейная зависимость констант эмпирического уравнения $\Delta G = F(n)$ $(pK_n = f(n))$ от электронного

сродства, поляризуемости галоида и дипольного момента связи галоид-углерод. Член уравнения, не зависящий или только косвенно зависящий от электрических характеристик галоида, может быть коррелирован с изменением теплоемкости и энтропийным фактором ионизации.

3. Отношение разности изменений энтальпии незамещенной и моногалоидзамещенной уксусных кислот к напряженности поля линейно зависит от дипольного момента связи галоид-углерод. Для полярно монозамещенных уксусных кислот, вероятно при наличии чисто индукционного эффекта, работа отрыва протона (диссоциации COOH-группы) обратно пропорциональна электронному сродству заместителя.

4. Разграничение индукционного эффекта и эффекта поля уравнением $\Delta G = F(n)$ $(pK_n = f(n))$ подтверждается различной зависимостью отдельных членов этого уравнения от диэлектрической проницаемости растворителя.

Институт химии
Академия Наук Латвийской ССР

Литература

1. N. Bjerrum, Z. Phys. Ch., **106**, 219 (1923).
2. A. Eucken, Angew. Chemie, **45**, 203 (1932).
3. C. K. Ingold, J. Chem. Soc., **1931**, 2179.
4. J. G. Kirkwood, F. H. Westheimer, J. Chem. Phys, **6**, 506, 513 (1938).
5. F. H. Westheimer, M. F. Shookhoff, J. Am. Chem. Soc., **61**, 555 (1939).
6. F. H. Westheimer, J. G. Kirkwood, Trans. Faraday Soc., **43**, 77 (1947).
7. W. F. K. Wynne-Jones, G. S. Rushbrooke, Trans. Faraday Soc., **40**, 99 (1944).
8. D. J. G. Ives, J. H. Pryor, J. Chem. Soc., **1955**, 2104.
9. Л. А. Май, ЖОХ, **29**, 208 (1959).
10. R. Grane, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., **1931**, 2158.
11. H. M. Peek, T. L. Hill, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5304 (1951).
12. G. Nischk, E. Müller, Lieb. Ann., **576**, 232 (1952).
13. Л. А. Май, Реакционная способность и строение диастереоизомерных тетраоксиадипиновых кислот и их лактонов, Диссертация, Рижский Политехнический институт, Рига, 1961, 82.
14. Л. А. Май, ЖОХ, **29**, 561 (1959).
15. D. H. Everett, D. A. Landsman, B. R. W. Pinsent, Proc. Roy. Soc. (A), **215**, 403, 409 (1952).
16. W A. Waters, J. Chem. Soc., **1933**, 1551.
17. W. Kuhn, Koll. Z., **68**, **2** (1934).
18. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, М. Л., 1959, 160, 175.
19. W Taylor, J. Chem. Phys., **16**, 257 (1948).
20. G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta, **16**, 522 (1933).
21. A. J. Wakeman, Z. Phys. Ch., **11**, 49 (1893).
22. T. Godlewski, Anz. Akad. Wiss. Krakau, 1904, 239; Zbl., 1904 II, 1275.
23. W. Hückel, Theoret. Grundlangen der org. Chemie, 2. Bd., 8. Aufl., Leipzig, 1957, 752.
24. Л. А. Май, ЖОХ, **28**, 1251 (1958).
25. K. Fajans, Z. Elektrochemie, **26**, 493 (1920).
26. G. Joos, G. F. Hüttig, Z. Elektrochemie, **32**, 201 (1926).
27. E. Lisitzin, Soc. Sci. Fennica, Comment. Phys. — Mathem., **10**, Nr. 4, 26 (1938).

ESTIMATION OF ELECTROSTATIC EFFECT TERMS OF THE SUBSTITUENT FROM ACIDITY DATA OF HOMOLOGOUS α,ω-DIFUNCTIONAL COMPOUNDS

L. May

Institute of Chemistry of the Acad. of Sciences of the Latvian S.S.R., Riga

Summary

The overall free enthalpy change of ionization (acid dissociation) of homologous α,ω-difunctional compounds $X(CH_2)_nY$ (X — substituent, Y — an atom or a group capable of addition or release of a proton) can be expressed as an empirical function of n or a power series of r (distance X—Y). All the terms of the equation $\Delta G(n)$ $(pK(n))$ have their own physical significance as factors determining acid strength. This makes it possible to distinguish and estimate the electrostatic effect terms of the substituent according to the inductive and field effects.

There were found exact linear relationships between the constants of the equation $\Delta G(n)$ $(pK(n))$ for the ω-monohalogeno-n-carboxylic acids and the electron affinity, the polarizability of the halogen and the dipole moment of the carbon-halogen bond.

The relation of the enthalpy change difference of the acetic and monohalogeno-acetic acids to the field strength depends linearly on the dipole moment of the carbon-halogen bond.

The protonization work (ionization work of the COOH-group) of polar mono-substituted acetic acids seems to be inversely proportional to the electron affinity of the substituent, if inductive effects operate solely.

The separation of inductive and field effect terms in the equation $\Delta G(n)$ is supported by their different dependence on the dielectric constant of the medium (n-aliphatic α,ω-dicarboxylic and ω-bromocarboxylic acids in water-ethanol mixtures being investigated).

Geometrical and internal rotation factors of the carbon chains were taken into consideration.

An entropy-heat capacity term of ionization work, occurring at short chains (up to n=3—4), is discussed.

ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ C-Cl И ПРИРОДА АТОМА ГАЛОИДА НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ЭТИЛЛИТИЯ С ГАЛОИДАЛКИЛАМИ

Ф. С. Дъячковский и А. Е. Шилов

Институт химической физики АН СССР, Москва

Реакция металлоорганических соединений с галоидалкилами могут протекать в ряде случаев по радикальному механизму с первичным образованием свободных радикалов по схеме:

$$RMe + HaLR \rightarrow R + MeHaL + R \qquad 1.$$

Радикальный механизм взаимодействия этиллития с некоторыми галоидалкилами в инертных растворителях был нами показан на примере реакции этиллития с трифенилхлорметаном и иодистым этилом [1, 2]. Первичное образование трифенилметильных радикалов в реакции C_2H_5Li с $ClC(C_6H_5)_3$ было доказано методом электронного парамагнитного резонанса. При взаимодействии этиллития с иодистым этилом для идентификации свободных радикалов использовались химические методы. Реакция проводилась в присутствии акцепторов свободных радикалов и в растворителях, меченных дейтерием. В выделенных продуктах реакции был обнаружен монодейтероэтан, что указывает на отрыв этильными радикалами атома D от растворителя, выход этана сильно уменьшался при проведении реакции в бензоле, толуоле, в декалине с добавками антрацена и α-метилстирола. Общая картина механизма реакции, однако, осложняется, по-видимому, образованием комплексов типа $\dot{C}_2H_5(C_2H_5Li)_n$, что обусловлено ассоциацией молекул этиллития. Этильный радикал, связанный в комплексе с молекулой этиллития, теряет свою обычную активность. Этим объясняется тот факт, что в реакции этиллития с трифенилхлорметаном химическими способами нам не удалось обнаружить этильный радикал, образование которого вытекает из схемы I. Однако ассоциация молекул этилли-

тия не меняет характера первичного акта и скорость реакции определяется стадией:

$$(C_2H_5Li)_nC_2H_5Li + HaLR \rightarrow (C_2H_5Li)_nC_2H_5 + LiHaL + R \qquad 2.$$

Изучая кинетику реакции этиллития с различными галоидалкилами, мы установили некоторые количественные закономерности между энергией активации реакций и энергией разрыва связи C-Cl и C-HaL.

I. Зависимость скорости реакции этиллития с хлоралкилами от энергии связи C-Cl.

Мы изучили влияние энергии связи C-Cl на скорость взаимодействия этиллития с nC_4H_9Cl, $трC_4H_9Cl$, изо C_3H_7Cl, C_3H_5Cl C_2H_5Cl, $ClCH_2C_6H_5$ и $ClC(C_6H_5)_3$.

Кинетика реакций изучалась по скорости образования хлористого лития. Константа скорости рассчитывалась по уравнению второго порядка

$$k = \frac{2{\cdot}3}{(a-b)t} \lg\left(\frac{b}{a}\,\frac{a-x}{b-x}\right). \qquad 1$$

Газовыми продуктами реакции этиллития с н.хлористым бутилом являются этан, этилен, бутан и бутилен. Кроме того, было показано образование в ходе реакции гексана. Количества этана и бутана во всех случаях превышают количества этилена и бутилена. Были изучены также газовые реакции между этиллитием и хлористым бензилом в декалине. Так же как и в реакции этиллития с трифенилхлорметаном [1], бутана в продуктах реакции не оказалось и этана во всех случаях выделяется больше, чем этилена.

Для реакций этиллития с C_4H_9Cl, C_3H_5Cl, $C_6H_5CH_2Cl$, а также с $ClC(C_6H_5)_3$ нами была изучена температурная зависимость константы скорости реакции и определена энергия активации. Для $ClC(C_6H_5)_3$ константа скорости рассчитывалась по кинетическим кривым трифенилметильных радикалов по формулам, найденным Степуховичем [3] при рассчете кинетики последовательных бимолекулярных реакций. Предэкспоненциальные множители констант скоростей реакций C_2H_5Li с C_4H_9Cl и C_3H_5Cl близки к 10^7 л.моль$^{-1}$сек$^{-1}$. Такие значения предэкспонентов были получены нами для реакции C_2H_5Li с C_2H_5J и C_2H_5Br. Размеры и строения переходного комплекса в реакциях этиллития с C_2H_5Cl, C_3H_7Cl и $трC_4H_9Cl$ должны быть приблизительно такими же. Поэтому для этих реакций предэкспоненциональный множитель принимался равным 10^7 и энергия активации рассчитывалась из значений констант при этом предположении. Умень-

шение предэкспонентов в случае $ClCH_2C_6H_5$ и, особенно, в случае $ClC(C_6H_5)_3$ естественно, т. к. стерические препятствия для реакций этих молекул должны возрастать.

Приведенные в таблице 1 экспериментальные результаты указывают на существование связи между скоростью реакции этиллития с алкилхлоридами и энергией связи C-Cl: чем больше D(C-Cl), тем меньше скорость реакции. При изменении энергии связи от 48 ккал до 80 ккал константа скорости реакции

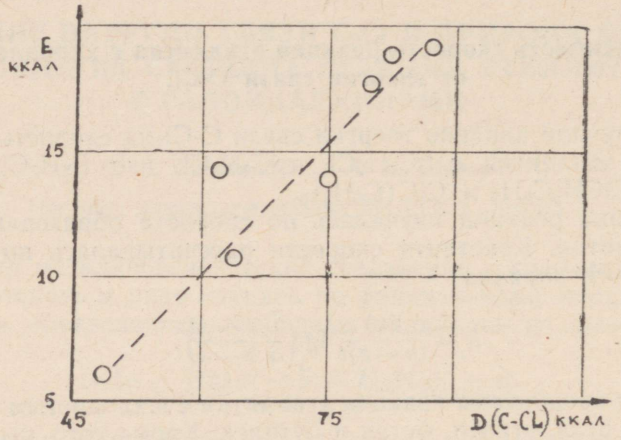


Рис. 1. Зависимость энергии активации от энергии связи C-Cl.

меняется примерно в $2 \cdot 10^5$ раза. На рис. 1 можно видеть, что энергия активации E приблизительно линейно уменьшается с уменьшением D(C-Cl). Такая зависимость E от D(C-Cl) означает, что изменение энергии активации в изученной серии реакций подчиняется правилу Поляни[4] $E = A - \alpha q$, т. к. изменение в теплотах реакций определяется в данном случае только изменением энергии связи C-Cl. Н. Н. Семенов показал [5], что правило Поляни применимо ко многим типам радикальных реакций в общей форме $\varepsilon = 11{,}5 - 0{,}25\ q$ (ε — активационный барьер реакции). В последнее время получены данные, указывающие, что это правило применимо и к реакциям других типов [6]. Настоящая работа расширяет это правило Поляни на реакции валентно-насыщенных молекул, протекающих с первичным образованием свободных радикалов по схеме:

$$Rx + yR \rightarrow \dot{R} + xy + \dot{R}.$$

По-видимому, зависимость $E = A - \alpha q$ должна выполняться для одного ряда реакций в тех случаях, когда группы, оказывающие

влияние на энергию связей, достаточно удалены от реакционного центра и не оказывают дополнительных стерических препятствий. Это требование, очевидно, приблизительно выполняется для ряда реакций $C_2H_5Li + ClR$.

Представляло интерес определить численные значения коэффициентов A и α. К сожалению, энергия связи C-Li в C_2H_5Li неизвестна даже для газовой фазы. Если для D(C-Li) принять значение 46 ккал[7], получаемое по приближенной формуле Полинга, то теплоты реакций должны меняться в изученном ряду от $+21$ ккал до -11 ккал. Это значит, что в зависимости E от q может наблюдаться изменение наклона в точке, где $q = 0$,

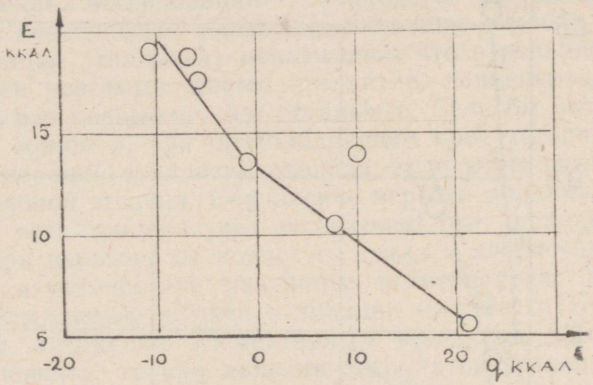


Рис. 2. Зависимость энергии активации реакций от теплового эффекта.

т. к. для эндотермических реакций $E = A + (1 - \alpha)q$. На рис. 2 приведена зависимость E от q с учетом этого обстоятельства. В этом случае все значения E, кроме энергии активации для реакции $C_2H_5Li + ClC_3H_5$, хорошо соответствуют зависимости $E = 13 - 0{,}33\,q$. Естественно, что к значениям A и α надо относиться лишь как к приближенным. Однако интересно отметить, что полученные значения близки к соответствующим значениям для радикальных реакций. Это означает, что при близких теплотах активационные барьеры изученного ряда реакций валентно-насыщенных молекул близки к активационным барьерам свободно-радикальных реакций.

II. Влияние природы галоида на скорость реакции этиллития с галоидалкилами

На примере взаимодействия этиллития с иодистым, бромистым и хлористым этилом мы изучили влияние природы галоида на скорость этих реакций. Увеличение энергии связи C-Hal в этом ряду сопровождается соответствующим увеличением энергии связи Li-Hal, т. е. надо ожидать, что тепловой эффект этих реакций примерно одинаков.

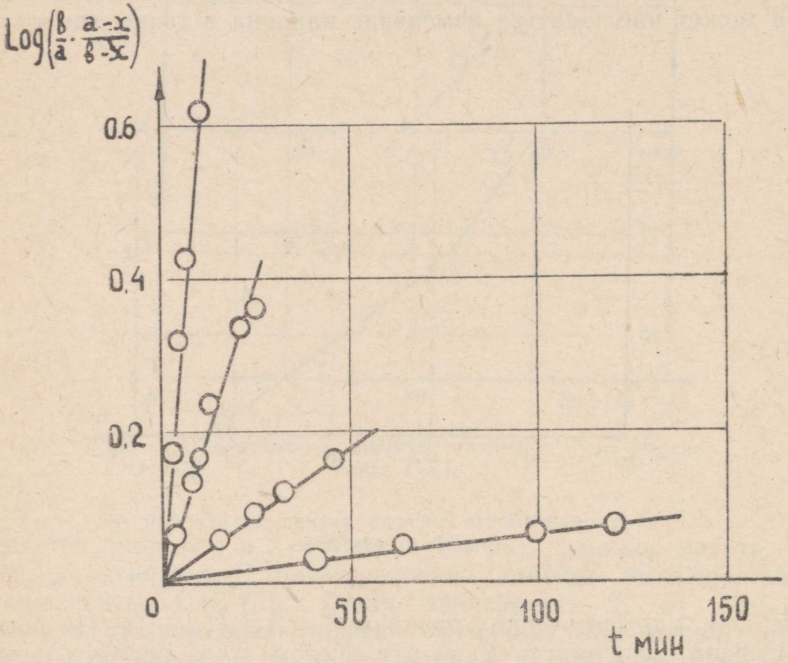


Рис. 3. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых накопления иодистого лития в реакции $C_2H_5Li + JC_2H_5$.

Кинетика реакций изучалась по скорости образования LiHal. Константа скорости второго порядка рассчитывалась по формуле 1. В реакции этиллития с иодистым этилом обнаружен этан, этилен и бутан[2]. В реакции этиллития с бромистым этилом были обнаружены те же газовые продукты в приблизительно тех же соотношениях. Зависимость концентрации LiHal в реакции этиллития с иодистым этилом от времени в координатах $\lg\left[\frac{b}{a}\cdot\frac{a-x}{b-x}\right]$ и t выражается прямыми линиями (рис. 3), что указывает нам выполнение закона $v = k[C_2H_5Li][C_2H_5J]$. Константа скорости

практически не меняется при изменении начальной концентрации этиллития в восемь раз и иодистого этила в два раза. По температурной зависимости константы скорости реакции этиллития с иодистым и бромистым этилом определена энергия активации этих реакций и предэкспоненциальный множитель, значения которых приведены в таблице 1. Константа скорости реакции этиллития с хлористым этилом при температуре 90,3° равна $3{,}89 \cdot 10^{-5}$ л.моль$^{-1}$сек$^{-1}$. Энергия активации этой реакции была рассчитана при предположении, что предэкспоненциальный множитель константы скорости равен 10^7 л.моль$^{-7}$сек$^{-1}$.

При исследовании кинетики реакции алкилов лития необходимо принимать во внимание ассоциацию этих соединений в углеводородных растворителях, которая, как показывают данные последних исследований[8], сохраняется и в газовой фазе.

Наши кинетические данные (выполнение первого порядка по концентрации этиллития) показывают, что в реакциях с галоидалкилами участвует форма этиллития, концентрация которой во много раз превышает все остальные. Если бы активной формой был мономер, при преобладающем присутствии ассоциата, то концентрация этиллития входила бы в кинетическое уравнение в дробной степени. Сохранение первого порядка по этиллитию при всех температурах показывает, что положение не меняется при переходе от иодистого этила к хлористому, реакции которых изучались при различных температурах. Таким образом, наблюдаемые энергии активации соответствуют, очевидно, энергиям активации элементарных процессов. Что касается предэкспонента, то при наличии ассоциатов этиллития во всех случаях его нужно увеличить во столько раз, сколько молекул этиллития содержится в ассоциате.

Таблица 1

Реакция	lg A	Екал	D(C-Hal) ккал	q ккал	$5 + \log K_{30}$
$C_2H_5Li + IC_2H_5$	6,74	13600	51	—16	3,561
$C_2H_5Li + BrC_2H_5$	7,08	16300	65	—10	2,286
$C_2H_5Li + ClC_2H_5$	7,00	19000	80	—11	0,590
$C_2H_5Li + ClC_4H_9$	6,97	18800	76	— 7	0,673
$C_2H_5Li +$ изо C_3H_7Cl	7,00	17600	74	— 5,6	0,400
$C_2H_5Li +$ трС$_4$H$_9$Cl	7,00	13700	70	— 1,2	3,750
$C_2H_5Li + ClCH_2C_6H_5$	4,55	10500	61	+ 7,6	3,225
$C_2H_5Li + ClC_3H_5$	7,59	14100	59	+10	4,087
$C_2H_5Li + ClC(C_6H_5)_3$	4,32	5800	48	+21	5,853

Из таблицы 1 видно, что при переходе от хлористого этила к иодистому энергия активации реакции значительно уменьшается. При 90° скорости реакции отличаются приблизительно в 1000

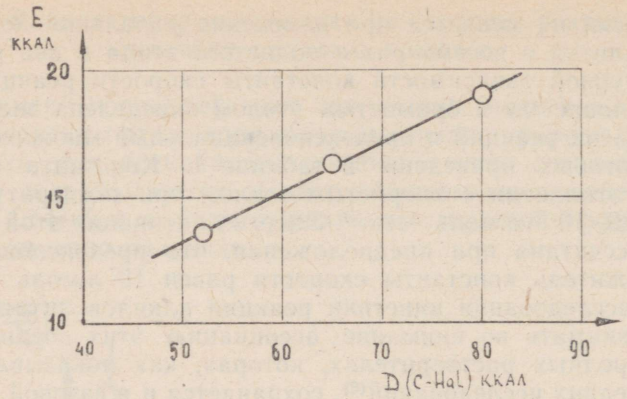


Рис. 4. Зависимость энергии активации реакции $C_2H_5Li + HalC_2H_5$ от энергии связи C-Hal.

раз. Этот факт представляет собой большой интерес, поскольку, как уже отмечалось, тепловой эффект этих реакций должен быть примерно одинаковым. Следовательно, в данном случае различие в скоростях элементарного акта в основном следует за изменением энергии разрывающейся связи. На рис. 4 приведена полученная зависимость энергии активации реакции от энергии связи C-HaL, которая, как можно видеть, является линейной. Интересно сопоставить полученный результат с данными по исследованиям реакций атомарного натрия с хлористым, бромистым и иодистым этилом [9], а также с реакциями молекулярного распада C_2H_5J, C_2H_5Br и C_2H_5Cl [10].

Во всех трех случаях теплота реакции сохраняется приблизительно постоянной при переходе от иодистого этила к хлори-

Таблица 2

Реагент C_2H Hal	E ккал		
	Na	C_2H_5Li	$C_2H_5X \rightarrow HX + C_2H_4$
C_2H_5J	1 1,7	13,6	34,8 *
C_2H_5Br	4,4 4,9	16,3	36,9 *
C_2H_5Cl	7,3 9,7	19,0	43,6 *

* — активационные барьеры этих эндотермических реакций рассчитывались как $\varepsilon = E - q$, где E — экспериментальные энергии активации.

стому. Из таблицы 2 видно, что для трех рядов реакций наблюдается примерно одинаковое возрастание энергии активации по мере увеличения энергии связи C-Hal. Аналогичная картина наблюдается в реакциях атомов хлора и брома с 1,2-дихлорэтаном и 1,2-дибромметаном[9] по схеме: $X + C_2H_4X_2 \rightarrow X_2 + C_2H_4X$. Были получены следующие энергии активации реакций $E_{Cl} = 24{,}5$ ккал и $E_{Br} = 22{,}4$ ккал. Можно привести и другие подобные примеры.

По-видимому, это явление представляет собой общую закономерность химической кинетики. Ее можно сформулировать так: если в ряду сходных реакций тепловой эффект меняется незначительно за счет того, что изменение энергии рвущейся связи компенсируется изменением энергии образующейся связи, то активационный барьер реакции повышается с ростом энергии связей, участвующих в реакции.

Такая зависимость, очевидно, связана с большей крутизной потенциальных кривых более прочных связей по сравнению с потенциальными кривыми слабых связей. Крутизна кривых отталкивания для соответствующих реакций изменяется в том же направлении. Действительно, основная часть энергии отталкивания в реакции $CH_3CH_2Li + HalCH_2CH_3$ возникает между атомами C и Li, с одной стороны, и атомами C и Hal с другой. Расстояния в переходном комплексе между этими атомами уменьшается в ряду C-J, C—Br и C-Cl, что приводит к соответственному увеличению энергии отталкивания. Это схематически представлено на рис. 5, где потенциальные кривые для C-J, C-Br и C-Cl связей рассчитаны по формуле Морзе. Из рисун-

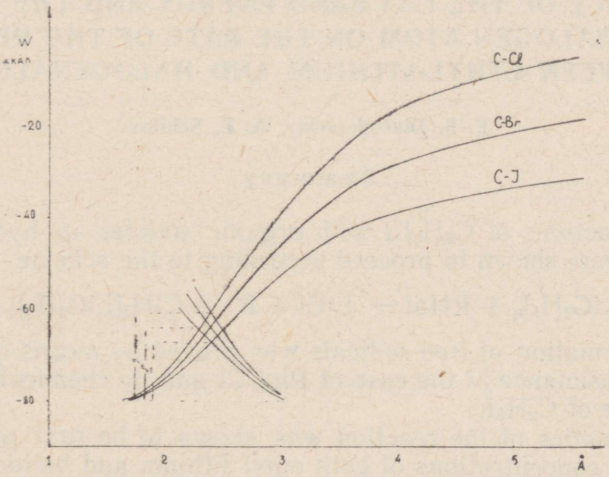


Рис. 5. Потенциальная схема реакции $C_2H_5Li + HalC_2H_5$.

ка видно, что $E_3 > E_2 > E_1$ причем $\Delta E = \beta \Delta D$. На опыте получено $\Delta E = 0{,}18\,\Delta D$.

Можно думать, что для реакций этиллития с рядом иодидов и рядом бромидов существуют такие же зависимости типа $E = A - \alpha q$, как это было найдено для хлористых алкилов. Результаты, полученные нами при изучении кинетики реакций этиллития с иодистым, бромистым и хлористым этилом, указывают на связь между значениями A для этих рядов $\Delta A = \beta \Delta D$, где ΔD — изменение энергии связи C-HaL в ряду C-J, C-Br, C-Cl для одного и того же R. По-видимому, аналогичная связь между величинами A существует и в других рядах реакций, в которых выполняется правило Поляни.

Литература

1. Ф. С. Дьячковский, Н. Н. Бубнов, А. Е. Шилов, ДАН 1958, 123, 5.
2. Ф. С. Дъячковский, Г. А. Капралова, А. Е. Шилов, Труды по химии и химической технологии, г. Горький, 1960, в. 1.
3. А. Д. Степухович, Л. М. Тимонина, ЖФХ, т. 25, в. 1951.
4. M. Polanyi, M. C. Evans, Tr. Farad. Soc., 1938, 34, стр. 11.
5. Н. Н. Семенов, Некоторые проблемы кинетики и реакционной способности, М. 1958.
6. A. E. Shilov, H. Vankataramann, J. Chem. Soc., 1960, 4993.
7. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, М. 1958.
8. R. West, W. Glaze, J. Am. Chem. Soc., 83, 3580, 1961.
9. E.w.R. Steacic, Atomic and Free Rad. Reaction, N. Y., 1959.
10. А. Е. Шилов, Р. Д. Сабирова, Кинетика и катализ, в печати.

INFLUENCE OF THE C-Cl BAND ENERGY AND THE NATURE OF THE HALOGEN ATOM ON THE RATE OF THE REACTION BETWEEN ETHYL-LITHIUM AND HALOGENALCYLS

F. S. Diatsckovskiy, A. E. Schilov

Summary

The reactions of C_2H_5Li with organic halides in hydrocarbon solution were shown to proceed according to the scheme

$$[LiC_2H_5]_n + RHal \rightarrow LiCl + R\cdot + C_2H_5[LiC_2H_5]_{n-1}$$

The formation of free radicals was proved by means of electronic spin resonance in the case of Ph_3CCl and by chemical evidence in the case of C_2H_5I.

The kinetics of the reaction was shown to be first order with respect to concentrations of both ethyl lithium and halide.

For the series of chlorides: Ph_3CCl, C_3H_5Cl, tert-BuCl, iso-PrCl, n-BuCl, EtCl the rate constant increases by a factor of 2×10^5 at

90° C with a decrease in the C-Cl bond energy from 80 to 48 kcal/mole. The activation energy depends approximately linearly on the D(C-Cl). As the changes in reaction heats in the series are solely due to changes in the bond energies, it follows that there holds an equation known as the Polanyi rule

$$E = A - \alpha Q$$

For the series of ethyl halides: C_2H_5Cl, C_2H_5Br, CaH_5I the reaction rate greatly increases in the order C_2H_5Cl, CH_5Br, C_2H_5I. The activation energy for the latter series shows a definite fall from chloride to iodide in spite of the fact that in this case the reaction heats are approximately equal.

The general character of this phenomenon permits the formulation of the following rule:

When the reaction heat in series of similar reactions is practically the same as a result of compensation in changes of energies of bonds formed and ruptured, then the activation energy in this series increases with increasing bond energies.

ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ГАММЕТТА-БРАУНА-ТАФТА К РЕАКЦИЯМ ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА В АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ С КИСЛОТАМИ И ОСНОВАНИЯМИ

Ю. И. Раннева и А. И. Шатенштейн

Корреляционное уравнение, предложенное Гамметтом [1] более двадцати лет тому назад, получило очень широкое применение в теоретической органической химии (см. обзоры Джаффе [2] и В. А. Пальма [3]).

Браун и Окамото [4, 5, 6] показали, что при изменении значений констант σ уравнение Гамметта может быть использовано для описания реакций электрофильного замещения водорода в бензольном кольце ароматических соединений.

С именем Тафта [7—11] связано количественное разделение влияния заместителей на составляющие, соответствующие эффектам сопряжения, индуктивному и стерическому.

Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес и В. И. Зданович [12, 13] измерили скорость изотопного обмена водорода в CH_3-группах паразамещенных производных ацетофенона, бензальацетофенона и 4-ацетилдифенила. Воспользовавшись уравнением Гамметта в его классической форме и значениями констант σ для заместителей, выведенными Мак-Даниэлем и Брауном [14], авторы характеризовали при помощи величины ϱ степень передачи влияния заместителя разными сопряженными системами.

В этом докладе рассматривается вопрос о применении уравнения Гамметта-Брауна-Тафта к реакциям изотопного обмена водорода в ароматическом кольце производных бензола с сильными кислотами и основаниями по результатам, полученным в нашей лаборатории, и по литературным данным.

Сходство между реакциями электрофильного замещения водорода в ароматических соединениях (галоидирование, нитрование, алкилирование и др.) и водородного обмена с серной кислотой впервые заметил Ингольд [15]. Последующие исследования изотопного обмена водорода, выполненные с другими кислотами и с другими ароматическими соединениями, подтвердили

заключение о близком механизме указанных реакций (литературу см. [16]).

Работами нашей лаборатории была установлена и всесторонне обоснована общность закономерностей и близость механизма изотопного обмена водорода в органических веществах с сильными основаниями и металлирования тех же веществ щелочно-органическими соединениями, что позволило объединить эти реакции в одну группу протофильного замещения водорода (подробнее см. [17], там же и литература).

Органическое вещество участвует в реакциях кислотного и основного водородного обмена соответственно как акцептор и как донор протона. Различие механизмов реакций кислотного и основного водородного обмена в ароматических соединениях состоит в том, что реагент (кислота или основание) взаимодействует в одном случае с атомом углерода, а в другом — с атомом водорода СН-связи бензольного кольца. Если применять корреляционные уравнения, то соответственно бо́льший вес приобретает либо составляющая, учитывающая эффект сопряжения, либо — индуктивный эффект заместителя. Вопрос о стерическом эффекте при реакциях водородного обмена в этом докладе не рассматривается.

Для количественной оценки реакционной способности отдельного положения в ароматическом кольце Ингольд [18] предложил воспользоваться факторами парциальной скорости замещения водорода (ф.п.с.).

Ф.п.с. химической реакции замещения водорода в i-том положении (f_i) вычисляют, зная отношение констант скорости замещения водорода в производном бензола с заместителем X и в бензоле.

$$f_i = \frac{k_{C_6H_5X}}{k_{C_6H_5}} a_i n_i, \qquad (1)$$

a_i — доля замещения водорода в i-том положении,

n_i — статистическая поправка, учитывающая, что при монозамещении в производном бензола равноценными являются два орто- два мета- и одно пара-положение, а в бензоле равноценны все шесть СН-связей.

Выражение упрощается применительно к реакциям изотопного обмена водорода в производных бензола, содержащих атом дейтерия или трития, предварительно введенный в определенное положение i.

$$f_i = \frac{k_i}{k_o}, \qquad (2)$$

k_i — константа скорости обмена тяжелого изотопа водорода на протий,

k_o — константа скорости обмена тяжелого изотопа водорода в меченом бензоле.

Браун с сотрудниками (см. литературу [19]) определили ф.п.с. замещения водорода в толуоле при реакциях электрофильного замещения .Браун и Нельсон [20] установили эмпирически зависимость между относительными скоростями замещения водорода в разных положениях и химической активностью реагентов. Чем они активнее, тем менее избирательно замещение и тем ближе соотношение между выходами изомеров к статистически равновероятному распределению. Сформулированное Брауном и Нельсоном в форме количественной зависимости соотношение селективности замещения имеет вид:

$$\lg f_p = C \lg \frac{f_p}{f_m} = C F_s, \qquad (3)$$

где f_p и f_m — ф.п.с. замещения в пара- и мета-положения, F_s — фактор селективности, C — константа.

Одним из докладчиков [21] была показана применимость этого уравнения к реакциям водородного обмена между толуолом и различными кислотами и отмечено, что абсолютная величина F_s характеризует степень полярности переходного состояния. Замещение мало селективно при реакциях ионного типа. Вскоре Штокк и Браун [19] независимо подтвердили применимость соотношения селективности к реакциям кислотного водородного обмена. Одновременно они обработали экспериментальные данные по определению ф.п.с. для 47 реакций электрофильного замещения водорода в толуоле. Отобрав из них наиболее надежные значения для 32 реакций, авторы нашли, что отношение $\lg f_p / \lg f_m = 4{,}04 \pm 0{,}37$.

Браун с сотрудниками [4] установили, что соотношение селективности (3) является лишь частным случаем правила линейной зависимости между изменениями свободной энергии и может быть легко приведено к виду уравнения Гамметта (4)

$$\lg \frac{k}{k_o} = \varrho \sigma. \qquad (4)$$

Левая часть уравнения (4) является ничем иным как выражением ф.п.с., если за стандартную реакцию принять реакцию замещения водорода в бензоле:

$$\lg f_i = \varrho \sigma. \qquad (5)$$

Написав соответствующие выражения для $\lg f_p$ и $\lg f_m$ и вычтя из первого второе, получим

$$\lg \frac{f_p}{f_m} = \varrho (\sigma_p - \sigma_m). \qquad (6)$$

При этом сделано допущение, что $\varrho_p = \varrho_m = \varrho$, т. е. реакционная константа ϱ не зависит от того, происходит ли реакция в

пара- или в мета-положении. Соотношение селективности примет такой вид:

$$\lg f_p = \frac{\sigma_p}{\sigma_p - \sigma_m} \lg \frac{f_p}{f_m} = \frac{\sigma_p}{\sigma_p - \sigma_m} F_s. \qquad (7)$$

При том же допущении ($\varrho_p = \varrho_m$) из ур-ния (5), записанного для f_p и f_m, делением одного выражения на другое получим:

$$\frac{\lg f_p}{\lg f_m} = \frac{\sigma_p}{\sigma_m} = \text{const}. \qquad (8)$$

Как сказано выше, по Штокку и Брауну для реакций электрофильного замещения водорода в толуоле константа численно равна 4,04.

Рассматривая вопрос о применимости уравнения Гаммета к реакциям электрофильного замещения водорода в ароматическом кольце, Браун и Окамото [4—6] пришли к выводу о необходимости изменить числовые значения констант σ, особенно σ_p. Это вызвано тем, что благодаря сопряжению электронодонорных заместителей (в частности CH_3-группы) с положительно заряженным реакционным центром в переходном состоянии, положительный заряд делокализуется, и такие заместители способны стабилизировать переходной комплекс в бóльшей степени, чем это можно ожидать, исходя из гамметтовских значений констант σ. Константы заместителей были обозначены σ^+, для того чтобы их отличить от обычных констант σ в уравнении Гаммета.

Позднее Юкава и Цуно [22, 23] отметили, что ур-ние $f_i = \varrho\sigma_i^+$ при данном значении константы σ^+ удовлетворяет лишь тем реакционным сериям, для которых способность заместителя к участию в сопряжении в переходном состоянии эквивалентна этой способности у стандартной реакционной серии, использованной при определении значений σ^+.

В мета-положении молекулы толуола эффект сопряжения практически не сказывается, поэтому Браун и Окамото [4] считали, что $\sigma^+_{m(CH_3)} = \sigma_{m(CH_3)} = -0{,}069$. Учитывая, что $\sigma^+_{p(CH_3)}/\sigma^+_{m(CH_3)} = 4{,}04$ (см. выше), они вычислили $\sigma^+_{p(CH_3)} = -0{,}280$. Зная значение констант $\sigma^+_{p(CH_3)}$ и $\sigma^+_{m(CH_3)}$, нетрудно определить ϱ для разных реакций электрофильного замещения водорода в толуоле и установить σ^+ для других заместителей.

Теперь обсудим, в какой мере сделанные выводы применимы к реакциям изотопного обмена водорода в ароматических соединениях с кислотами. Сводка результатов для реакций дейтеро- и тритий-обмена в толуоле дана в таблице 1.

В таблицу 1 не включены только результаты, полученные Олссоном [31], так как его опыты в отличие от опытов других авторов выполнены в гетерогенных условиях, а при вычислении

Таблица 1

Факторы парциальной скорости, факторы селективности и константы при водородном обмене толуола с кислотами

№	Реагент и температура	Изотоп	f_o	f_m	f_p	F_s	$-\varrho_p$	$-\varrho_m$	$\frac{\lg f_p}{\lg f_m}$	Ссылка
1.	HBr; 25°	D	100	5	4000	2,90	12,88	10,13	5,15	26
2.	CF_3COOH; D_2O; 70°	D	253	3,5	421	2,08	9,38	7,88	4,82	28
2.	CF_3COOH; H_2O; 70°	D	250	3,8	420	2,04	9,38	8,41	4,52	27
4.	CF_3COOH; 25°	D	263	3,6	350	1,99	9,08	8,00	4,65	30
5.	CF_3COOH; H_2SO_4; H_2O; 25°	T	541	9,2	702	1,88	10,17	13,98	2,95	24
6.	CF_3COOH; H_2SO_4; H_2O; 25°	T	305	5	313	1,80	8,91	10,12	3,57	24
7.	H_2SO_4 (71%); 25°	T	250	5	250	1,70	8,56	10,12	3,43	24,25
8.	H_2SO_4 (68%); 25°	D	83	1,9	83	1,64	6,85	4,04	6,88	29
9.	CF_3COOH; $HClO_4$; H_2O; 25°	T	330	7,2	313	1,63	8,91	12,42	2,91	24

Таблица 2

Факторы парциальной скорости, факторы селективности и константы при водородном обмене т-бутилбензола с кислотами

№	Реагент и температура	Изотоп	f_o	f_m	f_p	F_s	$-\varrho_p$	$-\varrho_m$	$\frac{\lg f_p}{\lg f_m}$	Ссылка
1.	CF_3COOH (63%); 70°	D	198	7	490	1,84	10,35	9,37	3,18	28
2.	CF_3COOH; H_2SO_4; H_2O; 25°	T	—	32	863	1,43	11,29	16,73	1,94	24
3.	CH_3COOH; H_2SO_4; H_2O; 25°	T	—	9,3	230	1,39	9,09	10,75	2,44	24
4.	CF_3COOH; $HClO_4$; H_2O; 25°	T	393	23,7	387	1,21	9,97	15,28	1,89	24
5.	H_2SO_4 (71%) 25°	T	170	—	180	—	8,65	—	—	24,25

ф.п.с. Олссон пользовался не экспериментально определенными константами скорости обменных реакций, а константами скорости образования соответствующих переходных комплексов.

На каждом из приведенных ниже графиков (рис. 1—3) для сравнения нанесены точки для химических реакций электрофильного замещения водорода в толуоле (*a* — бромирование

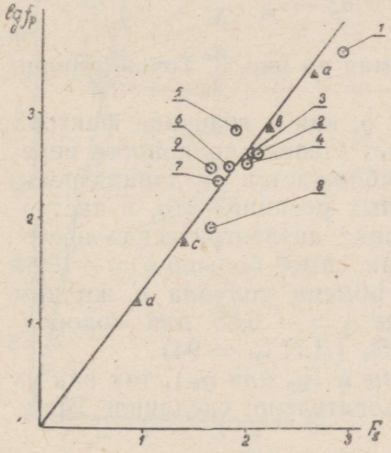


Рис. 1. Соотношение между $\lg f_p$ и F_s для реакций электрофильного замещения водорода в толуоле.

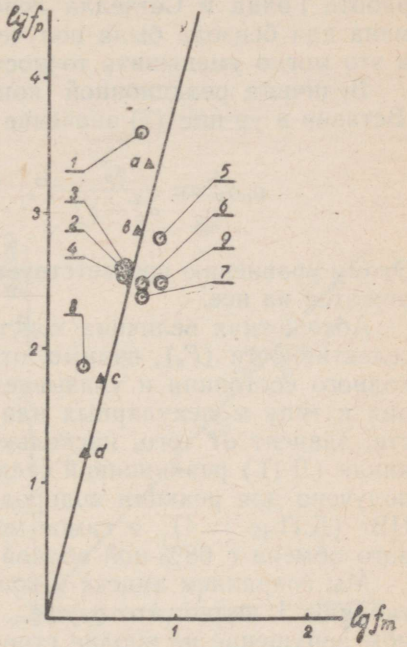


Рис. 2. Соотношение между $\lg f_p$ и $\lg f_m$ для реакций электрофильного замещения водорода в толуоле.

[32], *b* — ацилирование [33], *c* — нитрование [34] и *d* — меркурирование [35]).

Приняв $\sigma_p^+ = -0{,}28$ и $\sigma_m^+ = -0{,}069$, мы рассчитали F_s, ϱ_m и ϱ_p по значениям f_m и f_p.

На рис. 1 отложены $\lg f_p$ против F_s. В соответствии с уравнением (7) принято, что тангенс угла наклона прямой равен $\sigma_p^+/(\sigma_p^+ - \sigma_m^+)$ и уравнение (3) имеет вид $\lg f_p = -1{,}33F_s$. Для всех реакций кислотного водородного обмена точки ложатся близко к расчетной прямой. Таким образом, сейчас на значительно бо́льшем экспериментальном материале подтвержден

сделанный ранее [21] вывод о приложимости правила селективности в равной мере к химическим реакциям электрофильного замещения и к реакциям изотопного обмена водорода в толуоле.

Удовлетворительно выполняется линейная зависимость, соответствующая уравнению (8): $\lg f_p = 4{,}04 \lg f_m$ (рис. 2). Голд и Сетчелл [29] сделали отрицательное заключение о соблюдении этой зависимости. Заметим, что, как подчеркивает Иборн [24], в работе Голда и Сетчелла константа скорости водородного обмена для бензола была получена путем далекой экстраполяции и это могло уменьшить точность результата.

Величина реакционной константы ϱ связана линейно с F_s. Вставив в ур-ние (7) значение $\lg f_i$ из ур-ния (5), получим

$$\varrho_p \sigma_p^+ = \frac{\sigma_p^+}{\sigma_p^+ - \sigma_p^+} F_s; \qquad \varrho_p = \frac{F_s}{\sigma_p^+ - \sigma_m^+} = 4{,}8 F_s .$$

Этому уравнению соответствует прямая на рис. 3. Точки хорошо ложатся на нее.

Абсолютная величина константы ϱ, как и величина фактора селективности (F_s), видимо, отражает степень полярности переходного состояния и указывает, приближается ли данная реакция к типу молекулярных или ионных реакций. Это, в частности, зависит от того, насколько велика диэлектрическая постоянная (Д.П.) реакционной среды. Так, самое большо $\varrho = -12{,}88$ получено для реакции водородного обмена толуола с жидким HBr (Д.П.$_{25°} = 4$), а самое меньшее $\varrho = -6{,}85$ для водородного обмена с 68%-ной водной H_2SO_4 (Д.П.$_{25°} = 94$).

Мы сохраняем индекс у константы ϱ (ϱ_p или ϱ_m), так как из таблицы 1 видно, что $\varrho_p \neq \varrho_m$. Следовательно, сделанное Брауном допущение не вполне строго.

Заметим, что на всех графиках (рис. 1—3) точки, соответствующие тритий-обмену, и точки для дейтерообмена лежат по разные стороны от прямой линии. Вероятно, это не случайно и объясняется изотопным эффектом реакционной способности, о котором пишет Олссон [31].

Таблица 2 содержит данные по водородному обмену в т-бутилбензоле. Их обработка аналогична изложенной выше. Среднее значение отношения $\lg f_p / \lg f_m = 2{,}46$ довольно близко к величине (2,89), полученной Штокком и Брауном [36] для химических реакций электрофильного замещения водорода в т-бутилбензоле.

Из экономии места мы не включили в текст графики, аналогичные рис. 1—3. Разброс точек несколько больше, чем в случае толуола. Ограничимся графиком (рис. 4), показывающим линейную зависимость между логарифмами ф.п.с. изотопных и химических реакций замещения водорода в пара-положении, проведенных для толуола и т-бутилбензола в одинаковых усло-

виях, в связи с чем константы ϱ каждой реакции для обоих веществ должны быть равны и график, таким образом, иллюстрирует постоянство отношения $\sigma^{+}_{p(CH_3)} / \sigma^{+}_{p(т-Bu)}$.

Итак, уравнение Гамметта-Брауна удовлетворительно описывает те данные по кислотному водородному обмену в алкилбензолах, которыми мы располагаем в настоящее время.

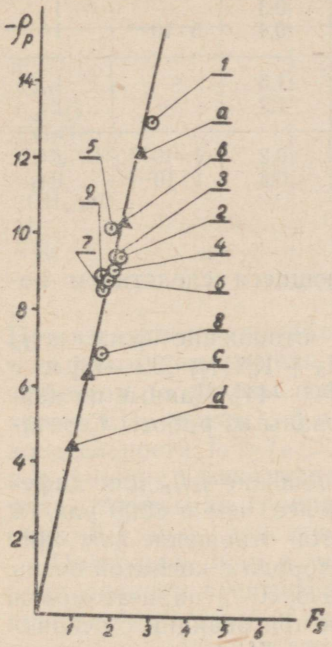


Рис. 3. Соотношение между ϱ_p и F_S для реакций электрофильного замещения водорода в толуоле.

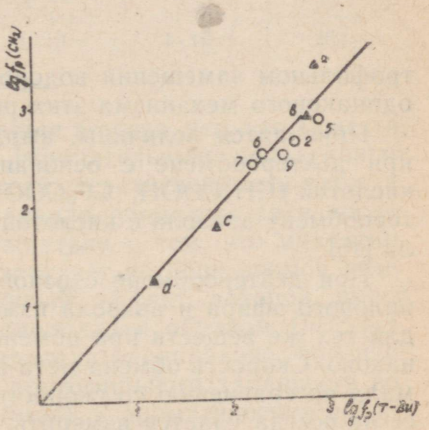


Рис. 4. Соотношение между $\lg f_p$ для реакций электрофильного замещения водорода в толуоле и т-бутилбензоле.

Определения ф.п.с. реакций протофильного замещения водорода немногочисленны. За исключением одной работы по металлированию т-бутилбензола [37] все они относятся к реакциям изотопного обмена водорода в производных бензола с раствором амида калия в жидком аммиаке [38—43].

В начале доклада было сказано в общем виде о сущности отличий электрофильного и протофильного замещения водорода в ароматических соединениях.

Данные табл. 3 иллюстрируют различия природы эффектов передачи влияния заместителей при протофильном и при элек-

Таблица 3

Факторы парциальной скорости дейтерообмена с основанием и с кислотой, отнесенные к f_p

Группа	основание			кислота		
	орто	мета	пара	орто	мета	пара
OC_6H_5	5000	12	1	0,3	—	1
OCH_3	1000	2	1	0,4	$5 \cdot 10^{-6}$	1
$NC_6H_5(CH_3)$	19	2,2	1	1,3	—	1
$N(CH_3)_2$	18	3	1	1,2	—	1
C_6H_5	1,7	1,1	1	0,2	$1 \cdot 10^{-4}$	1
CH_3	0,6	1	1	0,3	$1 \cdot 10^{-3}$	1

трофильном замещении водорода, являющиеся следствием неодинакового механизма этих реакций.

Приводятся величины, выражающие отношение ф.п.с. к f_p при дейтерообмене с основанием ($NH_3 + KNH_2$) [39—43] и с кислотой (CH_3COOH, CF_3COOH, HBr) [41—44]. Данные по дейтерообмену анизола с кислотой заимствованы из работы Сетчелла [45].

При дейтерообмене с основанием отношение f_o/f_p для дифенилового эфира и анизола изменяется более чем в 8000 раз, а для тех же веществ при обмене с кислотой отношение f_o/f_p одинаково. Скорость обмена мета-атомов водорода с кислотой очень мала по сравнению со скоростью обмена орто- и пара-атомов и ее не всегда удается измерить, тогда как при реакции с основанием для всех веществ (кроме толуола) $f_o > f_m > f_p$.

Таким образом, одни и те же заместители совершенно поразному ориентируют замещение водорода в ароматическом кольце при реакции с основанием и с кислотой. Такие заместители, как $N(CH_3)_2$, $N(CH_3)C_6H_5$, OCH_3, OC_6H_5, ориентируют электрофильное замещение водорода преимущественно в орто- и пара-положения, будучи электронодонорами. В сопряжении с π-электронами кольца находится свободная пара электронов атома азота или кислорода заместителя, вследствие чего электронная плотность повышается у орто- и пара-атомов углерода кольца по сравнению с мета-атомами и по сравнению с атомами углерода в незамещенном бензоле. Атомы с повышенной электронной плотностью легче подвергаются атаке электрофильного реагента, в частности, кислоты. CH_3-группа ориентирует замещение водорода аналогичным образом. В данном случае, вероятно, играет роль эффект сверхсопряжения.

Сводка определенных к настоящему времени значений ф.п.с.

дейтерообмена в производных бензола с раствором амида калия в жидком аммиаке приводится в табл. 4.

Таблица 4

Факторы парциальной скорости дейтерообмена с раствором KNH_2 в жидком NH_3

	$f_{орто}$	$f_{мета}$	$f_{пара}$	Ссылка
F	10^6	10^3	10^2	38
CF_3	10^5	10^4	10^4	38
C_6H_5O	$2 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10$	4	39,41
CH_3O	$5 \cdot 10^2$	1	$5 \cdot 10^{-1}$	39,40
$C_6H_5(CH_3)N$	33	2,9	1,3	43
C_6H_5	4,7	3,3	2,9	26
$(CH_3)_2N$	1,4	$2 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-2}$	42
H	1	1	1	—
CH_3	$2 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-1}$	26

При взгляде на эту таблицу бросается в глаза, что для веществ, у которых заместитель обладает отрицательным индуктивным эффектом (а таковы все заместители, перечисленные в табл. 4, кроме CH_3-группы), ф.п.с., как правило, уменьшается в последовательности $f_o > f_m > f_p$ в соответствии с тем, что индуктивное влияние заместителя быстро затухает по цепи атомов углерода. Метильная группа, индуктивный эффект которой имеет обратный знак, действует противоположным образом ($f_o < f_m$).

Поскольку одни и те же заместители неодинаково ориентируют реакции электрофильного и протофильного замещения водорода (кислотный и основной обмен) в ароматических соединениях, то нельзя ждать, чтобы константы σ^+, которые хорошо передают влияние заместителей при реакциях электрофильного замещения, оказались пригодными для описания влияния тех же заместителей при протофильном замещении.

Гамметовские константы σ характеризуют суммарно эффект сопряжения и индуктивный эффект заместителя. Константы σ^+, введенные Брауном и Окамото [4—6], учитывают повышенный вес эффекта сопряжения при пара-замещении в ароматическом кольце в присутствии электронодонорного заместителя и поэтому σ значительно отличаются по величине от σ_p. Естественно, что отличия σ и σ^+ для мета-положения гораздо меньше.

Тафт [7] выделил индуктивную составляющую для констант заместителей σ и приводит численные значения чисто индуктивных констант σ_I.

Для наглядности в табл. 5 сопоставлены σ_m, σ_p (по Мак Даниэлю и Брауну [14]), σ_m^+, σ_p^+ (по Брауну и Окамото [11, 17]) и σ_I по Тафту [9] для заместителей, представленных в табл. 4.

Таблица 5

Разные значения констант

Заместитель	σ_m	σ_p	σ_m^+	σ_p^+	σ_I
F	+0,337	+0,62	+0,352	—0,073	+0,52
CF_3	+0,43	+0,54	+0,520	+0,612	+0,41
OC_6H_5	+0,252	—0,320*	—	—0,5	+0,38
OCH_3	+0,115	—0,268	+0,047	—0,778	+0,25
C_6H_5	+0,06	—0,01	+0,109	—0,179	+0,10
$N(CH_3)_2$	—	—0,83	—	—1,7	+0,10
H	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH_3	—0,069	—0,170	—0,069	—0,28	—0,05

В корреляционных уравнениях типа уравнения Гамметта вовсе не рассматривается реакционная способность орто-положения из-за возможных стерических затруднений. Вместе с тем индуктивное влияние заместителя должно быть наиболее ярко выражено именно в орто-положении.

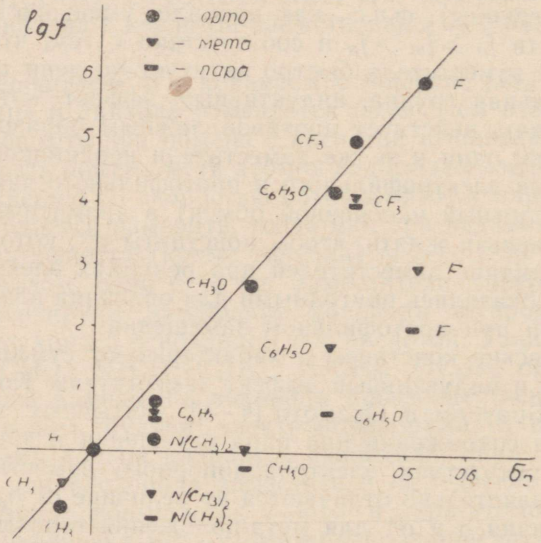


Рис. 5. Соотношение между $\lg f_i$ и σ_I для реакций протофильного замещения водорода в производных бензола.

* По Джаффе [2]: —0,028.

На рис. 5 выражены графические соотношения между ф.п.с. замещения атомов дейтерия соответственно в орто-, мета- и пара-положениях кольца. Для орто-замещения имеется удовлетворительная корреляция: $\lg f_o = 11\,\sigma_I$. Ее можно признать тем более удовлетворительной, что хотя на водородном обмене стерические препятствия отражаются меньше, чем на химических реакциях, но они не исключены. Кроме того, не все значения ф.п.с. вполне надежны. Это в первую очередь относится к ф.п.с. для C_6H_5F и $C_6H_5CF_3$, вычисленным по результатам измерений Робертса с сотрудниками [38]. Наконец, на точность результатов может оказать влияние и то обстоятельство, что кинетические измерения выполнены при разных концентрациях амида калия и при разных температурах, поскольку f_o для изученных веществ различается в 10^7 раз. Изменение же условий опытов обычно отражается на величине константы ϱ.

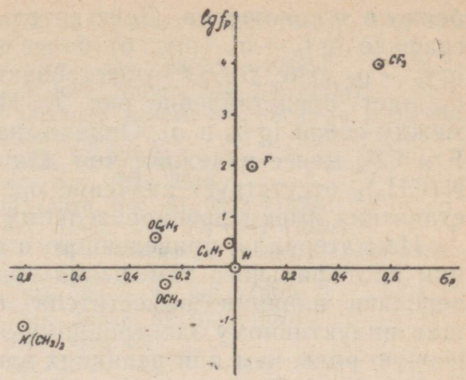


Рис. 6. Соотношение между $\lg f_p$ и σ_p для реакций протофильного замещения водорода в производных бензола.

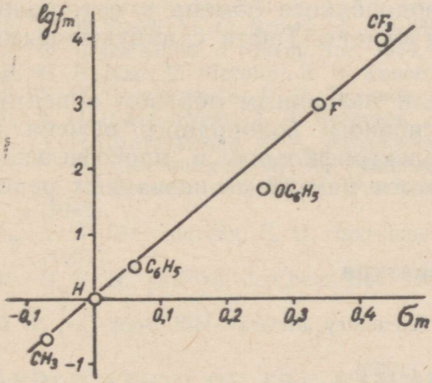


Рис. 7. Соотношение между $\lg f_m$ и σ_m для реакций протофильного замещения водорода в производных бензола.

Разброс точек гораздо больше при сопоставлении $\lg f_p$ и σ_p.

Среди заместителей, перечисленных в табл. 4, имеются группы $N(CH_3)_2$ и OCH_3, которые относятся к категории наиболее энергичных электронодоноров (при реакциях электрофильного замещения водорода). Видимо, с этим обстоятельством связан тот факт, что для этих групп $f_p < 1$ (ср. [38]). Точка для $N(CH_3)_2$ больше других отклоняется от прямой и на графике $\lg f_o - \sigma_I$ (рис. 5). Наиболее вероятно, что при реакциях протофильного замещения водорода в таких соединениях уже достаточно отчетливо обнаруживается составляющая эффекта сопряжения, осо-

бенно в p-положении. Действительно, распределение точек на графике $\lg f_p - \sigma_p$ (рис. 6) более закономерно, чем на графике $\lg f_p - \varrho_I$ (рис. 5). О существовании корреляции между $\lg f_m$ и σ_m дает представление рис. 7. Несколько хуже коррелируют между собой $\lg f_m$ и σ_I. Однако напомним, что значения f_m для F и CF_3 менее надежны, чем для других заместителей, а для $N(CH_3)_2$ отсутствует значение σ_m. Поэтому такого рода сопоставления имеют предварительный характер.

Из материала, приведенного в докладе, видно, что при реакции протофильного замещения водорода в суммарном эффекте передачи влияния заместителя составляющая, соответствующая индуктивному электронному эффекту, играет более существенную роль, чем при реакциях электрофильного замещения водорода в ароматических соединениях.

Выводы

1. К реакциям гомогенного кислотного водородного обмена в алкилбензолах применимо соотношение селективности Брауна и уравнение Гамметта с константами σ^+, выведенными Брауном и Окамото.

2. К реакциям основного водородного обмена в орто-положении приложимо уравнение Гамметта-Тафта с индуктивными константами σ_I.

3. Одни и те же заместители различным образом ориентируют реакции кислотного и основного водородного обмена в ароматических соединениях (электрофильное и протофильное замещение) вследствие различия в механизме названных реакций.

Литература

1. L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Co., N. Y., 1940.
2. H. H. Jaffe, Chem. Revs., **53**, 191 (1953).
3. В. А. Пальм, Успехи Химии **30**, 1069 (1961).
4. C. W. McGary, J. Okamoto, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. **77**, 3037 (1955).
5. H. C. Brown, J. Okamoto, J. Am. Chem. Soc. **79**, 1913 (1957).
6. H. C. Brown, J. Okamoto, J. Am. Chem. Soc. **80**, 4979 (1958).
7. R. W. Taft, гл. XIII в книге «Пространственные эффекты в органической химии», ИЛ, М. 1960.
8. R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc. **74**, 3120 (1952).
9. R. W. Taft, J. C. Lewis, J. Am. Chem. Soc. **80**, 2436 (1958).
10. R. W. Taft, J. C. Lewis, J. Am. Chem. Soc. **81**, 5343 (1959).
11. R. W. Taft, S. Ehrenson, J. C. Lewis, R. E. Glick, J. Am. Chem. Soc. **81**, 5352 (1959).
12. Д. Н. Курсанов, В. И. Зданович, З. Н. Парнес, ДАН СССР **128**, 1196 (1952).

13. З. Н. Парнес, В. И. Зданович, Д. Н. Курсанов, ДАН СССР, **132**, 1322 (1960).
14. D. H. McDaniel, H. C. Brown, J. Org. Chem., **23**, 420 (1958).
15. C. K. Ingold, C. G. Raisin, C. L. Wilson, Nature, **134**, 734 (1934).
16. А. И. Шатенштейн, Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях, АН СССР, М. 1960.
17. А. И. Шатенштейн, Tetrahedron **18**, 95 (1962).
18. C. K. Ingold, F. R. Show, J. Chem. Soc. **1927**, 2918.
19. L. M. Stock, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. **81**, 3323 (1959).
20. H. C. Brown, K. L. Nelson, J. Am. Chem. Soc. **75**, 6292 (1953).
21. А. И. Шатенштейн, Доклад на VIII Менделеевском съезде, Секция радиохимии и химии изотопов, 1958, Изд. АН СССР.
22. J. Jukava, J. Tsuno, Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 965 (1959).
23. J. Jukava, J. Tsuno, Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 971 (1959).
24. C. Eaborn, R. Taylor, J. Chem. Soc. **1961**, 247.
25. C. Eaborn, R. Taylor, J. Chem. Soc. **1960**, 3301.
26. Е. Н. Юрыгина, П. П. Алиханов, Е. А. Израилевич, П. Н. Маночкина, А. И. Шатенштейн, ЖФХ, **34**, 587 (1960).
27. W. M. Lauer, G. W. Matson, G. Stedman, J. Am. Chem. Soc. **80**, 6433 (1958).
28. W. M. Lauer, G. W. Matson, G. Stedman, J. Am. Chem. Soc. **80**, 6437 (1958).
29. V. Gold, D. P. N. Satchell, J. Chem. Soc. **1956**, 2743.
30. E. L. Mackor, P. J. Smit, J. H. van de Waals, Trans. Faraday Soc. **53**, 1309 (1957).
31. S. Olsson, Ark. Kemi, **16**, 498 (1960).
32. L. M. Stock, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. **81**, 5615 (1959).
33. H. C. Brown, G. Marino, J. Am. Chem. Soc. **81**, 5611 (1959).
34. H. Cohn, E. D. Hughes, M. H. Jones, M. G. Peeling, Nature, **169**, 291 (1952).
35. H. C. Brown, M. Dubeck, J. Am. Chem. Soc. **81**, 5608 (1959).
36. L. M. Stock, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. **81**, 5621 (1959).
37. D. Bryce-Smith, J. Chem. Soc. **1954**, 1079.
38. G. E. Hall, R. Piccolini, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 1955, **77**, 4540.
39. А. И. Шатенштейн, А. Н. Таланов, Ю. И. Раннева, ЖОХ, **30**, 583 (1960).
40. А. И. Шатенштейн, А. В. Веденеев, ЖОХ, **28**, 2644 (1958).
41. А. И. Шатенштейн, Е. А. Израилевич, ЖФХ, **32**, 2711 (1958).
42. А. И. Шатенштейн, Ю. И. Раннева, ЖОХ, **32**, 1423 (1961).
43. А. И. Шатенштейн, Ю. И. Раннева, Т. Т. Коваленко, ЖОХ, **33**, № 3 (1962).
44. А. И. Шатенштейн, Е. Н. Звягинцева, З. Н. Овчинникова, ЖОХ, **31**, 1432 (1961).
45. D. P. N. Satchell, J. Chem. Soc. **1956**, 3911.

APPLICATION OF THE HAMMETT-BROWN-TAFT EQUATION TO THE HYDROGEN EXCHANGE REACTIONS OF THE AROMATIC COMPOUNDS WITH ACIDS AND BASES

J. I. Ranneva and A. I. Schatenschtein

(Summary)

The mechanisms of the hydrogen exchange in the presence of acids or bases are different. The interaction between acids and aromatic cycle is directed to the carbon atom, but in the case of bases the C—H band will be attaked. The substratum has the beha-

vior of the proton acceptor or donor respectively. Different mechanisms of the hydrogen exchange reactions bear different electronic mechanisms transferring the influence of the substituents, connected with the aromatic cycle, and the different orientation-rules are presented. It can be easily demonstrated, when the partial rate factors of the acid and basic hydrogen exchange of the benzene derivatives are compared. Several typically electronodonating and ortho- and para-orientant substituents, when the acid hydrogen exchange or other electrophilic substitution reactions are the case, became the electron acceptors when the basic exchange or other reactions of the protophilic substitution of the hydrogen occur. In the last case the reaction rate decreases from ortho to metha, and from metha- to para-positions.

The acid hydrogen exchange in metha- and para-positions of toluene and t-butylbenzene could be described by Hammett's equation when the substituent constant σ^+ of Brown and Okamoto are used. The σ^+ values take account of the enhanced partial weight of the conjugation of the substituent electrons with the positively charged reaction center in the transition state. The absolute value of ϱ^+ could be considered as the measure of the polarity of the transition state and the information about the ionic or molecular character of the reaction could be obtained, in the dependence, for example, upon the dielectrical constant of mediae.

When the basic hydrogen exchange is considered, the induction term becomes the most important one in the summary substituent effect.

Substitution of the hydrogen in ortho-position, where the influence of the inductive effect is highest, can be satisfactorily described by Hammett's equation when the Taft inductive substituent constants σ_I are used. When the reaction site is removed to the metha-position, the concerted influence of the inductive and conjugative effects could be detected and σ_m constants as given by MacDaniel and Brown schould be used when the basic hydrogen exchange (the ammonia solution of the potassium amide) is considered. There is also the correlation between lg f_p and σ_p.

So the application of the Hammett-Brown-Taft equation to the reaction of isotope hydrogen exchange in the aromatic cycle of the benzene derivatives could be considered, as a most convenient method to describe the changes in the reactivity of these compounds in the dependence on their chemical nature and on the physical behavior of the mediae.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ ПРИ БЕНЗОИЛИРОВАНИИ ПРОИЗВОДНЫХ АНИЛИНА

Л. М. Литвиненко и А. И. Кириченко

Харьковский государственный университет

Реакция ацилирования ароматических аминов ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот широко используется в лабораторной практике и лежит в основе производственного получения многих продуктов органического синтеза. Поэтому всестороннее исследование кинетики этой реакции, помимо теоретического интереса, имеет и практическое значение.

В настоящей работе мы поставили перед собой задачу количественно оценить возможности каталитического действия некоторых третичных аминов в зависимости от их основности и строения на процесс ацилирования бензоилхлоридом анилина и его производных (*м*-хлоранилина, *п*-хлоранилина и *п*-нитроанилина). В качестве объектов исследования были избраны различные по природе и основности третичные амины: триэтиламин, N,N-диметиланилин, пиридин, 2-метилпиридин, 4-металпиридин и 2,6-диметилпиридин. Реакция бензоилирования изучалась при 25° в бензоле в присутствии небольших добавок третичных аминов, концентрация которых в растворе обычно варьировалась от 0,005 до 0,1 моля/л.

I. Экспериментальная часть

Бензол, бензоилхлорид, первичные ароматические и третичные амины тщательно очищались. Чистота этих реактивов проверялась по их физическим и химическим параметрам. Вещества хранились в темных запаянных ампулах. Приготовление растворов реагентов и катализаторов, а также измерение скорости производилось как и в предыдущих работах [1—3]. Так, реакция в необходимый момент времени прерывалась вливанием в реакционный сосуд бензольного раствора диэтиламина, после чего смесь подкислялась и остаточное количество ароматиче-

ского амина потенциометрически оттитровывалось диазометрическим методом *.

Во всех опытах начальная концентрация бензоилхлорида была вдвое меньше начальной концентрации первичного ароматического амина. Каждый опыт повторялся не менее двух-трех раз.

В случае вычисления постоянных линейного уравнения по экспериментальным данным применялся метод наименьших квадратов.

II. Результаты кинетических измерений и их обсуждение

Реакция бензоилирования первичных ароматических аминов в бензоле протекает следующим образом:

$$C_6H_5COCl + ArNH_2 \rightarrow C_6H_5CONHAr + HCl \quad \text{(медленно)}, \quad (1)$$

$$HCl + ArNH_2 \rightarrow Ar\overset{+}{N}H_3 \cdot Cl^- \quad \text{(быстро)}, \quad (2)$$

или суммарно

$$C_6H_5COCl + 2\,ArNH_2 \rightarrow C_6H_5CONHAr + Ar\overset{+}{N}H_3 \cdot Cl^-. \quad (3)$$

Скорость реакции определяется уравнением

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - 2x), \quad (4)$$

где a — концентрация бензоилхлорида, b — концентрация первичного ароматического амина, x — количество прореагировавшего бензоилхлорида и k — константа скорости реакции.

В смесях бензола с третичными аминами с реакцией (2) конкурирует процесс

$$HCl + B \rightarrow BH^+ \cdot Cl^-, \quad \text{(быстро)} \quad (5)$$

где B — третичный амин.

В связи с тем, что все изучаемые нами третичные амины основнее бензоилируемых первичных аминов, реакция (2) полностью подавляется реакцией (5) даже при самых низких концентрациях третичных аминов, в результате чего стехиометрия процесса бензоилирования описывается уже не уравнением (3), а схемой (1). При этом происходит, естественно, увеличение эффективной концентрации первичного амина в растворе и уравнение скорости примет следующий вид:

---

* Ввиду того, что N, N-диметиланилин нитрозируется нитритом натрия, контроль за ходом реакции в данном случае осуществляется при помощи потенциометрического титрования образующегося по реакции иона хлора азотнокислым серебром [4].

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x). \qquad (6)$$

Соли третичного амина, образующиеся по реакции (5), могут в условиях опыта находиться либо в растворенном состоянии (хлоргидраты пиридина, 2-метилпиридина, 4-метилпиридина и N,N-диметиланилина), либо более или менее полно выделяться в осадок. Чаще всего процессу осаждения соли предшествует состояние пересыщения раствора (триэтиламин, 2,6-диметилпиридин).

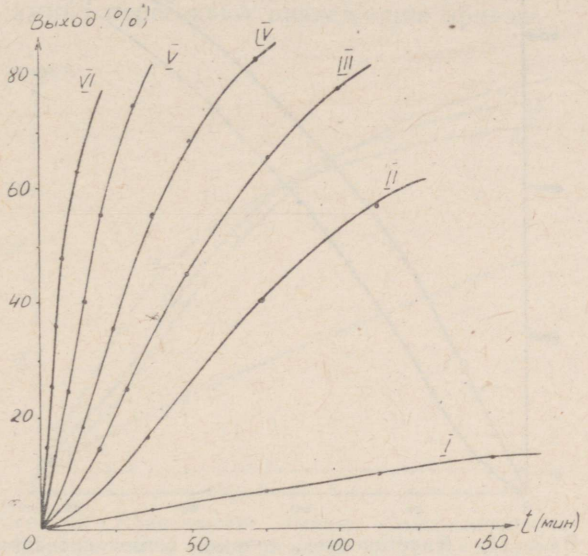


Рис. 1. Кинетические кривые бензоилирования *м*-хлоранилина в смесях бензола с пиридином; $m = 0$ (I), $m = 0{,}005$ (II), $m = 0{,}0125$ (III), $m = 0{,}025$ (IV), $m = 0{,}05$ (V), $m = 0{,}1$ (VI); $a = 0{,}0025$. Здесь и на рис. 3 для $m = 0$ приведена рассчитанная кинетическая кривая с учетом изменения стехиометрии реакции под влиянием третичного амина [5].

Экспериментальное изучение кинетики бензоилирования в смесях бензола с третичными аминами показало, что ускорение процесса, в сравнении с опытами в чистом бензоле, настолько существенно, что его нельзя объяснить только указанным изменением стехиометрии реакции.

На рис. 1 приведены кинетические кривые в координатах «выход-время», полученные при бензоилировании *м*-хлоранилина в смесях бензола с пиридином. Увеличение концентрации пиридина в бензоле ведет к значительному ускорению реакции.

Привлекает внимание S-образный вид кривых, особенно четко проявляющийся при низком содержании пиридина в растворителе, что свидетельствует об автокаталитическом характере реакции. Наличие автокатализа подтверждается ростом констант скорости со временем, рассчитанных по уравнению для бимолекулярных реакций, полученному в результате интегрирования (6). Изменение скорости бензоилирования по ходу процесса проходит через характерный для автокаталитических реакций мак-

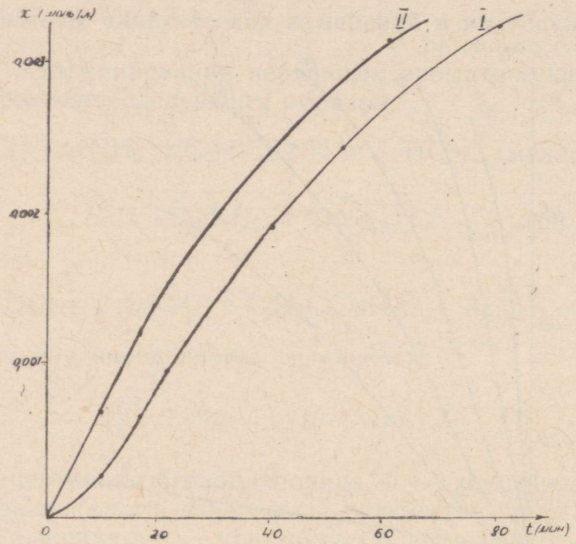


Рис. 2. Кинетические кривые бензоилирования *п*-нитроанилина в смеси бензола с 0,1 моля/л пиридина (I) и в том же растворителе, насыщенном хлоргидратом пиридина (II); $a = 0{,}005$.

симум [5]. Было найдено, что автокатализ в данном случае обусловлен образующимся в ходе реакции хлоргидратом третичного амина (см. рис. 2). Аналогичная в качественном отношении картина наблюдается и при бензоилировании ароматических аминов в смеси бензола с N,N-диметиланилином, 2-метилпиридином и 4-метилпиридином. При этом N,N-диметиланилин обнаруживает очень слабый каталитический эффект, 4-метилпиридин является даже более сильным катализатором, чем пиридин, а 2-метилпиридин значительно уступает по каталитической активности двум названным выше гетероциклическим основаниям.

При бензоилировании в смеси бензола с триэтиламином или с 2,6-диметилпиридином каталитическое действие третичных аминов и их хлоргидратов проявляется незначительно (рис. 3).

В отличие от рассмотренных ранее примеров кривые на рис. 3 пересекаются и, чем больше введено в бензол третичного амина, тем пересечение наступает раньше (при более низком выходе реакции). Можно предположить, что автокатализ, как и в предыдущих случаях, вызван растворимой в бензоле частью хлоргидрата третичного амина. Вероятно, здесь имеет место небольшое пересыщение раствора этой солью, которое с накоплением в среде осадка в достаточном количестве исчезает, одновременно с чем резко понижается каталитическое действие хлоргидрата. В результате этого кривые в опытах с большей концентрацией третичного амина пересекают низлежащие кривые.

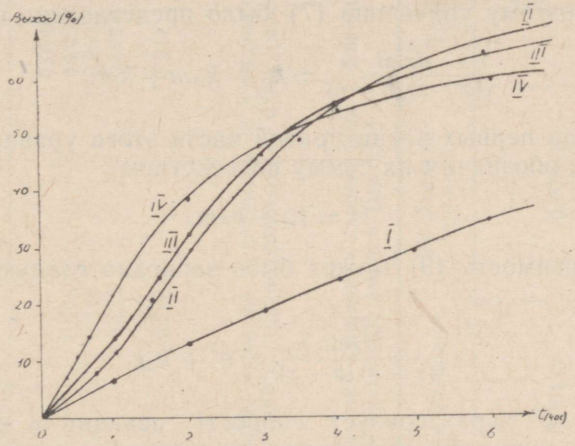


Рис. 3. Кинетические кривые бензоилирования *м*-хлоранилина в смеси бензола с триэтиламином; $m = 0$ (I), $m = 0{,}005$ (II), $m = 0{,}01$ (III), $m = 0{,}1$ (IV); $a = 0{,}0025$.

На основании изложенного выше можно сделать вывод, что параллельно некаталитическому взаимодействию первичных ароматических аминов с бензоилхлоридом протекает по крайней мере еще две реакции. Одна из них обусловлена катализом третичным амином, а вторая — автокаталитическая, вызванная образующимся по реакции хлоргидратом третичного амина. Суммарная скорость реакции может быть представлена следующим выражением:

$$\frac{dx}{dt} = k_0(a-x)(b-x) + k_B(a-x)(b-x)m + k_c(a-x)(b-x)x, \qquad (7)$$

где m — концентрация третичного амина, k_0 — константа скорости некаталитической реакции, k_B — константа реакции, ката-

лизируемой третичным амином, k_c — константа автокаталитической реакции, обусловленная каталитическими свойствами хлоргидрата третичного амина.

При интегрировании этого уравнения получается сложное выражение

$$t(k_o + k_B m + ak_c) = \\ = \frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a} - \frac{k_c}{k_o + k_B m + bk_c} \left(\ln \frac{b-x}{b} + \ln \frac{k_o + k_B m}{k_o + k_B m + k_c x} \right), \quad (8)$$

из которого очень трудно определить неизвестные константы k_o, k_B и k_c. Поэтому уравнение (7) было представлено в виде

$$\frac{dx/dt}{(a-x)(b-x)} = k_o + k_B m + k_c x. \quad (9)$$

Так как два первых члена правой части этого уравнения не зависят от x, обозначим их сумму посредством

$$k' = k_o + k_B m, \quad (10)$$

Тогда зависимость (9) может быть записана следующим образом:

$$\frac{dx/dt}{(a-x)(b-x)} = k' + k_c x. \quad (11)$$

Константа k' характеризует скорость реакции в присутствии третичного амина без осложняющего влияния автокатализа.

В уравнении (11) величина $\frac{dx/dt}{(a-x)(b-x)}$ находится в линейной зависимости от x. Определив постоянные этого уравнения, можно найти таким образом константы k' и k_c. Эти величины были рассчитаны при помощи описанного нами ранее совместно с Е. С. Рудаковым [5] интегрального метода. Константы скорости k' приведены в табл. 1 и 2*. В связи с тем, что константы k_c для настоящего исследования представляют небольшой интерес и учитывая их сложную природу [5], в данной работе значения этих величин не приводятся.

Согласно уравнению (10) константа k' находится в линейной зависимости от концентрации третичных аминов в бензоле. Это иллюстрируют рис. 4 и 5. Прямые на этих рисунках отсекают на оси ординат отрезки, длины которых численно равны константам скорости некаталитического процесса бензоилиро-

* Естественно, что применение интегрального метода для решения уравнения (11) возможно лишь до выпадения осадка хлоргидрата третичного амина.

Таблица 1*

Константа скорости k' (л/моль · сек) бензоилирования производных анилина при различных концентрациях пиридина (моль/л)

m	k′			
	Анилин	*п*-Хлоранилин	*м*-хлоранилин	*п*-нитроанилин
0.005	0,0968	—	0,0148	—
0,0125	—	0,0680	0,0262	0,00171
0,025	0,291	0,118	0,0502	0,00380
0,050	—	0,232	0,0943	0,00754
0,075	—	—	—	0,0108
0,1	0,981	0,765	0,241	0,0124
0,5	—	—	—	0,111

* Начальная концентрация бензоилхлорида при реакциях с анилином и *п*-хлоранилином — 0,00125, *м*-хлоранилином — 0,0025, *п*-нитроанилином — 0,005 (моль/л).

Таблица 2*

Константа скорости k′ (л/моль · сек) реакции *м*-хлоранилина с бензоилхлоридом при различных концентрациях третичных аминов (моль/л)

m	4-метилпиридин	Пиридин	2-Метилпиридин	2,6-Диметил-пиридин	Триэтиламин	N, N-Диметиланилин
0,005	—	0,0148	—	—	0,00534	—
0,010	—	—	—	—	0,00520	—
0,0125	0,101	0,0262	0,00453	0,00332	—	—
0,025	0,197	0,0502	—	0,00487	—	0,00661
0,050	0,443	0,0943	0,00878	0,00638	—	0,00828
0,1	1,22	0,241	0,0111	0,00556	0,0120	0,0113

* Начальная концентрация бензоилхлорида в смесях с 4-метилпиридином — 0,00125, пиридином и триэтиламином — 0,0025, 2-метилпиридином, 2,6-диметилпиридином и N,N-диметиланилином — 0,005 (моль/л).

вания k_o, а тангенс угла наклона прямой соответствует константе скорости реакции, катализируемой только третичным амином k_B. Не укладываются на прямую только некоторые точки для наиболее высоких концентраций третичных аминов, чему ранее было дано объяснение [5]. Эти точки, естественно, в последующих расчетах не учитывались.

В табл. 3 приведены полученные нами значения констант k_o, k_B и их отношения при бензоилировании анилина и его производных в смесях бензола с пиридином. Из таблицы видно, что величины k_o, вычисленные при помощи уравнения (10) и определенные путем непосредственного эксперимента, хорошо между собой согласуются, что свидетельствует о достаточной надежности принятого нами метода расчета.

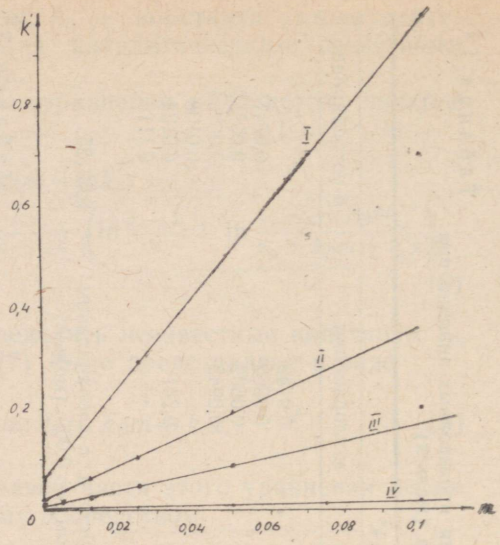


Рис. 4. Зависимость k' от m при бензоилировании анилина (I), *n*-хлоранилина (II), м-хлоранилина (III), *n*-нитроанилина (IV) в смесях бензола с пиридином.

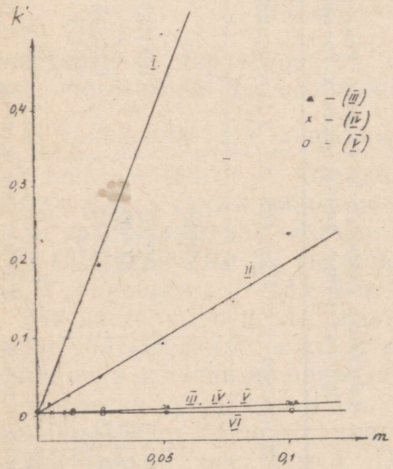


Рис. 5. Зависимость k' от m при бензоилировании *м*-хлоранилина в смесях бензола с 4-метилпиридином (I), пиридином (II), 2-метилпиридином (III), триэтиламином (IV), N,N-диметилпиридином (V) и 2,6-диметилпиридином (VI).

Значение k_B/k_o растут по мере уменьшения основности первичного амина, что указывает на усиление каталитического действия пиридина в случае бензоилирования менее основных первичных аминов.

Подставив в уравнение (8) полученные нами значения констант скорости бензоилирования *м*-хлоранилина k_o, k_B и k_c, а также a, b и x, можно рассчитать и построить кинетическую кривую в координатах «x — t». На рис. 6 показано, что эта кривая практически совпадает с экспериментальной

ной кривой. Последнее является доказательством справедливости предположенного выше уравнения (7), описывающего скорость сложного процесса бензоилирования анилина и его производных в смесях бензола с третичными аминами.

Как установлено ранее [6—8], влияние заместителей в бензольных ядрах мета- и пара- замещенных производных анилина при их взаимодействии с бензоилхлоридом подчиняется уравнению Гаммета

$$\lg k_R - \lg k_H = \varrho\sigma, \qquad (12),$$

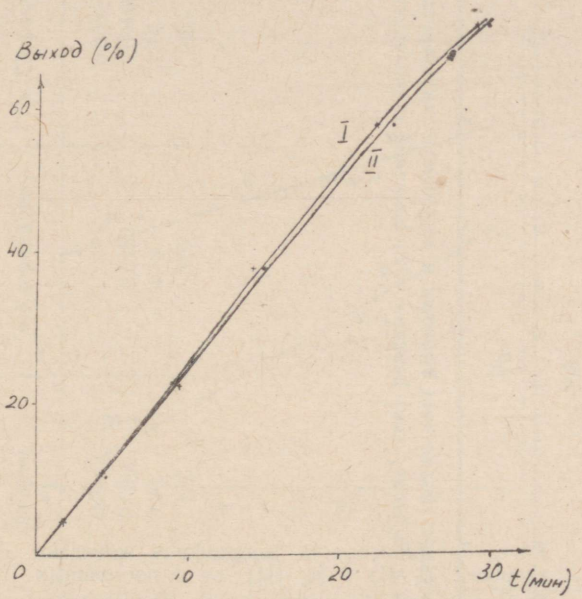


Рис. 6. Экспериментальная (I) кинетическая кривая при взаимодействии *м*-хлоранилина с бензоилхлоридом в смеси бензола с пиридином ($m = 0{,}05$, $a = 0{,}0025$) и та же кривая, рассчитанная по уравнению (7).

где k_R и k_H — соответственно константы скорости (или равновесия) замещенного и незамещенного ароматического соединения, ϱ — константа реакции, σ — константа заместителя. На рис. 7 показана зависимость между логарифмами k_o и k_B, с одной стороны, и σ — постоянными Гаммета [6], с другой, откуда видно, что при взаимодействии производных анилина с бензоилхлоридом в присутствии пиридина имеют место отчетливо выраженные прямолинейные соотношения между указанными рядами величин. Тангенсы углов наклона прямых соответствуют

значениям констант ρ. Таким образом, к рассматриваемым реакциям, как в случае катализа, так и при отсутствии его, применимо уравнение Гамметта.

Приложимость уравнения Гамметта к реакциям ацилирования ароматических аминов ангидридами [8] и хлорангидридами карбоновых кислот [7, 8], катализируемым карбоновыми кислотами, отмечалась нами ранее. В случае реакций, протекающих в присутствии указанных кислот, характерным было то, что значение констант ρ почти не менялось при переходе от некаталитической реакции к каталитической. Из рис. 7 видно, что в

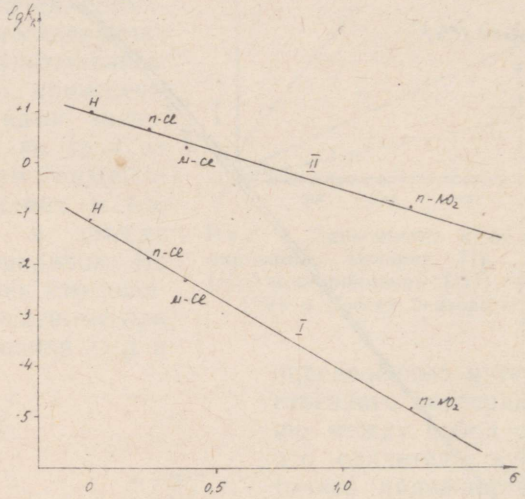


Рис. 7. Зависимость логарифмов констант скорости k_0 (I) и k_B (II) от σ постоянных Гамметта при бензоилировании производных анилина.

присутствии пиридина константа ρ заметно изменила свое значение, что, по-видимому, указывает на существенные различия в механизмах каталитической и некаталитической реакций. Уменьшение абсолютной величины константы ρ свидетельствует о том, что передача эффектов заместителей в направлении к функциональной группе при каталитической реакции происходит менее интенсивно, чем в случае некаталитической реакции.

Для количественного сравнения каталитических свойств изученных нами третичных аминов в табл. 4 приведены рассчитанные по уравнению (10) константы k_B, полученные при изучении взаимодействия *м*-хлоранилина с бензоилхлоридом. Эти результаты свидетельствуют о том, что наиболее сильным катализато-

Таблица 3

Константы скорости k_o (л/моль·сек), k (л²/моль²·сек) и их отношение при бензоилировании производных анилина в смеси бензола с пиридином

Константы	Анилин	*n*-Хлоранилин	*м*-Хлоранилин	*n*-Нитроанилин
k_o (вычисл.)	0,0542	0,0111	0,00514	0,0000659
k_o (эксперим. [7])	0,0699	0,0123	0,00446	0,0000421
k_B	9,20	4,38	1,79	0,145
k_B/k_o	132	356	401	3450

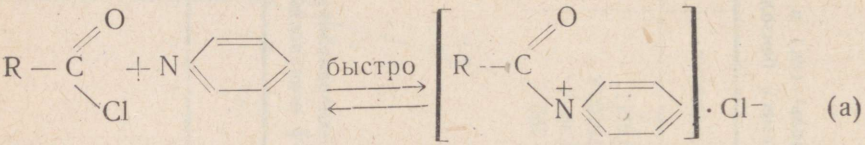
Таблица 4

Константа скорости k (л²/моль²·сек) реакции *м*-хлоранилина с бензоилхлоридом в смесях бензола с третичными аминами и основность этих аминов

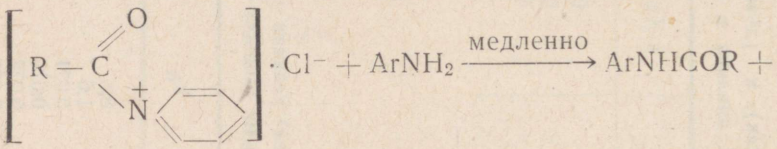
Третичные амины	k_B	pK_A (H_2O, 25°)
4-метилпиридин	8,8	6,02 [11]
пиридин	1,6	5,22 [10]
2-метилпиридин	0,071	5,96 [10]
2,6-диметилпиридин	0,019	6,72 [10]
триэтиламин	0,072	10,72 [10]
N, N-диметиланилин	0,067	5,06 [10]

ром является 4-метилпиридин, несколько меньшими каталитическими свойствами обладает пиридин, 2-метилпиридин, 2,6-диметилпиридин, триэтиламин и N,N-диметилпиридин катализируют реакцию бензоилирования незначительно. Объяснить эту закономерность можно, рассмотрев предполагаемый механизм катализа.

По поводу механизма каталитического влияния третичных аминов можно высказать следующее соображение. Известно, что некоторые третичные амины, например пиридин, легко образуют с бензоилхлоридом и другими хлорангидридами карбоновых кислот соединения хлористого N-ациламиния [9], представляющего собою чрезвычайно активное ацилирующее средство. Поэтому легко представить себе, что катализ пиридином в случае рассматриваемых реакций может иметь следующий сложный механизм



(а)



(б)

По аналогии с [8] можно ожидать, что стадия (б) в этой схеме так же сложна и проходит через образование промежуточного продукта присоединения первичного амина к N-ацилпиридинию. Таким образом, каталитические свойства третичных аминов должны определяться способностью этих аминов взаимодействовать с бензоилхлоридом.

Можно было бы предположить, что каталитическая активность третичных аминов пропорциональна их основности. Однако из табл. 4 следует, что триэтиламин — наиболее сильное из всех исследуемых третичных аминов основание, катализирует реакцию бензоилирования *м*-хлоранилина незначительно. По основности пиридин и N,N-диметиланилин отличаются несущественно, но по каталитическому действию первый амин намного превосходит второй.

Очевидно, каталитическая активность третичных аминов определяется не столько их основностью, сколько стереохимическими факторами. Это особенно отчетливо видно из того, что в ряду пиридин, 2-метилпиридин и 2,6-диметилпиридин имеет ме-

сто резкое снижение каталитической эффективности, которая для дизамещенного производного практически сведена к нулю, хотя основность в указанном ряду возрастает. Стереохимические модели таких производных пиридина подтверждают наличие экранизации атома азота в них метильными группами, что ведет к пространственным препятствиям для реакции с электрофильными реагентами [12]. В случае триэтиламина и N,N-диметиланилина атом азота также в значительной мере экранирован алкильными радикалами [13].

Наиболее сильный каталитический эффект 4-метилпиридина можно объяснить тем обстоятельством, что метильная группа здесь не создает пространственных препятствий и в то же время способствует возрастанию основности в сравнении с пиридином.

Выводы

1. Исследована кинетика взаимодействия анилина и его производных с бензоилхлоридом в смесях бензола с третичными аминами.

2. Третичные амины катализируют бензоилирование. Ускоряющее действие оказывают и образующиеся в ходе процесса хлоргидраты третичных аминов, в результате чего реакция носит автокаталитический характер. Каталитическое действие третичных аминов убывает в ряду: 4-метилпиридин, пиридин, 2-метилпиридин, триэтиламин, N,N-диметиланилин, 2,6-диметилпиридин.

3. Каталитическая активность третичных аминов возрастает по мере уменьшения основности ацилируемого ароматического амина.

4. Предложено уравнение скорости, описывающее сложный процесс взаимодействия производных анилина с бензоилхлоридом в присутствии третичных аминов.

5. Каталитическое действие третичных аминов объяснено образованием катиона N-бензоиламиния, который является мощным ацилирующим агентом, и обусловлено двумя причинами: основностью третичного амина и пространственной доступностью атома азота. Доминирующее значение играет последний фактор.

6. Каталитический процесс бензоилирования различных производных анилина, как и некаталитический, подчиняется уравнению Гамметта.

Литература

1. Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, Укр. хим. ж., **27**, 212 (1961).
2. Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, Н. И. Пилюк, Укр. хим. ж., **25**, 81 (1959).
3. Л. М. Литвиненко, Н. Ф. Левченко, ЖОХ, **29**, 924 (1959).
4. Л. М. Литвиненко, А. Ф. Полов, ЖОХ, в печати.
5. Л. М. Литвиненко, Е. С. Рудаков, А. И. Кириченко, Кинетика и катализ, **3**, 651 (1962).
6. Jaffé, Chem. Rev., 53, 191 (1953).
7. Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, С. Ф. Прокопович, Укр. хим. ж., **27**, 494 (1961).
8. Л. М. Литвиненко, Докт. диссерт., Харьков-Киев (1961).
9. Г. Мошер, в сб.: Гетероциклические соединения, ИЛ, М., т. I, 374 (1953). В. Лангенбек, Органические катализаторы, ИЛ., М., 57 (1961).
10. H. Hall, J. Phys, Chem, **60**, 63 (1956).
11. H. Brown, X. Mihm, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1723 (1955).
12. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, ГОНТИ, Л., 179 (1959).
13. S. Palit, J. indian. chem. Soc., **25**, 127 (1948).

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ БЕНЗОИЛХЛОРИДОМ В НИТРОБЕНЗОЛЕ И ЕГО СМЕСЯХ С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Л. М. Литвиненко и Н. М. Олейник

Харьковский государственный университет

В ряде предыдущих работ нашей лаборатории было показано, что карбоновые кислоты являются бифункциональными катализаторами в реакциях ацилирования ароматических аминов ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот в бензоле (см., напр., последние сообщения [1—4]). Каталитической активностью обладает только мономерная форма карбоновой кислоты, пребывающая в инертном растворителе в равновесии с димерной формой. Роль карбоновой кислоты как бифукционального катализатора определяется наличием в ее молекуле двух противоположных центров: электрофильного (атом водорода в гидроксиле) и нуклеофильного (атом кислорода в карбониле). Вещества же, содержащие в своем составе указанные группировки порознь, никакого каталитического эффекта не вызывают [3—5]. Специфическая избирательность каталитического действия карбоновых кислот на реакции ацилирования ароматических аминов ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот проявляется в том, что указанные кислоты не катализируют аналогичных реакций тех же самых аминов с пикрилхлоридом [4, 6], который представляет собой хлорангидрид органической кислоты, не содержащей карбоксильной группы.

Интересно было проверить, как изменится каталитический эффект карбоновых кислот при замене бензола нитробензолом: при переходе от первого ко второму диэлектрическая проницаемость возрастает от 2,284 (20°) до 34,82 (25°) [7]. В настоящем сообщении приведены результаты изучения кинетики реакции бензоилхлорида с ароматическими аминами в чистом нитробензоле и его смесях с карбоновыми кислотами.

Данные по кинетике реакции бензоилирования различных

ароматических аминов в нитробензоле содержатся в статье Бозе и Хиншельвуда [8]. Однако мы показали [9, 10], что примененный в работе [8] способ контроля скорости, основанный на фильтровании выделяющегося по ходу реакции осадка галоидоводородной соли амина, непригоден в тех случаях, когда хлоргидраты аминов обладают сколько-нибудь заметной растворимостью. Хлоргидраты исследованных Бозе и Хиншельвудом аминов частично растворимы в нитробензоле. Поэтому точность данных, полученных английскими авторами, весьма невысока [10], и мы были вынуждены повторить некоторые их измерения.

Мы изучили кинетику реакции бензоилхлорида с анилином, *п*-хлоранилином, *м*-хлоранилином, *м*-нитроанилином и *п*-нитроанилином в чистом нитробензоле и его смесях с небольшими количествами уксусной, монохлоруксусной и трихлоруксусной кислот.

Экспериментальная часть

Очистка веществ. Нитробензол марки «чистый» пропускался через хроматографическую колонку высотой 1 метр, заполненную прокаленной окисью алюминия, и перегонялся в вакууме при 10—20 мм рт. ст.

Нитроанилин перекристализовывался четыре раза из воды, четыре раза из бензола и сушился в вакууме, т. пл. 114°.

Бензоилхлорид, анилин и *м*-хлоранилин [2]; *п*-нитроанилин [11]; п-хлоранилин [12]; уксусная кислота [6]; монохлоруксусная и трихлоруксусная кислоты [13] очищались, как указано ранее.

Методика кинетических измерений. Измерение скорости реакции производилось по методике, основанной на нитритном потенциометрическом титровании [14], которая свободна от недостатков методики Бозе и Хиншельвуда [10]. Реакция бензоилхлорида с ароматическими аминами в нитробензоле и в его смесях с карбоновыми кислотами протекает в соответствии с обычным [14] уравнением:

$$RCOCl + 2ArNH_2 \rightarrow RCONHAr + Ar\overset{+}{N}H_3Cl^-. \qquad (1)$$

Начальная концентрация (в моль/л) бензоилхлорида (a) всегда была точно вдвое меньше начальной концентрации амина (b). При этом условии константы скорости рассчитывались по уравнению:

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right). \qquad (2)$$

Для реакции бензоилхлорида с ароматическими аминами в чистом нитробензоле и в его смесях с карбоновыми кислотами величины k, вычисленные по уравнению (2), практически не изменялись по ходу реакции. Лишь в одном случае (бензоилирование n-нитроанилина при 55° в чистом нитробензоле) константа скорости, рассчитанная по уравнению (2), несколько увеличивалась со временем, что объясняется проявлением положительного солевого эффекта, обусловленного растворимой при этой температуре хлористоводородной солью амина. Здесь константа скорости рассчитывалась по уравнению:

$$k = \frac{\left(\frac{dx}{dt}\right)_0}{a \cdot b}, \qquad (3)$$

где $\left(\frac{dx}{dt}\right)_0$ — начальная скорость реакции. Последняя величина определялась следующим образом: при помощи интерполяционного метода Ньютона [15] по всем экспериментальным точкам x и t находилась функциональная зависимость $x = f(t)$, из которой вычислялась производная $\frac{dx}{dt}$ в точке, где $t = 0$ и $x = 0$, т. е $\left(\frac{dx}{dt}\right)_0$.

Обсуждение результатов

Сравнение констант скоростей бензоилирования в нитробензоле (см. табл. 1) и бензоле [4, 14] показывает, что в первом из этих растворителей реакции протекают примерно в 20 раз быстрее, чем во втором. Энергия активации по Аррениусу на 1000 кал и более в нитробензоле ниже, чем в бензоле, в то время как энтропия активации при переходе от инертного бензола к полярному нитробензолу почти не меняется, а логарифм фактора частоты даже несколько выше в полярном растворителе. Таким образом, увеличение скорости в нитробензоле по сравнению с бензолом связано главным образом с уменьшением энергии активации. Подобное явление нами уже регистрировалось при сопоставлении данных по реакции между уксусным ангидридом и n-нитроанилином в бензоле и безводной уксусной кислоте [2]. Следует отметить, что в цитированной выше работе [8] Бозе и Хиншельвуд вследствие экспериментальных ошибок при измерении скорости пришли к неверному выводу о том, что при переходе от бензола к нитробензолу заметно уменьшается как E_A, так и $\lg A$.

При ацилировании ароматических аминов хлорангидридами карбоновых кислот продукты реакции, а, значит, и промежуточный продукт (схема 1) полярнее, чем исходные вещества. Поэтому промежуточный продукт должен быть и более сольватиро-

Таблица 1

Значения k, E_A, $\lg A$ и ΔS^* для реакций различных аминов с бензоилхлоридом

Амины	k_1, л/моль · сек		E_A, кал/моль		$\lg A$		ΔS^*, кал/град · сек	
	Нитробензол	Бензол	Нитробензол	Бензол	Нитробензол	Бензол	Нитробензол	Бензол
Анилин	1,34	0,0699 *	6500	7700 *	4,89	4,46 *	— 38,1	—40,2 *
п-Хлоранилин	0,337	0,0123 **	6700	8500 **	4,45	4,45 **	— 40,1	—39,7 **
м-Хлоранилин	0,0930	0,00466 *	7800	8800 *	4,70	4,11 *	— 39,0	—41,8 *
м-Нитроанилин	0,0127	0,000444 ***	8900	10500 ***	4,66	4,16 ****	— 39,3	—41,7 ****
п-Нитроанилин	0,000626	0,0000421 **	11100	12000 **	4,94	4,45 **	— 37,9	—40,2 **

* Данные из работы [14].

** Данные из работы [4].

*** Данные из работы [16].

**** Величины рассчитаны по данным [17].

ванным полярными молекулами нитробензола, что ведет к снижению энергии активации и, следовательно, к увеличению скорости реакции.

Карбоновые кислоты в нитробензоле, как и в бензоле [4, 14], оказывают каталитическое действие на бензоилирование ароматических аминов. На рис. 1 показана зависимость констант скорости реакции бензоилхлорида с аминами от аналитической концентрации различных карбоновых кислот в растворе. Скорость реакции возрастает с увеличением концентрации уксус-

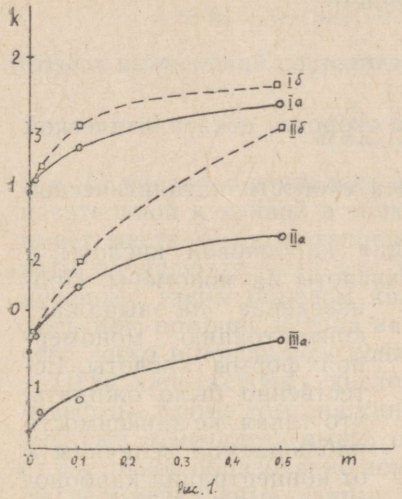


Рис. 1. Зависимость констант скорости реакций бензоилхлорида с м-хлоранилином (I), м-нитроанилином (II) и п-нитроанилином (III) от аналитической концентрации уксусной (а) и монохлоруксусной (б) кислот в нитробензоле. Слева по оси ординат значения $k \cdot 10$ для (I), а справа $k \cdot 10^2$ для (II) и $k \cdot 10^3$ для (III).

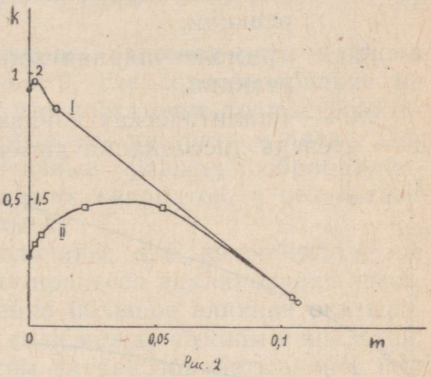


Рис. 2. Зависимость констант скорости реакций бензоилхлорида с м-хлоранилином (I) и м-нитроанилином (II) от аналитической концентрации тирхлоруксусной кислоты в нитробензоле. Слева по оси ординат значения $k \cdot 10$ для (I), справа $k \cdot 10^2$ для (II).

ной и монохлоруксусной кислот. В случае же трихлоруксусной кислоты (см. рис. 2) повышение скорости наблюдается при очень малых количествах кислоты в растворе, а затем при увеличении ее концентрации скорость резко понижается, причем максимум скорости для более основного *м*-хлоранилина наблюдается при меньшей концентрации кислоты, чем для менее основного *м*-нитроанилина. Это объясняется тем, что амин при взаимодействии с карбоновой кислотой по уравнениям

$$RCOOH + ArNH_2 \rightleftarrows RCOOH \cdot ArNH_2, \qquad (4)$$

$$RCOOH \cdot ArNH_2 \rightleftarrows [\overset{+}{Ar}NH_3 \cdot RCOO] \qquad (5)$$

частично превращается в соль, не реакционноспособную в такого рода реакциях [4].

Как было показано [1—6], в бензольных растворах, содержащих добавки карбоновых кислот, скорость ацилирования аминов ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот представляет собой сумму скоростей параллельно протекающих некаталитической и каталитической реакций, а наблюдаемая константа скорости описывается уравнением:

$$k = k_0 + k_A \cdot m\alpha, \qquad (6)$$

где k_0 — бимолекулярная константа скорости некаталитической реакции,

k_A — тримолекулярная константа скорости каталитической реакции,

m — аналитическая концентрация карбоновой кислоты, а α — степень диссоциации димеров кислоты на мономеры. Произведение $m\alpha$ выражает концентрацию мономерной формы кислоты. Естественно было ожидать, что такая же зависимость наблюдаемой величины k от концентрации карбоновой кислоты будет иметь место и в нитробензольных растворах.

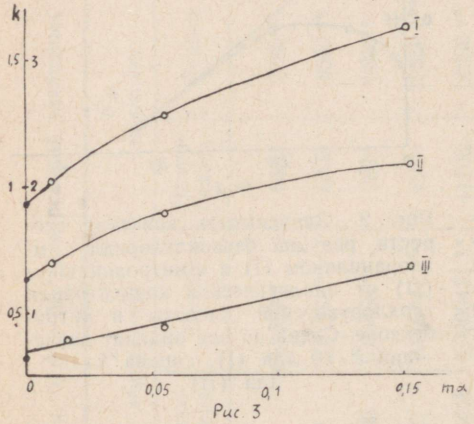


Рис 3

Рис. 3. Зависимость констант скорости реакций бензоилхлорида с м-хлоранилином (I), м-нитроанилином (II) и п-нитроанилином (III) от концентрации мономерной формы уксусной кислоты в нитробензоле. Слева по оси ординат значения $k \cdot 10$ для (I), а справа $k \cdot 10^2$ для (II) и $k \cdot 10^3$ для (III).

На рис. 3 представлена зависимость величин k от концентрации мономеров уксусной кислоты в нитробензоле (значения α вычислялись из экспериментальных данных работы [18], как указано в одном из наших сообщений [14]). Из рис. 3 видно, что только в случае реакций *п*-нитроанилина между величинами k и $m\alpha$ вполне удовлетворительно соблюдаются прямолинейные соотношения. Поэтому здесь легко вычислить обычным способом константу k_A, численно совпадающую с тангенсом угла наклона указанной прямой. При реакциях же более основных *м*-нитроанилина и *м*-хлоранилина в отношениях между k и $m\alpha$ наблюдаются заметные отклоне-

ния от прямой зависимости, которые вероятнее всего следует объяснить наложением на простую зависимость (6) дополнительного фактора, обусловленного частичным проявлением роли процесса, описываемого уравнением (5).

В последнем случае величины k_A можно найти следующим образом. Экспериментальные кривые вида $k = F(m\alpha)$, представленные на рис. 3, разложим в ряд по степеням $m\alpha$:

$$k = k_o + k_1(m\alpha) + k_2(m\alpha)^2 + k_3(m\alpha)^3 + \ldots \qquad (7)$$

Смысл вычислений состоит в том, что в соответствии с (6) и (7)

$$\left.\frac{dk}{d(m\alpha)}\right|_{m\alpha=0} = k_1 = k_A, \qquad (8)$$

т. е. k_A численно совпадает с величиной тангенса угла наклона касательной к кривой в точке $m\alpha = 0$, где солеобразование не имеет места. Было установлено, что достаточно точные результаты получаются, если ряд (7) оборвать на третьем члене. Полученные таким образом квадратичные уравнения обрабатывались при помощи метода наименьших квадратов, в результате чего легко вычислялись константы k_A.

Для хлоруксусных кислот величины α в нитробензоле не известны. Кроме того, на кинетику процесса ацилирования здесь, как уже отмечалось выше, особенно большое влияние оказывает частичное образование ионной соли между амином и кислотой. Экспериментальные данные в этом случае обрабатывались при помощи ряда, аналогичного (7):

$$k = k_o + k_1 m + k_2 m^2 + k_3 m^3 + \ldots \qquad (9)$$

Здесь также $k_1 = k_A$. Ряд (9) для монохлоруксусной кислоты обрывался на третьем члене, а для трихлоруксусной кислоты на четвертом, и опять при помощи метода наименьших квадратов находились постоянные этих уравнений, в том числе и константы k_A.

В табл. 2 приведены k_o, k_A и их отношения для реакций в нитробензоле и бензоле. Хотя величины k_A в нитробензоле и близки к таковым для бензола, тем не менее каталитический эффект карбоновых кислот в среде второго растворителя обнаруживается значительно более ярко, чем в среде первого. Об этом свидетельствует то, что отношения k_A/k_o для соответствующих реакций в нитробензоле значительно меньше, чем в бензоле.

При бензоилировании аминов в бензольном растворе каталитический эффект карбоновых кислот возрастает с увеличением их силы, причем, чем менее основен амин, тем более резко проявляется каталитическая активность кислоты [4]. Что же касается реакций бензоилхлорида в нитробензольных раство-

Таблица 2

Константы k_o(в л/моль · сек), k_A (в л²/моль² · сек) и их отношение для реакций бензоилхлорида с ароматическими аминами. УК — уксусная, МХК — монохлоруксусная, ТХК — трихлоруксусная кислоты

Константы	*м*-Хлоранилин		*м*-Нитроанилин		*п*-Нитроанилин	
	УК	МХК	УК	МХК	ТХК	УК
Нитробензол						
k_o	0,0930	0,0930	0,0127	0,0127	0,0127	0,000626
k_A	1,12	0,892	0,142	0,126	0,292	0,00464
k_A/k_o	12,0	9,60	11,2	9,92	23,0	7,40
Бензол*						
k_o	0,00466	0,00466	—	—	—	0,0000421
k_A	1,01	6,6	—	—	—	0,0120
k_A/k_o	226	1480	—	—	—	285

* Данные взяты из работ [13, 21].

рах карбоновых кислот, то в данном случае такого вывода сделать нельзя. Нитробензол, как видно из табл. 2, не только ослабляет каталитический эффект, но и действует на него для реакций с участием различных кислот и аминов нивелирующим образом. Менее яркое проявление каталитических свойств карбоновых кислот в нитробензоле в сравнении с бензолом следует, вероятнее всего, объяснить тем, что участвующие в каталитическом акте вещества (промежуточный продукт в схеме 1 и карбоновая кислота) в значительно большей мере сольватированы в полярном растворителе, чем в инертном, в результате чего переход в активированное состояние в первом случае более затруднен. Нивелирующее же действие нитробензола на каталитический эффект карбоновых кислот, по-видимому, связано с увеличением эффекта сольватации молекул кислоты по мере возрастания ее силы.

Исследуемые реакции весьма чувствительны к структурным изменениям в молекулах аминопроизводных, что количественно описывается уравнением Гаммета [19]:

$$\lg k_A - \lg k_H = \varrho\sigma, \qquad (10)$$

В табл. 3 приведены значения величин ϱ для некаталитических и каталитических реакций ацилирования ароматических аминов

различными ацилирующими агентами. Из этих данных следует, что значение ρ для одной и той же серии реакций в бензоле и нитробензоле как для некаталитических, так и для каталитических реакций практически совпадают. Это показывает, что передача электронных эффектов заместителей в ряду производных анилина на реакционную способность аминогруппы при ацилировании осуществляется во всех случаях примерно с равной интенсивностью. Последнее в свою очередь дает основание полагать, что определяющие скорость стадии некаталитических и каталитических реакций в бензоле и нитробензоле имеют родственный механизм.

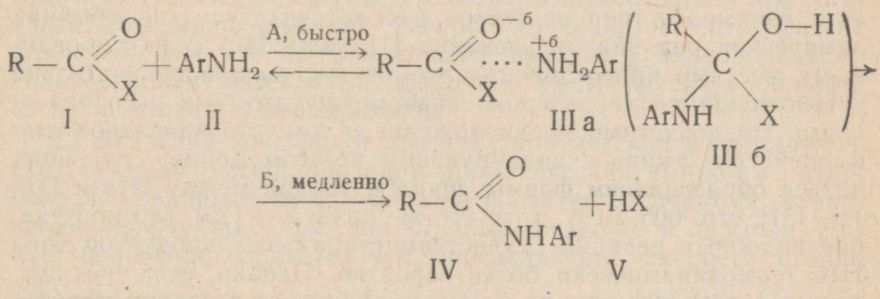
Таблица 3

Значения констант ρ для реакций ацилирования производных анилина при 25°.

Ацилирующий агент	Растворитель	$\rho_{25°}$		Литература
		Некаталитическая реакция	Каталитическая реакция, добавки УК	
Бензоилхлорид	Бензол	— 2,78	—	[20]
—„—	—„—	— 2,47	— 2,32	[21]
—„—	Нитробензол	— 2,63	— 2,66	
Уксусный ангидрид	Бензол	— 2,39	— 2,20	[1]

Недавно мы рассмотрели [1, 21] следующий механизм некаталитического ацилирования ароматических аминов ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот *:

Схема 1



* X — галоид или группа — OCOR.

Если продукт III рассматривать в качестве молекулярного соединения IIIа, то из этого следует, что стадия А должна быть быстрой [22, 23].

Реакции галоидангидридов и ангидридов карбоновых кислот с ароматическими аминами можно считать частным случаем процесса нуклеофильного замещения при атоме углерода карбонильной группы [24—26]. В настоящее время установлено, что если в такого рода реакциях в качестве нуклеофильного агента выступает амин, то в схемах, родственных схеме 1, лимитируют скорость стадии, аналогичные стадии Б [24—27].

В согласии с постулированным выше механизмом разрыв связи С-Х должен происходить в определяющей скорость стадии. Это согласуется с тем фактом, что по своей реакционной способности ацилирующие агенты располагаются в ряд, соответствующий прочности связи С—Х, т. е.: бромангидриды > > хлорангидриды > ангидриды [4, 28]. О том же самом говорит и факт постепенного нарастания каталитической активности карбоновой кислоты при ацилировании с увеличением ее силы [4].

Наконец, нам хотелось бы отметить, что схема 1 хорошо согласуется с тем обстоятельством, что хотя связь С—Х в хлорангидридах и является более прочной, чем в аналогично построенных хлористых алкилах, тем не менее первые вещества при действии на них нуклеофильных реагентов значительно легче отщепляют хлор в виде аниона, чем вторые (ср. [29, 30]).

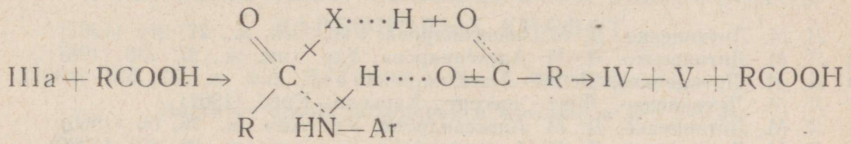
Схеме 1 соответствует с качественной и количественной сторон зависимость между природой заместителей в ароматических ядрах амина и ацилирующего агента и скоростью ацилирования. Подробный анализ этому дается в работе [4].

Приведенный выше анализ все же не дает полного основания однозначно решить, происходит ли последовательное превращение (быстрое) IIIа в IIIб, или же промежуточный продукт IIIа непосредственно распадается на конечные вещества. Более того, развитая точка зрения о механизме ацилирования, возможно, имеет ту ограниченность, что процесс первичного акта взаимодействия реагентов рассмотрен здесь как обычная химическая реакция образования IIIа или IIIб с фиксированными местами присоединения атомов водорода и окончательно установившимся характером связи между атомами углерода и азота. Но допустимо предположение о том, что начальное взаимодействие амина с ацилирующим агентом может сопровождаться образованием формы, промежуточной между IIIа и IIIб (ср. [31], стр. 605, 619), хотя все же полагают [25], что протекание подобных реакций с участием стабильных продуктов типа IIIб термодинамически более вероятно. Однако, если не вдаваться в детализацию, то можно ограничится в первом приближении констатацией того обстоятельства, что процесс ацилиро-

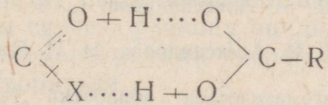
вания ведет к быстрому образованию промежуточного соединения (IIIа, IIIб или средней между ними формы), которое медленно превращается в конечные продукты.

На основании ряда данных, рассмотренных ранее [1, 3—6, 13], можно полагать, что роль карбоновой кислоты как бифункционального катализатора состоит в стимулировании распада III на конечные вещества по схеме *:

Схема 2



Здесь карбоновая кислота, участвуя в образовании циклического переходного комплекса, своими электронодонорным и электроноакцепторным центрами благоприятствует одновременному отрыву от III протона и Cl в виде аниона. Если в действительности строение промежуточного продукта ближе к IIIб, то циклический переходный комплекс в этом случае может иметь вид:



Выводы

1. Скорость реакции бензоилирования ароматических аминов в полярном нитробензоле примерно в 20 раз больше, чем в неполярном бензоле. Энергия активации при переходе от бензола к нитробензолу снижается, а энтропия активации при этом изменяется мало. Высокая скорость реакции в нитробензоле объяснена тем, что промежуточный продукт в данной реакции сольватирован молекулами полярного растворителя в большей степени, чем исходные реагенты.

2. Значения констант ρ для некаталитических и каталитических реакций бензоилирования ароматических аминов в нитробензоле совпадают между собой и почти не отличаются от значений, полученных для аналогичных реакций в бензоле. Это дает основание полагать, что определяющие скорость стадии

* Возникающие связи обозначены пунктиром, а рвущиеся — перечеркнутой чертой.

некаталитических и каталитических реакций в бензоле и нитробензоле имеют родственный механизм.

3. Каталитический эффект карбоновых кислот в нитробензоле ниже, чем в бензоле, что, вероятнее всего, следует объяснить большей сольватирующей способностью нитробензола по сравнению с бензолом.

4. Обсужден механизм исследуемых реакций.

Литература

1. Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, Укр. хим. ж., **27**, 212 (1961).
2. Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, Укр. хим. ж., **27**, 336 (1961).
3. Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, Укр. хим. ж., **27**, 634 (1961).
4. Л. М. Литвиненко, Докт. диссерт., Харьков—Киев (1961).
5. Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, Укр. хим. ж., **26**, 66 (1960).
6. Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, Укр. хим. ж., **26**, 621 (1960).
7. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, М., ИЛ, 75, 198 (1958).
8. A. Bose, C. Hingshelwood, J. Chem. Soc., 4085 (1958).
9. Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, Укр. хим. ж., **21**, 66 (1955).
10. Л. М. Литвиненко, Укр. хим. ж., **28**, 131 (1962).
11. Л. М. Литвиненко, Н. Ф. Левченко, Б. М. Красовицкий, Н. И. Титаренко, ЖОХ, **29**, 2724 (1959).
12. Л. М. Литвиненко, И. Г. Сыроватка, Т. С. Скорописова и С. В. Островская, Укр. хим. ж., **25**, 189 (1959).
13. Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, С. Ф. Прокопович, Укр. хим. ж., **27**, 494 (1961).
14. Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, Н. И. Пилюк, Укр. хим. ж., **25**, 81 (1959).
15. К. П. Яковлев, Математическая обработка результатов измерений, Госуд. изд. технико-теоретич. литер., М.-Л., 291 (1950).
16. C. Williams, C. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1079 (1934).
17. W. Newling, L. Staveley, C. Hinshelwood, Trans. Faraday Soc., **30**, 597 (1934).
18. M. Davis, P. Jones, D. Patnatik, E. Moelwyn-Hughes, J. Chem. Soc., 1249 (1951).
19. G. Hammett, Physical Organic Chemistry, New York—London, глава VII (1940).
20. H. Jaffe, Chem. Rev., **53**, 191 (1953).
21. Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, Укр. хим. ж., **27**, 487 (1961).
22. S. Ross, I. Kuntz, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3000 (1954).
23. Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 600 (1959).
24. M. Bender, Chem. Rev., **60**, 53 (1960).
25. J. Bunnett, Davis, J. Am. Chem. Soc., **82**, 665 (1960).
26. W. Jencks, J. Carriuolo, J. Am. Chem. Soc., **82**, 675 (1960).
27. W. Jencks, J. Am. Chem. Soc., **81**, 475 (1959).
28. H. Venkataraman, C. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 4977 (1960).
29. Е. А. Шилов, в сб. «Состояние теории химического строения в органической химии» (стенографический отчет), Изд. АН СССР, М., 213 (1952).
30. Б. В. Тронов, Теоретические основы органической химии, Изд. Томск. университета, Томск, 241 (1958).
31. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ, М. (1959).

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГИДРАЗИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

А. П. Греков и М. С. Марахова

Институт химии полимеров и мономеров АН УССР

В течение ряда лет нами ведется систематическое исследование реакций гидразидов карбоновых кислот жирного и ароматического ряда с целью изучения связи между строением и их реакционной способностью.

Для количественного изучения реакционной способности был использован кинетический метод исследования, а для выяснения связи между строением и реакционной способностью гидразидов карбоновых кислот была выбрана широко распространенная в органическом синтезе реакция ацилирования вышеуказанных соединений хлорангидридами кислот с применением бензола в качестве растворителя.

В настоящей работе, во-первых, предстояло выяснить пригодность выбранной реакции для кинетического исследования реакционной способности и, во-вторых, — насколько сильно сказываются изменения в строении ароматических и алифатических гидразидов на их реакционной способности.

Очистка исходных веществ

Бензол, бензоилхлорид и пикрилхлорид были подготовлены для кинетических измерений по известным методам [1—3]. Все изученные в настоящей работе гидразиды были синтезированы путем нагревания эфиров соответствующих кислот с полуторакратным избытком 98%-го гидразингидрата и очищены многократной перекристаллизацией из различных растворителей до постоянной температуры плавления.

Установление молярных соотношений реагирующих веществ

С целью изучения соотношений реагирующих веществ, необходимых для количественного выхода продуктов реакции, нами были поставлены опыты с различными молярными концентрациями гидразида и хлорангидрида, причем в каждом случае определялось в реакционной смеси как наличие исходных реагентов, так и продуктов реакции [4—6]. Было установлено, что реакции гидразидов с хлорангидридами кислот протекают в соотношении 2 : 1; при других же соотношениях остается не вступившим в реакцию избыточное количество реагента. Специальными опытами было также проверено, что солянокислая соль гидразида не реагирует с хлорангидридами в бензоле.

Таким образом, реакция гидразидов карбоновых кислот с хлорангидридами кислот в бензоле идет количественно и протекает в две стадии согласно схеме:

$$RCONHNH_2 + ACl \longrightarrow RCONHNHA + HCl \qquad (1)$$

$$RCONHNH_2 + HCl \longrightarrow RCONH\overset{+}{N}H_3\overset{-}{Cl}. \qquad (2)$$

Уравнения 1 и 2 выражаются суммарно:

$$2RCONHNH_2 + ACl \rightarrow RCONHNHA + RCONHNH_3Cl \qquad (3)$$

(R — ароматический или алифатический остаток в гидразиде, A — ацильный или арильный остаток в электрофильном реагенте).

Первая стадия, идущая значительно медленнее второй, определяет второй порядок реакции, что будет показано ниже.

Методика измерения скорости реакции

Контроль за скоростью реакции ацилирования гидразидов карбоновых кислот осуществлялся по разработанной нами методике, заключающейся в следующем. В длинногорлую колбочку и пробирку с притертыми пробками помещают бензольные растворы, содержащие 0.05 ммол. хлорангидрида и 0.1 ммол. гидразида соответственно, и после выдерживания в термостате необходимое для достижения температуры опыта время раствор гидразида быстро приливают к раствору хлорангидрида. Через определенные промежутки времени реакцию останавливают добавлением в реакционную смесь 1 мл раствора диэтиламина в бензоле (1 : 2). Затем содержимое колбочки переносят в стаканчик емкостью 100 мл, колбочку споласкивают 10—15 мл теплой дистиллированной воды, после чего в полученный раствор опускают платиновый электрод (в качестве вспомогательного

применяют хингидронный или каломельный электрод), подкисляют разбавленной соляной кислотой по потенциометру ЛП-5 до кислой реакции, добавляют к раствору немного бромистого калия и далее определяют гидразид потенциометрическим титрованием нитритом натрия, как указано в работах [4, 5].

Установление порядка реакции

Кинетика реакции ацилирования гидразидов карбоновых кислот описывается уравнением второго порядка, о чем свидетельствует линейная зависимость между обратной величиной текущей концентрации и временем, что видно из рис. 1.

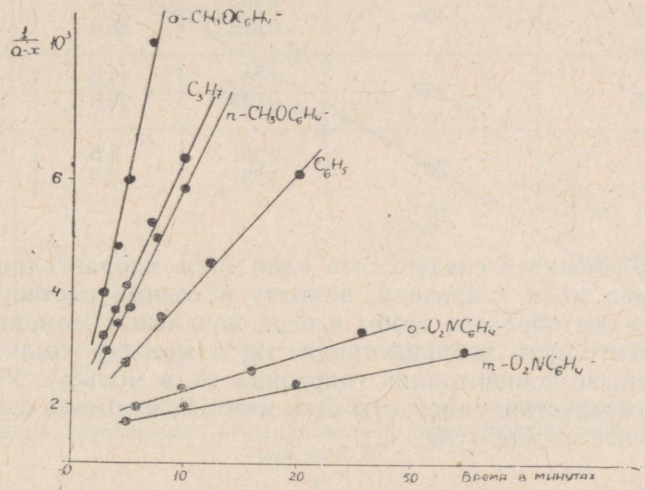


Рис. 1. Зависимость обратного значения текущей концентрации от времени при ацилировании гидразидов бензоилхлоридом при температуре 25° ($a = 0{,}625 \cdot 10^3$ моль/л; $b = 1{,}25 \cdot 10^3$ моль/л).

Второй порядок был также определен по известной формуле

$$n = \frac{\lg\tau_1 - \lg\tau_2}{\lg a_2 - \lg a_1} + 1,$$

где n — порядок реакции, τ — время прохождения реакции на 50% в минутах, a — начальная концентрация хлорангидрида в моль/л. Таблица 1 иллюстрирует полученные значения n для изученных в настоящей работе некоторых реакций при различных комбинациях a.

Таблица 1

Определение порядка реакции ацилирования гидразидов бензоилхлоридом в бензоле

$RCONHNH_2$	Температура	$a \cdot 10^3$	τ	n
C_6H_5-	25°	2.50 1.25	1.9 3.3	1.80
		2.50 0.625	1.9 6.8	1.92
		1.25 0.625	3.3 6.8	2.04
м-$NO_2C_6H_4$-	40°	1.25 0.625	11.5 25.0	2.11
о-$NO_2C_6H_4$-	25°	1.25 0,625	11.0 23.0	2.06
CH_3-	25°	2.50 1.25	1.5 3.0	2.00

Из уравнения 3 следует, что один моль хлорангидрида связывает два моля гидразида, поэтому исходные растворы готовились таким образом, чтобы в первоначальный момент времени концентрация хлорангидрида (a, в моль/л) была всегда вдвое меньше концентрации гидразида (b, в моль/л). Учитывая это обстоятельство, константы скорости (K, в л/моль·сек.) рассчитывались по формуле:

$$K = \frac{1}{2\beta t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right),$$

(t — время в секундах, x — концентрация хлорангидрида ко времени t в моль/л, β — поправка на термическое расширение бензола), которая получается после преобразования уравнения для реакций второго порядка. Энергия активации по Аррениусу (E_A, в ккал. моль), фактор частоты (A, в л/моль·сек.) и энтропия активации ($\Delta S^{\neq}$, в кал./моль·град.) вычислялись по формулам [7]. Для $\lg A$ и $\Delta S^{\neq}$ приводятся средние значения, полученные путем поочередной подстановки различных значений абсолютной температуры и соответствующих им констант скоростей. Оценка точности полученных величин производилась с помощью метода математической статистики [8]. Для проведения прямых пользовались методом наименьших квадратов.

Обсуждение результатов

При рассмотрении данных, приведенных в таблицах 2 и 3, по кинетике реакций ароматических гидразидов с бензоилхлоридом и пикрилхлоридом в бензоле видно, что скорость реакции для функциональных производных бензгидразида изменяется под влиянием заместителей, введенных в о-, м- и п-положения бензольного кольца. Так, например, введение диметиламино- и метоксигруппы повышает скорость ацилирования бензгидразида. С другой стороны, такие электроноакцепторные заместители,

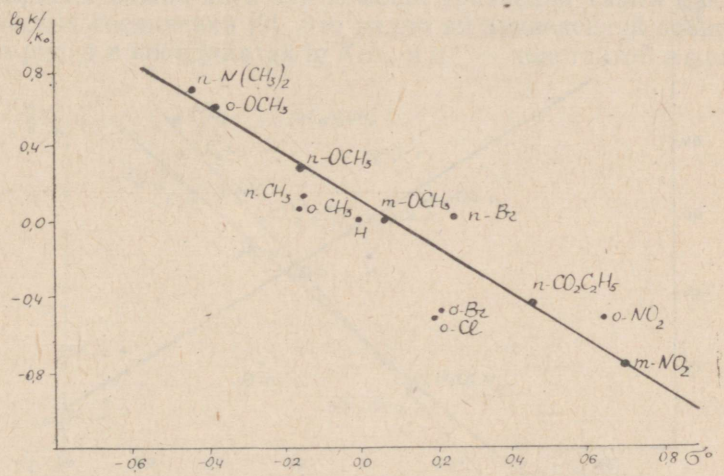


Рис. 2. Зависимость между lg K/K_0 и σ^0-константой Тафта для реакций производных бензгидразида с бензоилхлоридом в бензоле при 25°.

как нитрогруппа и другие, понижают реакционную способность гидразидной группировки. Эти изменения скорости ацилирования бензгидразида под влиянием различных группировок, введенных в бензольное ядро, являются результатом электронного взаимодействия указанных групп с аминогруппой через молекулярную систему бензамида.

Количественная оценка влияния заместителей на реакционную способность бензгидразида в реакциях с бензоилхлоридом и пикрилхлоридом, как видно из приведенной зависимости на рис. 2 и 3, дается при помощи уравнения Тафта [9]:

$$\lg K/K_0 = \varrho\sigma^0,$$

где K и K_0 — константы скорости замещенного и незамещенного производного бензгидразида, σ^0 — характеризует индукционный

эффект замещенного фенила, ρ — показывает чувствительность данной реакционной серии к структурным изменениям в молекуле и не зависит от природы реакционного центра, характера и условий реакции.

Сравнение величины ρ для реакционных серий гидразидов с бензоилхлоридом (ρ равно —0.91) и пикрилхлоридом (ρ равно —1.18) показывает, что последняя чувствительнее к структурным изменениям в молекуле производных бензгидразида по сравнению с реакцией ацилирования этих соединений бензоилхлоридом.

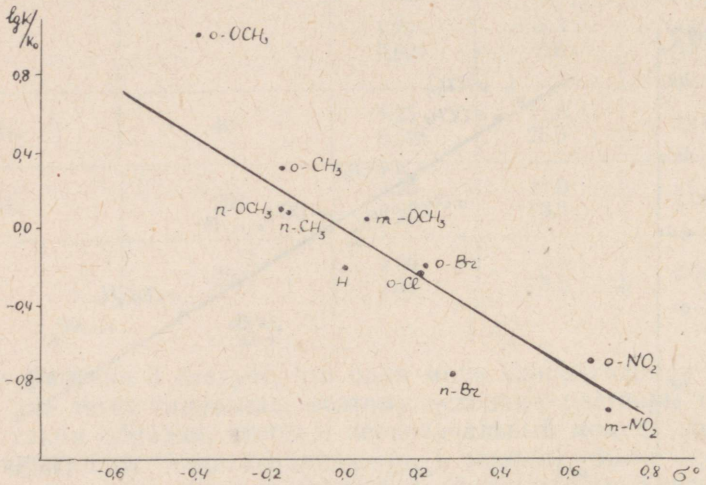
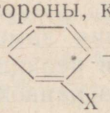


Рис. 3. Зависимость между lg K/K_0 и σ^0-константой Тафта для реакций производных бензгидразида с пикрилхлоридом в бензоле при 25°.

Известно, что введение какой-нибудь группы Z между ароматическим ядром и реакционным центром приводит к уменьшению ρ, что наблюдается и в нашем случае при сравнении реакционных серий ароматических аминов (ρ равно —4,79) [3] и гидразидов ароматических кислот (ρ равно —1,18) с пикрилхлоридом. С другой стороны, как было показано Чартоном [10], для соединений типа  — Z — У, где Z «изолирующий» мостик, состоящий не менее. чем из двух атомов, применимо вышеприведенное уравнение Тафта. Эти выводы хорошо согласуются с результатами, полученными в настоящей работе (см. рис. 2 и 3).

Как следует из данных таблицы 4, при введении различных

заместителей в ацетгидразид наибольшее влияние на реакционную способность гидразидной группировки оказывают феноксии метоксигруппы. Углеводородные радикалы, содержащие линейные цепочки до шести углеродных атомов, оказывают слабое индукционное влияние на реакционную способность гидразидной группы, что также отмечено в работе [11], где была изучена скорость реакции гидразидов в реакциях конденсации с амидами карбоновых кислот.

Количественную оценку индукционного влияния алифатического радикала на реакционную способность гидразидной группировки можно дать при помощи уравнения Тафта для алифатических соединений [9]. Это видно из приведенной зависимости на рис. 4 в координатах $\lg K/K_0$ и σ^* — константой в уравне-

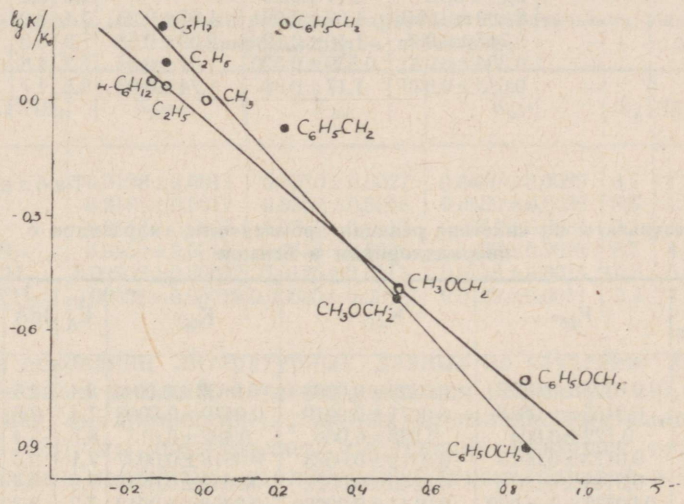


Рис. 4. Зависимость между $\lg K/K_0$ и σ^*-константой Тафта реакций гидразидов алифатических кислот с бензоилхлоридом (1) и пикрилхлоридом (2) в бензоле при 25°.

нии Тафта, характеризующей индукционное влияние алифатического радикала R, по отношению к стандартной группе R_0, на реакционную способность гидразидной группы (в качестве стандарта использовалась CH_3-группа).

Следует отметить значительное отклонение от прямой зависимости в изученном ряду соединений гидразида фенилуксусной кислоты, которое наблюдается для реакций с бензоилхлоридом и пикрилхлоридом.

Сравнение значений ρ^* равное —1,14 и —0,91 соответственно для реакций гидразидов алифатических кислот с бензоилхлори-

Таблица 2

Результаты по кинетике ацилирования ароматических гидразидов бензоилхлоридом в бензоле

$R\text{-}C_6H_4CONHNH_2$	$K_{10°}$	$K_{25°}$	$K_{40°}$	$K_{55°}$	E_A	lgA	$\Delta S^{\#}$
п-$N(CH_3)_2$-	5,55±0,55	9,68±0,63	—	—	6,2	5,5	—35,1
п-OCH_3-	2,08±0,16	3,59±0,20	5,60±0,40	—	5,8	4,8	—38,5
м-OCH_3-	1,06±0,04	1,90±0,04	3,51±0,20	—	7,1	5,5	—35,5
о-OCH_3-	4,06±0,24	7,40±0,70	—	—	6,7	5,8	—39,9
п-CH_3-	1,55±0,08	2,61±0,16	4,06±0,27	—	5,7	4,6	—37,1
О-CH_3-	1,20±0,06	2,27±0,11	3,57±0,15	—	6,4	5,0	—34,0
Н-	1,05±0,03	2,00±0,08	3,14±0,15	5,28±0,15	6,6	5,1	—37,6
о-Cl-	—	0,560±0,030	0,992±0,050	1,90±0,07	7,9	5,6	—32,9
п-Br-	—	2,16±0,15	3,17±0,20	—	4,8	3,8	—35,1
о-Br-	—	0,599±0,050	1,03±0,09	1,67±0,23	7,1	5,2	—37,9
п-$CO_2C_2H_5$-	—	0,717±0,036	1,10±0,12	2,09±0,58	7,0	5,0	—38,0
м-NO_2-	—	0,334±0,020	0,539±0,020	1,01±0,05	7,2	4,8	—38,6
о-NO_2-	—	0,625±0,020	1,17±0,08	1,74±0,03	6.6	4,7	—39,2

Таблица 3

Результаты по кинетике реакции ароматичесих гидразидов с пикрилхлоридом в бензоле

$R\text{-}C_6H_4CONHNH_2$	$K_{25°}$	$K_{40°}$	$K_{55°}$	E_A	lgA	$\Delta S^{\#}$
п-OCH_3-	0,0174±0,0010	0,0320±0,0008	0,0632±0,0043	8,4	4,5	—43,7
м-OCH_3-	0,0155±0,0018	0,0271±0,0010	0,0479±0,0008	7,4	3,6	—44,3
о-OCH_3-	0,122±0,004	0,228±0,006	0,462±0,015	8,7	5,4	—35,7
п-CH_3-	0,0173±0,0015	0,0312±0,0028	0,0518±0,0037	7,1	3,5	—44,8
О-CH_3-	0,0181±0,0013	0,0340±0,0022	0,0612±0,0048	7,9	4,1	—42,1
Н-	0,00833±0,00020	0,0141±0,00020	0,0258±0,0012	7,3	3,3	—45,1
о-Cl-	0,00482±0,00013	0,0100±0,0004	0,0211±0,0010	9,6	4,7	—39,0
п-Br-	0,00250±0,00017	0,00698±0,00035	0,0116±0,0008	9,9	4,7	—39,2
о-Br-	0,00559±0,00017	0,00963±0,00070	0,0190±0,0010	8,0	3,6	—48,9
м-NO_2	0,00152±0,00011	0,00338±0,00040	—	10,0	4,3	—41,2
о-NO_2-	0,00180±0,00032	0,00417±0,00042	0,00659±0,0005	8,4	3,4	—45,0

дом и пикрилхлоридом показывает, что чувствительность данных реакционных серий к структурным изменениям в молекулах гидразидов одного и того же порядка.

Как видно из данных таблиц 2—5, скорость реакций ароматических и алифатических гидразидов с пикрилхлоридом значительно меньше, чем для реакций этих же гидразидов с бензоилхлоридом. Такое резкое уменьшение скорости реакции, очевидно, объясняется различным механизмом взаимодействия гидразидов с бензоилхлоридом и пикрилхлоридом.

Таблица 4

Результаты по кинетике реакции гидразидов алифатических кислот с бензоилхлоридом в бензоле

R-CONHNH$_2$	$K_{10°}$	$K_{25°}$	$K_{40°}$	E_A	lgA	$\Delta S^{\neq}$
н-C_3H_7-	2,63±0,10	4,30±0,07	7,34±0,22	6,0	5,08	—37,3
C_2H_5-	—	3,43±0,13	5,52±0,40	5,9	4,88	—38,2
CH_3-	1,52±0,07	2,80±0,08	4,60±0,07	6,5	5,20	—36,7
$C_6H_5CH_2$-	—	2,34±0,05	3,72±0,05	5,8	4,59	—39,6
H_3COCH_2-	0,448±0,040	0,869±0,040	1,48±0,12	7,0	5,07	—37,3
$C_6H_5OCH_2$-	—	0,340±0,020	0,627±0,020	7,4	4,94	—38,0

Таблица 5

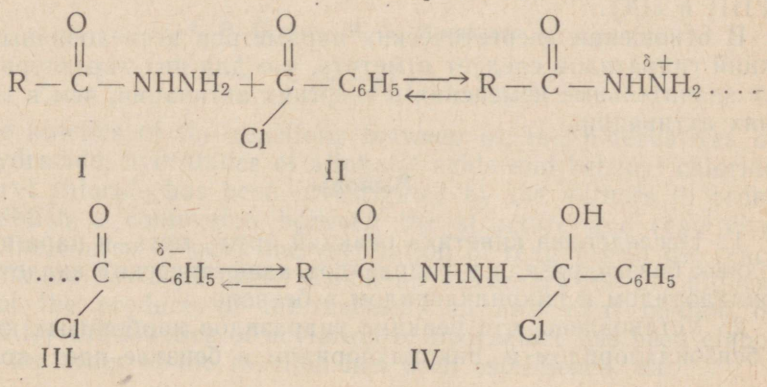
Результаты по кинетике реакции гидразидов алифатических кислот с пикрилхлоридом в бензоле

R-CONHNH$_2$	$K_{25°}$	$K_{40°}$	$K_{55°}$	E_A	lgA	$\Delta S^{\neq}$
н-C_6H_{13}-	0,0198±0,0011	0,0370±0,0027	0,0689±0,0029	8,2	4,33	—40,8
н-C_2H_5-	0,0181±0,0011	0,0352±0,0016	0,0669±0,0032	8,5	4,48	—40,1
CH_3-	0,0162±0,0007	0,0300±0,0013	0,0654±0,0033	9,1	4,87	—38,3
$C_6H_5CH_2$-	0,0259±0,0010	0,0545±0,0032	0,0993±0,0029	8,7	4,81	—38,6
H_3COCH_2-	0,00502±0,00022	0,0126±0,0013	0,0246±0,0015	10,3	5,25	—36,5
$C_6H_5OCH_2$-	0,00302—0,00019	0,00630±0,00027	0,0129±0,0011	9,4	4,40	—40,5

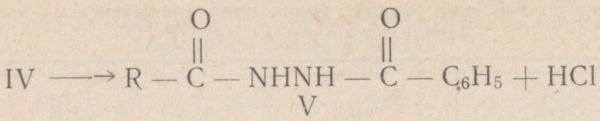
На основании литературных данных по изучению кинетики родственных реакций, а также учитывая известную аналогию с реакцией ацилирования первичных ароматических аминов (см. [3, 12—15]), мы представляем следующие наиболее вероятные возможные механизмы ацилирования бензгидразидов в бензоле:

а) бензоилхлоридом

Быстрая стадия



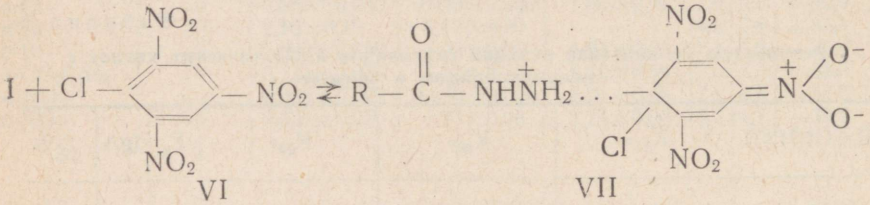
Медленная стадия



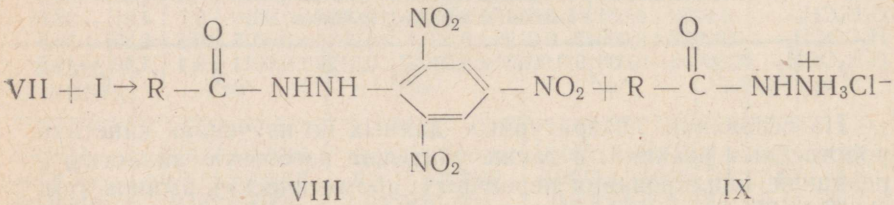
Предполагается, что процесс бензоилирования гидразидов идет через превращение образующегося вначале молекулярного соединения (III) в энольную форму (IV) с его последующим медленным распадом на продукты реакции.

б) пикрилхлоридом

Медленная стадия



Быстрая стадия



Медленная стадия, очевидно, осуществляется через промежуточный комплекс хиноидного строения (VII), который, взаимодействуя с бензгидразидом, превращается в продукты реакции (VIII) и (IX).

В отношении энергетических параметров исследованных реакций гидразидов следует отметить, что для них характерно более значительные изменения в энергиях активации, чем в энтропиях активации.

Выводы

1. Исследована кинетика реакций орто-, мета- и пара-производных бензгидразида и гидразидов алифатических кислот бензоилхлоридом и пикрилхлоридом в бензоле.

2. Установлено, что реакции гидразидов карбоновых кислот с бензоилхлоридом и пикрилхлоридом в бензоле идет количе-

ственно и скорости их выражаются уравнением второго порядка.

3. Изучено влияние заместителей различной электронной природы, введенных в молекулы бензгидразида и ацетилгидразида, на реакционную способность гидразидной группы.

4. Показано, что реакции гидразидов карбоновых кислот с бензоилхлоридом и пикрилхлоридом подчиняются уравнению Тафта.

5. Предложены вероятные механизмы реакций гидразидов карбоновых кислот с бензоилхлоридом и пикрилхлоридом.

Литература

1. Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, Укр. хим. ж., **20**, 194 (1954).
2. Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, Н. И. Пилюк, Укр. хим. ж., **25**, 81 (1959).
3. Л. М. Литвиненко, И. Г. Сыровотка, Т. С. Скорописова, С. В. Островская, Укр. хим. ж., **25**, 189 (1959)
4. Л. М. Литвиненко, Д. Г. Арлозоров, В. И. Королева, Укр. хим. ж., **22**, 527 (1956)
5. А. П. Греков, М. С. Марахова, ЖАХ, **16**, 643 (1961)
6. Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, Тр. Научно-иссл. инст. химии и хим. ф-та ХГУ, **15**, 61 (1956).
7. Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, ЖОХ, **26**, 3391 (1956)
8. Н. П. Комарь, ЖАХ, **7**, 325 (1952)
9. В. А. Пальм, Усп. химии, **30**, 1069 (1961).
10. M. Charton, Can. J. Chem., **38**, 2493 (1960)
11. И. Ивакура, Т. Куросаки, Х. Ватомото, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, **19**, 285 (1961).
12. J. Bunnett, Хим. и химич. технология, № 2, 3 (1959).
13. J. Bunnett, G. Davis, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4337 (1958); **76**, 3011 (1954).
14. W. Harris, K. Stone, Organ. Chem., **23**, 2032 (1958)
15. Л. М. Литвиненко, Автореферат докотрской диссертации, Харьков, 1961.

REACTIVITY OF THE CARBOXYLIC ACIDS HYDRAZIDES.

A. P. Grekov, M. S. Marakova

Summary

The kinetics of the reactions between o-, m-, p-dervatives of benzhydrazide, hydrahides of aliphatic acids and benzoyl chloride or picryl chloride has been investigated by the authors in order to establish a connection between the structure and reactivity.

In the course of work the correlation of reagents in the reaction mixture has been found which are necessary for the highest yield of the products of the reaction; an analytical method of control for the kinetics of acylation of hydrazides has been elaborated; the order of the reaction has been established, etc.

The study of the kinetics of reaction of derivatives of benzhydrazide with benzoyl chloride and picryl chloride has indicated that the substituents introduced into o-, m-, p-position of benzene nucleus exert an important influence on the reactivity of the hydrazide group. The influence of different substituents and the length of hydrocarbon radicals on the reactivity of hydrazydes of aliphatic acids has been investigated.

The reactions of hydrazides of carboxylic acids with benzoyl chloride and picryl chloride has been shown to be ruled by Taft's equation.

A probable mechanism of reaction of carboxylic acid hydrazydes with benzoyl chloride and picryl chloride has been proposed.

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ГИДРОЛИЗА АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОХЛОРИДОВ И ЭФИРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ ОТ ИХ СТРОЕНИЯ

Р. В. Визгерт

Львовский Политехнический институт

Влияние строения на скорость исследовано широко и систематически в реакциях гидролиза эфиров [1–7] и этерификации карбоновых кислот. Значительно менее изучены реакции гидролиза ароматических сульфохлоридов [8–11] и эфиров ароматических сульфокислот. Значение указанных веществ для органического синтеза трудно переоценить — они находят широкое применение в качестве полупродуктов для получения красителей [12], лекарственных [13], поверхностно-активных веществ [14], инсектицидов [15] и т. д., применяются как ацилирующие и алкилирующие средства в органическом синтезе [16].

Реакционная способность этих веществ может быть оценена с количественной стороны путем изучения кинетики гидролиза.

В настоящей работе приводятся данные по исследованию влияния природы заместителей, полярности среды и нуклеофильности реагентов на скорость и механизм гидролиза ароматических сульфохлоридов. Результаты работы сопоставляются с ранее полученными данными.

Основываясь на значениях констант скоростей водного гидролиза ароматических сульфохлоридов и щелочного гидролиза фениловых и этиловых эфиров замещенных бензолсульфокислот, полученных нами ранее [17–22], сделана попытка осуществить количественную корреляцию реакционной способности указанных веществ в зависимости от строения [23].

Рассмотрим вначале ароматические сульфохлориды.

Имеющиеся в литературе данные по влиянию полярности и положения заместителей на скорость гидролиза ароматических сульфохлоридов [11, 24, 25] позволяют заключить, что гидролиз их

осуществляется по механизму S_{N2} и включает нуклеофильную атаку воды на положительно заряженный атом серы по схеме:

$$ArSO_2Cl + 2H_2O \longrightarrow Ar - \underset{\substack{\uparrow \\ HO \\ H}}{\overset{O_2}{S}} - Cl \longrightarrow H^+ + ArSO_2OH + Cl^-$$

В соответствии с этим электрофильные заместители увеличивают, электронодонорные уменьшают скорость гидролиза, располагаясь по своему ускоряющему влиянию в ряд (70% — диоксано-водный раствор — д. в.)

$$4\text{-}CH_3O < 4\text{-}CH_3 < 4\text{-}CH_3CONH < H < 4\text{-}Cl < 4\text{-}NO_2$$

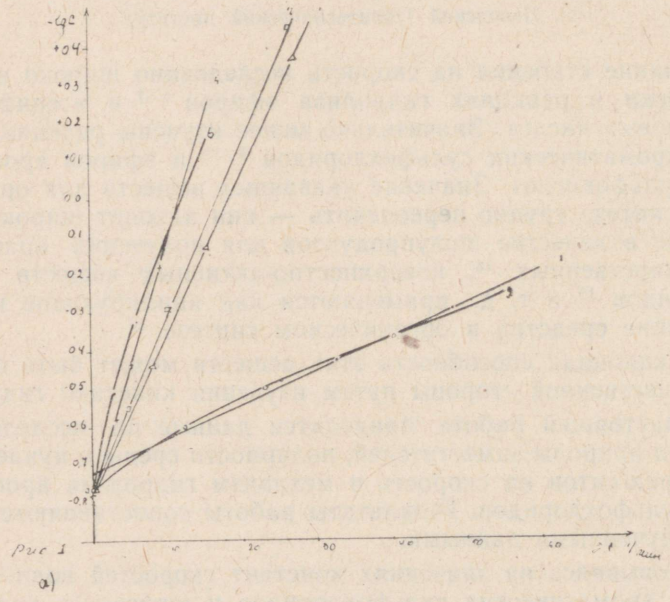


Рис. 1. Влияние добавок щелочи на скорость гидролиза ароматических сульфохлоридов (концентрация сульфохлорида 0,006, щелочи — 0,002 моля/л., опыты производились при 30° в 50% д. в. растворе).

1, 2 — гидролиз толуолсульфохлорида водой и щелочью соответственно;

3, 4 — гидролиз мезитиленсульфохлорида водой и щелочью соответственно;

5,6 — гидролиз 4-нитробензолсульфохлорида водой и щелочью соответственно.

и по влиянию положения на скорость гидролиза в последовательности:

$$п\text{-}NO_2 > м\text{-}NO_2 > H > о\text{-}NO_2.$$

Изменение полярности среды — переход от д. в. раствора к воде дает иной порядок влияния заместителей на скорость гидролиза:

$$4\text{-}CH_3 > H > 4\text{-}NO_2. \quad [9]$$

Однако этих данных недостаточно для того, чтобы сделать вывод о возможности изменения механизма гидролиза без учета влияния других факторов.

В предлагаемой работе исследовалась скорость гидролиза бензолсульфохлоридов с заместителями:

$$4\text{-}NO_2,\ H,\ 4\text{-}CH_3O,\ 4\text{-}CH_3,\ 2,4\text{-}(CH_3)_2 \text{ и } 2,4,6\text{-}(CH_3)_3.$$

Гидролиз бензолсульфохлоридов проводился в 70, 60, 50 и 40% д. в. растворах и в присутствии 0,002 моля КОН.

Результаты опытов представлены в таблицах 1—5 и на рис. 1—7, в табл. 5 сопоставляются относительные скорости гидролиза замещенных бензолсульфохлоридов, алкиловых эфиров бензолсульфокислоты [29–31] и бромистых алкилов [32–34], для которых рядом авторов показана возможность перехода от механизма S_{N2} к S_{N1} при изменении природы заместителей, полярности среды и нуклеофильности реагентов.

Константы скорости водного гидролиза замещенных бензолсульфохлоридов и константа скорости щелочного гидролиза мезитиленсульфохлорида были рассчитаны по уравнению первого порядка, для последнего в 50% д. в. растворе $k_{38} = 0{,}101$ (гидролиз водой) и $k_{30} = 0{,}104$ 1/мин (в присутствии 0,002 моля КОН). Константы скорости щелочного гидролиза п-толуолсульфохлорида и п-нитробензолсульфохлорида, вычисленные по уравнению 1-го порядка не сохраняли постоянства. Этот же вывод явствует из графика (рис. 1) — гидролиз мезитиленсульфохлорида не ускоряется, а $п\text{-}CH_3$- и $п\text{-}NO_2$ — замещенных бензолсульфохлоридов ускоряется OH^- ионом.

Обсуждение результатов

По влиянию на скорость гидролиза рассматриваемые заместители располагаются в последовательности:
$4\text{-}NO_2 > 2,4,6\text{-}(CH_3)_3 > H > 2,4\text{-}(CH_3)_2 > 4\text{-}CH_3$ в 70%-ном д. в. растворе, и в последовательности:
$2,4,6\text{-}(CH_3)_3 > 4\text{-}NO_2 > H > 2,4\text{-}(CH_3)_2 > 4\text{-}CH_3$ для 40%-го д. в. раствора (см. табл. 1, рис. 2).

Таблица 1

Скорость гидролиза замещенных бензолсульфохлоридов

Значение R в формуле RSO_2Cl	$k_{30}10^3$	$k_{50}10^3$	$\lg P_z$	E кал	$k_{30}R/k_{30}H$	
А. 70% диоксано-водный раствор						
$4\text{-}NO_2C_6H_4$	74,00	242,0	7,07	11400	13,2	
4-Cl	8,40	29,85	6,80	12300	1,50	
C_6H_5	5,60	20,6	6,88	12670	1	
$4\text{-}CH_3O$	3,00	13,55	7,98	14550	0,54	
$4\text{-}CH_3C_6H_4$	3,55	14,4	7,36	13600	0,63	
$2,4\text{-}(CH_3)_2C_6H_3$	4,10	16,6	7,42	13600	0,73	
$2,4,6\text{-}(CH_3)_3C_6H_2$	18,00	64,1	7,15	12300	3,20	
Б. 60% диоксано-водный раствор						
$4\text{-}NO_2C_6H_4$	113,3	332,0	6,61	10470	8,3	
C_6H_5	13,6	48,0	6,98	12260	1	
$4\text{-}CH_3C_6H_4$	9,15	33,2	7,03	12580	0,67	
$2,4\text{-}(CH_3)_2C_6H_3$	10,9	40,1	7,18	12670	0,80	
$2,4,6\text{-}(CH_3)_3C_6H_2$	46,2	169,0	7.76	12600	3,40	
В. 50% диоксано-водный раствор						
$4\text{-}NO_2C_6H_4$	152,1	434,0	6,55	10210	5,4	
C_6H_5	28,2	108,0	7,92	13120	1	
$4\text{-}CH_3C_6H_4$	20,3	82,3	8,11	13600	0,72	
$2,4\text{-}(CH_3)_2C_6H_3$	25,2	101,0	8,14	13500	0,9	
$2,4,6\text{-}(CH_3)_3C_6H_2$	101,0	384,0	8,37	12980	3,2	
Г. 40% диоксано-водный раствор						
					k_{30}о 40% д. в.	
					k_{30}о 70% д. в.	
$4\text{-}NO_2C_6H_4$	196,0	682,0	8,01	12090	3,35	2,65
C_6H_5	58,0	262,0	9,33	14660	1	10,3
$4\text{-}CH_3O$	46,0	228,0	9,89	15560	0,80	15,3
$4\text{-}CH_3C_6H_4$	44,9	213,0	9,54	15100	0,77	12,6
$2,4\text{-}(CH_3)_2C_6H_3$	55,5	241,0	9,00	14260	0,91	13,3
$2,4,6\text{-}(CH_3)_3C_6H_2$	230,0	880,0	8,72	12980	3,9	12,9

Электроноакцепторная нитрогруппа увеличивает скорость гидролиза и благоприятствует бимолекулярному механизму, электронодонорная метильная группа действует в противоположном направлении. Накопление метильных групп должно уменьшать возможность течения реакции по механизму S_{N2} и благоприятствовать механизму S_{N1} по двум причинам: 1) электронный эффект метильных групп, проявляющийся в отталкивании элект-

ронов (увеличивается в ряду $4\text{-}CH_3 < 2,4\text{-}(CH_3)_2 < 2,4,6\text{-}(CH_3)_3$) уменьшает положительный заряд на сере, затрудняет нуклеофильную атаку и стабилизирует сульфониевый ион; 2) сравнительно больший атомный радиус CH_3 групп, находящихся в о-положении, должен препятствовать тесному приближению атакующего реагента, необходимому для S_{N2} механизма, и ускорять ионизацию, необходимую для S_{N1} механизма.

Ранее [26] было показано, что нитро-группа, находясь в ортоположении, по отношению к SO_2-группе уменьшает скорость бимолекулярной реакции, так как проявляет стерический эффект, который тем более можно ожидать от двух групп CH_3, находящихся в орто-положении.

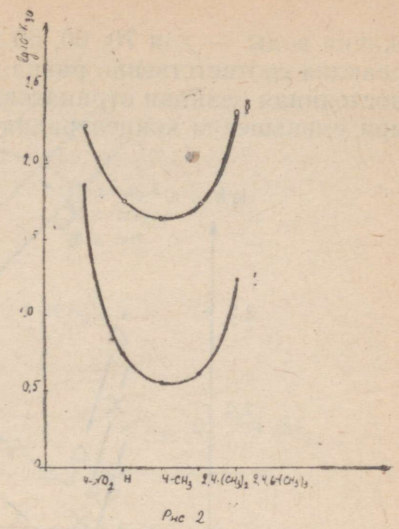


Рис. 2

Рис. 2. Влияние природы и положения заместителей на константу скорости гидролиза замещенных бензолсульфохлоридов.
1 — 70% д. в. раствор,
2 — 40% д. в. раствор.

Если предположить, что наличие пространственного эффекта приводит к выводу метилированного бензольного кольца из копланарного положения, то в этом случае мезитиленсульфохлорид должен гидролизоваться медленнее толуолсульфохлорида и тем более бензолсульфохлорида, вследствие индуктивного эффекта метильных групп. Таким образом полярные и пространственные эффекты рассматриваемых заместителей способствуют тому, что абсолютная скорость реакции по механизму S_{N2} непрерывно уменьшается, а скорость по механизму S_{N1}, начиная с $2,4\text{-}(CH_3)_2$ — увеличивается.

Количественную оценку индукционного влияния заместителей на скорость гидролиза ароматических сульфохлоридов можно дать при помощи уравнения Тафта: $\lg k/k_0 = \varrho^0\sigma^0$ [23, 27], где k и k_0 — константы скорости гидролиза замещенного и незамещенного бензосульфохлорида соответственно, σ^0 — индукционная константа заместителя (за стандарт принят C_6H_5, для которого $\sigma^0 = 0$), ϱ^0 — константа, показывающая чувствительность реакционной серии к индукционному влиянию заместителей. Графическое построение зависимости $\lg k$ от константы σ^0 представлено на рис. 3. Все заместители, кроме $2,4,6\text{-}(CH_3)_3$ и $2,4\text{-}(CH_3)_2$ хорошо располагаются на одной прямой. Величина ϱ^0 в уравнении Тафта положительна и уменьшается с увеличением содер-

жания воды — для 70, 60, 50 и 40% д. в. растворов постоянная реакция соответственно равна 1,33, 1,13, 0,93 и 0,80. У 2,4-$(CH_3)_3$ постоянная реакции отрицательна; равна — 3,44 и не изменяется при уменьшении концентрации диоксана.

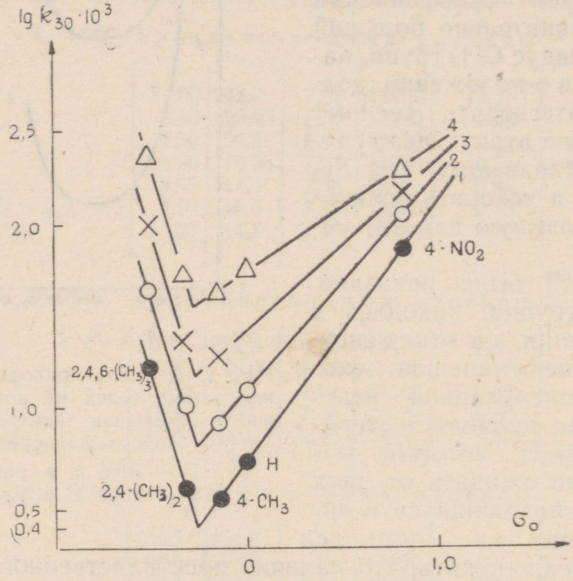


Рис. 3. Зависимость констант скоростей гидролиза замещенных бензолсульфохлоридов от σ^0 (1 — 70%, 2 — 60%, 3 — 50% и 4 — 40% д. в. растворы).

Сопоставление энергий активации гидролиза замещенных бензолсульфохлоридов табл. 1 и [18] показывает, что энергия активации уменьшается по мере увеличения электрофильности заместителей в последовательности:

$$4\text{-}CH_3O > 4\text{-}CH_3 > H > 4\text{-}Cl > 4\text{-}NO_2.$$

Эта последовательность нарушается у мезитиленсульфохлорида, дающего значительное снижение энергии активации. При переходе от 70 к 60% д. в. раствору энергия активации замещенных бензолсульфохлоридов уменьшается, в 50% наблюдается увеличение и в 40% д. в. растворе имеет место значительное возрастание энергии активации и предэкспонента.

Увеличение полярности растворителя увеличивает скорость гидролиза всех сульфохлоридов, но не в одинаковой мере — у метилированных наблюдается большое увеличение (в 10 раз) по сравнению с п-нитро-бензолсульфохлоридом (в 2,4 раза) (см.

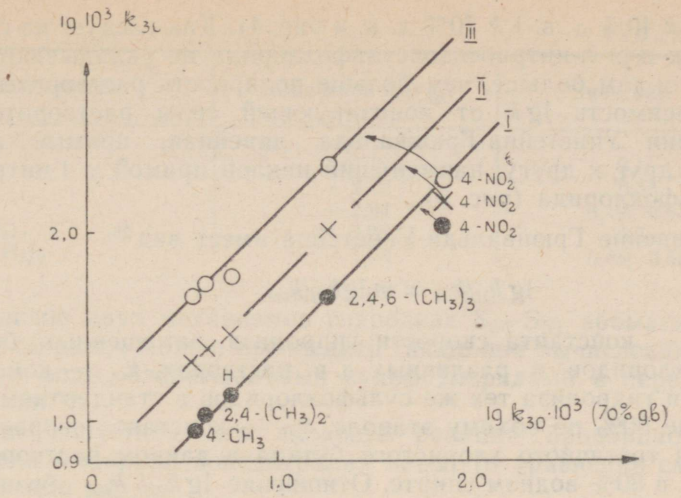


Рис. 4. Отношение констант скоростей гидролиза замещенных бензолсульфохлоридов в 60% (I), в 50% (II) и 40% (III) д. в. растворах к константам скорости гидролиза в 70% д. в. растворе.

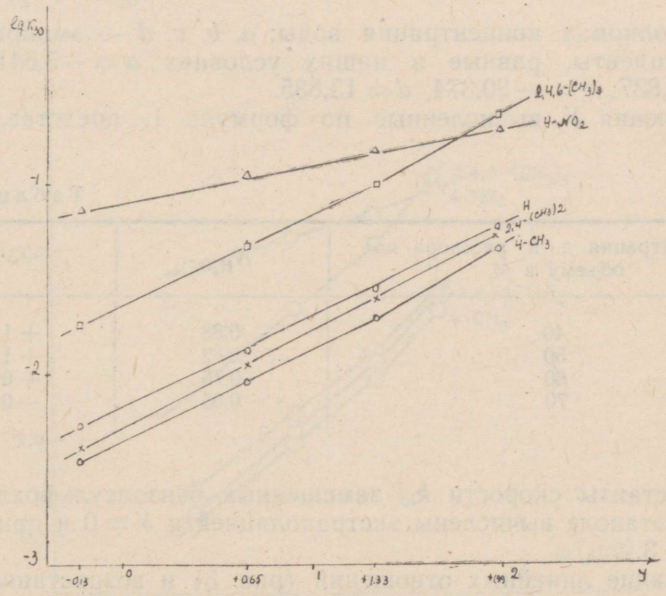


Рис. 5. Зависимость констант скоростей гидролиза от ионизирующей силы растворителя.

табл. 1 *k* 40% д. в. 1 *k* 70% д. в. и рис. 4). Как следует из графика точки для п-нитробензолсульфохлорида не укладываются на прямые и тем больше, чем больше полярность растворителя.

Зависимость $\lg k$ от ионизирующей силы растворителя в уравнении Уинстейна-Грюнвальда линейная, прямые лежат близко друг к другу, наименьший наклон прямой у 4-нитробензолсульфохлорида (рис. 5).

Уравнение Грюнвальда-Уинстейна имеет вид [28]:

$$\lg k_{ij}/k_{oi} = m_i \lg k_{oj}/k_{oo},$$

где k_{ij} — константа скорости гидролиза замещенных бензолсульфохлоридов в различных д. в. растворах, k_{oi} — константа скорости гидролиза тех же сульфохлоридов в стандартном растворителе 80% по объему этаноле, k_{oj} — константа скорости гидролиза третичного хлористого бутила в данном растворителе, а k_{oo} — в 80% водном спирте. Отношение $\lg k_{oj}/k_{oo}$ обозначается через Y и называется «ионозирующей силой растворителя». В сокращенном виде уравнение имеет вид $\lg k_{ij}/k_{io} = m_i Y_j$, m_i — постоянная, зависящая только от природы вещества. Вычисление значения Y для любых растворителей производилось по формуле [40].

$$Y = a + bN + CN^2 + dN^3 + eN^4 \ldots \qquad (1)$$

N — молярная концентрация воды; a, b, c, d — эмпирические коэффициенты, равные в наших условиях $a = -5{,}641$;; $b = -15{,}837$; $c = -20{,}374$ $d = 13{,}885$.

Значения Y, вычисленные по формуле 1, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Концентрация д. в. раствора по объему в %	N_{H_2O}	Y
40	0,88	+1,99
50	0,82	+1,33
60	0,75	+0,65
70	0,65	−0,13

Константы скорости k_{io} замещенных бензолсульфохлоридов в 80% этаноле вычислены экстраполяцией к $Y = 0$ и приведены в табл. 3.

Наличие линейных отношений (рис. 5) и возрастание величины m указывает на то, что гидролиз бензолсульфохлоридов (за исключением п-NO_2) протекает частично по механизму S_{N1}.

Таблица 3

Заместитель	Значение $k_{30°\,to}$	Значение m_i
4-NO_2	— 1,1	0,18
H	— 2,16	0,46
4-CH_3	— 2,34	0,49; 0,54
2,4-$(CH_3)_2$	— 2,28	0,5
2,4,6-$(CH_3)_3$	— 1,64	0,45; 0,58

Наличие двух механизмов гидролиза S_{N2}-S_{N1} ароматических сульфохлоридов можно проследить также при вычислении числа молекул воды, захватываемых сульфохлоридами в переходном состоянии [29].

Если допустить, что скорость реакции пропорциональна n-степени молярной концентрации воды, то уравнение скорости будет иметь вид:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)\,(H_2O)^n,$$

$$\lg k = \lg k_1 + n \lg C_{H_2O}, \qquad \text{отсюда}$$

$$\lg k = n \lg [H_2O] + \text{Const.}$$

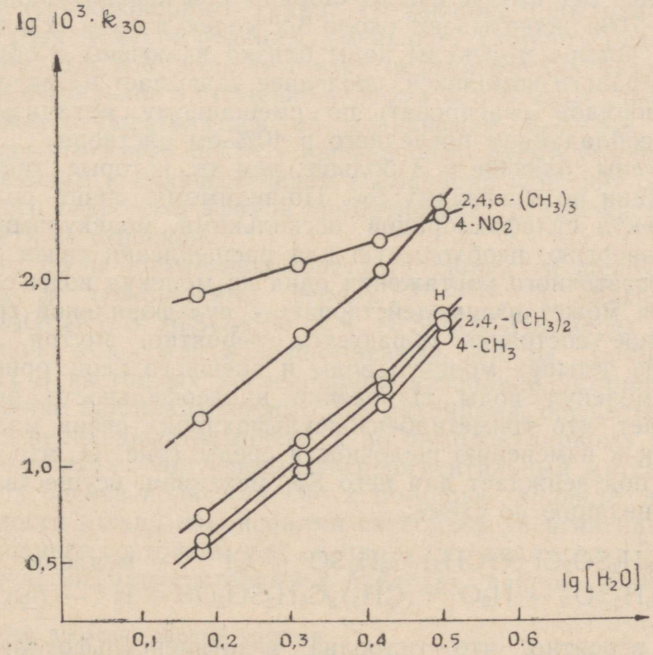


Рис. 6. Кривая $\lg k$ по отношению к $\lg [H_2O]$.

Величина n была найдена как тангенс угла наклона в координатах $\lg k$ к молярной концентрации воды (рис. 6 и табл. 4).

Таблица 4

Значения величины n

Заместитель	Конц. д. в. раствора объемные %	n
п-NO_2	40—70	1,25
H	50—70	2,86
	40—50	4,00
4-CH_3	50—70	3,02
	40—50	4,37
2;4-$(CH_3)_2$	50—70	3,20
	40—50	4,30
2,4,6-$(CH_3)_3$	50—70	2,86
	40—50	5,00

Из приведенных данных следует, что п-нитробензолсульфохлорид при всех концентрациях диоксана от 40 до 70% захватывает одну молекулу воды и гидролизуется по бимолекулярному механизму S_{N2}. Этот механизм вовлекает нуклеофильную атаку воды. Все другие сульфохлориды при концентрации диоксана 60—70% захватывают около 3-х молекул воды, а в 40%-ом растворе четыре молекулы воды близко включены в образование переходного комплекса, последнее указывает на склонность сульфохлоридов реагировать по смешанному механизму S_{N2}-S_{N1} с преобладанием последнего в 40%-ом растворе.

Величины, близкие к 3 больше, чем те, которые требуются для реакции по механизму S_{N2}. По-видимому, лишь сольватация молекул сульфохлоридов несколькими молекулами воды создает энергию, необходимую для расщепления связи S-Cl, и после достаточного растяжения одна из молекул воды сольватного слоя может взаимодействовать с сульфонильной группой. Переходное состояние образуется, вероятно, внутри водной ячейки из четырех молекул воды и внешнего слоя ориентированных молекул воды. Изменение нуклеофильности реагента показывает, что триметилбензолсульфохлорид очень мало чувствителен к изменению щелочности среды (рис. 1), что в свою очередь подтверждает для него S_{N1} механизм, осуществляемый через ионизацию по схеме:

$$(CH_3)_3C_6H_2SO_2Cl \rightarrow (CH_3)_3C_6H_2SO + Cl^- \text{ — медленно,}$$
$$(CH_3)_3C_6H_2SO_2^+ + H_2O \rightarrow (CH_3)_3C_6H_2SO_2OH + H^+ \text{ — быстро.}$$

Весьма вероятно, что гидролиз мезитиленсульфохлорида в 40%-ом диоксано-водном растворе не ускоряется щелочами

потому, что гидроксил ион в общем не может проникнуть через сольватную оболочку.

Сопоставление относительной скорости гидролиза замещенных бензосульфохлоридов с алкилбензолсульфонатами [29–31] и галоидными [32–34] алкилами, приведенное в табл. 5,

Таблица 5

Сравнение относительной скорости гидролиза замещенных бензолсульфохлоридов (А) с метил, этил, изопропилбензолсульфонатами (Б) и с соответствующими бромидами (С)

A Значение R в RSO_2Cl *	$v_{отн.}$	B Значение R' в $C_6H_5SO_2OR'$**	$v_{отн.}$	C Значение R в $R'Br$**	$v_{отн.}$
C_6H_5	1	CH_3	1	CH_3	1
4-$CH_3C_6H_4$	0,76	CH_3CH_2	0,43	C_2H_5	0,76
2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$	0,98	изо-C_3H_7	4,17	изо-C_3H_7	1,49
2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$	3,80	вторич. C_4H_9	6,00		

показывает, что независимо от того, подлежит ли разрыву связь $ArSO_2$-Cl или Alk-$OSO_2C_6H_5$ или Alk-Br во всех случаях накопление электронодонорных групп, создающих пространственные препятствия в месте реакции, уменьшает скорость реакции по механизму S_{N2} и благоприятствует механизму S_{N1}. Таким образом нуклеофильное замещение у атома S в бензолсульфохлоридах может осуществляться по механизмам S_{N2}—S_{N1} подобно тому, как это имеет место у насыщенного атома углерода [29, 39].

Переходим к количественной корреляции констант скоростей щелочного гидролиза эфиров ароматических сульфокислот в зависимости от строения.

Ранее были определены константы скоростей щелочного гидролиза в реакционных сериях [17–22, 24]. 1. $C_6H_5SO_2OAr$, 2. $ArSO_2OC_6H_5$, 3. $ArSO_2OAr'$ и 4. $ArSO_2OC_2H_5$. Через Ar и Ar′ обозначены моно- или полизамещенные фенилы. Данные кинетических и изотопных исследований позволили установить для них наличие ацилкислородного S_{N2} механизма, осуществляемого не через переходный комплекс, а по бимолекулярному синхронному механизму. Полученный экспериментальный материал может быть оценен количественно с помощью правила линейной зависимости между изменениями свободной энергии начального и переходного состояния для стандартного вещества и вещества с различными заместителями в пределах данной реакционной

* 60% диоксано-водный раствор.
** 56% ацетоно-водный раствор [25].
*** 50% этиловый спирт — вода [29].

серии. Мерой изменения свободной энергии может служить отношение $\lg k_i/k_o$, т. е. логарифм отношения констант скоростей вещества с i-тым заместителем к стандартному веществу. Суммарное изменение свободной энергии является суммой отдельных элементарных изменений, вызванных различными факторами строения, оказывающими влияние на реакционную способность.

В общем случае зависимость реакционной способности соединений типа Ar-У, где У — реакционный центр, от природы Ar может быть представлена в следующем виде [23].

$$\lg k = \lg k_o + \varrho_o\sigma_o + \Psi + S, \qquad \text{I}$$

где k_0 — константа скорости для C_6H_5-У, σ^0 — индукционная константа заместителя Ar, принимает за стандарт C_6H_5, для которого $\sigma^0 \equiv 0$, ϱ_0 — постоянная, характеризующая чувствительность данной реакции к влиянию со стороны индукционного эффекта заместителя Ar, ψ — слагаемое, характеризующее количественно влияние прямого полярного сопряжения между заместителем X в X — C_6H_4 = Ar и реакционным центром, S — количественная характеристика пространственного фактора в случае орто-заместителей в Ar.

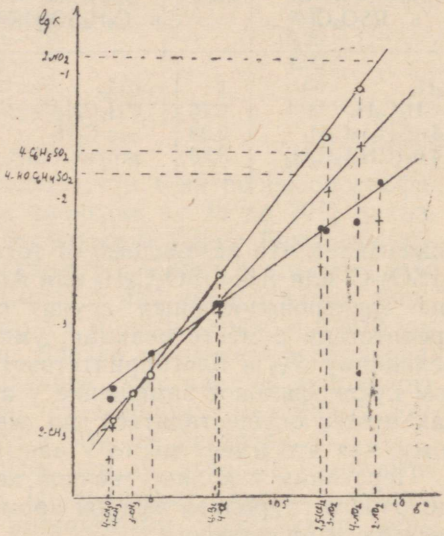


Рис. 7. Зависимость $\lg k$ от индукционных констант σ^0 ароматических заместителей: 1 — гидролиз $C_6H_5SO_2OAr$, 2 — гидролиз — $ArSO_2O - C_2H_5$, 3 — гидролиз $ArSO_2OC_6H_5$.

Для всех мета- и тех пара-заместителей, которые не могут вступать в прямое сопряжение с реакционным центром, выражение (1) сводится к уравнению Хаммета с использованием величин σ^0 вместо σ:

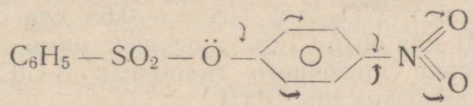
$$\lg k = \lg k_o + \varrho_0\sigma^0. \qquad (2)$$

На рис. 7 приведены зависимости $\lg k$ от σ^0 для реакции гидролиза эфиров 1., 2. и 3. Прямые проведены через точки, которые соответствуют заместителям, для которых ψ и S заведомо равны нулю.

Ниже будут приведены результаты обработки экспериментальных данных согласно формуле (1). Использованы либо ори-

гинальные значения констант скоростей при данной температуре, либо значения, полученные путем экстраполирования с использованием уравнения Аррениуса. По методу наименьших квадратов [35] вычислены значения ϱ_0, корреляционные коэффициенты r и средние квадратичные отклонения s.

1. Щелочной гидролиз замещенных фениловых эфиров бензолсульфокислоты в 70%-м водном диоксане. В этом случае отклонения от прямой зависимости $\lg k$ от σ^0 нет, что свидетельствует о практическом отсутствии возможного сопряжения параза местителей типа —C* с реакционным центром:



При 50° C $\varrho_0 = 2{,}747 \pm 0{,}041$, $\lg k$ (вычисл.) $= -3{,}36$, $r = 0{,}9996$ и $s = 0{,}038$ (исходя из данных для заместителей 4-CH_3, 3-CH_3, H,4-Cl, 3-NO_2 и 4-NO_2). Значение $r = 1$ и небольшая величина s при достаточно большом значении ϱ_0 делают данную реакционную серию весьма удобной для вычисления новых значений σ^0 по формуле $\sigma^0 = (\lg k + 3{,}36)/2{,}747$. Получены следующие новые значения σ^0: для 2-CH_3 $-0{,}19$; для 2-NO_2 $+0{,}91$; для 4-(nHO$C_6H_4SO_2$) $+0{,}56$ и для 4-$C_6H_5SO_2$ $+0{,}66$. Величина σ^0 для орто-NO_2 несколько больше приведенных в литературе значений σ-орто для этого заместителя ($+0{,}80$ [36] и $+0{,}65$ [37]). Это является явным указанием на то, что в данном случае $S = 0$. Последний вывод не является неожиданным, поскольку атом серы, подвергаемый атаке со стороны иона OH^-, находится на достаточном удалении от замещенного бензольного кольца.

При 0° C $\varrho_0 = +3{,}09 \pm 0{,}059$, $\lg k$ (вычисл.) $= -5{,}63$, $r = 0{,}999$, $s = 0{,}096$ (дополнительно использовались данные для 2,6- и 2,4-динитрофениловых эфиров и соответствующие суммы величин σ^0 для орто- и пара-нитрогрупп).

Зависимость ϱ_0 от температуры описывается уравнением:

$$\varrho_0 = +0{,}20 + 3660/2{,}3\,RT.$$

2. Щелочной гидролиз фениловых эфиров замещенных бензолсульфокислот в 70%-м водном диоксане. В данном случае возможно прямое сопряжение с реакционным центром пара- и

* Заместители типа +C обладают неподеленной электронной парой и являются донорами электронов, заместители типа —C — это электроноакцепторы по механизму полярного сопряжения [23].

орто-заместителей типа +С. Величины ϱ'_o и ϱ_c в уравнении $\lg k = \lg k_o + \varrho'_o\sigma^0 + \varrho_c\sigma^o_c$, вычисленные нами по методу наименьших квадратов исходя из экспериментальных данных для заместителей 4-CH_3O, 4-CH_3, H,4-Cl, 4-Br, 3-NO_2 и 4-NO_2 при 50° С равны: $\varrho'_o = +2{,}24$, $\varrho_c = +0{,}54$; $s = 0{,}024$, $\lg k_o = -3{,}43$.

Поскольку в данном случае атака гидроксила направлена на атом серы, непосредственно связанный с замещенным фенильным остатком, то для орто-заместителей следует предполагать наличие стерических препятствий и $S \neq 0$. Отклонения экспериментальных значений $\lg k$ от прямой $\lg k = -3{,}43 + 2{,}24\,\sigma^0$ дают в случае орто-замещенных фениловых эфиров величину $S = -0{,}75$ для орто-NO_2 и $\psi + S = -0{,}65$ для орто-Cl (величина $\sigma^0 = +0{,}31$ для орто-Cl была оценена нами по данным для реакционной серии щелочного гидролиза 4-$ClC_6H_4SO_2OAr$ в 70%-м водном диоксане при 0° С).

3. Щелочной гидролиз фенилбензолсульфонатов с заместителями в обоих бензольных ядрах. Эта реакционная серия включает в себя также и серии 1. и 2. В целях вычисления констант скорости в данном случае необходимо пользоваться методами «перекрестной» корреляции (наложение нескольких независимых корреляционных уравнений) [38]. Учитывая это, мы можем написать для данной реакционной серии следующее уравнение:

$$\lg k_{ij} = \lg k_{oo} + \varrho_o\Sigma\sigma^o_i + \varrho'_o\,\Sigma\sigma^o_j + \varrho^*\Sigma\sigma^o_i\,\Sigma\sigma^o_j + \varrho_c\,\sigma^{o+}_{ci} + S\ldots \qquad (3)$$

где индекс i относится к заместителям в ядре бензолсульфокислоты, j — к заместителям в фенильном ядре. Показано, что величина $\varrho^* = (\varrho_{ok} - \varrho_o)/2{,}3\,RT = (\varrho'_{ok} - \varrho_o)/2{,}3\,RT$, где ϱ_{ok} и ϱ'_{ok} относятся к реакционным сериям гидролиза $X_kC_6H_4SO_2OA$ и $ArSO_2OC_6H_4X_k$, X_k — какой-либо постоянный заместитель. Равенство $\varrho^* = 0$ означает, что замещение в одном ядре не оказывает влияния на взаимодействие реакционного центра с заместителями в другом ядре и наоборот. Величина ϱ^*, вычисленная методом наименьших квадратов исходя из приведенных значений ϱ_o, ϱ'_o и ϱ_c и экспериментальных значений $\lg k_{ij}$ при 0° С, равно $\varrho^* = -0{,}61 \pm 0{,}06$. Следовательно, в данном случае величиной ϱ^* пренебречь нельзя. Отрицательное значение ϱ^* указывает на то, что наличие электроотрицательных заместителей в одном ядре уменьшает взаимодействие реакционного центра с электроотрицательными заместителями в другом ядре и наоборот.

Пренебрегая зависимостью ϱ_c, ϱ^* и S от температуры, мы получим для вычисления констант скоростей в случае наличия заместителей в обоих ароматических ядрах следующее уравнение:

$$\lg k_{ij} = 8{,}35 - 17400/2{,}3\,RT + (-0{,}20 + 3660/2{,}3\,RT)\Sigma\sigma_i^o + \\ + (0{,}20 + 3660/2{,}3\,RT)\Sigma\sigma_j^o - 0{,}61\Sigma\sigma_i^o\Sigma\sigma_j^o + 0{,}546\sigma_{ci}^{o+} + S. \quad (4)$$

Точность уравнения характеризуется величиной $s = 0{,}185$ при изменении величины $\lg k_{ij}$ более 6 порядков.

При вычислении констант скоростей для эфиров 2,4,6-триметилбензолсульфокислоты удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными получается лишь в том случае, если опустить в (4) слагаемое $0{,}546\ \sigma_{ci}^{o+}$ и принять, что $S = 0$. Это свидетельствует, что две орто-метильные группы, не оказывая стерических препятствий атаке со стороны гидроксильного иона, в то же время нарушают копланарность системы и «выключают» прямое сопряжение с реакционным центром.

4. Щелочной гидролиз замещенных этил-бензолсульфонатов в 70%-м водном диоксане. Прямое сопряжение заместителей типа +C в пара- и орто-положениях с реакционным центром в принципе возможно. Однако соответствующие отклонения от прямой $\lg k = \lg k_o + \varrho_o\sigma^o$ для 4-CH_3O и 4-CH_3 групп малы, а для галогенов вообще отсутствуют. По меньшей мере в случае последних величиной ψ можно пренебречь.

При 50° C $\varrho_0 = +1{,}425 \pm 0{,}091$, $\lg k$ (вычисл.) $= -3{,}23$, $r = 0{,}991$ и $s = 0{,}075$ (вычислены исходя из данных для заместителей H, 4-Cl, 4-Br, 2-NO_2, 3-NO_2, 4-NO_2 и 2,5-Cl). Отсутствие отклонения в случаях наличия нитрогруппы или хлора в орто-положении свидетельствует об отсутствии стерических препятствий ($S = 0$). Это связано с тем, что в данном случае атака гидроксильного иона направлена на углерод этильной группы [14]. Отклонения для 4-CH_3O и 4-CH_3 равны —0,15 и —0,10 логарифм. единиц соответственно.

Приведенные данные показывают, что правило линейной зависимости между изменениями свободной энергии и принцип независимости и аддитивности воздействия отдельных факторов строения на реакционную способность могут быть успешно приложены к рассмотренным реакционным сериям.

Литература

1. E. W. Timm, C. N. Hinshelwood. J. Chem. Soc., 862 (1938).
2. C. N. Hinshelwood, K. S. Laidler, E. W. Timm, J. Chem. Soc., 848 (1938).
3. C. K. Ingold, W. S. Nathan, J. Chem. Soc., 222 (1936).
4. D. P. Evans, L. I. Gordon, H. B. Watson, J. Chem. Soc., 1430 (1937).
5. E. Tommila, Ann. Acad. Sci. Fen., A-57, 13, 3 (1941).
6. K. Kindler, Ber., 69 B, 2792 (1936).
7. H. S. Leverson, H. A. Smith. J. Am. Chem., Soc., 62, 2324 (1940).
8. G. Berger, Olivier, Rec., 46, 515 (1927).
9. Y. Hedlund, Arhiv Kemi, Mineral. Geol., 6 (1940).

10. С. Г. Майрановский, М. В. Нейман, ДАН, 79, 185 (1951).
11. З. Г. Линецкая, Н. В. Сапожникова, ДАН, 86, 763 (1952).
12. Герм. пат., 162322, С. П. 726 1905; Б. п. 459053. С. А. 31, 4128 (1937).
13. A. Nortch, Chem. Revs., 28, 85 (1940).
14. M. Matâs, Chem. průmysl, 5, 505 (1955).
15. M. Neeman, A.Modiano, J. Org. Chem., 21,667 (1956).
16. E. Drahowzal, D. Klamann, Monatsch., 82, 588 (1951).
17. Р. В. Визгерт, Укр. хим. журн., 20, 272 (1954).
18. Р. В. Визгерт, Е. К. Савчук, ЖОХ, 26, 2261 (1956).
19. Р. В. Визгерт, Е. К. Савчук, ЖОХ, 26, 2268 (1956).
20. Р. В. Визгерт, ЖОХ, 28, 1873 (1958).
21. Р. В. Визгерт, Е. К. Савчук, ЖОХ, 28, 2114 (1958).
22. Р. В. Визгерт, Е. К. Савчук, О. А. Приб, ЖОХ, 31, 194 (1961).
23. В. А. Пальм, Усп. хим., 30, 1069 (1961).
24. Р. В. Визгерт, Е. К. Савчук и М. П. Поломарчук, ДАН, 125, 6, 1257 (1959).
25. H. K. Hall, J. Am. Chem. Soc., 78, 1450 (1956).
26. Р. В. Визгерт, Е. К. Савчук, Научные записки Львовского политехнического института, серия хим.-техн., 22, 2, 38 (1956).
27. R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., 75, 4231 (1953).
28. E. Grunwald, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., 70, 846 (1948).
29. E. Tommila, Acta. Chem. Scand., 9, Nr. 6, 975 (1955).
30. E. Tommila, M. Lindholm, Acta Chem. Scand., 4, 421 (1951).
31. R. E. Robertson, Canad. J. Chem., 31, 589 (1953).
32. Y. Gleave, H. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 236 (1935).
33. L. Batcman, A. Cooper, E. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 925 (1940).
34. R. F. Hudson, J. E. Wardill, J. Chem. Soc., 1729 (1950).
35. H. H. Jaffé, Chem. Revs., 53, 191 (1953).
36. R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., 75, 4231 (1953).
37. A. W. Backer, A. T. Shulgin, J. Am. Chem. Soc., 81, 1523 (1959).
38. S. I. Willer, J. Am. Chem. Soc., 81, 101 (1959).
39. R. Raman, Parchavan, Curr, Sci, 22, 147 (1953).

DEPENDENCE OF THE RATE CONSTANTS OF AROMATIC SULPHACHLORIDES AND ESTERS OF AROMATIC SULPHONIC ACIDS UPON THEIR STRUCTURE

R. V. Vizgert

Summary

The kinetics of hydrolysis of a number of benzensulphonylchlorides (substituents 4-NO_2, 4-Cl, 4-CH_3, 4-CH_3O, 2,4-$(CH_3)_2$, 2,4,6-$(CH_3)_3$) is investigated in 70, 60, 50 and 40 dioxane-water solutions at the temperatures of 30 and 50° C.

All considered substituents can be arranged in the sequence 4-NO_2>2,4,6-$(CH_3)_3$>H>2,4-$(CH_3)_2$>4-CH_3>4-CH_3O in 70 d. w. solution and in the sequehce 2,4,6-$(CH_3)_3$>4-NO_2>H>2,4-$(CH_3)_2$>4-CH_3O>4-CH_3 in 40 d. w. solution, according to their influence at the hydrolysis rate. The transition from 70 to 40 d. w. solution increases the hydrolysis rate of benzensulphonylchlorides with 4-NO_2 2.6 times, while in the case of other substituents it

brings about a rate increase of 10—15 times. The reaction is of the first order with sulphonylchloride, the order of reaction with water depends both on the nature of substituent and the concentration of dioxan. The reaction is of the first order with water for 4-NO_2 in 70—40 d. w. solutions while the reaction of the third order takes place for other substituent in 70—50 d. w. solutions with water and of the fourth-fifth order in 50—40 d. w. solutions. The application of the equations of Winstein-Grunwald, Taft and Tommila for hydrolysis of substituted benzensulphonylchloride is confirmed. ϱ — value of Hammet's equation is positive and becomes less as the concentration at the water increases, the constant of reactionis negative for 2,4-$(CH_3)_2$ and 2,4,6-$(CH_3)_3$. There is a linear dependence of lg k from ionizing power of the solvent in the equation of Winstein-Grunwald, the minimal slope of the line is for 4-NO_2. The possibility is admitted that at the transition from 4-NO_2 to 4-CH_3, 2,4-$(CH_3)_2$ and 2,4,6-$(CH_3)_3$ substituents and at the water concentration increase the mechanism changes from S_{N2} to S_{N1}.

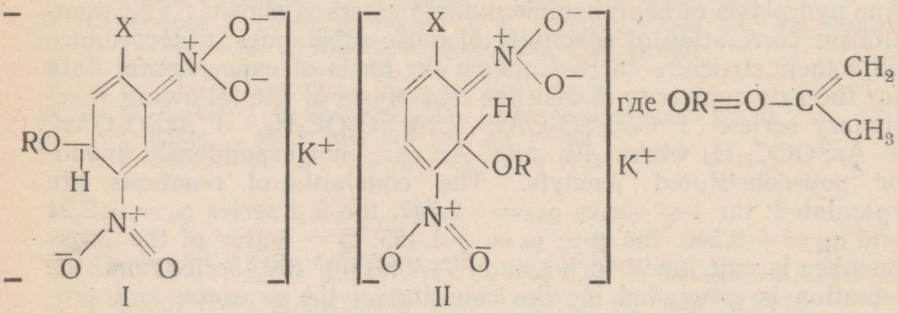
The applicability, of Hammet-Taft's equations for the alkaline hydrolysis of benzensulphonylacid esters is shown. The quantitative correlation of reactivity of these substances in accordance with their structure carried out on the basis of experimental data for the rate constants of alkaline hydrolysis of the following reactionary series: 1. $C_6H_5SO_2OAr$, 2. $ArSO_2OC_6H_5$, 3. $ArSO_2OAr'$, 4. $ArSOOC_{22}H_5$ where Ar and Ar′ are correspondently mono- or poli-substituted phenyls. The constants of reactions are calculated: the 1-st series $\varrho_0 = +2{,}747$, the 2-d series $\varrho_0 = +2{,}24$ and $\sigma_R = +0{,}546$, the 4-th $\varrho_0 = +1{,}425$. ϱ — value of the cross member is calculated to be equal — 0.61 for 3-d series and the equation is concluded for the counting of the rate constant providing any substituent in Ar and Ar′ for that series. New values of σ^0 in series $C_6H_5SO_2OAr$ for 2-CH_3, 2-NO_2, 4-$C_6H_5SO_2$ and 4-(n-$HOC_6H_4SO_2$) substituents are calculated.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ЯНОВСКОГО

А. Я. Каминский и С. С. Гитис

Новомосковский филиал ГИАП

Ранее нами было показано [1, 2], что полинитросоединения с ацетоном в щелочной среде (реакция Яновского) образуют два комплекса с характерными максимумами поглощения:



I II

$\lambda_{max} = 550—572$ мμ. $\lambda_{max} = 600 — 688$ мμ.

Изучение большого числа производных м-динитробензола с заместителем в положении I показало, что введение последних независимо от их природы приводит к гипсохромному сдвигу максимума поглощения. Это, по-видимому, объясняется тем, что все радикалы укрепляют невозбужденное состояние молекулы хинольного комплекса, вследствие чего окрашенная система поглощает кванты света с большей энергией.

Большой интерес представляло выяснить механизм и природу действия заместителя на положения максимума поглощения и установить зависимость между сдвигом максимума и величинами, количественно характеризующими электронное влияние заместителей.

В последнее время появилось ряд работ, в которых рассматриваются вопросы количественных характеристик электронного

влияния заместителей. Для этого широко используются σ величины, полученные на основании уравнения Гаммета.[3] В появившихся обзорах[4–5] приводятся таблицы σ_m и σ_n величин, величин характеризующих индукционное влияние (σ^*, σ', σ^0) и эффект сопряжения (σ_c, σ_c^+, σ_c^-). Имеется также несколько работ, где на примере различных систем показано существование линейной зависимости между сдвигом максимума поглощения и σ величинами.[7–9]

Настоящая работа является дальнейшим распространением указанных взаимосвязей на системы хинольного типа.

Окраска продуктов реакции Яновского (моносоли I и II) обусловлена наличием цепи сопряжения между двумя нитрогруппами, одна из которых является электронодонорной, так как несет отрицательный заряд. При этом влияние заместителя на окраску сводится к его взаимодействию с цепью сопряжения.

Исходя из строения моносолей I следует, что заместитель X связан с цепью сопряжения посредством двух одинарных связей. При этом он может оказывать влияние благодаря своему электроотрицательному индукционному эффекту, который уменьшает электронную плотность цепи сопряжения. Поэтому система в целом становится более прочной и для ее возбуждения требуется квант света с большей энергией. Справедливость такой трактовки подтверждается линейной зависимостью между сдвигом максимума поглощения ($\nu - \nu_0$) и индукционными константами Тафта σ^* (таблица I, рис. 1).

Таблица I

X	H	$N(CH_3)_2$	CH_3	$CH(CH_3)_2$	$C(CH_3)_3$	OCH_3
$\Delta\nu_{max}$	0	2,5	45	145	265	380
σ^*	0,49	0,62	0,0	—0,19	—0,30	1,45

OC_6H_5	$COOCH_3$	I	F	Br	Cl	SO_2CH_3	NO_2
585	615	815	870	955	1035	1125	1475
2,38	2,0	2,36	3,1	2,8	2,9	3,7	3,9

Удовлетворительная корреляция прямой I рисунка 1 указывает, что изучаемая нами хинольная система по своему характеру ближе подходит к алифатическим системам, чем к арома-

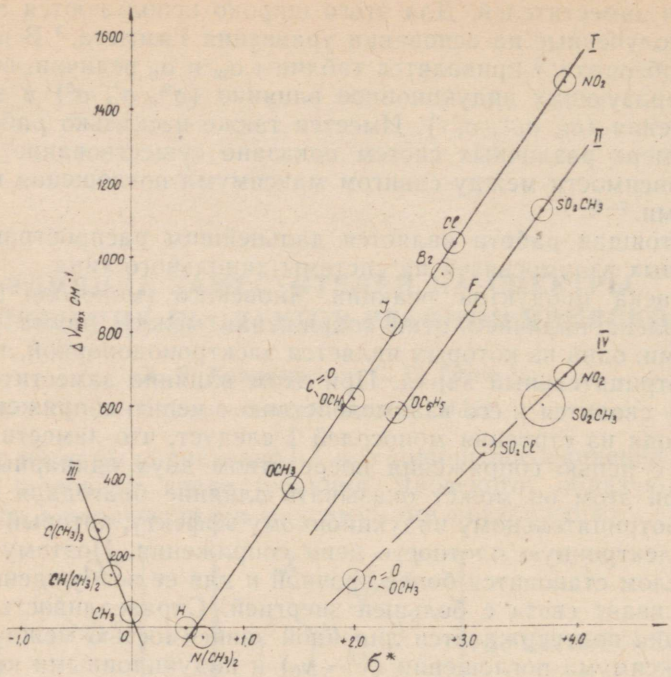


Рис. 1. Зависимость между $\Delta\nu_{max}$ и σ^* для моносоли I (прямые I—III) и моносоли II (прямые IV).

тическим. Попытка провести аналогичную корреляцию сдвигов максимума с ароматическими индукционными константами не привела к положительным результатам.

Как видно из рисунка большинство заместителей хорошо укладываются на прямой. Исключение составляют OC_6H_5, F, SO_2CH_3, данные для которых лучше укладываются на отдельной прямой. Такое особое поведение этих трех заместителей можно, по-видимому, объяснить с одной стороны наличием дополнительных эффектов, характерных для них (например, эффект поля), с другой — тем, что имеющиеся в литературе σ^* величины могут быть не точными, так как они получены расчетным путем из экспериментальных данных для заместителей XCH_2.[6] На основании наших экспериментальных данных для этих заместителей можно рассчитать новые σ^* величины, которые будут справедливы для хиноидных систем. Результаты рассчетов приведены в таблице 2.

На отдельной прямой III (рисунок 1) расположены алкильные радикалы. Исходя из электронной природы этих заместителей они должны были бы расположиться на продолжении основ-

ной прямой (I) за осью ординат. Однако, все они укладываются на отдельную прямую III, имеющую совершенно противоположный наклон.

Такое странное поведение алкильных групп возможно обусловлено тем, что на их индукционное влияние накладываются стерические факторы.

С помощью корреляционного метода[4] было выведено уравнение зависимости сдвига максимума поглощения моносоли I от величины σ^*:

$$\Delta\nu_{max} = 444{,}07\,\sigma^* - 260{,}98$$

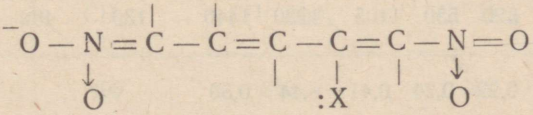
с коэффициентом корреляции $r = 0{,}997$ и стандартным отклонением $S = 25{,}9$. Используя это уравнение можно рассчитать на основании сдвигов максимума поглощения величины σ^* для ряда новых заместителей:

Таблица 2

X	$NH{-}NH_2$	$NH{-}CH_3$	OC_2H_5	$OCH_2C_6H_5$	OCH_2- 	SO_2Cl	OC_6H_5	F	SO_2CH_3
$\Delta\nu_{max}$	25	190	345	345	365	915	585	870	1125
σ^*	0,647	1,018	1,366	1,366	1,411	3,20*	1,905**	2,546**	3,12**

* Определено по прямой II.
** Справедливо для хиноидных систем.

С случае моносоли II заместитель связан непосредственно с углеродным атомом цепи сопряжения, которую можно изобразить в следующем виде:



Как видно из схемы заместитель X непосредственно принимает участие в сопряжении с соседней — электроноакцепторной нитрогруппой. Такое сопряжение является перекрестным по отношению к сопряжению цепи, обуславливающей окраску. Оно уменьшает взаимодействие между донорной и акцепторной нитрогруппами, что приводит к уменьшению заряда в цепи сопряжения и гипсохромному сдвигу максимума поглощения.

Такой механизм действия заместителя подтверждается линейной зависимостью между сдвигом максимума поглощения и величиной $\sigma_c = \sigma_n - \sigma'$.[10] (Таблица 3), (рис. 2).

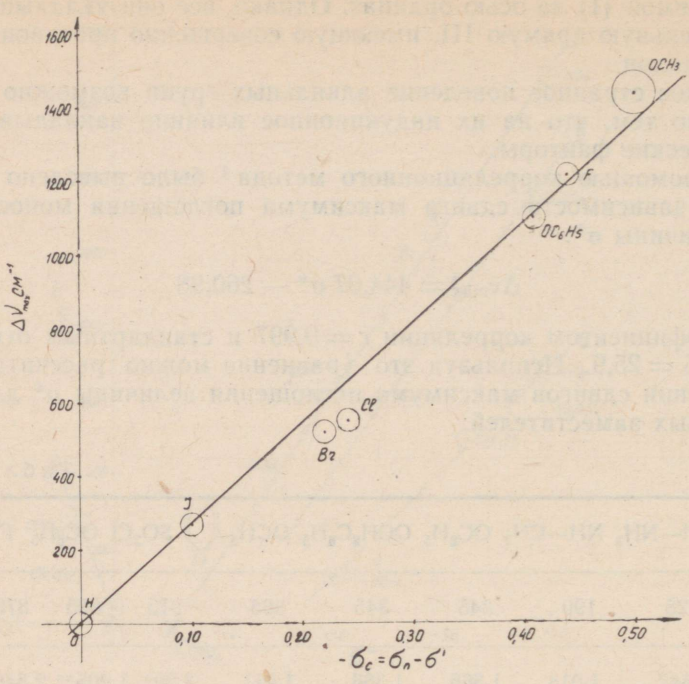


Рис. 2. Зависимость между $\Delta\nu_{max}$ и σ_c^* для моносоли II.

Таблица 3

X	H	I	Br	Cl	OC_6H_2	F	OCH_3	$COOCH_3$	SO_2Cl	SO_2CH_3	NO_2
$\Delta\nu_{max}$	0	270	520	550	1105	1220	1440	130	490	600	680
$-\sigma_c$	0	0,10	0,22	0,24	0,41	0,44	0,50				
σ^*								2,0	3,2	3,7	3,9

Этой зависимости соответствует корреляционное уравнение:

$$\Delta\nu_{max} = 2859\ \sigma_c - 51$$

с коэффициентом корреляции $r = 0{,}995$ и стандартным отклонением $S = 69$.

Из приведенной схемы видно, что электроноакцепторные заместители не могут принимать участие в описанном выше перекрестном сопряжении.

Их влияние, вероятно, определяется, как и в случае моносоли I, индукционным эффектом. Подтверждением может служить тот факт, что на графике зависимости сдвига длинноволнового максимума от σ^*, данные для изученных электроноакцепторных заместителей укладываются на прямой (рисунок 1, прямая IV). Для метилсульфонильного радикала моносоль II чрезвычайно лабильна, что затрудняет определение положения длинноволнового максимума. По этой причине величина сдвига для SO_2CH_3 группы приведена с меньшей точностью чем для других заместителей.

Дальнейшим подтверждением индукционной природы смещения максимума поглощения моносоли II у электроноакцепторных заместителей служат данные измерения спектров поглощения комплексов, содержащих сульфохлоридную группу. Если для этой группы использовать σ^*, определенную нами выше из данных для моносоли I, то сдвиг максимума поглощения моносоли II укладывается на прямую IV.

Порядок влияния алкильных радикалов в моносоли II обратный их влиянию в моносоли I. Такой порядок действия этих радикалов не соответствует ни индукционному эффекту, ни пространственным препятствиям.

Все это является убедительным доказательством, что в данном случае алкильные радикалы проявляют σ, π-сопряжение. Величины сдвигов максимумов поглощения моносоли II, приведенные в таблице 4, могут служить количественной мерой указанного эффекта.

Таблица 4

X	CH_3	$CH(CH_3)_2$	$C(CH_3)_3$
$\Delta\nu_{max}$	490	310	150

Выводы

1. — Показано, что при помощи спектров поглощения можно устанавливать природу и механизм действия заместителя, а также определять количественные характеристики его влияния.

2. — Различное расположение заместителя относительно цепи сопряжения приводит к изменению механизма его влияния на положение максимума поглощения.

3. — Когда заместитель не связан непосредственно с цепью сопряжения, его влияние определяется индукционным эффектом. Проведена корреляция сдвига максимума положения моносоли I с σ* величинами. Вычислены для ряда заместителей новые константы σ*.

4. — Если электронодонорный заместитель непосредственно участвует в цепи сопряжения, то проявляется его эффект сопряжения, в том числе и гиперконьюгация. Электроноакцепторные заместители и в этом случае проявляют индукционный эффект.

Литература

1. С. С. Гитис, Г. М. Оксенгендлер, А. Я. Каминский, ЖОХ **29**, 2983 (1959).
2. С. С. Гитис, А. Я. Каминский, ЖОХ, **30**, 3810 (1960).
3. L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, Mc. Graw-Hill, Book. Co, N. Y. 1940.
4. H. Jaffe, Chem. Revs., **53**, 191 (1953),
5. Р. В. Тафт, мл., глава XIII в книге «Пространственные эффекты в органической химии», ИЛ, М, 1960.
6. В. А. Пальм, Усп. хим. **30**, 1069 (1961).
7. L. Doub, J. M. Vandenbelt, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2714 (1947),
8. F. Gerson, E. Heilbronner, Helv., **12**, 1877 (1957),
9. L. A. Jones, C. K. Hancock, J. Organ. Chem., **25**, 226 (1960),
10. R. W. Taft, Jr, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2436 (1958).

INFLUENCE OF THE SUBSTITUENTS ON THE ABSORPTION BAND MAXIMUM OF JANOWSKY REACTION PRODUCTS

A. J. Kaminsky and S. S. Gitis

Summary

The study of the relationship between spectral and kinetic characteristics of molecules is of great interest.

We have studied the relationship between the shifts of the absorption band maximum of Janowsky reaction products and σ-values. The introduction of the substituent in the first position of 2.4-dinitrobenzene leads to the hypsochromic shift of the absorption band maximum irrespectively of its nature.

When the substituent is not linked directly with the conjugated chain (monosalt I) its influence is determined by the inductive effect. It is comfirmed by the linear relationship between $\Delta\nu$ and σ^* by the equation $\Delta\nu_{max} = 444.07\sigma^* - 260.98$, $r = 0.997$, $s = 25.9$. Having used the obtained data we have calculated σ-constants of some substituents for which they had been unknown. If electron-releasing substituent is linked with atom of carbon

of the conjugated chain (monosalt II) its conjugated effect (and hyperconjugation) is obvious. It is clear from the linear relationship between $\Delta\nu$ and σ_c (by the equation $\Delta\nu_{max} = 2859\,\sigma_c - 51$, $r = 0{,}995$, $s = 69$). In the case of monsalt II electron-withdrawing substituents show the inductive effect as well. The proof of this it is the linear relationship between $\Delta\nu$ and σ^*. The study of the absorption band gives the opportunity to demonstrate the nature and mechanism of the substituent action and to give the quantitative characteristics of its influence.

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНОСИЛАНОВ

В. О. Рейхсфельд

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Кремнийорганические соединения, содержащие водород, связанный непосредственно с кремнием, привлекают пристальное внимание исследователей в силу высокой реакционной способности и своеобразия связи Si-H. Реакции с участием таких связей получили широкое практическое применение для синтеза кремнийорганических мономеров [1], причем работы в этой области интенсивно продолжаются. Путем присоединения непредельных соединений к полимерам, содержащим кремнегидридные звенья, можно синтезировать кремнийорганические полимеры с разнообразными заместителями в обрамляющих группах [2, 3, 4]. Недавно установлено, что рассматриваемые органосиланы (мономерные и полимерные) могут выступать в качестве компонентов систем каталитической полимеризации непредельных соединений [5, 6].

В связи с изложенным, первостепенный интерес представляет изучение реакционной способности связей Si-H, в зависимости от природы и количества радикалов, в соединениях типа $R_nX_mSiH_{4-n-m}$, где R и X — заместители, а n и m могут изменяться в пределах от 0 до 3. С этой целью мы изучили кинетику реакций некоторых моноорганосиланов с рядом соединений, содержащих подвижные атомы водорода.

Еще в 1951 г. нами была показана возможность взаимодействия бутилсилана с аминопроизводными, которое протекает весьма энергично при комнатной температуре по уравнению:

$$C_4H_9SiH_3 + 3NHR_2 \longrightarrow C_4H_9Si(NR_2)_3 + 3H_2.$$

В последующем было установлено, что к подобным реакциям способны многие соединения, содержащие подвижные атомы водорода: спирты, фенолы, кислоты, жирные и ароматические амины Реакции идут в присутствии твердых катализаторов [7, 8], а в определенных условиях и без катализаторов [9]. Выяснилось

так же, что процесс представляет собой систему параллельно последовательных реакций:

$$RSiH_3 \xrightarrow[k_1]{+R'H-H_2} RR'SiH_2 \xrightarrow[k_2]{+R'H-H_2} RR_2'SiH \xrightarrow[k_3]{+R'H-H_2} RR_3'Si,$$

причем в одних случаях реакция протекает лишь в две стадии, в других до конца — в три стадии.

Кинетику рассматриваемых реакций изучать очень легко, замеряя объем выделяющегося водорода.

Если определить константы скорости каждой из ступеней системы параллельно-последовательных реакций (k_1, k_2 и k_3), то можно оценить количественно зависимость реакционной способности связей Si-H от числа присоединенных радикалов данного типа. Очевидно, что из этих данных можно так же вывести характеристики самих присоединенных радикалов.

Основной трудностью в нашей работе являлось вычисление констант скорости отдельных ступеней реакций. Для обработки результатов кинетических исследований двухступенчатых реакций нами были составлены специальные таблицы [10], основанные на работе Фроста и Швемера [11]. Для вычисления констант скоростей трехступенчатых реакций был предложен приближенный метод [9]. Применимость обоих методов была проверена путем изучения кинетики реакций специально синтезированных соответствующих промежуточных продуктов [12]. Оказалось, что способ обработки, принятый для двухступенчатых реакций полностью себя оправдывает, а приближенным можно пользоваться только когда k_3 значительно меньше k_2. Если последнее условие не соблюдается, нужно вести расчеты с помощью электронной вычислительной машины по Свэрбли и Блоеру [13].

В дальнейшем будут рассматриваться результаты, полученные из исследований двухступенчатых реакций или первых двух ступеней трехступенчатых реакций. В таблице 1 приведены константы скорости k_1 и k_2 для реакций некоторых моноорганосиланов с фенолами, спиртами, кислотами и аминопроизводными. Из температурных зависимостей этих констант вычислены соответствующие энергии активации E_1 и E_2, помещенные в таблице 2.

Анализ этих величин и их зависимостей от природы силана и атакующего агента позволяет сделать ряд выводов, относительно реакционной способности связей Si-H и свойств соответствующих нуклеофильных агентов. Зависимость E_1 от природы силана выражает количественную характеристику реакционной способности связей Si-H в соединениях типа $RSiH_3$; зависимость E_1 от природы атакующего агента дает характеристику реакционной способности последнего в данной серии реакций (с одним и тем же силаном) Отношение E_2/E_1 должно позволить оце-

Таблица 1

Константы скоростей реакций моноорганосиланов с нуклеофильными агентами при 40°

Нуклеофильный агент	$C_6H_5SiH_3$		п-$ClC_6H_4SiH_3$		$C_4H_9SiH_3$	
	$k_1 \cdot 10^2$ л/мол. сек	$k_2 \cdot 10^2$ л/мол. сек	$k_1 \cdot 10^2$ л/мол. сек	$k_2 \cdot 10^2$ л/мол. сек	$k_1 \cdot 10^2$ л/мол. сек	$k_2 \cdot 10^2$ л/мол. сек
Спирты						
Пропиловый	0,146	0,510	2,53	1,24	—	—
Аллиловый	0,13	0,85	1,61	6,55	—	—
Бензиловый	0,11	0,54	1,21	6,05	—	—
Фенолы						
Фенол	6,01	4,29	16,10	3,87	—	—
п-Нитрофенол	19,10	95,50	4,67	7,07	0,134	0,67
п-Бромфенол	20,60	23,60	29,50	14,80	—	—
п-Ацетоаминофенол	31,40	9,51	19,60	6,18	—	—
Кислоты						
Уксусная	0,39	1,94	1,28	6,40	—	—
Пропионовая	0,29	1,45	1,53	7,65	—	—
Бензойная	1,78	10,60	4,78	23,90	—	—
Хлоруксусная	8,99	44,95	27,10	135,50	0,58	0,48
Амины						
п-Нитроанилин	—	—	0,58	1,28	—	—
Моноэтаноламин	Реагируют	очень	быстро		0,377	1,50
Диэтаноламин	Реагируют	очень	быстро		3,80	15,80

Таблица 2

Энергии активации реакций моноорганосиланов с нуклеофильными агентами (в кал/моль)

Нуклеофильный агент	$C_6H_5SiH_3$			п-$ClC_6H_4SiH_3$			$C_4H_9SiH_3$		
	E_1	E_2	E_1/E_2	E_1	E_2	E_1/E_2	E_1	E_2	E_1/E_2
Спирты									
Пропиловый	11,3	11,3	1,00	12,9	15,0	0,86	—	—	—
Аллиловый	8,3	3,7	2,25	9,9	9,9	1,00	—	—	—
Бензиловый	13,8	5,5	2,51	14,6	14,6	1,00	—	—	—
Фенолы									
Фенол	18,2	13,0	1,40	6,3	15,2	0,41	—	—	—
п-Нитрофенол	8,8	3,9	2,25	7,3	19,0	0,38	—	—	—
п-Бромфенол	10,9	9,5	1,17	8,6	26,5	0,32	—	—	—
п-Ацетоаминофенол	13,7	20,15	0,68	13,1	18,8	0,70	—	—	—
Кислоты									
Уксусная	10,2	10,2	1,00	12,2	12,2	1,00	—	—	—
Пропионовая	9,7	8,8	1,10	9,2	9,2	1,00	—	—	—
Бензойная	10,6	13,3	0,80	11,2	11,2	1,00	—	—	—
Хлоруксусная	13,3	10,6	1,26	12,6	8,7	1,45	13,8	32,8	0,42
Амины									
п-Нитроанилин	—	—	—	4,2	6,2	0,68	—	—	0,54
Моноэтаноламин	—	—	—	—	—	—	4,5	8,4	—
Диэтаноламин	—	—	—	—	—	—	11,7	6,0	1,94

нить изменение реакционной способности связи Si-H при переходе от соединений типа $RSiH_3$ к соединениям $RSiH_2X$. Одновременно величина этого отношения должна отражать влияние присоединенного радикала на связь Si-H, обусловленное его электроотрицательностью или, что то же, плотностью электронного облака у атома, атаковавшего кремний и образовавшего новую связь Si-X.

На основании вышеприведенных рассуждений получены следующие ряды реакционной способности:

для связи Si-H в $RSiH_3$ в зависимости от природы R:

$п\text{-}ClC_6H_4 \geqslant C_6H_5 > C_4H_9$;

для связи Si-H в $RSiH_2X$ в зависимости от X и для электроотрицательности присоединенного радикала:

1. $X = Alк O : C_6H_5CH_2O > C_2H_5O > C_3H_7O$;
2. $X = ArO : п\text{-}NO_2C_6H_4O > C_6H_5O > п\text{-}BrC_6H_4 > п\text{-}CH_3CONHC_6H_4O$;
3. $X = AcO : ClCH_2COO > C_2H_5COO > CH_3COO > C_6H_5COO$;
4. $X = R_2N : (HOC_2H_4)_2N > HOC_2H_4NH$.

Эти ряды представляют известный интерес, так как основаны на объективной количественной оценке электронной плотности на соответствующих электроотрицательных атомах (O и N). Что касается реакционной способности, то необходимо иметь в виду ее зависимость от ряда обстоятельств, не учитываемых величинами энергий активации или их соотношениями. Более универсальной, хотя и менее «тонкой», характеристикой является изменение свободной энергии, выражаемое на практике логарифмом константы скорости реакции. Этот критерий широко используется в корреляционных уравнениях. Для того чтобы проверить, насколько приведенные выше ряды выражают реакционную способность связей Si-H в изучаемых силанах мы сопоставили наши данные с величинами констант заместителей σ_n Хаммета и полярных констант σ^* Тафта. (Эти величины были взяты из сводок, приведенных в статье В. А. Пальма [14]). Результаты сопоставления приведены в таблице 3 и на рис. 1—4. Здесь же сделана попытка установить корреляцию между константами σ_n и σ^* и $\lg k_1$, а так же $\lg k_2/k_1$. Первая из этих величин позволяет оценить реакционную способность атакующих агентов в реакциях с моноорганосиланами; вторая — характеризует реакционную способность связей Si-H, подобно соотношению E_1/E_2, но с учетом всех факторов, а не только активационного барьера.

Из табл. 3 и графиков можно сделать следующие выводы. Во-первых, наблюдается удовлетворительная линейная зависимость между $\lg k_1$ и σ_n для фенолов и спиртов, корреляции между и $\lg k_1$ и σ^* нет. Наоборот, для кислот хорошо коррели-

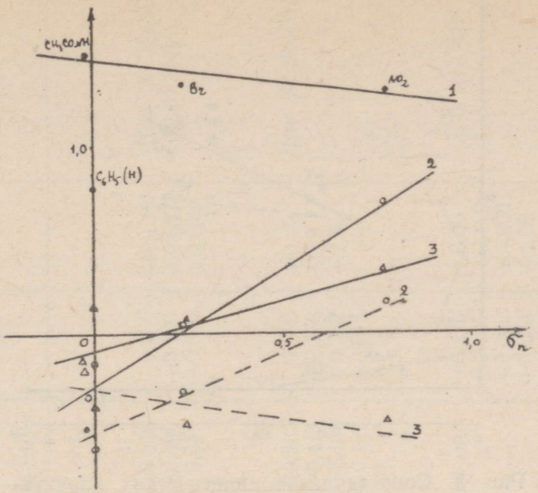


Рис. 1. Сопоставление кинетических характеристик реакций моноорганосиланов с феноламн и констант σ_n Хаммета.
——— фенилсилан, – – – – п-хлорфенилсилан;
1 — $\lg k_1$; 2 — $\lg k_2/k_1$; 3 — $\lg E_1/E_2$.

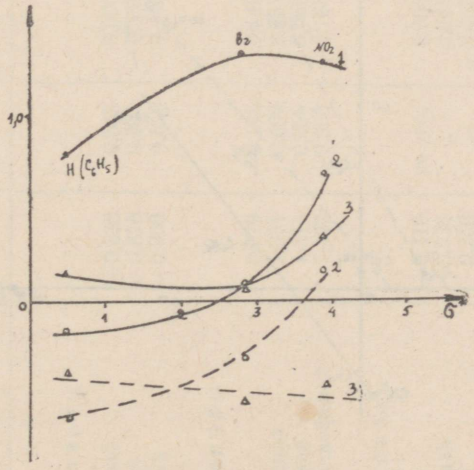


Рис. 2. Сопоставление кинетических характеристик реакций моноорганосиланов с фенолами и констант σ* Тафта.
Обозначения — те же, что и на рис. 1.

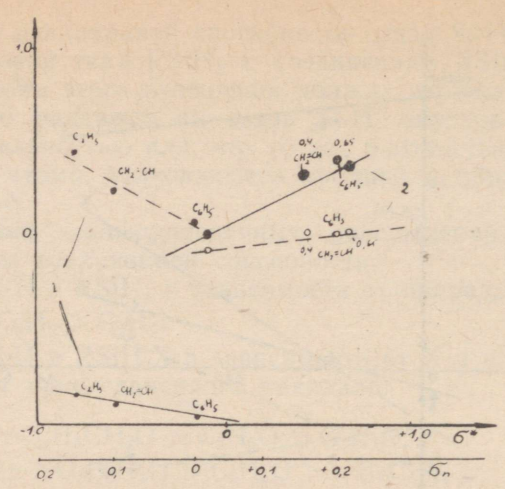


Рис. 3. Сопоставление кинетических характеристик реакций моноорганосиланов со спиртами и констант заместителей σ_n Хаммета и σ^* Тафта.

——— фенилсилан, – – – – п-хлорфенилсилан. 1 — зависимость $\lg k_1 - \sigma_n$; 2 — зависимость $\lg E_1/E_2 - \sigma^*$.

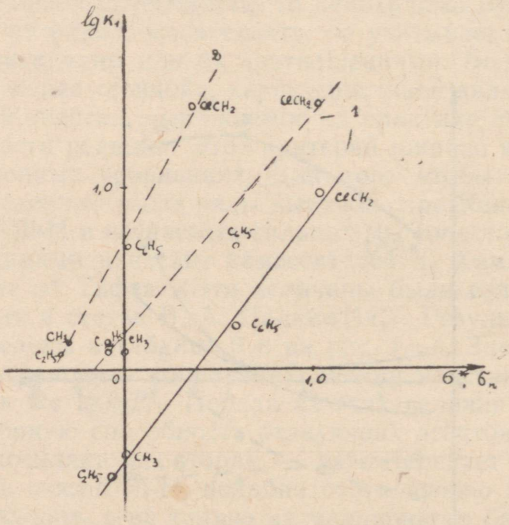


Рис. 4. Сопоставление $\lg k_1$ с σ^* и σ_n для реакций моноорганосиланов с карбоновыми кислотами.

——— фенилсилан, – – – – п-хлорфенилсилан; 1 — σ^*; 2 — σ_n.

Таблица 3

Сопоставление кинетических параметров реакций моноорганосиланов с нуклеофильными агентами и констант заместителей

Нуклеофильный агент	$C_6H_5SiH_3$			$n\text{-}ClC_6H_4SiH_3$			σ_n	σ^*	Примечание
	$\lg k_1 \cdot 10^2$	$\lg k_2/k_1$	$\lg E_1/E_2$	$\lg k_1 \cdot 10^2$	$\lg k_2/k_1$	$\lg E_1/E_2$			
Спирты									
Пропиловый	—0,836	0,543	0,000	0,403	—0,275	—0,066	—0,150	—0,100	Для XCH_2OH
Аллиловый	—0,876	0,805	0,352	0,218	0,610	0,000	—0,100	+0,653	+ 0,40 [14]
Бензиловый	—0,966	0,699	0,400	0,082	0,700	0,000	+0,009	+0,600	
Фенолы									
Фенол	0,779	—0,146	0,146	1,207	—0.619	—0,383	0,000	+0,49	Для XC_6H_4OH
п-Нитрофенол	1,281	0,699	0,352	0,699	+0,180	—0,415	+0,778	+3,9	
п-Бромфенол	1,314	0,059	0,068	1,470	—0,300	—0,488	+0,232	+2,8	
п-Ацетоаминофенол	1,497	—0,336	—0,168	1,292	—0,501	—0,157	—0,015	—	
Кислоты									
Уксусная	—0,410	не опр.	0,000	0,108	не опр.	не опр.	—0,170	0,00	Для XCOOH
Пропионовая	—0,536	„	0,041	0,184	„	„	—0,151	—0,100	
Бензойная	0,250	„	—0,097	0,679	„	„	+0,009	+0,600	
Хлоруксусная	0,954	„	0,097	1,434	„	„	+0,084	+1,05	

руют $\lg k_1$ и σ^*. Очевидно, в случае взаимодействия органосиланов с фенолами и спиртами, кроме индукционного эффекта заместителя, следует принимать во внимание и полярное сопряжение. Для кислот последнее, видимо, не существенно. Во-вторых, для реакций между моноорганосиланам ии фенолами существует удовлетворительная линейная зависимость $\lg k_2/k_1$ или $\lg E_1/E_2$ от σ Хаммета; зависимость от σ^* Тафта весьма приблизительна. В случае спиртов имеет место линейная связь между $\lg E_1/E_2$ и σ^*. Объяснение этому явлению можно дать следующее: в первом случае существует эффект полярного сопряжения заместителей с бензольным кольцом, во втором — он отсутствует. Нужно обратить внимание на выпадение реакций с незамещенным фенолом из корреляционных зависимостей. Причиной этого мы считаем $P_\pi - d_\pi$ сопряжение феноксильного радикала с атомом кремния. Уравнение Хаммета, разумеется, не учитывает такого рода взаимодействия. Надо думать, что в действительности следовало бы пользоваться значением σ_n для фенильного кольца отличным от нуля.

Из нашего анализа вытекает, что избранные характеристики реакционной способности связей Si-H — отношения энергий активации — в первом приближении достаточно правомерны. Так же удовлетворительно подходят для оценки реакционной способности атакующих агентов величины $\lg k_1$.

Следует оговориться, что эти выводы вытекают из сопоставления избранных нами характеристик реакционной способности с константами заместителей, найденными из совершенно отличных от рассматриваемых реакционных серий. Особенности органосиланов и реакций с их участием (в частности вероятность взаимодействия π-электронов радикалов с d-уравнями атома кремния) заставляют предполагать, что для получения истинной картины необходимы новые, специальные корреляционные уравнения, подобные, например, уравнению Кабачника для диссоциации алкилфосфиновых кислот [15]. Правда, пока что мы не располагаем необходимым полностью обработанным экспериментальным материалом.

Изучение кинетических закономерностей и анализ корреляционных уравнений позволяют судить о причинах различной реакционной способности веществ лишь косвенным образом. Можно, однако, получить и прямые экспериментальные количественные данные относительно «электронной обстановки» у реакционного центра, что имеет непосредственное отношение к реакционной способности. Речь идет об изучении химических сдвигов протонного магнитного резонанса (ПМР) и зависимости их от природы и числа заместителей. На основании такого изучения Дели и Шулери [16] построили шкалу электроотрицательностей заместителей, которая существенно отличается от шкалы полярных констант Тафта. Зависимость химического сдвига для

Таблица 4

Химические сдвиги атома водорода, связанного с кремнием в органосиланах

Соединения, исследованные нами	τ м.д.	σ_n	Соединения, исследованные Вебстером [18]	τ м.д.	σ*	Примечание
$ClC_6H_4SiH_3$	6,04	+0,047	$(CH_3)_3SiH$	6,15	0,00	Проверено нами
$C_6H_5SiH_3$	6,03	+0,009	$(C_2H_5)_3SiH$	6,39	—0,100	—„—
$C_4H_9SiH_3$	6,53	—0,161	$(н\text{-}C_3H_7)_3SiH$	6,32	—0,115	
$C_6H_5(OC_3H_5)SiH_2$	5,07	—0,250	$(изо\text{-}C_3H_7)_3SiH$	6,70		
$C_6H_5(OC_3H_7)SiH_2$	5,02	—0,268	$(н\text{-}C_4H_9)_3SiH$	6,37	—0,130	Проверено нами
$C_6H_5(OSiR_3)SiH_2$	4,98		$(изо\text{-}C_4H_9)_3SiH$	6,15	—0,125	
			$(CH_2{=}CH)_3SiH$	5,67	+0,653	
$CH_3(OCOCH_3)_2SiH$	5,29	+0,31	$(C_6H_5)_3SiH$	4,58	+0,600	
$C_6H_5(OCH_2C_6H_5)SiH$	5,07	—0,415	$(п\text{-}CH_3C_6H_4)_3SiH$	4,65		
$C_6H_5(OC_3H_7)_2SiH$	5,02	—0,268	$(п\text{-}ClC_6H_4)_3SiH$	4,62		
$C_6H_5(OCOCH_3)_2SiH$	4,99	+0,31	$(C_6H_5CH_2)_3SiH$	5,97	+0,215	
$C_6H_5(OC_3H_7)(OSiR_3)SiH$	4,96		$(п\text{-}CH_3C_6H_4CH_2)_3SiH$	6,02		
$C_4H_9(C_3H_6CN)_2SiH$	4.89		$(п\text{-}Cl\text{-}C_6H_4CH_2)_3SiH$	6,01		
CH_3Cl_2SiH	4,36		Cl_3SiH	3,85	+2,9	Проверено нами

водорода в связи Si-H от характера заместителей у атома кремния так же изучалась. Некоторые сведения были сообщены Гудменом и др. [17], весьма обстоятельное исследование триорганосиланов выполнено Вебстером [18]. Мы измерили величины химических сдвигов водорода в связях Si-H для моно-, ди- и триорганосиланов, а так же проверили некоторые данные Вебстера (при этом получено удовлетворительное совпадение, в пределах $\pm$ 0,03 м. д.). Данные этих измерений приведены в табл. 4, куда так же помещены и некоторые цифры Вебстера.

Рассмотрение табл. 4 показывает, что величина химического сдвига существенно зависит от природы и числа заместителей, хотя корреляции с константами σ^* Тафта и σ_n Хаммета практически нет. Отсутствует аддитивность влияния заместителей: введение каждого последующего заместителя изменяет τ на меньшую величину. Особенно это заметно в случае заместителей неуглеводородного характера. Закономерное изменение τ наблюдается внутри рядов силанов одинаковой степени замещения (моно, ди, три), однако логичные связи между рядами установить трудно. Кстати, Чэт и Вильямс [19] заметили нечто подобное при изучении констант диссоциации метилфенилсилилбензойных кислот. Все эти аномалии могут объяснены, во-первых, уже неоднократно отмечавшимся дополнительным взаимодействием между атомом кремния и заместителями с образованием $P_\pi - d_\pi$ связей, во-вторых, взаимодействием между самими заместителями, как через атом кремния, так и чисто пространственного характера. Перечисленные эффекты должны сильно зависеть от природы и количества заместителей и существенно влиять на степень экранирования атома водорода в связи Si-H. Уже сделанных наблюдений достаточно, чтобы утверждать отсутствие простой зависимости между реакционной способностью и электронной плотностью у рассматриваемой связи. Эта зависимость нуждается в дополнительном изучении.

Существенное влияние на реакционную способность органосиланов оказывает природа растворителя, в котором проводится реакция. В н. гексане взаимодействие полностью отсутствует во всех случаях и при всех условиях. В диоксане моноорганосиланы реагируют со спиртами и фенолами медленно, процесс обычно идет в две ступени, а в диметилформамиде — быстро и в три ступени. В связи с этим мы попытались изучить влияние растворителя на величину химического сдвига атома водорода в связи Si-H моноорганосиланов: фенилсилана $C_6H_5SiH_3$ и бутилсилана $CH_3(CH_2)_3SiH_3$. Для сравнения были измерены химические сдвиги атомов водорода в связях C-H метильных групп толуола и бутилсилана. Результаты измерений в 16 растворителях* представлены на рис. 5 и 6, где по оси ординат отложены

* Измерения производились при различных концентрациях и величины хим. сдвига τ экстраполировались к бесконечному разведению.

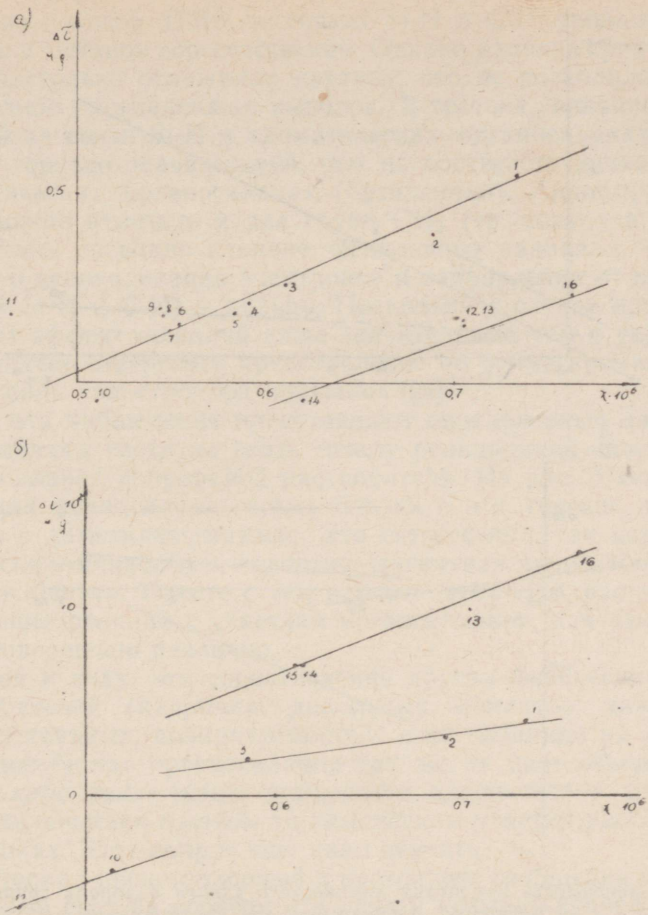


Рис. 5. Зависимость изменения химического сдвига водорода группы SiH_3 от магнитной восприимчивости растворителя.
а) фенилсилан, б) бутилсилан.
Растворители: 1 — хлороформ, 2 — четыреххлористый углерод, 3 — диоксан, 4 — диэтиламин, 5 — н-Гексан, 6 — диметилформамид, 7 — уксусная кислота, 8 — этилацетат, 9 — диэтиловый эфир, 10 — метанол, 11 — ацетон, 12 — диэтиланилин, 13 — анилин, 14 — хлорбензол, 15 — бензол, 16 — пиридин.

изменения химических сдвигов $\Delta\tau$ в м. д., а по оси абсцисс магнитные восприимчивости растворителей X.

Как показали Ботнер-Бай и Глик [20] существует линейная зависимость между величинами $\Delta\tau$ и X, различная для алифатических и ароматических растворителей [21]. Наши измерения подтвердили эти правила, а так же выявили некоторые новые

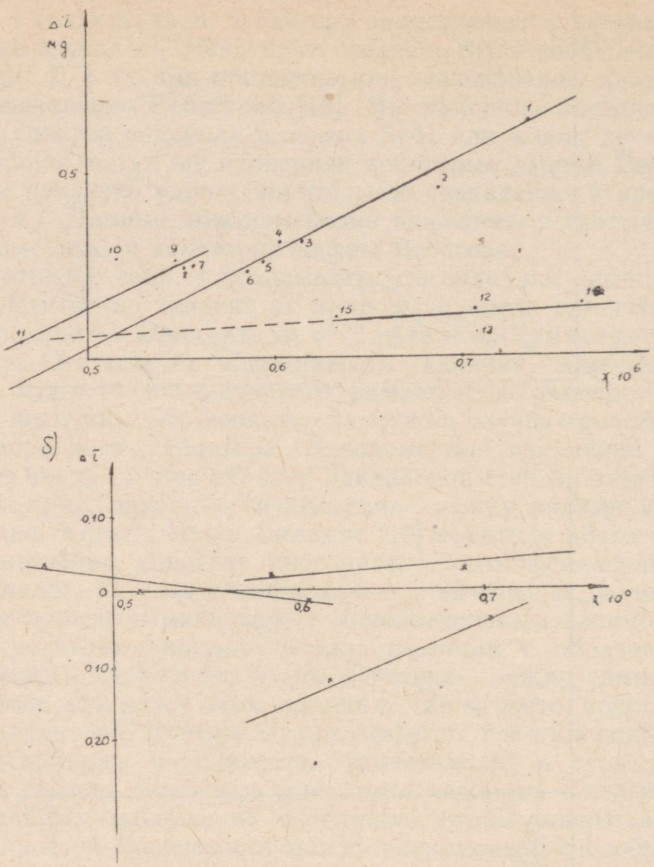


Рис. 6. Зависимость изменения химического сдвига водорода группы CH_3 от магнитной восприимчивости растворителя.
а) толуол; б) бутилсилан.
Растворители — те же, что и на рис. 5.

факты. Во-первых, несомненна специфическая зависимость $\Delta\tau$ от X в случае кислородсодержащих растворителей, что особенно заметно на примере CH_3-групп толуола (рис. 6). Очевидно, кислородсодержащие вещества обладают магнитной анизотропией, которой нельзя пренебрегать. Во-вторых, замечательно, что связи Si-H гораздо менее чувствительны к влиянию растворителей, чем связи C-H. Это легко объясняется гидридным характером водорода в кремний-гидридах: высокая электронная плотность у водорода обусловливает экранирование его от сравнительно слабых влияний молекул растворителя. Интересно, что нечто подобное наблюдал Вебстер [18] при сравнительном изучении хи-

мических сдвигов ПМР в связях Si-H и C-H тризамещенных силанов и метанов соответственно. Однако наличие трех заместителей настолько осложняло картину, что не позволило сделать каких либо определенных выводов. В-третьих, влияние растворителей на связи Si-H в ароматических органосиланах (фенилсилан) гораздо значительней, чем на соответствующие связи в алифатических органосиланах (бутилсилан). Аналогичный эффект можно отметить и для групп CH_3 (ср. толуол и бутилсилан). Здесь очевидно влияние фенильного радикала, способствующего делокализации электронов в направлении от водорода) (связей Si-H и C-H) к кольцу. Поскольку в случае органосиланов этот эффект пожалуй даже значительней, чем в углеводородах, следует отвергнуть представление об атоме кремния, как о своего рода «электронной ловушке» [22].

Все эти наблюдения представляют определенный интерес, но не проливают света на связь между реакционной способностью органосиланов и природой растворителя. Из рис. 5 ясно видно, что τ для фенилсилана весьма близки и в н. гексане, и в диоксане, и в диметилформамиде. Это естественно, так как магнитные восприимчивости и, вероятно, магнитная анизотропия, этих веществ близки. Вместе с тем влияние этих трех растворителей на течение реакций с участием органосиланов, как уже отмечалось, совершенно различно.

Имея в виду, что сопоставление других физических свойств растворителей (например, дипольных моментов, диэлектрических постоянных, поляризуемостей) с их влиянием на реакционную способность органосиланов так же не дает оснований для каких либо заключений, приходится склоняться к мысли, что дело заключается в каком то химическом участии растворителей в реакциях. Этот вопрос еще надо изучать.

Материал представленный в настоящем сообщении проливает некоторый свет на особенности связей кремний-водород и на их реакционную способность, хотя и не может рассматриваться, как окончательный. Предстоит еще многое сделать для создания стройной системы представлений об этом своеобразном и интересном явлении.

В экспериментальной части исследования принимали участие В. А. Прохорова и Л. Н. Губанова, труд которых заслуживает большой благодарности.

Литература

1. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, Синтез кремнийорганических мономеров, АН СССР, М. 1961.
2. В. О. Рейхсфельд, А. И. Бондаренко, Высокомол. соед., **3**, 487, 1961.
3. S. Nitzsche, Makromol. chem, **34**, 231, 1959.
4. G. Greber, L. Metzinger, Makromol. chem., **39**, 189, 1960.

5. Б. Д. Бабицкий, Дипломная работа, ЛТИ им. Ленсовета, 1955.
Ким Сек-гын. Дипломная работа, ЛТИ им. Ленсовета, 1955
6. G. Piekarski, Angew. Chem., **72**, 457, 1960.
7. W. S. Miller, J. S. Peake, W. H. Nebergall, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5604, 1957.
8. В. О. Рейхсфельд, В. А. Прохорова, ЖОХ, **31**, 2613, 1961.
9. В. О. Рейхсфельд, В. А. Прохорова, Тезисы докладов научно-технич. конференции ЛТИ им. Ленсовета, Л. 1961, стр. 96.
10. В. О. Рейхсфельд, В. А. Прохорова, Кинетика и катализ. В печати.
11. A. A. Frost, W. S. Schwemer, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1268, 1952.
12. В. О. Рейхсфельд, В. А. Прохорова, ЖОХ. В печати.
13. W. J. Svirbely, J. A. Blauer, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4115, 1961; J. Am. Chem. Soc. **83**, 4118, 1961.
14. В. А. Пальм, Успехи химии, **30**, 1069, 1961.
15. М. И. Кабачник, ДАН СССР, **110**, 393, 1956.
16. B. P. Dailey, J. N. Schoolery, J. Am. Chem. Soc. **77**, 3977, 1955.
17. L. Goodman, R. M. Silverstein, A. Benitez, J. Chem. Soc., **79**, 3073, 1957.
18. D. E. Webster, J. Chem. Soc., **1960**, 5132.
19. J. Chett, A. A. Williams, J. Chem. Soc., **1956**, 688.
20. A. A. Bathner-By, R. E. Glick, J. Chem. Phys., **26**, 1647, 1957.
21. A. A. Bathner-By, R. E. Glick, J. Chem. Phys., **26**, 1651, 1957.
22. F. C. Whitmore, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc., **68**, 481, 1946.

ABOUT THE REACTIVITY OF ORGANOSYLANES

V. O. Reichsfeld

Summary

The reactivity of organosilanes $R_nX_mSi_{4-n-m}$, depending on nature and number of radicals connected with silicon has been investigated by means of the kinetic study of two-step reactions between monoorganosilanes $RSiH_3$ and alcohols, phenols, acides and amines according to the scheme:

$$RSiH_3 \xrightarrow[K_1]{+R'H-H_2} RSiH_2R' \xrightarrow[K_2]{+R'H-H_2} RSiHR'_2.$$

Activation energy values have been used for evaluation of Si-H bond reactivity and nucleophylic properties of attacking agents. The corresponding sets of reactivity have been established. The conclusion has been drawn as to the connection between kinetic dates and Hammet's σ_n and Taft's σ^*, the correlation existing in the cases when there is no necessity to take into consideration the possibility of p —d -conjugation between the silicon and connected groups. Since this conjugation and some similar ones exist in all cases to some extent, it will be incorrect to use the ordinary Hammet or Taft constants. For the reactions in question it is necessary to look for special correlations.

An investigation has been carried out of chemical shifts NMR for hydrogen atoms in Si-H bond depending on the nature and

number of groups connected with silicon. The existence of some connections between these parameters has been found, the correlations with σ_n and σ^* being absent. The phenomenon has been associated with the silicon feature mentioned above. Since no direct relations between reactivity and chemical shifts has been found, the study should be continued.

The reactivity of Si-H bond depends of solvent properties. We have studied the influence of solvent nature on NMR chemical shifts of Si-H bonds H-atoms in monophenyl- and monobutylsilanes, the similar shifts being measured for CH_3-groups of toluene and menobutylsilane for comparison. The correlation between chemical shift changes and solvent magnetic susceptibility has been found to depend on solvent character. It is of interest that magnetic anisotropy of oxygen-containing solvents must be taken into consideration. There is no connection between the solvent effect on the reactions in question and chemical shift values. The effect of solvent nature appeared to be connected with their chemical features.

О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫМИ СВОЙСТВАМИ ТРИАРИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

О. Ф. Гинзбург, П. М. Завлина и Э. И. Квет

Ленинградский технологический институт имени Ленсовета

За последние годы были изучены кислотно-основные превращения различных триарилметановых красителей. Так, например, были найдены константы гидролиза однозарядных (I) и двухзарядных (II) катионов красителей группы Малахитового зеленого [1—7], константы гидролиза Антипиринового оранжевого и его производных (III) [8, 9], константы основности аминогрупп в однозарядных катионах (1) [6]. Рассмотрение полученных данных показывает, что уравнение Гаммета применимо для описания влияния заместителей на кислотно-основные свойства красителей триарил метанового ряда (см. рис. 1).

Как известно, найденные при изучении разлиных классов соединений значения σ для аминогрупп не являются однозначными [10, 11]. Воспользовавшись значениями констант гидролиза красителей с антипириновыми ядрами, у которых в пара-положении к центральному углеродному атому находятся амино-, диметиламино- и диэтиламиногруппа, мы нашли значения σ для этих групп.

Полученные величины приведены в таблице.

Значения σ для аминогрупп

Аминогруппа	σ
п-NH_2	—0,94
п-$N(CH_3)_2$	—1,25
п-$N(C_2H_5)_2$	—1,42

Значения эти пригодны для характеристики влияния аминогрупп в ряду красителей группы малахитового зеленого.

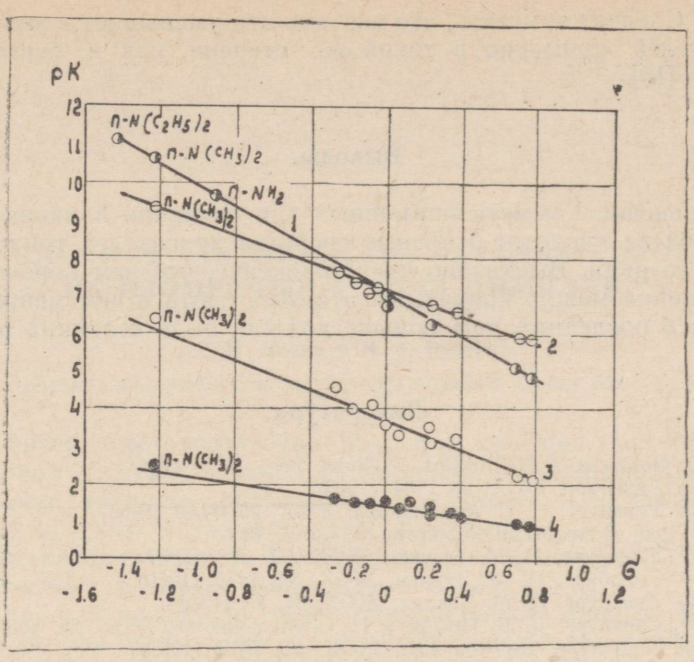


Рис. 1. Зависимость констант ионизации триарилметановых красителей от σ Гаммета.
1 — красители антипиринового ряда $\rho = +2.82$; $\lg K_0 = -7.00$. Красители производные малахитового зеленого.
2 — однозарядные ионы (I) $\rho = +1,94$; $\lg K_0 = -7,12$.
3 — двухзарядные ионы (II) $\rho = +2.20$; $\lg K_0 = -3.81$.
4 — ионизация диметиламиногрупп (I) $\rho = +0.82$; $\lg K_0 = -12.73$.

В изученных реакционных сериях значения ρ оказались различными. Сопоставление их, показывает, что они зависят как от длины цепи сопряжения, в которой центральный углеродный атом связан с атомами азота, так и от основности последних. Весьма вероятно, что чем такая цепь сопряжения короче и чем меньше основность концевых атомов азота, чем больше должна быть величина ρ.

Значение ρ для реакции ионизации аминогрупп в ионах (1) значительно меньше величины реакционной константы для аналогичных превращений пара-производных диметиланилина ($\rho = 2,77$ [12]). Это является вполне закономерным, поскольку, по сравнению с пара-производными диметиланилина, в однозарядных катионах (1), между заместителем X и диметиламиногруппой имеется изолирующая система, состоящая из бензольного кольца и трехковалентного углеродного атома, несущего δ^+

заряд. Следует заметить, что система эта уменьшает влияние заместителей примерно в такой же степени, как и бензольное кольцо [10].

Выводы.

Уравнение Гаммета применимо для описания влияния заместителей на кислотно-основные свойства красителей триарилметанового ряда. Высказано предположение, что чем короче цепь сопряжения между концевыми атомами азота и чем меньше основность последних, тем больше должна быть величина ρ.

Литература

1. R. J. Goldacre, J. N. Phillips, J. Chem. Soc., **1949**, 1724.
2. О. Ф. Гинзбург, ЖОХ, **23** 1504 (1953).
3. О. Ф. Гинзбург, Н. С. Мельникова, ЖОХ, **25**, 1156 (1955).
4. R. Sigen, Докторская диссертация, Lund, 1956.
5. О. Ф. Гинзбург, П. М. Завлин, ЖОХ, **27**, 678 (1957).
6. О. Ф. Гинзбург, П. М. Завлин, ЖОХ, **30**, 1479 (1960).
7. О. Ф. Гинзбург, П. М. Завлин, ЖОХ, **31**, 75 (1961).
8. О. Ф. Гинзбург, Д. В. Иоффе и Н. С. Мельникова, ЖОХ, **25**, 358 (1955).
9. О. Ф. Гинзбург, Де Чун Сен, ЖОХ, **31**, 1219 (1961).
10. H. H. Jaffe, Chem. Revs., **53**, 191 (1953).
11. M. C. Daniel, H. S. Brown, J. Org. Chem., **23**, 420 (1958).
12. J. D. Roberts, R. A. Clement, J. J. Drysdale, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2181 (1951).

THE DEPENDENCE BETWEEN THE STRUCTURE AND THE ACID-BASIC BEHAVIOR OF THE THRIARYLMETHANE DYES

O. F. Ginzburg, P. M. Zavlina, E. J. Kvjat

Summary

Hammett's equation is applicable for the estimation of the effects of substitutes on the acid-base equilibrium in the series of thriarylmethane dyes. A suggestion has been made that the shorter the conjugation system of bonds between the extreme nitrogen atoms and the less the basicity of the latter, the higher must be the value of ρ.

ВЛИЯНИЕ «АКТИВНОСТИ» КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИЗОМЕРНЫЙ СОСТАВ ЦИМОЛОВ *

Е. П. Бабин и Н. З. Руденко

Донецкое отделение Института органической химии АН УССР

В литературе достаточно подробно освещен материал по изомерному составу цимольных фракций, полученных при алкилировании толуола пропиленом, галоидными алкилами, спиртами и другими алкилирующими агентами в присутствии различных катализаторов. Достаточно подробная сводка изомерного состава цимолов приведена в обзоре одного из авторов доклада [1]. В последние годы опубликованы данные Козик с сотр. [2] по анализу цимолов и кинетические исследования Аллена [3] по изучению состава кслиолов, этилбензолов и цимолов.

Однако несмотря на сравнительно большое число работ, посвященных этому вопросу, сделать определенный вывод о влиянии природы катализатора на изомерный состав цимолов, полученных при алкилировании толуола, нельзя. Связано это прежде всего с тем, что различные авторы проводили исследования при различных температурах, а также различных соотношениях как реагирующих компонентов, так и катализатора, что в значительной мере сказывалось на изомерном соотношении цимолов. Кроме того, в некоторых работах анализ фракций проводился окислением их, в связи с чем данные по изомерному составу являются мало убедительными.

В связи с вышеизложенным, в настоящем докладе изложен материал по исследованию влияния 13 различных катализаторов (7 из них применены впервые для алкилирования толуола) на изомерный состав цимолов, полученных при алкилировании толуола. Для анализа фракций использовали метод комбинационного рассеяния света.

Полученные данные позволят не только уточнить некоторые сомнительные результаты анализов и выявить влияние приро-

* Авторы доклада выражают благодарность В. П. Марштупе, В. Г. Чехуте, З. С. Бородиной, А. А. Колпакчи, Л. И. Марышкиной и Л. М. Сидоренко за помощь при получении и исследовании цимолов.

ды катализаторов, их концентрации и температуры реакции на ориентацию алкильных групп, но и установить факторы парциальной скорости замещения водорода в бензольном ядре и факторы селективности для процесса пропилирования толуола в присутствии различных катализаторов.

Для выяснения изомерного состава цимольных фракций, полученных алкилированием толуола (марки чда) 96—98% пропиленом в присутствии различных катализаторов, подбирали условия, при которых молярное соотношение между поглощенным пропиленом и толуолом близко к единице. В этих условиях образуется практически максимальное количество цимолов и их изомерный состав близок к равновесному в условиях опыта [4].

Продукты реакции алкилирования совместно с катализаторным слоем разлагали ледяной водой, промывали до нейтральной реакции и разгоняли на ректификационной колонне, эффективностью 30 теоретических тарелок. Цимольную фракцию, анализируемую на содержание изомеров, отбирали в пределах 170—182°. Во всех случаях анализируемые фракции перед съемкой подвергали вторичной перегонке и сушке над металлическим натрием.

При использовании четыреххлористого титана алкилирование проводили изопропиловым спиртом, медленно подавая его из капельной воронки в реакционную колбу с толуолом и катализатором.

Полученные данные по составам цимольных фракций, а так же по условиям опыта, приведены в таблице 1.

Как указывалось ранее, анализ цимольных фракций проводили методом комбинационного рассеяния света на трехпризменном стеклянном спектрографе ИСП-51. Спектры фотометрировали на микрофотометре МФ-2 согласно методике, разработанной Комиссией по спектроскопии Академии Наук СССР [5]. Расшифровку спектров проводили по данным Американского нефтяного института, которые содержат спектры индивидуальных о-, м- и п-цимолов [6], а также более поздним данным по п-цимолу, полученным в Советском Союзе [7]. По последней работе был проведен пересчет интенсивностей спектральных линий всех изомеров цимола в принятую у нас шкалу.

Спектры одной смеси снимали 6—8 раз и полученные данные усредняли.

Приведенные в таблице 1 данные по изомерному составу цимольных фракций дают возможность сопоставить их с опубликованными в литературе. Как и следовало ожидать, цимолы, полученные с хлористым алюминием, имеют близкий к опубликованным [2, 3] изомерный состав. Так же близок к опубликованным данным состав цимолов, полученный с хлорным железом [1]. Цимолы, полученные с четыреххлористым титаном, близки по

Таблица 1

Условия реакции алкилирования и изомерный состав цимолов

Исходные вещества	Молярное соотношение олефина к толуолу	Катализатор	Количество катализатора в молях на моль толуола	Температура реакции °С	цимолы			
					выход в % к алкилату	изомерный состав в %		
						орто-	мета-	пара-
толуол-пропилен	1,050	$AlCl_3$	0,1	20	42,3	17,0	44,2	38,8
толуол-пропилен	0,778	$AlCl_3$	0,1	60	55,9	4,7	67,2	28,1
толуол-пропилен	0,931	$AlCl_3$	0,1	80	52,6	3,0	69,5	27,4
толуол-пропилен	1,120	$AlCl_3$; CH_3NO_2	0,3; 0,3	30	48,2	29,1	29,2	41,7
толуол-пропилен	1,200	$AlCl_3$; CH_3NO_2	0,1; 0,1	30	47,2	27,3	43,2	33,1
толуол-пропилен	1,060	$AlCl_3$; CH_3NO_2	0,1; 0,1	60	46,5	15,8	43,4	40,8
толуол-пропилен	0,912	$AlCl_2 \cdot H_2PO_4$	0,1	0	42,4	21,7	39,5	38,8
толуол-пропилен	0,900	$AlCl_2 \cdot H_2PO_4$	0,1	30	41,5	19,7	41,1	39,2
толуол-пропилен	0,923	$AlCl_2 \cdot H_2PO_4$	0,1	60	36,7	19,2	53,3	33,7
толуол-пропилен	1,000	$AlCl_2 \cdot H_2PO_4$, CH_3NO_2***	0,1; 0,1	60	32,8	36,8	30,9	32,4
толуол-пропилен	1,330	$AlCl_2 \cdot HSO_4$***	0,1	30	34,6	32,4	30,8	36,9
толуол-пропилен	0,976	$AlCl_2 \cdot HSO_4$	0,1	60	34,5	32,1	35,0	32,9
толуол-пропилен	1,010	$AlCl_2 \cdot HSO_4 \cdot CH_3NO_2$***	0,1; 0,1	60	31,2	36,0	25,8	38,2
толуол-пропилен	0,730	$GaCl_3$***	0,03	60	39,4	35,8	32,7	31,5
толуол-пропилен	0,976	$GaCl_3$; CH_3NO_2***	0,03; 0,03	60	40,1	36,1	28,3	35,6
толуол-пропилен	0,500	$FeCl_3$	не опред.	60	не опред.	42,1	24,9	33,1
толуол-изопропанол	0,300	$TiCl_4$	1,2	40	не опред.	28,0	36,0	36,0
толуол-пропилен	0,945	$BF_3 \cdot H_3PO_4$ (60%)	20%*	50	63,0	31,9	33,0	39,1
толуол-пропилен	0,865	$BF_3 \cdot H_3PO_4$ (82%)	20%*	50	65,0	33,6	33,2	33,2
толуол-пропилен	0,908	$BF_3 \cdot H_3PO_4$ (90%)	20%*	50	60,0	38,5	34,0	27,5
толуол-пропилен	1,108	$BF_3 \cdot H_3PO_4 \cdot CH_3—COOH$***	20%	50	60,0	38,1	27,1	34,8
толуол-пропилен	1,006	$BF_3 \cdot H_3PO_4$; $CH_3—NO_2$***	30%; 20%*	50	65,0	39,6	29,8	30,7

* от веса толуола.
** техническая продажная кислота.
*** испытаны впервые для реакции алкилирования толуола.

своему составу к данным, выявленным спектральным методом [3] и резко отличаются от данных, после окисления фракции [1].

Как указывают данные таблицы 1, изомерный состав цимольных фракций в значительной степени обусловлен не только природой катализатора, но и его количеством и температурой проведения реакции. Наблюдается значительное изменение количества о- и м-изомеров при малом изменении концентрации п-изомера. Выявленное изменение изомерного состава цимольных фракций от природы использованного катализатора позволяет далее развить предположение Броуна и Нельсона [8] о том, что параллельно ускорению электрофильного замещения, введение катализатора изменяет соотношение изомеров.

Помимо указанного, данные таблицы 1 позволят также развить исследования Броуна с сотр. [8–10] по количественной обработке реакции алкилирования, типичного электрофильного замещения и количественно определить «активность» катализаторов.

В таблице 2 приведены значения факторов парциальной скорости замещения f_n, и факторы селективности замещения водорода в толуоле Fs при различных катализаторах реакции алкилирования, вычисленные на основании изомерного состава цимолов, определенных нами (см. таблицу 1).

Фактор селективности имеет наименьшее значение при использовании хлористого алюминия. Максимальное значение указанного фактора наблюдается для процесса пропилирования, катализируемого раствором $AlCl_2 \cdot HSO_4$ в нитрометане. Следовательно, хлористый алюминий обладает наибольшей «активностью» в реакциях алкилирования. Исходя из факторов селективности, приведенных в таблице 2, «активности» исследованных катализаторов располагаются в следующей последовательности (для реакции при 60°): $AlCl_3 > AlCl_2 \cdot H_2PO_4 > BF_3 \cdot H_3PO_4 > > AlCl_3$; CH_3NO_2 и $GaCl_3$; $CH_3NO_2 > GaCl_3 > TiCl_4 > BF_3 \cdot H_3PO_4$; $CH_3NO_2 > AlCl_2 \cdot H_2PO_4$; $CH_3NO_2 > AlCl_2 \cdot HSO_4 > > BF_3 \cdot H_3PO_4 \cdot CH_3COOH > FeCl_3 > AlCl_2 \cdot HSO_4$; CH_3NO_2.

Температура проведения реакции алкилирования оказывает существенное влияние на «активности» катализаторов. Так, она резко понижается для хлористого алюминия с уменьшением температуры реакции и при 20° ниже «активности комплекса фтористого бора с 90% фосфорной кислотой. Также снижается «активность» $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ с понижением температуры, но «активность» соли $AlCl_2 \cdot HSO_4$ незначительно повышается с увеличением температуры реакции. Увеличение концентрации фосфорной кислоты в комплексе с фтористым бором приводит к возрастанию «активности» катализатора, но введение в комплекс нитрометана и, в особенности, уксусной кислоты, значительно снижает «активность». Также снижаются «активности» других исследованных катализаторов при их растворении в нитрометане.

Значения отношений констант скорости замещения, факторов парциальной скорости и селиктивности замещения в ядре бензола

Катализатор	Количество катализатора в молях	Температура °С	$\frac{k \text{ толуол}}{k \text{ бензол}}$ вычисленный	f_n	F_s
$AlCl_3$	0,1	20	0,9	2,09	0,244
$AlCl_3$	0,1	60	0,5	0,78	—0,079
$AlCl_3$	0,1	80	0,4	0,73	—0,103
$AlCl_3$; CH_3NO_2	0,3; 0,3	30	1,6	3,95	0,456
$AlCl_3$; CH_3NO_2	0,1; 0,1	30	0,9	1,69	0,175
$AlCl_3$; CH_3NO_2	0,1; 0,1	60	0,9	2,29	0,274
$AlCl_2 \cdot H_2PO_4$	0,1	0	1,0	2,42	0,293
$AlCl_2 \cdot H_2PO_4$	0,1	30	1,0	2,32	0,280
$AlCl_2 \cdot H_2PO_4$	0,1	60	0,7	1,35	0,102
$AlCl_2 \cdot H_2PO_4$; CH_3NO_2	0,1; 0,1	60	1,3	2,63	0,322
$AlCl_2 \cdot HSO_4$	0,1	30	1,4	3,14	0,379
$AlCl_2 \cdot HSO_4$	0,1	60	1,7	3,35	0,401
$AlCl_2 \cdot HSO_4$; CH_3NO_2	0,1; 0,1	60	1,8	4,16	0,473
$GaCl_3$	0,03	60	1,2	2,36	0,285
$GaCl_3$; CH_3NO_2	0,03; 0,03	60	1,1	2,28	0,274
$FeCl_3$	—	60	1,8	3,56	0,424
$TiCl_4$	1,2	40	1,1	2,48	0,301
$BF_3 \cdot H_3PO_4$ (60%)	20%	50	1,3	2,58	0,315
$BF_3 \cdot H_3PO_4$ (82%)	20%	50	1,2	2,48	0,302
$BF_3 \cdot H_3PO_4$ (90%)	20%	50	1,1	1,87	0,209
$BF_3 \cdot H_3PO_4 \cdot CH_3COOH$	20%	50	1,6	3,44	0,409
$BF_3 \cdot H_3PO_4$; CH_3NO_2	30%; 20%	50	1,1	2,57	0,314

Выявленные значения факторов селективности и ориентация изопропильных групп не дают основания утверждать, что чем «активнее» катализатор, тем более изомерный состав приближается к статистически равновероятному (40% о-, 40% м- и 20% п-изомера), как это считает Броун с сотр. [11, 12]. Из данных таблицы 1 видно, что алкилирование, проведенное с хлористым алюминием при 80°, дает изомерный состав цимолов, наиболее удаленный от равновероятного. Также далек от равновероятного состав цимолов, полученный с хлористым алюминием при других температурах, с солью $AlCl_3 \cdot H_2PO_4$ и др. катализаторами. Комплекс же фтористого бора с фосфорной кислотой, хотя и является также «активным» катализатором, дает при алкилировании цимолы, изомерный состав которых близок к равновероятному. Следовательно, можно сделать предположение, что со снижением «активности» катализатора изомерный состав должен приближаться к равновероятному и, видимо, равновесному, выявленному Алленом с сотр. [13]. Действительно, сопоставляя

данные таблицы 1 с равновесным составом изомеров (42% о-, 21,5% м- и 36,5% п-изомера), видно, что изомерный состав приближается к равновесному по мере снижения «активности» катализатора. Чем «активнее» катализатор, тем менее состав цимола близок к равновесному и равновероятному.

На рис. 1 приведена зависимость $\lg f_n$ от F_s. Точки ложаться на одну прямую, что свидетельствует о сходном строении активированного комплекса в реакциях алкилирования при участии кислотоподобных соединений.

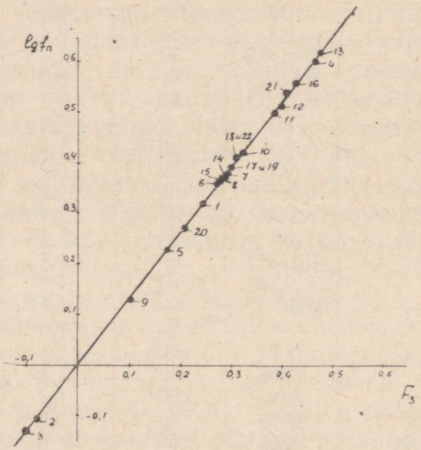


Рис. 1. Соотношение между фактором парциальной скорости и фактором селективности при алкилировании толуола пропиленом.
Экспериментальные точки: 1 — $AlCl_3$ при 20°, 2 — $AlCl_3$ при 60°, 3 — $AlCl_3$ при 80°, 4 — $AlCl_3$; CH_3NO_2 0,3; 0,3; 30°, 5 — $AlCl_3$ CH_3NO_2 0,1; 0,1 30°, 6 — $AlCl_3$; CH_3NO_2 (60°), 7 — $AlCl_2 \cdot H_3PO_4$ при 0°, 8 — $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ при 30°, 9 — $AlCl_3 \cdot H_2PO_4$ при 60°, 10 — $AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ CH_3NO_2, 11 — $AlCl_2 \cdot HSO_4$ при 30°, 12 — $AlCl_2 \cdot HSO_4$ при 60°, 13 — $AlCl_2 \cdot HSO_4$; CH_3NO_2, 14 — $GaCl_3$, 15 — $GaCl_3$; CH_3NO_2, 16 — $FeCl_3$, 17 — $TiCl_4$, 18 — $BF_3 \cdot H_3PO_4$ (60%), 19 — $BF_3 \cdot H_3PO_4$ (82%), 20 — $BF_3 \cdot H_3PO_4$ (90%), 21 — $BF_3 \cdot H_3PO_4 \cdot CH_3COOH$, 22 — $BF_3 \cdot H_3PO_4$; CH_3NO_2.

Из представленных на рис. 1 данных можно сделать предположение, что катализаторы, обладающие пониженной «активностью», образуют в процессе алкилирования промежуточные соединения, обладающие бóльшим количеством ковалентной связи, нежеле «активные» катализаторы, дающие комплексы с ионными связями. В целом же, для всех исследованных катализаторов, промежуточные соединения являются ионными, т. к. факторы селективности F_s ниже единицы.

Допуская наличие в активированном комплексе ионизационного и ассоциативного механизмов с преобладанием ионных свя-

зей, следует учитывать, что степень поляризации связи в активированном комплексе в значительной степени обусловлена характером катализатора и температурой процесса. В случае, когда используется кислотоподобное вещество ($AlCl_3$, $GaCl_3$ и др.), состояние активированного комплекса определяется электроноакцепторной способностью. Введение в молекулу катализатора электронодонорных реагентов ($H_2PO_4^-$, HSO_4^-, $CH_2\text{-}NO_2^-$), снижает «активность» катализатора, понижая электроноакцепторную способность основного кислотоподобного вещества. Следствием этого является соответствующая ориентация изопропильных групп в молекуле толуола, которая, в значительной степени должна обуславливаться наличием в системе электрофильных кислотоподобных веществ, отличающихся своей электроноакцепторной способностью. Исследованные катализаторы по своей электроноакцепторной способности располагаются в следующий ряд: $AlCl_2 \cdot HSO_4$; $CH_3NO_2 < AlCl_3$; $CH_3NO_2 < FeCl_3 < FB_3 \cdot H_3PO_4 \cdot CH_3COOH < AlCl_2 \cdot HSO_4$ (60°) $< AlCl_2 \cdot HSO_4$ (30°) $< AlCl_2 \cdot H_2PO_4$; $CH_3NO_2 < BF_3H_3PO_4$ (60%) и $BF_3 \cdot H_3PO_4$; $CH_3NO_2 < TiCl_4$ и $BF_3 \cdot H_3PO_4$ (82%) $< AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ (0°) $< GaCl_3 < AlCl_2 \cdot H_2PO_4$ (30°) $< GaCl_3$; $CH_3NO_2 < AlCl_3$; $CH_3NO_2 < AlCl_3$ (20°) $< BF_3 \cdot H_3PO_4$ (90%) $< AlCl_3$ (60°) $< AlCl_3$ (80°).

Неодинаковая ориентация является, видимо, следствием разной полярности комплексов, возникающих в тройной системе: ароматический углеводород — катализатор — хлористый водород.

Литература

1. Е. П. Бабин, Хим. пром., № 6, 381 (1961).
2. Б. Л. Козик, И. С. Вольфсон, М. Б. Вольф, Л. И. Герман, Химия и технология топлива и масел, № 10, 9 (1961).
3. R. H. Allen, L. D. Yuats, J. Am. Chem. Soc., 83, 2799 (1961).
4. Е. П. Бабин, В. Г. Плюснин, И. А. Алексеева, Изв. Сиб. отд. АН СССР, № 8, 75 (1960).
5. Г. С. Ландсберг, Б. А. Казанский, П. А. Батулин, Т. Ф. Буланова, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, А. Ф. Платэ, Х. Е. Стерин, М. М. Сущинский, Г. А. Тарасова, С. А. Ухолин, Определение индивидуального углеводородного состава бензинов прямой гонки комбинированным методом, М. 1959, стр. 98—188.
6. Raman Spectral Data. American Petroleum Institute Research, Project N 44, Pittsburg, Pensilvania, 1953.
7. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, С. А. Ухолин, О. В. Брагин, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, Э. Н. Смирнова, Н. И. Тюнькина, В. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1437.
8. H. C. Brown, K. Le Roi Nelson, J. Am. Chem. Soc., 75, 6292 (1953).
9. K. Le Roi Nelson, J. Org. Chem., 21, 145 (1956).
10. H. C. Brown, C. W. Me Iary, J. Am. Chem. Soc., 77, 2300 (1955).
11. H. C. Brown, C. R. Smoot, J. Am. Chem. Soc., 78, 6255 (1956).
12. H. C. Brown, H. Jungk, J. Am. Chem. Soc., 77, 5584 (1955).
13. R. H. Allen, T. Alfrei, Ir., L. D. Yats, J. Am. Chem. Soc., 81, 42 (1959).

О ЗАВИСИМОСТИ ДЛИНЫ ЦЕНТРАЛЬНОЙ СВЯЗИ УГЛЕРОД-УГЛЕРОД $\geqslant C-C\leqslant$, $\gg C-C\ll$ ОТ УГЛА ПОВОРОТА СОПРЯЖЕННЫХ ГРУПП

Л. В. Вилков и Н. И. Садова

Московский государственный университет

Квантово-химическое описание ароматических молекул и молекул с сопряженными кратными связями основано на приближении разделения σ и π — электронов. Плоскостное строение молекул этого типа в рамках одноэлектронного приближения обуславливает строгую ортогональность волновых функций σ и π электронов. При существенном нарушении плоскостного строения сопряженных молекул σ, π-приближение неприменимо. Поэтому при выводе зависимости каких-либо свойств сопряженных молекул от степени компланарности необходимы дополнительные предположения. Так основным допущением является предположение, что при нарушении компланарности сопряженных молекул отсутствует взаимодействие σ и π — электронов. Рассматриваются только π-электроны.

Из расчетов по методу МО в простейшем варианте и в варианте с учетом самосогласования может быть получена линейная зависимость порядка центральной связи от косинуса угла поворота плоскостей сопряженных групп $p(\varphi) = p(0)\cos\varphi$, например [1, 2]. В общем, порядок центральной связи зависит от строения молекулы. Однако косинусоидальный характер зависимости может быть принят определяющим. Из соотношения порядка связи и межядерного расстояния основанного на весьма грубых приближениях [3, 4] может быть получено уравнение для r, длины центральной связи, в зависимости от угла поворота φ:

$$r = s - \frac{s-d}{1+\frac{k_\sigma}{k_\pi}\left(\frac{1-p_0\cos\varphi}{p_0\cos\varphi}\right)}, \qquad (1)$$

где s — длина «чистой» одинарной связи $\geqslant C-C\leqslant$ $\gg C-C\ll$,

d — длина «чистой» двойной связи;

k_σ и k_π — силовые постоянные для одинарной и двойной связей,

p_0 — порядок связи при $\varphi = 0$.

Однако в этом уравнении величина S(и k_σ) является неопределенной. Строгая оценка «чистой» одинарной связи $\geqslant C-C\leqslant$, $\gg C-C\ll$ практически невозможна.

Таким образом строгого обоснования зависимости $r(\varphi)$ в настоящее время нет.

Другая часть работы заключалась в анализе имеющего в литературе экспериментального материала по структуре соединений с сопряженными кратными связями. С этой целью методами математической статистики [5, 6] исследована зависимость длины связи $\geqslant C-C\leqslant$, $\gg C-C\ll$ от угла поворота φ вокруг такой связи примерно в 70 соединениях указанного типа, изученных электронографическим или рентгеноструктурным методами. При этом учитывалось, что длина связи $\geqslant C-C\leqslant$, $\gg C-C\ll$, r, зависит не только от угла поворота φ, но также от некоторых других факторов (особенностей строения), которые в данном случае рассматривались как случайные величины. Таким образом $r = f(\varphi, \chi)$, где χ — случайная величина. Поскольку многие используемые нами формулы математической статистики относятся к случайным величинам, распределенным по нормальному закону, то в данном случае распределение r для определенного φ предполагалось нормальным. Для проверки этого предположения было исследовано распределение r при $\varphi = 0°$ (плоские молекулы). Для этих соединений была построена кривая функции распределения и плотность вероятности (рис. 1). Обе кривые оказались близкими к кривой нормального распределения, что подтверждает правильность сделанного предположения.

С целью определения вероятной зависимости r от φ были вычислены по методу наименьших квадратов коэффициенты в уравнении

$$r = a + b\varphi. \tag{2}$$

Достаточность линейного уравнения была проверена нами и объясняется небольшими изменениями величины r как функции φ. Для уравнения (2) определены коэффициенты корреляции:

$$\varrho = \sqrt{1 - \left(\frac{Sr}{\sigma r}\right)^2}, \tag{3}$$

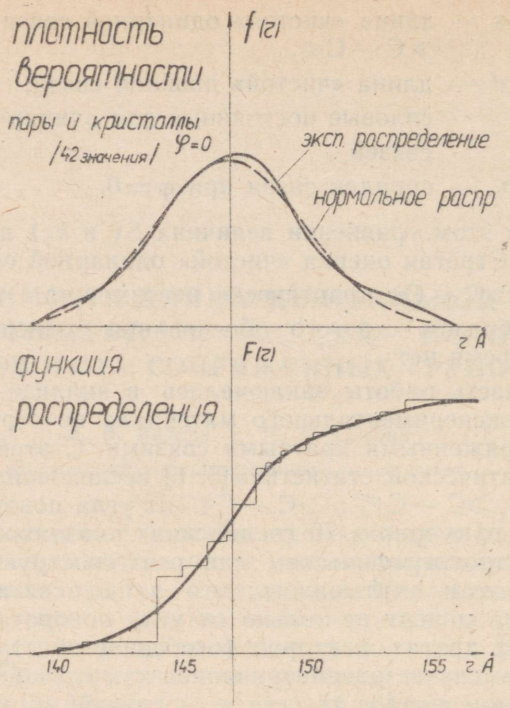


Рис. 1. F(r) и f(r) — функция распределения и плотность вероятности распределения p для соединения с $\varphi = 0°$.

S_r — среднеквадратическая ошибка отклонений от прямой $r = a + b\varphi$,

σ_r — среднеквадратическая ошибка в r (вне зависимости от φ).

Вывод о зависимости двух случайных величин может быть сделан на основании сопоставления рассчитанных значений ϱ и величин ϱ независимых случайных величин для определенного числа степеней свободы и определенного уровня значимости (достаточно 95%).

Расчеты проводились для трех случаев (табл. 1).

1) Предполагалось, что все данные имеют одинаковый вес. Полученные коэффициенты корреляции свидетельствуют о наличии зависимости r от φ. Однако необходимо отметить, что точность многих рассматриваемых экспериментальных данных невысока, и возможные ошибки в определении r и φ могут существенно исказить эти результаты.

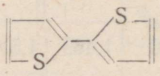
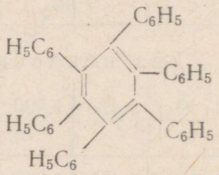
Таблица 1

		$r = a + b\varphi$					Коэффициент корреляции (эксп.), %	Коэффициент корреляции для независимых случайных величин %
		a	b	$r_{\varphi=0}$; Å	$r_{\varphi=90}$; Å	$r_{90} - r_0$		
Равноточные измерения	Пары	1,4689	$5{,}4 \cdot 10^{-4}$	1,469	1,518	0,049± 0,014	58	35
	Кристаллы	1,4704	$6{,}4 \cdot 10^{-4}$	1,470	1,530	0,060± 0,017	50	29
Неравноточные измерения	Пары	С циклооктатетраеном						
		1,4652	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	1,465	1,479	0,014	18	34
		Без циклооктатетраена						
		1,4726	$5{,}2 \cdot 10^{-4}$	1,473	1,520	0,047± 0,010	70	35
	Кристаллы	1,4614	$8{,}7 \cdot 10^{-4}$	1,461	1,539	0,078± 0,018	59	29
7 соединений по таблице	Пары	1,4670	$3{,}6 \cdot 10^{-4}$	1,467	1,500	0,033± 0,031	56	75

2) Для учета различной точности используемых данных, они рассматривались с различными весами. Оценкой веса случайной величины является $\frac{1}{\sigma^2}$, где σ — среднеквадратическая ошибка. В качестве σ были приняты ошибки, приводимые авторами. В случае отсутствия указания об ошибке определения этим величинам приписывался минимальный вес. С учетом данных для циклооктатетраена полученный коэффициент корреляции (18%) не дает возможности сделать вывод о наличии зависимости r от φ. Если же исключить циклооктатетраен, то такая зависимость устанавливается.

Однако, равноточная и неравноточная общие статистики не могут дать, по-видимому, достоверного результата, т. к. в подавляющем большинстве исследований строго не определялась ошибка эксперимента.

Таблица 2

Название вещества	Формула вещества	r, Å	φ^0	Ссылка на литературу
1. Бутадиен	CH_2-CH—CH-CH_2	1,484	0	[7]
2. Изопрен	CH_2-C(CH_3)—CH-CH_2	1,47	37	[8]
3. 2,2′-дитиенил		1,48	34	[9]
4. 4,4′-дипиридил		1,47	37,2	[10]
5. Дифенил		1,49	41,6	[10]
6. Циклооктатетраен		1,462	56,3	[11]
7. Гексафенилбензол		1,52	90	[12]

3) Чтобы получить более достоверные выводы, представляет интерес попытаться установить зависимость r от φ для наиболее точно исследованных соединений (табл. 2). Точность определения r составляет около 0,01А. В случае 2,2′-дитионила и 4,4′-дипиридила, авторами не указана точность определения r. Однако она, как видно из анализа работ, близка к точности исследования дифенила и гексафенилбензола. Молекула изопрена исследована нами.

Результаты для 7 указанных соединений не дают возможности установить наличие связи r и φ.

Несовместимость выводов из общей статистики и из статистики наиболее точных данных можно объяснить тем, что в общей статистике имеются, по-видимому, ошибочные данные, и с другой стороны, с ростом угла φ в имеющейся выборке значительно растет пространственная «перегруженность» молекул. Так, например, в $C_6(C_6H_5)_6$ и $C_6(COOH)_6$ даже при повороте на угол $\varphi = 90°$ сохраняются значительные пространственные напряжения, которые могут привести к увеличению длины центральной связи.

Литература

1. E. G. McRae, L. Goodman, J. Chem. Phys., **29**, N 2, 334 (1958).
2. Т. К. Ребане, Ж. Физ. химии, XXXV, № 8, 1681 (1961).
3. C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc. (London), **A207**, 1—136 (1951).
4. J. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc., **A158** 280 (1937).
5. Б. Л. Вач дер Варден, Математическая статистика, ИИЛ, М., 1960.
6. А. Уорсинг и Дж. Геффнер, Методы обработки экспериментальных данных, ИИЛ, М, 1953.
7. A. Almenningen, O. Bastiansen, M. Tratteberg, Acta Chem. Scand., **12**, 1221 (1958).
8. П. А. Акишин, Л. В. Вилков, Н. И. Садова, работа готовится к печати:
9. A. Almenningen, O. Bastiansen, P. Svendsas, Acta Chem. Scand., **12**, 1671 (1958).
10. A. Almenningen, O. Bastiansen, DK. Nv. S. Skrifter, Acta Chem. Scand, N 4 (1958).
11. O. Bastiansen, L. Hedberg, K. Hedberg, J. Chem. Phys., **27**, N 6, 1311 (1957).
12. A. Almenningen, O. Bastiansen, P. N. Skancke, Acta Chem. Scand., **12**, 1215 (1958).

ON THE DEPENDENCE OF THE CENTRAL C-C BOND DISTANCE UPON THE ANGLE OF ROTATION OF CONJUGATED DROUPS

L. V. Vilkov and N. I. Sadova

Summary

It is shown that at present in accordance with σ, τ-approximation one can get an equation connecting the central C-C bond distance and the angle of rotation of conjugated groups only introducing some additional assumptions. e.g. the lack of interaction between σ-and τ-electrons. The final approximate equation for $r(\varphi)$ contains parameters which cannot be unequivocally determined by «pure» single C-C bond. Statistical treatment of available most precise experimental data on the structure of molecules shows the lack of dependence between r and φ.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПРОБЛЕМА РАСЧЕТА ЭФФЕКТОВ СРЕДЫ

Е. С. Рудаков

Новосибирский институт органической химии СО АН СССР

Вопросы влияния среды на реакционную способность являются частью общей проблемы межмолекулярного взаимодействия в жидкостях и растворах.

Эта проблема охватывает исключительно много явлений. С интенсивностью взаимодействия между молекулами связаны, по существу, все свойства жидкостей и растворов, в том числе растворимость веществ, влияние среды на коэффициенты активности, реакционную способность, электропроводность, спектры. Сюда же в значительной мере относятся и вопросы влияния строения на реакционную способность, поскольку при изменении строения растворенных частиц меняется их взаимодействие с растворителем.

В последние годы появились работы, содержащие указание на взаимосвязь различных эффектов среды и на возможность расчета растворимости и реакционной способности некоторых групп веществ в ряде растворителей с использованием небольшого числа параметров [1–12]. Эти работы являются важной ступенью от качественных представлений к последовательной количественной теории, однако такую теорию, разумеется, нельзя построить на эмпирических началах.

В этой связи представляет значительный интерес разработка термодинамического подхода к проблеме межмолекулярного взаимодействия. Это направление ранее уже исследовалось [10], и теперь мы имеем возможность значительно улучшить теорию и распространить ее на бóльшее число объектов.

В настоящей работе излагается новый термодинамический подход к проблеме межмолекулярного взаимодействия в жидкостях и растворах типа жидкость-жидкость. Из теории следует ряд общих термодинамических выводов, имеющих, по-видимому,

самостоятельный интерес, и с другой стороны, она может служить основой для разработки достаточно простых интерполяционных уравнений, допускающих широкое сопоставление с экспериментальными данными.

1. Идеальный газ как единое стандартное состояние

В законах термодинамики не заложено представления о дискретном строении вещества. О взаимодействии между частицами можно судить только косвенно по характерным отклонениям какого-либо свойства реального вещества от некоторой идеализированной системы частиц, которая принимается в качестве стандартного состояния.

Можно сформулировать два требования в отношении стандартного состояния. Необходимо, во-первых, чтобы между частицами такой системы полностью отсутствовало взаимодействие как за счет сил притяжения, так и за счет сил отталкивания. Во-вторых, свойства такой системы должны быть хорошо изучены методами статистической физики. Этим требованиям полностью удовлетворяетидеальный газ.

Следуя идеям Ван-дер-Ваальса, Больцмана, Эйринга [13–15], мы могли бы выбрать в качестве такого стандарта невзаимодействующий газ с конечным размером молекул, который сжат до объема жидкости. Известно, однако, что построить такую модель в общем виде крайне трудно [14]. Такое состояние само должно быть охарактеризовано рядом эмпирических параметров, учитывающих объем молекул, их форму, тип решетки, и поэтому не может служить надежным стандартом для отсчета взаимодействия.

Однако дело не только в математических трудностях. То, что называют собственным объемом молекул, в действительности представляет собой лишь весьма приближенный способ учета сил отталкивания. А система, в которой работают силы отталкивания, не может быть выбрана в качестве стандарта.

В новом подходе к этому вопросу не предусматривается деления взаимодействия на составляющие, характеризующие силы притяжения и отталкивания, а также другие слагаемые, которые нельзя выразить в этих терминах: специфическая взаимная ориентация молекул, их ассоциация, диссоциация и др. Все эти составляющие объединяются и в форме полного межмолекулярного сродства молекул подлежат расчету по экспериментальным данным. При таком подходе в качестве единого и абсолютного стандарта может быть принят идеальный газ, сжатый до объема жидкости.

Аналогично решается вопрос о выборе стандартного состояния для отсчета межмолекулярного взаимодействия в раство-

рах. Таким состоянием является смесь идеальных газов, имеющая состав данного раствора и сжатия до объема раствора.

Вопрос о возможности осуществления на практике таких стандартных состояний не имеет какого-либо значения. Важно то, что мы можем вполне точно охарактеризовать их как в качественном, так и в количественном отношениях.

2. Понятие о работе отключения взаимодействия

Для характеристики межмолекулярного взаимодействия по аналогии с понятием химического сродства

$$\Delta F = F_{\text{кон.}} - F_{\text{нач.}}, \tag{1}$$

где $F_{\text{кон}}$ и $F_{\text{нач}}$ — свободные энергии системы в конечном и начальном состояниях, введем понятие межмолекулярного сродства

$$\varepsilon = F^* - F, \tag{2}$$

определив эту величину как разность между свободной энергией F^* стандартной системы невзаимодействующих частиц и свободной энергией F реальной системы (газ, жидкость, раствор) при $T, V = \text{const}$.

Назовем эту величину свободной энергией межмолекулярного взаимодействия или работой отключения межмолекулярного взаимодействия.

Это означает, что наряду с внутренней теплотой парообразования

$$E = L - RT, \tag{3}$$

которая мало отличается от обычной теплоты парообразования L и которая до сих пор служила единственной термодинамической мерой межмолекулярного взаимодействия, вводится новая фундаментальная энергетическая характеристика взаимодействия ε, связанная с внутренней теплотой парообразования уравнением Гиббса-Гельмгольца

$$E = \varepsilon - T\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_v. \tag{4}$$

Поскольку E зависит от температуры, работа отключения взаимодействия ε ни по своему физическому смыслу, ни в численном отношении не совпадает с внутренней теплотой парообразования

$$\varepsilon \neq E. \tag{5}$$

Эти два положения (идеальный газ как стандартное состояние и рассмотрение взаимодействия на уровне свободной энер-

гии, зависящей от температуры) и являются основой нового термодинамического подхода к проблеме межмолекулярного взаимодействия.

Значения работы отключения взаимодействия в парах, жидкостях и растворах определяются общим термодинамическим путем без использования каких-либо модельных представлений о механизмах взаимодействия.

Здесь уместно провести аналогию с теорией сильных электролитов Дебая-Гюккеля. В этой теории, исходя из представления об ионных атмосферах, окружающих каждый ион, и положений электростатики, рассчитывается потенциал атмосферы $\Psi(e)$ в зависимости от заряда иона e и затем определяется работа гипотетического процесса заряженных атмосфер $A_{эл} = \int_0^e \Psi(e)de$. Ясно, что $A_{эл}$ и ε однотипные величины. Смысловая разница состоит лишь в том, что в первом случае речь идет о межионном взаимодействии, которое отсчитывается от уровня межмолекулярного взаимодействия в растворителе, тогда как во втором — о межмолекулярном взаимодействии, которое отсчитывается от состояния идеального газа.

Представление о работе против сил взаимодействия молекул неоднократно обсуждалось в связи с проблемой уравнения состояния. Однако соответствующие потенциалы выражались до сих пор через некоторые эмпирические параметры (ср., например, вандерваальсовский потенциал $\frac{a}{V}$) и, что уже представляет грубую ошибку, часто оттожествлялись с внутренней теплотой парообразования [13–16].

С этой точки зрения, термодинамическая мера взаимодействия ε представляет существенно новую величину.

Идея о возможности использования идеального газа как стандартного состояния была недавно высказана Раулинсоном [17], Б. П. Никольским [18] и И. З. Фишером [19]. Однако эти авторы не провели детальное исследование проблемы и не обратили внимание на те замечательные следствия, к которым приводят новые представления (особенно в случае растворов).

3. Работа отключения взаимодействия в жидкостях

Применяя уравнение (2) к чистой жидкости $\varepsilon_{ж} = F^*_{ж} - F_{ж}$ и ее насыщенным парам $\varepsilon_г = F^*_г - F_г$, имеем

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{ж} - \varepsilon_г = (F_г - F_{ж}) - (F^*_г - F^*_{ж}). \qquad (6)$$

Первое слагаемое в правой части (6) равно внешней работе парообразования — $P_S(V_г - V_{ж})$, второе — работе сжатия

идеального газа от $V_г$ до $V_{ж}$, т. е. $-RT\ln\frac{V_г}{V_{ж}}$, где V — мольный объем, P_S — давление насыщенных паров. Следовательно

$$\varepsilon_{ж} = RT\ln\frac{V_г}{V_{ж}} - P_S(V_г - V_{ж}) + \varepsilon_г. \qquad (7)$$

Здесь $\varepsilon_г$ представляет поправку, учитывающую взаимодействие в парах, если пары не являются идеальным газом. Эта величина рассчитывается по формуле

$$\varepsilon_г = \int_{V_г}^{\infty}\left(\frac{RT}{V} - P\right)dV. \qquad (8)$$

Во многих случаях взаимодействием в парах можно пренебречь и тогда вместо (7) имеем

$$\varepsilon_{ж} = RT\ln\frac{RT}{P_S V_{ж}} - RT. \qquad (9)$$

Видим, что работа отключения взаимодействия в жидкости при $V_{ж}=\text{const}$ равна работе сжатия идеального газа от объема насыщенных паров жидкости $V_г = \frac{RT}{P_S}$ до объема жидкости за вычетом внешней работы парообразования RT.

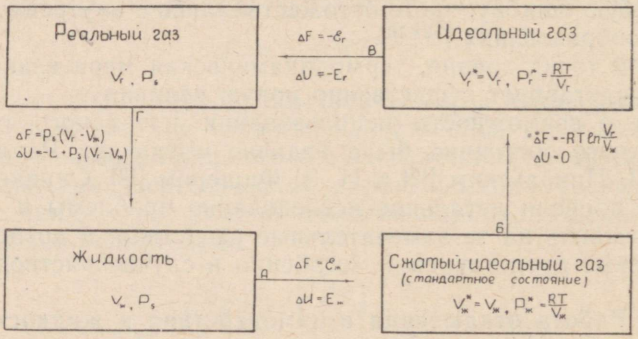


Рис. 1. Полный изотермический цикл жидкости.

Полный изотермический цикл жидкости (рис. 1) может служить иллюстрацией расчета. Здесь каждое состояние охарактеризовано мольным объемом системы и давлением, каждый элементарный переход — изменением свободной ΔF и внутренней ΔU энергией.

Из баланса по свободной энергии в цикле получаем уравнение (7), из баланса по внутренней энергии —

$$E_{ж} = L - P_S(V_г - V_{ж}) + E_г. \qquad (10)$$

Можно показать, что величины $\varepsilon_{ж}$ и $E_{ж}$, характеризующие процесс отключения взаимодействия, термодинамически согласованы.

Совместно с В. П. Третьяковым мы рассчитали численные значения $\varepsilon_{ж}$ для большого числа жидкостей разного строения при 25° и значения $\Delta\varepsilon_{ж}$ для ряда жидкостей в широком температурном интервале (табл. 1).

Таблица 1.

Значения межмолекулярного сродства $\Delta\varepsilon$ и теплот парообразования ΔE для некоторых жидкостей при 25° и для воды в широком температурном интервале

Жидкость	ΔE ккал/моль	$\Delta\varepsilon$ ккал/моль	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta E}$	$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta E} \cdot \tau^{1/4}$
Пентан	5,8	2.80	0,48	0,43
Декан	11,5	5,95	0,52	0,44
Бензол	7,5	3,95	0,53	0,45
Изопропилбензол	10,2	5,47	0,54	0,45
Аммиак (30°)	4,09	1,99	0,49	0,46
Метиловый спирт	8,5	4,26	0,50	0,42
Ацетон	7,1	3,56	0,50	0,44
Нитроэтан	9,2	4,98	0,54	0,44
Вода 25°	9,90	5,71	0,58	0,48
„ 127°	8,57	4,58	0,51	0,45
„ 227°	6,98	3,24	0,46	0,44
„ 327°	4,36	1,93	0,44	0,43
„ 374,15°	0	0	0,46*	0,46

Величины $\Delta\varepsilon_{ж}$ имеют порядок нескольких ккал/моль. Обращает на себя внимание, что значение $\Delta\varepsilon_{ж}$ равно примерно половине внутренней теплоты парообразования соответствующей жидкости

$$\frac{\Delta\varepsilon_{ж}}{\Delta E_{ж}} \simeq 0{,}5. \qquad (11)$$

* В критической точке $\Delta\varepsilon$ и ΔE обращаются в нуль. Для определения $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta E}$ надо раскрыть неопределенность типа $\frac{0}{0}$, используя формулы (7) и (10).

Поскольку

$$E_{ж} = \varepsilon_{ж} + T(S^{*}_{ж} - S_{ж}), \qquad (12)$$

из (11) следует, что энтропийный член, характеризующий отключение взаимодействия, примерно равен величине $\varepsilon_{ж}$.

Видим, что $\varepsilon_{ж}$ в первом приближении таким же образом зависит от структурного фактора и температуры, как и теплота парообразования. Это важное обстоятельство позволяет понять, почему в ряде случаев при рассмотрении энергетики межмолекулярного взаимодействия [1, 15] вместо работы отключения взаимодействия оказывалось возможным использовать теплоту парообразования.

Вместе с тем, соотношение (11) представляет любопытный пример компенсационного эффекта. В этой связи естественно предположить, что компенсационные эффекты, часто наблюдающиеся в кинетике и других областях, обязаны своим происхождением компенсационному эффекту (11) в явлениях межмолекулярного взаимодействия.

Соотношение (11) можно несколько улучшить, если внести поправку на приведенную температуру $\tau = T/T_{КР}$:

$$\frac{\Delta\varepsilon_{ж}}{\Delta E_{ж}} \cdot \tau^{1/4} = \text{const}. \qquad (13)$$

Эта формула выполняется в очень широком диапазоне строения жидкостей (табл. 1) и в очень широком температурном интервале. В случае воды она выполняется вплоть до критической температуры.

4. Работа отключения взаимодействия в растворах

Состав насыщенных паров над раствором в общем случае не совпадает с составом раствора. Поэтому процесс отключения взаимодействия и равновесие в системе раствор-пары должны исследоваться отдельно по каждому компоненту с использованием парциальных мольных величин или, что то же самое, с применением метода полупроницаемых перегородок. Исключение представляют растворы в точках азеотропа. Расчет $\varepsilon_{Р}$ в этом случае может быть проведен по формулам, аналогичным (7) и (9).

На рис. 2 показан изотермический цикл раствора. Каждое состояние охарактеризовано объемом системы и давлением, каждый переход — изменением свободной энергии. Расчет относится к $(n_1 + n_2)$ молей исходного раствора. На переходах B_1 и C_1 установлены мембраны I, проницаемые только для

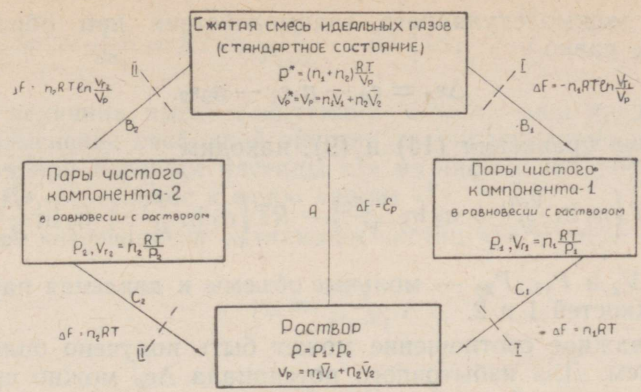


Рис. 2. Изотермический цикл раствора.

молекул сорта 1, на переходах B_2 и C_2 — мембраны II, проницаемые только для молекул сорта 2. Наряду с полупроницаемыми перегородками этот цикл имеет еще одну особенность: процессы в стадиях B_1 и B_2 (и аналогично, в стадиях C_1 и C_2) проводятся одновременно, но с разными скоростями, причем скорости движения поршней регулируются таким образом, чтобы состав сжатой смеси идеальных газов (и аналогично, состав раствора) сохранялся все время постоянным. Каждый процесс проводится изотермически и обратимо. Взаимодействием в паровой фазе пренебрегаем.

Из баланса по свободной энергии следует

$$\varepsilon_p = n_1 RT \ln \frac{n_1 RT}{P_1 V_p} + n_2 RT \ln \frac{n_2 RT}{P_2 V_p} - RT(n_1 + n_2), \tag{14}$$

где

$$V_p = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 \tag{15}$$

объем раствора, $\bar{V}_1$ и $\bar{V}_2$ — парциальные мольные объемы компонентов, P_1 и P_2 — парциальные давления компонентов над раствором.

Формула (14) позволяет рассчитать работу отключения межмолекулярного взаимодействия в растворе. Она легко обобщается на случай многокомпонентного раствора

$$\varepsilon_p = RT \sum_i n_i \ln \frac{n_i RT}{P_{io} V_p} - RT. \tag{16}$$

Экстенсивные свойства растворов принято отсчитывать от свойств чистых компонентов до смешения. Изменение свободной

энергии межмолекулярного взаимодействия при образовании раствора равно

$$\Delta\varepsilon_p = \varepsilon_p - n_1\varepsilon_1 - n_2\varepsilon_2. \qquad (17)$$

Используя уравнения (14) и (9), находим

$$\Delta\varepsilon_p = RT\left(n_1 \ln \frac{V_1 n_1}{V_p} + n_2 \ln \frac{V_2 n_2}{V_p}\right) - RT\left(n_1 \ln \frac{P_1}{P_{10}} + n_2 \ln \frac{P_2}{P_{20}}\right), \qquad (18)$$

где V_1, V_2 и P_{10}, P_{20} — мольные объемы и давления паров чистых жидкостей 1 и 2.

Это важное соотношение может быть получено более простым путем. Для избыточного потенциала $\Delta\varepsilon_p$ можно сразу записать выражение

$$\Delta\varepsilon_p = \Delta F_p^* - \Delta F_p. \qquad (19)$$

В этом уравнении

$$\Delta F_p = F_p - n_1F_1 - n_2F_2 = n_1(\bar{F}_1 - F_1) + n_2(\bar{F}_2 - F_2) =$$
$$= RT\left(n_1 \ln \frac{P_1}{P_{10}} + n_2 \ln \frac{P_2}{P_{20}}\right), \qquad (20)$$

где $\bar{F}_1$ и $\bar{F}_2$ — парциальные свободные энергии компонентов в растворе. Это обычный классический член.

Второе слагаемое в (19) легко рассчитывается по известным формулам для свободных энергий идеальных газов и их смесей [20]:

$$\Delta F_p^* = F_p^* - n_1F_1^* - n_2F_2^* = RT\left(n_1 \ln \frac{V_1 n_1}{V_p} + n_2 \ln \frac{V_2 n_2}{V_p}\right). \qquad (21)$$

Подставляя (20) и (21) в (19), получаем формулу (18).

Величина ΔF_p^* представляет собой новое слагаемое, которое учитывает переход от стандартных состояний чистых жидкостей к стандартному состоянию раствора. Другими словами, $-\frac{\Delta F_p^*}{T}$ есть энтропия смешения компонентов, взятых в своих стандартных состояниях. Значение этого фактора рассмотрим ниже.

5. Потенциал $\Delta\varepsilon_{1/c}$

В случае разбавленных растворов более удобно пользоваться выражением для избыточной парциальной свободной энергии межмолекулярного взаимодействия $\Delta\varepsilon_{1/c}$:

$$\Delta\varepsilon_{1/c} = -\frac{\partial \Delta\varepsilon_p}{\partial n_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_{10} N_1} - RT \left[\ln \frac{V_1}{V_c} - \frac{\bar{V}_1}{V_c} + 1 \right]. \qquad (22)$$

Эта величина имеет следующий смысл: $\Delta\varepsilon_{1/c}$ представляет собой изменение свободной энергии межмолекулярного взаимодействия при переносе частицы «I» из чистой жидкости «I» в среду «С», отнесенное к молю частиц «I».

Вводя коэффициент активности частиц «I» в среде «С»

$$\gamma_{1/c} = \frac{P_1}{P_{10} N_1}, \qquad (23)$$

имеем

$$RT \ln \gamma_{1/c} = \Delta\varepsilon_{1/c} + RT \left[\ln \frac{V_1}{V_c} - \frac{\bar{V}_1}{V_c} + 1 \right]. \qquad (24)$$

Видим, что в новой теории $RT \ln \gamma$ разбивается на два слагаемых, имеющих существенно различный смысл: $\Delta\varepsilon_{1/c}$ зависит только от межмолекулярного взаимодействия, второе слагаемое (в квадратных скобках) — только от отношения мольных объемов компонентов. Отметим, что второе слагаемое не является малой поправкой. Во многих случаях вклад этого члена превышает значение $\Delta\varepsilon_{1/c}$.

Величины $\Delta\varepsilon_{1/c}$ удобно рассчитывать либо из данных по коэффициентам активности, либо из данных по растворимости малорастворимых жидкостей. Во втором случае расчетное уравнение имеет вид

$$\Delta\varepsilon_{1/c} = -RT \ln N_{1/c} - RT \left[\ln \frac{V_1}{V_c} - \frac{\bar{V}_1}{V_c} + 1 \right], \qquad (25)$$

где $N_{1/c}$ — растворимость частиц «I» в среде «С» в мольных долях. Формулы (22)—(25) справедливы и для смешанных (многокомпонентных) растворителей.

В таблице 2 в качестве примера представлен расчет $\Delta\varepsilon_{1/c}$ для бесконечно разбавленных растворов различных жидкостей в гексадекане для растворителе. Расчет проведен по данным, полученным методом газо-жидкостей хроматографии [21]. Величины $\Delta\varepsilon_{1/c}$ рассчитаны по уравнению (24), причем вместо значений парциальных мольных объемов растворенных частиц $\bar{V}_1$, которые не известны, использованы значения мольных объемов V_1.

Видим, что при увеличении различий между растворителем (гексадеканом) и растворенным веществом при переходе от пентана к метиловому спирту $\Delta\varepsilon_{1/c}$ растет от 0,1 до 3,2 ккал/моль.

Таблица 2

Расчет $\Delta\varepsilon_{1/c}$ и параметра τ по коэффициентам активности жидкостей в гексадекане, 25° [23]

Растворенное вещество	$\lg \gamma_{1/c}$	V_1, $\frac{см^3}{моль}$	$\Delta\varepsilon_{1/c}$, $\frac{ккал}{моль}$	ε_1, $\frac{ккал}{моль}$	τ
Гексадекан	(1,00)	(294)	(0,00)	(9,79)	(1,000)
Метиловый спирт	1,85	40,7	3,21	4,29	0,089
Этиловый спирт	1,67	58,7	2,77	4,53	0,148
Изопропиловый спирт	1,42	76,9	2,30	4,54	0,196
Пропиловый спирт	1,50	75,2	2,45	5,00	0,214
Трет. бутиловый спирт	1,23	94,9	1,95	4,43	0,227
Пропионовый альдегид	0,60	70,6	1,22	3,48	0,244
Ацетон	0,80	74,0	1,47	3,59	0,217
Метилэтилкетон	0,58	90,2	1,08	3,44	0,303
Этилформиат	0,57	80,9	1,12	3,95	0,254
Метилацетат	0,56	79,9	1,10	3,58	0,270
Этилацетат	0,45	98,5	0,86	3,96	0,340
Пентан	—0,050	116,1	0,123	2,83	0,426
Циклопентан	—0,149	94,7	0,066	3,21	0,490
2,2-диметилбутан	—0,027	133,7	0,108	3,00	0,448
2-метилпентан	—0,070	130,6	0,056	3,24	0,500

6. Следствия теории

Из теории вытекает ряд весьма общих следствий.

Если молекулы, образующие раствор, энергетически подобны ($\Delta\varepsilon_{1/c} = 0$)* и имеют равные объемы, то из уравнения (22) следует закон Рауля

$$P_1 = P_{10} \cdot N_1. \tag{26}$$

Другим крайним случаем является бесконечно разбавленный раствор. Когда мольная доля $N_1 \to 0$, то $\Delta\varepsilon_{1/c} \to \Delta\varepsilon_{1/2}$ $V_c \to V_2$ (в качестве среды выступает чистый растворитель «2»), и тогда из (22) следует закон Генри

$$\frac{P_1}{N_1} = \text{const}. \tag{27}$$

* Условие $\Delta\varepsilon_{1/c} = 0$ означает, что при изменении окружения частицы, например, при переносе ее из чистой жидкости в среду «С», свободная энергия взаимодействия частицы с ее окружением не изменяется.

Мы специально остановились на этом вопросе, поскольку до сих пор законы Рауля и Генри, как известно, вводились в термодинамику растворов либо как эмпирические постулаты, либо как результаты приближенных статистических расчетов. Теперь эти законы получают общее термодинамическое обоснование.

Третий важный случай представляют растворы энергетически подобных молекул. Если $\Delta\varepsilon_{1/c}=0$, но $V_1 \neq V_c$, то из (24) следует

$$RT \ln \gamma_{1/c} = RT \ln \frac{V_1}{V_c} - RT\left(\frac{\bar{V}_1}{V_c} - 1\right). \qquad (28)$$

Это выражение напоминает известную формулу Флори-Хаггинса, которая учитывает отклонение растворов от свойств так называемых идеальных растворов только за счет того, что молекулы, образующие раствор, имеют разные размеры. Эта формула была получена ранее статистическим путем из решеточной модели раствора и только для одного специального случая растворов полимеров в мономерах [22], причем более позднее статистическое исследование Гуггенгейма [23] привело к несколько отличающейся зависимости. Теперь формула (28) получает общее термодинамическое обоснование, свободное от каких-либо допущений относительно структуры и формы молекул, а также механизмов взаимодействия.

Наконец, мы должны специально отметить то обстоятельство, что уравнение (22) сохраняет физический смысл и пригодно для расчета $\Delta\varepsilon_{1/c}$ во всей области сред, включая и газовую фазу, как предельный случай среды с нулевым межмолекулярным взаимодействием. Если среда — газовая фаза, то речь идет просто об испарении жидкости и тогда

$$\varepsilon_c = 0,\ V_c = V_г,\ V_1 = V_{ж},\ \gamma_{1/г} = 1.$$

При этих условиях (22) переходит в уравнение (29), служащее определением $\varepsilon_{ж}$:

$$\Delta\varepsilon_{1/г} = \varepsilon_{ж} \equiv RT \ln \frac{V_г}{V_{ж}} - RT. \qquad (29)$$

Возможность прямого выхода на газовую фазу имеет особо важное значение при рассмотрении влияний среды на реакционную способность и растворимость. Отметим, что в классической теории растворов этот вопрос вообще не рассматривался.

7. Интерполяционное уравнение межмолекулярного взаимодействия

Установив однородные способы расчета межмолекулярного сродства в жидкостях и растворах, можно перейти к установлению связи между этими величинами

$$\Delta\varepsilon_{1/c} = f(\varepsilon_1,\ \varepsilon_c,\ V_1,\ V_c). \tag{30}$$

Эта проблема не решается в рамках термодинамики и мы вынуждены применить некоторые модельные представления.

Задача состоит в оценке энергии перекрестного взаимодействия (I—C) по известным значениям энергий (I—I) и (C—C). В основу расчета положим простейшее правило средне-геометрического

$$\varepsilon_{1-c} = \sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_c}. \tag{31}$$

Тогда, вводя безразмерную функцию отношения объемов молекул

$$r = \varphi\left(\frac{V_1}{V_c}\right),\ \varphi(1) = 1,$$

можно получить следующее уравнение

$$\Delta\varepsilon_{1/c} = \varepsilon_1\left[1 - r\left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_1}\right)^{1/2}\right]^2. \tag{33}$$

Это уравнение имеет следующую замечательную особенность. Оно безусловно выполняется в двух крайних точках, когда средой служит газовая фаза ($\varepsilon_c = 0,\ r = 0$) и когда средой служит чистая жидкость «1» ($\varepsilon_c = \varepsilon_1,\ r = 1$), и поэтому можно ожидать, что при соответствующем выборе функции r, это уравнение будет выполняться и во всей промежуточной области сред.

Следовательно, (33) имеет смысл интерполяционного уравнения межмолекулярного взаимодействия.

Из простых модельных представлений следует, что $r = \left(\frac{V_1}{V_c}\right)^n$, где $n = \frac{1}{2}$ или $\frac{1}{3}$ (ср. например [1, 8]). Если принять что

$$r = \left(\frac{V_1}{V_c}\right)^{1/2}, \tag{34}$$

тогда уравнение (33) по своей внешней форме будет подобно известному уравнению Гильдебранда [1], которое в наших обозначениях имеет вид:

$$RT\ln\gamma_{1/c} = E_1\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_c}\right)^{1/2}\left(\frac{E_c}{E_1}\right)^{1/2}\right]^2, \tag{35}$$

где E — внутренняя теплота парообразования.

Однако, несмотря на внешнее сходство, имеются принципиальные различия между этими уравнениями. В уравнении Гильдабранда (35) не принимается во внимание энтропия межмолекулярного взаимодействия. Возникающая при этом ошибка по своей величине сравнима со значением $RT \ln \gamma_{1/c}$. С другой стороны, в уравнении Гильдебранда не учитывается молекулярно-объемное слагаемое (28). В силу этих причин формула (35) не отражает истинной энергетики взаимодействия и явно теряет смысл в тех случаях, когда средой служит газовая фаза и в тех случаях, когда значения $RT \ln \gamma_{1/c} < 0$*.

Интерполяционное уравнение (33) свободно от этих недостатков.

Уравнение (33) можно проверить следующим образом. Рассчитаем по экспериментальным данным значения ε_1, ε_c и $\Delta\varepsilon_{1/c}$. Подставляя эти величины в (33), определим численное значение r для данного случая. Значения r для разных систем отложим на графике в зависимости от отношения объемов молекул. В качестве меры объема молекулы можно выбрать парахор. Если интерполяционное уравнение (33) применимо, то можно ожидать, что параметр r будет зависеть только от отношения объемов.

Результаты расчета показаны на рис. 3. Видим, что данные для самых различных систем растворитель-растворенное вещество в очень широком диапазоне изменения строения ложатся вблизи одной кривой.

Здесь показаны результаты расчета более чем 70 систем в следующих сериях:

1) Растворимость различных жидкостей в воде;
2) Растворимость воды в различных жидкостях;
3) Коэффициенты активности третичного хлористого бутила в различных жидкостях;
4) Коэффициенты активности различных жидкостей в гексадекане;
5) Коэффициенты активности углеводородов в нонане, декане и 1,2,4-трихлорбензоле.

Справа располагаются системы, отвечающие условию $V_1 > V_c$, слева $V_1 < V_c$. Найденная зависимость охватывает более чем 100-кратный диапазон соотношения объемов и, как и следовало ожидать, проходит через узловую точку ($r = 1$ при $V_1 = V_c$).

Теперь, зная отношение объемов, мы можем найти по рис. 3 значения r и рассчитать избыточное межмолекулярное сродство $\Delta\varepsilon_{1/c}$. Отсюда легко определяется коэффициент активности или растворимость. Мы получаем, таким образом, способ предсказа-

* См. например в табл. 2 случай пентан-гексадекан. В этой системе $\lg \gamma < 0$ и, следовательно, квадратичное уравнение Гильдебранда (35) не применимо. Однако в этом случае $\Delta\varepsilon_{1/c} > 0$ в согласии с (33).

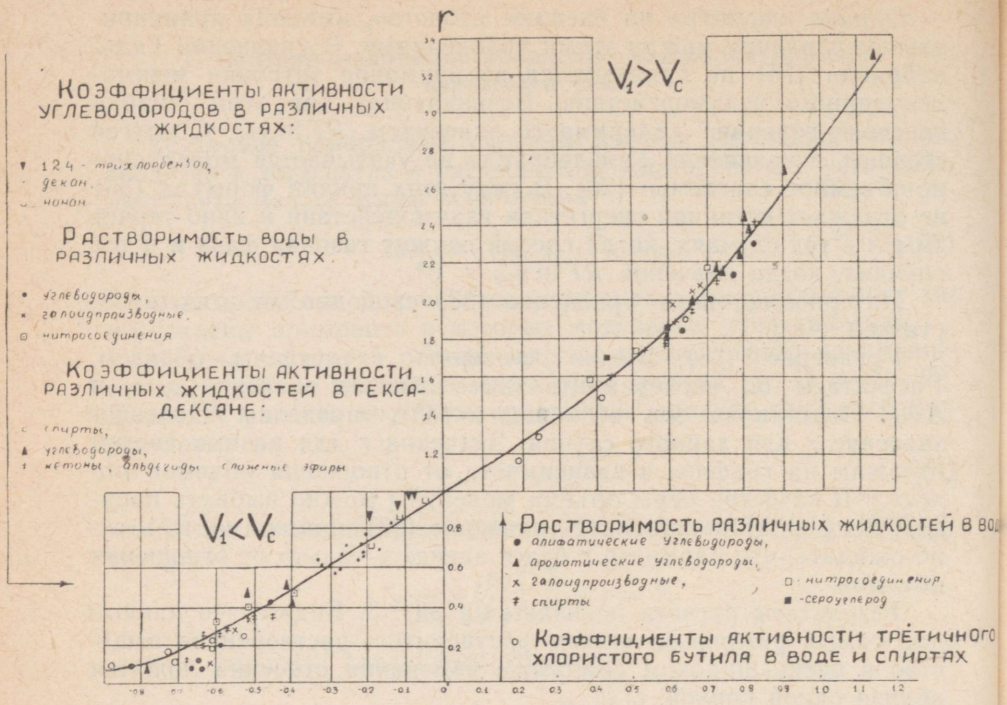


Рис. 3. Проверка интерполяционного уравнения (31). Зависимость параметра r от отношения парахоров растворяемой жидкости P_I и растворителя — P_C, 20—30° С. Данные по коэффициентам активности и растворимости взяты из работ [4, 10, 23, 27]. Пример расчета $\Delta\varepsilon_{1/c}$ и r см. в табл. 3.

ния свойств разбавленных растворов из свойств чистых жидкостей. В этом и состоит смысл интерполяционного уравнения межмолекулярного взаимодействия.

Уравнение (33) еще не позволяет получить во всех случаях вполне точные результаты, однако оно правильно передает общий ход зависимости и может служить основой для дальнейших исследований в этой области.

Установив способ расчета коэффициентов активности, мы можем теперь подойти к расчету влияния среды на скорость реакций с закрепленным механизмом [10, 24]. В качестве примера рассмотрим реакцию сольволиза третичного хлористого бутила, скорость которой очень сильно зависит от среды [8–10]. Здесь можно было ожидать выполнение следующей теоретической зависимости

$$\lg k_c = \lg k_z - \varepsilon_c^{1/2} \cdot r \cdot A, \qquad (36)$$

где k_c — мономолекулярная константа скорости сольволиза в данной среде, $k_г$ — мономолекулярная константа скорости разложения этого же вещества в газовой среде, ε_c — работа отключения взаимодействия в чистом растворителе «С», r — параметр, определяемый из рис. 3, A — постоянная.

Результаты показаны на рис. 4. Видим, что данные располагаются вблизи одной прямой и что прямая выходит на газовую фазу. Это обстоятельство является еще одним подтверждением предложенного ранее механизма активирования в этой реакции [10].

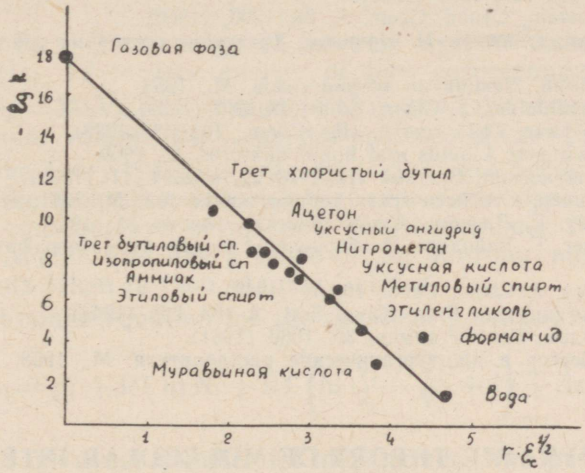


Рис. 4. Влияние среды на скорость разложения $(CH_3)_3CCl$ [9, 10], 25°. Проверка уравнения (33). Обозначения в тексте.

Мы отмечаем, что интерполяционное уравнение, позволяющее рассчитывать растворимость различных жидкостей в воде, описывает также данные по влиянию среды на реакционную способность.

Таким образом, представление о межмолекулярном сродстве оказывается весьма полезным и имеет далеко идущие следствия. На этой основе удается построить термодинамическую теорию растворов, свободную от недостатков теории Льюиса, и с другой стороны, это открывает пути предсказания свойств растворов из свойств чистых жидкостей.

Благодарю чл. корр. АН СССР Б. П. Никольского, Д. Г. Кнорре, В. А. Пальма и В. П. Третьякова за обсуждение отдельных разделов этой работы.

Литература

1. J. H. Hildebrand, R. L. Scott, Solubility of Nonelectrolyties, N. Y., 1950.
2. J. C. McCowan, J. Appl. Chem., **2**, 323 (1952).
3. J. C. McGowan, J. Appl. Chem., **4**, 41 (1954)
4. N. C. Deno, H. E. Berkheimer, J. Chem. Eng. Date, **5**, 1 (1960).
5. E. Grunwald, S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 846 (1948)
6. E. M. Kosower, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 3253, 3261, 3267 (1958)
7. Е. С. Рудаков, ДАН СССР, **127**, 1058 (1959).
8. Е. С. Рудаков, ДАН, СССР, **129**, 1110 (1959).
9. Е. С. Рудаков, ДАН СССР, **142**, 629 (1962).
10. Е. С. Рудаков, Кинетика и катализ, **3**, 18 (1962).
11. И. А. Жмыхарева, В. В. Зелинский, В. П. Колобков, Н. Д. Красницкая, ДАН СССР, **129**, 1089 (1959).
12. S. Brownstein, Canad. Chem. J., **38**, 1590, (1960)
13. М. П. Вукалович, И. И. Новиков, Уравнение состояния реальных газов. М., 1948.
14. Л. Больцман, Лекции по теории газов. М., 1953.
15. J. O. Hivschfelder, J. Chem. Educ., **16**, 540 (1939).
16. I. I. Van Laar, Zeits. anorg. allg. Chem., **161**, 41 (1928)
17. J. S. Rowlinson, Liquids and liquid mixtures, L., 1959.
18. Б. П. Никольский, Вестник ЛГУ, № 22, вып. 4, 11 (1960).
19. И. З. Фишер, Статистическая теория жидкостей. М. 1961, стр. 26.
20. Л. Ландау, Е. Лифшиц, Статистическая физика. М., 1951.
21. А. Квантес, Г. Рейндерс, В сборнике «Газовая хроматография», М., 1961, стр. 120.
22. P. J. Flory, J. Chem. Phys., **10**, 51 (1942)
23. E. A. Guggengeim, Proc. Royal Soc., **A 183**, 203 (1944).
24. В. А. Пальм, Успехи химии, **30**, 1069 (1961).
25. А. Вайсбергер и др., Органические растворители. М., 1958.

THERMODYNAMIC THEORY OF MOLECULAR INTERACTION IN LIQUIDS AND SOLUTIONS AND THE PROBLEM OF CALCULATING THE EFFECTS OF THE MEDIUM

E. S. Rudakov

Summary

In the thermodynamic theory is absent the division of interaction into terms, taking into account the forces of attraction, repulsion and also other components that cannot be expressed by means of these terms (specific mutual molecular orientation, their association and others). All these components are combined and in the form of a full intermolecular affinity they can be calculated by means of the experimental data. It is a perfect gas compressed to the volume of liquid that serves as a standard state for counting off the interaction in the liquid. In case of solutions the mixture of the perfect gases having the composition of the solution and compressed to the volume of this solution, serves as this standard. The molecular interaction is expressed in terms of the Helmholtz

free-energy. A special notion of free energy of intermolecular affinity ε is introduced. This magnitude is equal to the work that needs to be spent in a hypothetic reversible process at T, V = Const for opening the interaction of the molecules. The value ε is calculated thermodynamically without using any model representations mechanisms of the interaction of the molecules.

If we take saturate steams as the perfect gas, we shall have:

$$\varepsilon_k = F_k^* - F_k = \sum_{i=1}^{k} n;\ RT \ln \frac{n_i RT}{V_p \cdot P_{si}} - RT,$$

where F_k — free energy of the real system consisting of k components, F_k^* — free energy of the corresponding standard system, $V_p = \Sigma n_i \overline{V}_i$, n_i — a number of mols of the component, $\overline{V}_i$ — partial molar volume, P_{si} — partial pressure of the component.

It is the Flory-Huggins entropy taking into account the difference of the molecular volumes that represents one of the more common consequences of the new thermodynamic theory. It is equal to $\Delta F_k^*/T$ and has a sense of an entropy mixing of the components taken in their standard states.

The obtained equation for the chemical potential

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln N_1 + RT \left(\ln \frac{V_1}{V_c} - \frac{\overline{V_1}}{V_c} + 1 \right) + \Delta\varepsilon_{1/c}$$

instead of the usual member $RT \ln \gamma_1$ includes two parts. The first of them takes into account only the difference of the molar volumes of the component V_i and medium V_c, the second only the molecular interaction. From this expression we can calculate an excess partial potential $\Delta\varepsilon_{1/c}$, using the data of the activity coefficients or those of solubilities. This potential characterizes the change of the interaction of the soluted particle «I» with its enviroment when an «ideal» solution changes into a real solution. The new equation satisfies the whole field of the solvent and it does not lose its sense when the vacuum is medium.

The potential $\Delta\varepsilon_{1/c}$ can be computed using the properties of pure liquids by means of the interpolate equation

$$\Delta\varepsilon_{1/c} = \varepsilon_1 \left[1 - r \left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_1} \right)^{1/2} \right]^2,$$

where ε_1 and ε_c — the values of the work of interaction opening in the pure liquid «I» and medium «C», $r = r\left(\frac{V_c}{V_1}\right)$ — universal function of the volume ratio $\left(\frac{V_1}{V_c}\right)$ of the components. This formula is satisfac-

tory and agrees with the data on the solubilities of different liquids in the water, on those of water in different liquids, on the activity coefficients of different liquids in the hexadecan and other facts. Thus this equation can be used in a very large range of the change of volume ratio.

Using the same equation one can also calculate the solvent effects on the monomolecular rate of decomposition of tert. butyl chloride in a wide range of medium down to the gas phase.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ МЕЖДУ АЛИФАТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ И HCl ОТ СОСТАВА СРЕДЫ

А. О. Кыргесаар, В. Г. Тимотхеус и В. А. Пальм

Тартуский государственный университет

Реакция алифатических спиртов с галогенводородными кислотами протекает суммарно по формуле:

$$ROH + HX \longrightarrow RX + H_2O. \qquad (1)$$

Хиншельвудом [1] выдвинута гипотеза, что скорость реакции лимитируется скоростью дегитратации ионных пар

$$ROH + HX \xrightarrow{\text{быстро}} ROH_2^+ X^-, \qquad (2)$$

$$ROH_2^+ X^- \xrightarrow{\text{медленно}} RX + H_2O.$$

Другие авторы [2] [3] [4] предполагают, что имеет место бимолекулярная реакция

$$ROH + HX \xrightarrow{\text{быстро}} ROH_2^+ + X^-, \qquad (3)$$

$$ROH_2^+ + X^- \xrightarrow{\text{медленно}} RX + H_2O.$$

По мнению Цветковой, Фирсова и Чиркова [5] скорость реакции лимитируется скоростью дегидратации алкоксоний-ионов и, что параллельно может протекать и бимолекулярная рекомбинация ионов.

Ранее нами была исследована кинетика и механизм этой реакции на примерах метанола и этанола с хлористым водородом в среде безводного спирта и спирто-водных средах [6] [7] [8].

Полученные экспериментальные данные показали, что скорость реакции метанола и этанола с хлористым водородом пропорциональна концентрации ионных пар.

Теоретическая обработка проблемы привела нас к выводу, что пропорциональность скорости реакции концентрации ионных пар еще не является доказательством, что скорость реакции лимитируется только стадией дегидратации ионных пар. Это также не является опровержением бимолекулярного механизма. Если принять, что при протекании реакции как путем «мономолекулярного» превращения ионных пар, так и бимолекулярно, активированное состояние является одним и тем же, и что коэффициент активности активированного комплекса равен таковому для ионной пары, можно доказать, что любая реакция, являющаяся результатом взаимодействия одновалентных катионов с одновалентными анионами, протекает всегда практически наполовину бимолекулярно, наполовину — мономолекулярно [8].

Исходя из этого механизм реакции между спиртами и хлористым водородом может быть представлен следующей схемой:

$$\begin{aligned}
&1.\ ROH + HCl \rightleftarrows ROH_2^+\,Cl^- \qquad \text{(при растворении HCl)}\\
&2.\ ROH_2^+\,Cl^- \overset{K}{\rightleftarrows} ROH_2^+ + Cl^-\\
&3.\ ROH_2^+\,Cl^- \xrightarrow{k_I^0} RCl + H_2O \qquad (4)\\
&4.\ ROH_2^+ + Cl^- \xrightarrow{k_{II}^0} RCl + H_2O
\end{aligned}$$

Равновесие 1 сдвинуто практически нацело направо. Исходя из этого механизма реакции и равных скоростей реакции 3 и 4 мы имеем:

$$k_I^0 = K\,k_{II}^0, \qquad (5)$$

где k_I^0 и k_{II}^0 — константы скорости для мономолекулярного и бимолекулярного превращений, K — константа диссоциации ионных пар. Следовательно, оба обсуждаемых механизма реакции спиртов с галогенводородными кислотами составляют неразрывное единое и наблюдаемая константа скорости дегидратации ионных пар на самом деле равна удвоенной величине истинной константы скорости:

$$k_2 = 2\,k_I^0; \qquad (6)$$

k_2 — наблюдаемая мономолекулярная константа скорости реакции между спиртом и хлористым водородом.

Важное значение имеет проблема выяснения роли растворителя, в которой совершается реакция. Наиболее сильному влиянию среды подвержены реакции с участием полярных частиц. В случае реакции, механизм которых не зависит от растворителя, зависимость скорости реакции от природы растворителя определяется коэффициентами активностей активированного комплекса и исходных соединений от свойств растворителя [9].

Между молекулами растворителя и частицами растворенного вещества различают двоякого рода взаимодействие: неспецифическую и специфическую сольватацию [10].

Для описания эффектов среды в неосложненных реакциях могут быть применены представления о неспецифической сольватации [11].

Что касается реакции между спиртами и галогенводородными кислотами, то её кинетика пока не исследовалась в смешанных средах, которые состояли бы из спирта и инертного растворителя.

Экспериментальная часть

1. Использованные реактивы

Для получения безводных спиртов мы исходили из продажных спиртов следующей квалификации: метанол («хч»), этанол (95,5% ректификат), н-пропиловый спирт («оч»), н-бутиловый спирт («чда»), изо-пропиловый спирт («оч»), изо-бутиловый спирт («ч»). Спирты очищались и обезвоживались по методу Лунда и Бьеррума [12]. Все операции проводились в апаратуре с стеклянными шлифами. Константы спиртов и содержание воды приведены в табл. 1.

Бензол («хч», без тиофена) сушился в течение нескольких дней над $CaCl_2$, отфильтровывался, кипятился с обратным холодильником над металлическим натрием и подвергался реактификации. Отбиралась средняя фракция, кипящая при $80{,}2 \pm 0{,}1°$ С (758 мм рт. ст.), $d_4^{20} = 0{,}8790$; $n_D^{20} = 1{,}5017$.

Хлорбензол («ч») сушился в течение нескольких дней под $CaCl_2$, отфильтровывался, повторительно сушился над $CaCl_2$, снова отфильтровывался и ректифицировался. Средняя фракция имела темп. кип. $130{,}7 \pm 0{,}1°$ С (756 мм рт. ст.), $d_4^{20} = 1{,}1064$; $n_D^{20} = 1{,}5246$.

Третичный бутил хлористый приготовлялся из трет-бутилового спирта и конц. HCl. Трет.-бутил хлористый сушился над $CaCl_2$ и фракционировался. Темп. кип. 49,5—49,7° С (751 мм рт. ст.), $d_4^{15} = 0{,}8481$, $n_D^{15} = 1{,}3880$.

Растворы HCl в безводных спиртах приготовлялись пропу-

Таблица 1

	т. кип.	уд. вес	пок. перел.	$[H_2O]$*
CH_3OH	64,1±0,1° C (752 мм рт. ст.)	$d_4^{20} = 0{,}7911$	$n_D^{20} = 1{,}3289$	~0,04%
C_2H_5OH	78,2±0,1° C (760 мм рт. ст.)	$d_4^{20} = 0{,}7893$	$n_D^{20} = 1{,}3614$	0,017%
н-C_3H_7OH	96,8±0,1° C (754 мм рт. ст.)	$d_4^{20} = 0{,}8037$	$n_D^{20} = 1{,}3854$	0,024%
н-C_4H_9OH	116,6±0,1° C (750 мм рт. ст.)	$d_4^{20} = 0{,}8096$	$n_D^{20} = 1{,}3993$	0,016%
изо-C_3H_7OH	82,2±0,1° C (760 мм рт. ст.)	$d_4^{20} = 0{,}7851$	$n_D^{20} = 1{,}3773$	0,044%
изо-C_4H_9OH	107,1±0,1° C (750 мм рт. ст.)	$d_4^{20} = 0{,}8018$	$n_D^{20} = 1{,}3958$	0,028%

сканием через раствор газообразного HCl в аппаратуре, собранной на стеклянных шлифах. HCl получался из KCl («хч») и H_2SO_4 («хч») и сушился той же H_2SO_4.

2. Измерение скорости реакции спиртов с хлористым водородом

Реакция спиртов с хлористым водородом была нами исследована в интервале температур от 100 до 150° С. В случае метилового, этилового, н-пропилового, н-бутилового, изо-пронилового и изо-бутилового спиртов скорость реакции измерялась в безводном спирте и в средах спирт-бензол при различных молярных соотношениях этих компонентов. В случае этанола были выполнены измерения также в смесях этанол-хлорбензол при нескольких молярных соотношениях последних.

Для измерения скорости реакции использовалась ампульная методика, описанная в предыдущих работах [6] [7] [8].

Температура в термостате поддерживалась в пределах $\pm$ 0,15° С.

В целях более быстрого установления температуры внутри ампул, медные капсюлы, опускаемые в масляный термостат, в которые помещались ампулы, предварительно заполнялись мас-

* Концентрация H_2O в спиртах определялась диметилоксалатным методом [13].

лом. Вследствие этого полученные в этой работе значения констант скоростей несколько выше, чем приведенные нами ранее.

Растворы требуемой концентрации приготовлялись путем разбавления исходного раствора. Скорость реакции определялась по убыли хлор-иона. Концентрация хлор-иона устанавливалась титрованием по Фольгарду. В результате каждого кинетического опыта получалась кривая изменения концентрации во времени.

Наблюдаемая константа скорости первого порядка k_2 рассчитана по начальным скоростям. Соотношение спирта и инертного компонента выражено в молях. Результаты приведены в таблицах 2, 3, 4, 5 и 6.

Таблица 2

Соотношение $HCl : CH_3OH = 1 : 20$ (в молях)

$CH_3OH : C_6H_6$	1 : 0*	1 : 0,2	1 : 0,3	1 : 0,5	1 : 1	1 : 3	1 : 6	1 : 12
Темп. °C	k_2	k_2	k_2	k_2	k_2	k_2	k_2	k_2
70	$1{,}17 \cdot 10^{-4}$							
80	$2{,}86 \cdot 10^{-4}$							
90	$6{,}92 \cdot 10^{-4}$				$3{,}79 \cdot 10^{-4}$			
100	$1{,}46 \cdot 10^{-3}$	$1{,}38 \cdot 10^{-3}$		$1{,}06 \cdot 10^{-3}$	$7{,}75 \cdot 10^{-4}$	$2{,}69 \cdot 10^{-4}$	$4{,}55 \cdot 10^{-5}$	$1{,}05 \cdot 10^{-5}$
110					$13{,}65 \cdot 10^{-4}$			
120			$5{,}88 \cdot 10^{-3}$			$5{,}47 \cdot 10^{-4}$	$7{,}45 \cdot 10^{-5}$	

* Измерена в предыдущей работе [8].

Таблица 3

$HCl : C_2H_5OH = 1 : 10$ (в молях)

$C_2H_5OH : C_6H_6$	1 : 0*	1 : 0,2	1 : 0,5	1 : 1	1 : 2	1 : 5	1 : 0
Темп. °C	k_2	k_2	k_2	k_2	k_2	k_2	k_2
110	$4{,}70 \cdot 10^{-4}$	$3{,}53 \cdot 10^{-4}$					
120	$11{,}3 \cdot 10^{-4}$	$9{,}06 \cdot 10^{-4}$	$7{,}9 \cdot 10^{-4}$	$4{,}08 \cdot 10^{-4}$	$1{,}98 \cdot 10^{-4}$	$2{,}23 \cdot 10^{-5}$	$5{,}27 \cdot 10^{-6}$
130	$25{,}0 \cdot 10^{-4}$	$16{,}8 \cdot 10^{-4}$		$6{,}08 \cdot 10^{-4}$	$2{,}42 \cdot 10^{-4}$		
140				$8{,}6 \cdot 10^{-4}$	$3{,}45 \cdot 10^{-4}$	$2{,}90 \cdot 10^{-5}$	$5{,}15 \cdot 10^{-6}$

* Измерена в предыдущей работе [6].

Таблица 4

HCl : ROH = 1 : 10 (в молях)

ROH : C_6H_6		1 : 0	1 : 0,3	1 : 1	1 : 3	1 : 6
	Темп. °C	k_2	k_2	k_2	k_2	k_2
	110	$4{,}44 \cdot 10^{-4}$		$1{,}25 \cdot 10^{-4}$		
н-C_3H_7OH	120	$8{,}02 \cdot 10^{-4}$	$5{,}57 \cdot 10^{-4}$	$2{,}72 \cdot 10^{-4}$	$6{,}58 \cdot 10^{-5}$	$1{,}15 \cdot 10^{-5}$
	130	$13{,}5 \cdot 10^{-4}$		$3{,}72 \cdot 10^{-4}$		
	110	$3{,}32 \cdot 10^{-4}$		$1{,}29 \cdot 10^{-4}$		
н-C_4H_9OH	120	$6{,}3 \cdot 10^{-4}$	$4{,}75 \cdot 10^{-4}$	$2{,}27 \cdot 10^{-4}$	$6{,}6 \cdot 10^{-5}$	$9{,}58 \cdot 10^{-6}$
	130	$12{,}1 \cdot 10^{-4}$		$3{,}28 \cdot 10^{-4}$		
	110	$2{,}15 \cdot 10^{-4}$				
	120	$4{,}53 \cdot 10^{-4}$	$3{,}35 \cdot 10^{-4}$	$1{,}26 \cdot 10^{-4}$	$2{,}08 \cdot 10^{-5}$	—
изо-C_3H_7OH	130	$7{,}93 \cdot 10^{-4}$		$2{,}4 \cdot 10^{-4}$		
	140			$3{,}72 \cdot 10^{-4}$		
	120	$9{,}15 \cdot 10^{-5}$	$6{,}32 \cdot 10^{-5}$	$3{,}63 \cdot 10^{-5}$	$1{,}71 \cdot 10^{-5}$	$1{,}15 \cdot 10^{-6}$
изо-C_4H_9OH	130	$1{,}55 \cdot 10^{-4}$		$5{,}44 \cdot 10^{-5}$		
	140	$2{,}58 \cdot 10^{-4}$		$9{,}2 \cdot 10^{-5}$		

Таблица 5

HCl : C_2H_5OH = 1 : 10 (в молях)

C_2H_5OH : C_6H_5Cl	1 : 0,5	1 : 1	1 : 2	1 : 5	1 : 10
Темп. °C	k_2	k_2	k_2	k_2	k_2
120		$3{,}9 \cdot 10^{-4}$			
130	$9{,}25 \cdot 10^{-4}$	$5{,}98 \cdot 10^{-4}$	$2{,}67 \cdot 10^{-4}$	$5{,}04 \cdot 10^{-5}$	$6{,}12 \cdot 10^{-6}$
140		$9{,}05 \cdot 10^{-4}$		$6{,}31 \cdot 10^{-5}$	$6{,}81 \cdot 10^{-6}$
150				$7{,}6 \cdot 10^{-5}$	$7{,}37 \cdot 10^{-6}$

Таблица 6

Зависимость скорости реакции спиртов с хлористым водородом в смешанных растворителях от конц. HCl

[HCl]		$CH_3OH : C_6H_6 = 1 : 1$	$CH_3OH : C_6H_6 = 1 : 3$	$C_2H_5OH : C_6H_5Cl = 1 : 5$
моль/л	Темп. °C	k_2	k_2	k_2
2,34	100	$7{,}53 \cdot 10^{-4}$	$2{,}27 \cdot 10^{-4}$	
1,22	100	$7{,}21 \cdot 10^{-4}$	$1{,}93 \cdot 10^{-4}$	
2,78	140			$5{,}95 \cdot 10^{-5}$
1,83	140			$6{,}02 \cdot 10^{-5}$
1,28	140			$6{,}0 \cdot 10^{-5}$

3. Измерение скорости сольволиза третичного хлористого бутила

Нами измерялась кинетика сольволиза третичного хлористого бутила в тех же средах, в которых исследовалась кинетика реакции между спиртами и HCl. Использовалась ампульная методика. Нужные количества трет.-хлористого бутила вводились при помощи взвешенных ампул, которые разбивались под слоем растворителя. Концентрация трет.-хлористого бутила была ~ 0,1 моля/л. Растворы трет.-хлористого бутила приготовлялись непосредственно перед каждым опытом. Скорость реакции определялась путем измерения концентрации HCl, возникшегося в ходе реакции. Концентрация HCl устанавливалась титрованием раствором KOH в этиловом спирте (индикатор — бромтимоловый синий). Получались кривые зависимости концентрации HCl от времени, которые обладали максимумом в связи с тем, что реакция HCl со спиртом имеет соизмеримую скорость.

В связи с этим константы скорости k_1 реакции сольволиза рассчитывались по формуле:

$$k_1 = \frac{\frac{dx}{dt} + k_2 x'}{a'}, \qquad (7)$$

где $a' = a - x' - y'$

и $y' = k_2 x' t$;

k_2 — наблюдаемая мономолекулярная константа скорости реакции спирта с HCl;

a — начальная концентрация трет.-C_4H_9Cl;

$\frac{dx}{dt}$ — начальная скорость реакции, принятая равной наклону прямой, проведенной через точки при $t=0$ и $t=t_1$ вблизи начала координаты времени;

x' — концентрация HCl в момент времени $\frac{t_1}{2}$.

Полученные результаты приведены в таблицах 7, 8, 9 и 10.

Таблица 7

CH_3OH : C_6H_6 (в молях)	*1 : 0	1 : 0,2	1 : 0,3	1 : 0,5	1 : 1	1 : 3	1 : 6	1 : 12
Темп. °C	k_1	k_1	k_1	k_1	k_1	k_1	k_1	k_1
100	$4{,}8\cdot10^{-3}$	$1{,}6\cdot10^{-3}$		$7{,}8\cdot10^{-4}$	$2{,}7\cdot10^{-4}$	$6{,}5\cdot10^{-5}$	$5{,}5\cdot10^{-6}$	$2{,}8\cdot10^{-6}$
110					$4{,}5\cdot10^{-4}$			
120			$4{,}2\cdot10^{-3}$		$7{,}3\cdot10^{-4}$	$8{,}9\cdot10^{-4}$	$1{,}8\cdot10^{-5}$	

* По литературным данным $k_1^{25}=7{,}53\cdot10^{-7}$ и $k_1^{50}=2{,}10\cdot10^{-5}$ [14] [15].

Таблица 8

C_2H_5OH : C_6H_6 (в молях)	*1 : 0	1 : 0,2	1 : 0,5	1 : 1	1 : 2	1 : 5	1 : 10
Темп. ° C	k_1	k_1	k_1	k_1	k_1	k_1	k_1
110		$8{,}7\cdot10^{-4}$					
120	$2{,}5\cdot10^{-3}$	$10{,}7\cdot10^{-4}$	$5{,}3\cdot10^{-4}$	$1{,}8\cdot10^{-4}$	$9{,}8\cdot10^{-5}$	$1{,}7\cdot10^{-5}$	$3{,}2\cdot10^{-6}$
130	$3{,}9\cdot10^{-3}$	$24{,}8\cdot10^{-4}$		$3{,}1\cdot10^{-4}$	$1{,}4\cdot10^{-4}$	$2{,}5\cdot10^{-5}$	$7{,}1\cdot10^{-6}$
140				$4{,}9\cdot10^{-4}$	$1{,}8\cdot10^{-4}$	$3{,}8\cdot10^{-5}$	$9{,}3\cdot10^{-6}$

* По литературным данным $k_1^{25}=8{,}6\cdot10^{-8}$ и $k_1^{50}=2{,}72\cdot10^{-6}$ [14] [15].

Таблица 9

ROH : C_6H_6 (в молях)		1 : 0	1 : 0,3	1 : 1	1 : 3	1 : 6
	Темп. °C	k_1	k_1	k_1	k_1	k_1
н-C_3H_7OH	110	$7{,}0 \cdot 10^{-4}$		$9{,}1 \cdot 10^{-5}$		
	120	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$	$8{,}0 \cdot 10^{-6}$
	130	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$		$3{,}6 \cdot 10^{-4}$		
н-C_4H_9OH	110	$6{,}7 \cdot 10^{-4}$		$9{,}6 \cdot 10^{-5}$		
	120	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$
	130	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$		$2{,}3 \cdot 10^{-4}$		
изо-C_3H_7OH	110	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$				
	120	$5{,}3 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	
	130	$9{,}7 \cdot 10^{-4}$		$2{,}4 \cdot 10^{-4}$		
	140			$3{,}9 \cdot 10^{-4}$		
изо-C_4H_9OH	120	$3{,}7 \cdot 10^{-4}$	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$	$3{,}7 \cdot 10^{-5}$	
	130	$7{,}2 \cdot 10^{-4}$		$2{,}4 \cdot 10^{-4}$		
	140	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$		$3{,}7 \cdot 10^{-4}$		

Таблица 10

C_2H_5OH : C_6H_5Cl		1 : 0,5	1 : 1	1 : 2	1 : 5	1 : 10
	Темп. °C	k_1	k_1	k_1	k_1	k_1
	120					
	130	$8{,}4 \cdot 10^{-4}$	$3{,}9 \cdot 10^{-10}$	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	$5{,}3 \cdot 10^{-5}$	$2{,}9 \cdot 10^{-5}$
	140		$5{,}5 \cdot 10^{-4}$		$4{,}5 \cdot 10^{-5}$	$2{,}6 \cdot 10^{-5}$
	150				$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	$3{,}8 \cdot 10^{-5}$

Обсуждение результатов

Результаты наших измерений показали, что как скорость реакции спиртов с HCl, так и скорость сольволиза третичного хлористого бутила в этих средах значительно зависят от концентрации спирта, т. е. от концентрации полярного компонента. Примеры приведены на рис. 1 и 2.

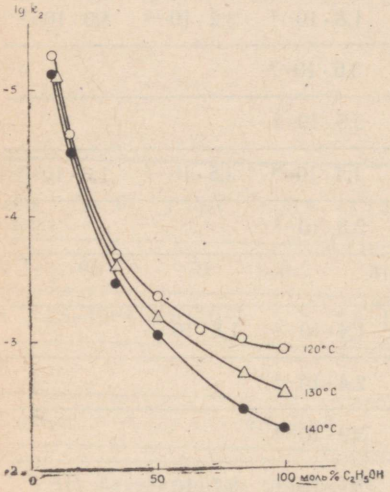


Рис. 1. Зависимость скорости реакции этанола с HCl от молярного состава этанола с бензолом.

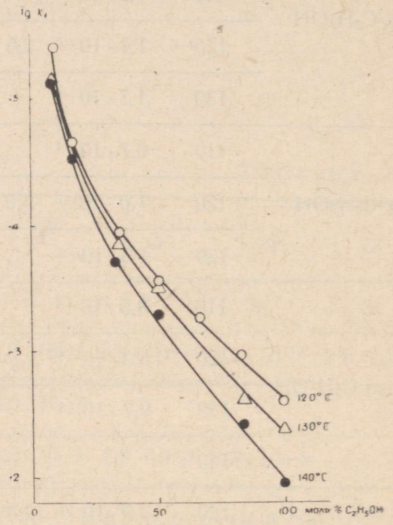


Рис. 2. Зависимость скорости сольволиза трет.-C_4H_9Cl от молярного состава этанола с бензолом.

От концентрации HCl константа скорости k_2 реакции между спиртами и HCl в этих средах значительно не зависит (таблица 6).

Как известно [14], [15], [16], [17], величину $У = \lg k_1/k_{10}$ предложено использовать в качестве количественной меры полярностей растворителей (k_1 и k_{10} — константы скорости сольволиза трет.-C_4H_9Cl в данном и стандартном растворителе соответственно). Показано, что в ряде случаев хорошо соблюдается закон линейной зависимости между свободными энергиями ЛСЭ в виде уравнения Уинштейна-Грюнвальда [16] или его модификации [18], [19], [20]:

$$\lg k/k_0 = mУ, \qquad (8)$$

где k и k_0 — константы скорости данной реакции в данном и стнадартном растворителях соответственно, m — константа, характеризующая реагент.

Уравнение (8) приложимо в случае реакции типа S_N1. Правда, и в случае этого класса реакции она не соблюдается с большой точностью при переходе от одной пары смешанных растворителей к другой (при равных У величины k могут отличаться). Кроме того, для некоторых реакций сольволиза третичных галогенидов имеет в определенных условиях место кислотный катализ [21]. В случае сольволиза трет. хлористого бутила в смесях спирт-бензол и спирт-хлорбензол этого по-видимому нет, о чем свидетельствует отсутствие явления автокатализа за счет выделяющегося в ходе реакции HCl.

На рис. 3 приведены графики зависимости $\lg k_2$ от $\lg k_1$ для смесей спиртов с бензолом *. Как видно, в случае изобутилового, и возможно, также изопропилового спиртов эта зависимость является линейной; в случае метанола, этанола, н-пропанола и н-бутанола этого нет. Однако для последних четырех спиртов имеют место линейные зависимости между $\lg k_2$ и $\lg k_1$, при постоянных молярных отношениях спирта и бензола в смеси (см. рис. 3).

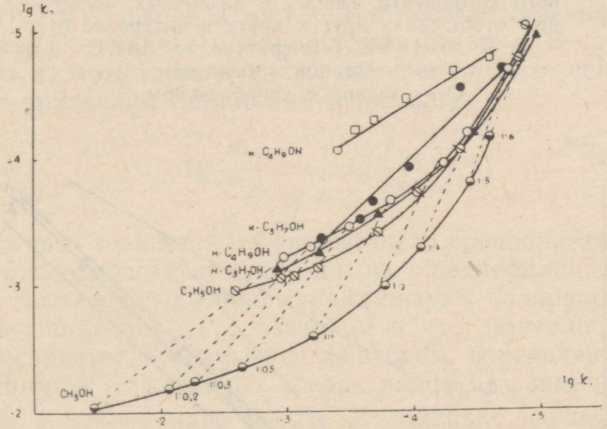


Рис. 3. Зависимость скорости реакции спиртов с HCl от скорости реакции сольволиза трет.-C_4H_9Cl в смесях, состоящих из спирта и бензола, взятых в различных молярных отношениях друг к другу в интервале от 1 : 0 до 1 : 6. Температура 120° С.

На рис. 5 приведены графики зависимости $\lg k_2$ для остальных спиртов от $\lg k_2$ для метанола, при варьировании состава смеси соответствующего спирта с бензолом. Как видно, во всех случаях наблюдается хорошая линейная зависимость.

* Замена бензола хлорбензолом не сказывается в пределах ошибок опыта на величину k_2 и k_1 (см. рис. 4).

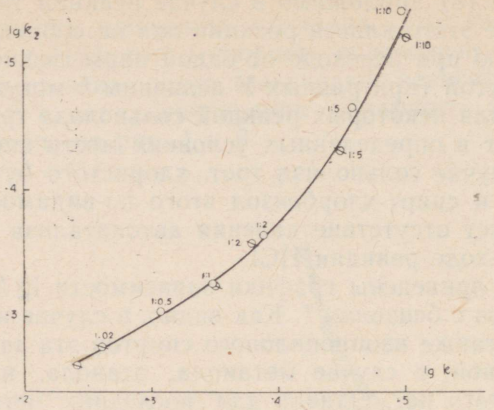


Рис. 4. Зависимость скорости реакции этанола с HCl от скорости реакции сольволиза трет.-C_4H_9Cl в смесях, состоящих из спирта и инертного компонента, взятых в различных молярных отношениях друг к другу в интервале от 1 : 0 до 1 : 10. Температура — 130° С.

⊖ — этанол с бензолом,

O — этанол с хлорбензолом.

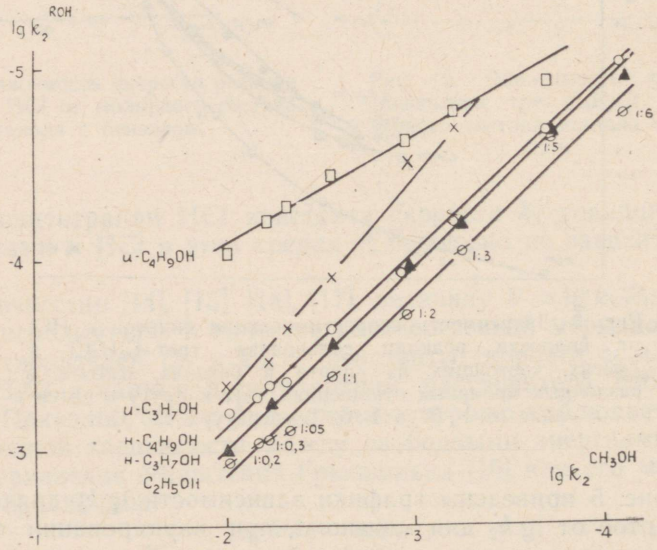


Рис. 5. Зависимость скорости реакции спиртов с HCl в средах различного молярного состава спирта с бензолом (от 1 : 0 до 1 : 6) от скорости реакции метанола с HCl при тех же молярных соотношениях последних. Температура — 120° С.

Следовательно, наблюдается соблюдение ЛСЭ в следующих конкретных проявлениях:

$$\lg \frac{k_{2ij}}{k_{2io}} = \alpha_{2i} \lg \frac{k_{2oj}}{k_{2oo}}, \qquad (9)$$

где k_{2ij} — константа скорости для i-го спирта в смеси этого спирта с бензолом при молярной доле последнего N_j, k_{2io} — то же в спирте без примеси бензола, k_{2oj} и k_{2oo} — аналогичные величины для стандартного спирта, в качестве которого избран метанол, α_i — постоянная характеризующая данный спирт. Соотношение (9) соблюдается для всех изученных случаев.

Далее, для изученных нормальных спиртов, по-видимому, имеет место следующая зависимость:

$$\lg \frac{k_{2ij}}{k_{2oj}} = \beta_{2j} \lg \frac{k_{1ij}}{k_{1oj}}. \qquad (10)$$

Индексы 2 и 1 относятся к реакциям соответствующего спирта с HCl и сольволиза трет.-C_4H_9Cl соответственно, i — индекс спирта, j — индекс молярной доли бензола. В случае изобутилового и, может быть, также изопропилового спиртов соблюдается уравнение Винштейна-Грюнвальда:

$$\lg \frac{k_{2ij}}{k_{1io}} = \gamma_{1i} \lg \frac{k_{1ij}}{k_{1oj}}. \qquad (11)$$

Из этих трех зависимостей можно было предполагать существование только последнего, исходя из предпосылки, что величины $\lg k_1$ достаточно хорошо характеризуют полярность смесей соответствующего спирта с бензолом и что полярность среды является основным меняющимся фактором, определяющим скорость, с которой в указанных средах анион Cl^- замещает группу — OH_2^+ в ионной паре $R\text{-}OH_2^+ Cl^-$. Однако отношение (11) по существу неприменимо в случае нормальных спиртов. Следовательно, в этих случаях указанные условия не выполняются, хотя и тогда скорость реакции существенно зависит от полярности среды.

Хорошее соблюдение уравнения (9) свидетельствует о весьма глубокой аналогии во влиянии изменений состава среды на скорость реакции в случае различных спиртов. При этом следует иметь ввиду, что при переходе от одного спирта к другому изменяется как реагент $ROH_2^+ Cl^-$, так и полярный компонент растворителя, каковым является сам исследуемый спирт.

Соблюдение зависимости (10) указывает на то, что в случае нормальных спиртов уравнение Винштейна-Грюнвальда соблюдается при условии постоянства молярной доли бензола, причем

переменным является не только характер среды (замена одного спирта другим), но одновременно и строение реагента. Из этого следует, что, кроме фактора полярности, в случае реакции между нормальными спиртами и HCl существует еще другой фактор, который зависит от соотношения концентрации полярного и неполярного компонентов растворителя и является постоянным при данной молярной доле неполярного компонента.

Для реакции сольволиза трет.-C_4H_9Cl, при молярном отношении концентрации спиртов и бензола, меньшим, чем 3 или 2, хорошо соблюдается соотношение (12), аналогичное уравнению (9) (Рис. 6):

$$\lg \frac{k_{1ij}}{k_{1io}} = \alpha_{1i} \lg \frac{k_{1oj}}{k_{1oo}}; \qquad (12)$$

из этого следует, что при содержании бензола в смеси, большей указанной минимальной величины, основным фактором, определяющим скорость указанной реакции, а следовательно, по определению, и полярность среды, является молярное соотношение полярного и неполярного компонентов.

Как известно, в смешанных растворителях даже в случае трет.-C_4H_9Cl полярность среды не является единственным фактором, определяющим величину константы скорости, а накладывается еще другой фактор, именуемой анизотронной сольватацией [10], [11]. В связи с этим соблюдение (12) для средних областей концентрации неполярного компонента можно объяснить тем, что там как изменение полярности среды, так и анизотронной сольватации вследствие изменения содержания неполярного компонента, происходят по аналогичному закону для всех спиртов. При малых содержаниях бензола тенденция к увеличению константы скорости вследствие появления анизотронной сольватации, конкурирующая с тенденцией к уменьшению вследствие понижения полярности среды, должна быть тем большей, чем больше полярность спирта. Именно такая картина наблюдается на рис. 6, где за стандарт сравнения взят метанол. В связи с этим начальные участки приведенных там кривых имеют тем меньший наклон, чем меньше полярность спирта.

В случае реакции спиртов с HCl роль анизотронной сольватации трудно представить, поскольку реакция является по существу бимолекулярной (нуклеофильная атака иона Cl^- на атом углерода спирта, связанной с кислородом). Зато в этом случае возможно изменение специфической сольватации ионных пар $ROH_2^+Cl^-$ вследствие изменения соотношения концентрации полярного и неполярного компонентов растворителя. Именно, водородные связи между ROH_2^+ и ROH или Cl^- и ROH могут разрушаться по мере увеличения содержания неполярного компо-

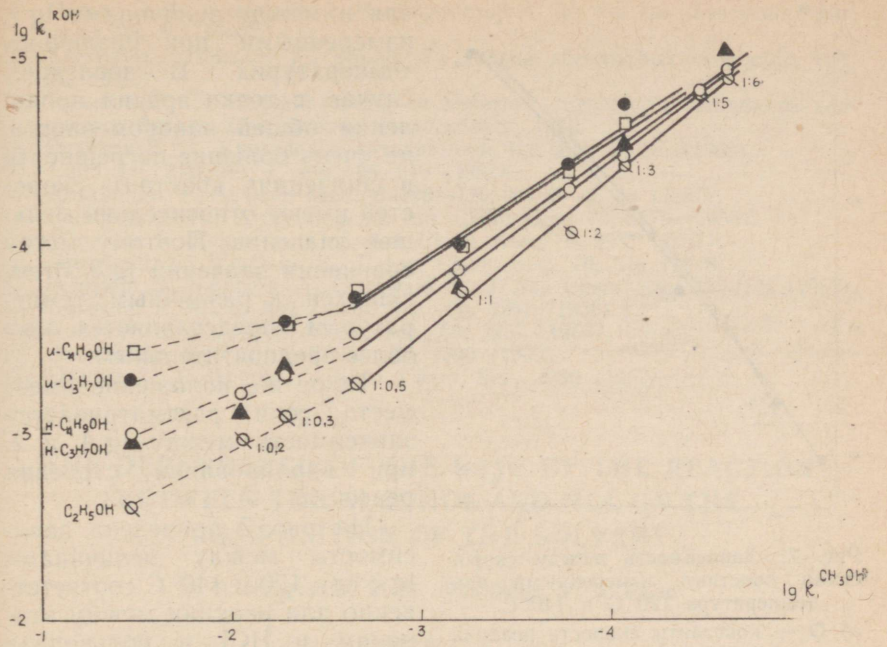


Рис. 6. Зависимость скорости сольволиза трет.-C_4H_9Cl в смешанных средах спирт-бензол при различных молярных соотношениях (от 1 : 0 до 1 : 6) от скорости сольволиза трет.-C_4H_9Cl в среде метанола с бензолом при тех же молярных отношениях последних. Температура — 120° С

нента. Зависимость как уменьшения полярности, так и изменения специфической сольватации, в зависимости от молярного соотношения полярного и неполярного компонентов, происходят для всех спиртов по аналогичному закону, чем и может быть объяснено соблюдение уравнения (9).

Особый интерес представляет зависимость энергии активации E и предэкспоненциального фактора A от состава растворителя. Обычно при изучении этой проблемы используются значения E и $\lg A$, вычисленные из констант скоростей при различных температурах для данного соединения в данной среде. Однако величины E и $\lg A$, вычисленные таким образом, подвержены большим ошибкам при относительно малых погрешностях в значениях констант скоростей.

Наибольший интерес представляет проблема зависимости между $\lg A$ и E в данной серии растворителей. Эта проблема может быть изучена без вычисления индивидуальных значений $\lg A$ и E. Если между этими величинами существует линейная зависимость, то по необходимости должна существовать тако-

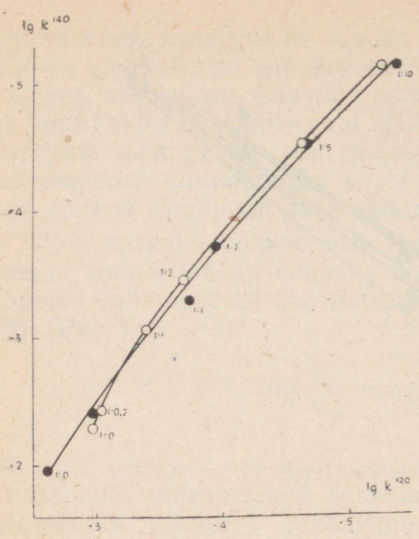


Рис. 7. Зависимость между скоростями констант, измеренными при температуре 120° С и 140° С.

а) ○ — константы скорости реакции этанола с HCl в средах различного молярного состава этанола с бензолом от 1 : 0 до 1 : 10.

б) ● — константы скорости реакции сольволиза трет.-C_4H_9Cl в средах различного молярного состава этанола с бензолом от 1 : 0 до 1 : 10.

вая и между величинами $\lg k$, измеренными при различных температурах. В последнем случае, с точки зрения проявления общей закономерности, не очень большие погрешности в значениях констант скоростей имеют относительно меньшее значение. Поэтому метод сравнения значений $\lg k$, относящихся к различным температурам, представляется нам более предпочтительным.

Такое же положение имеет место, если рассматривается зависимость между $\lg A$ и E при варьировании строения реагента.

На рис. 7 приведена зависимость между величинами $\lg k$ при 120 и 140° С соответственно для реакции между этанолом и HCl и сольволиза трет.-C_4H_9Cl в смесях этанол-бензола. Как видно, зависимости между $\lg A$ и E в общих случаях не являются линейными. Это является дополнительным указанием на то, что в случае обоих реакций влияние растворителя складывается из нескольких факторов и применимость ЛСЭ является в принципе только приближенным.

Авторы выражают свою глубокую признательность Т. Маавере за участие в выполнении экспериментальной части данной работы и Х. Козловой за приготовление третичного хлористого бутила.

Литература

1. Hinshelwood, C. N., J. Chem. Soc., 1935, 599.
2. Bennett, G. M., Reynolds, F. M., J. Chem. Soc., 1935, 131.
3. Kilpi, S., Suomen kemistilehti, **26B**, Nr. 2, 9 (1953).
4. Grunwald, E., Winstein, S., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2051 (1947).
5. Цветкова В. И., Фирсов А. П., Чирков Н. М., ДАН СССР, **124**, № 1, 139 (1959).
6. Пальм В. А., Кыргесаар А. О., ДАН СССР, **127**, № 2, 380 (1959).
7. Кыргесаар А. О., Пальм В. А., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, **95**, 3 (1960).

8. Пальм В. А., Адерманн А. И., Кыргесаар А. О., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та **95**, 24 (1960).
9. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г., Теория абсолютных скоростей, ИЛ, М., 1948.
10. Рудаков Е. С., Влияние среды на кинетику сольволиза третичного хлористого бутила, Диссертация, Новосибирск, 1960.
11. Рудаков Е. С., Кинетика и катализ, том III, вып. 1, 18, (1962).
12. Lund, H., Bjerrum, J. Ber., **64**, 210 (1931).
13. Koskikallio, J., Suomen kem., **B 108—110**, Nr. 5—6, 30 (1957).
14. Fainberg, A. H., Winstein, S., J. Am. Chem. Soc., **78**, 2770 (1956).
15. Winstein, S., Fainberg, A., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5937 (1957).
16. Grunwald, E., Winstein, S., J. Am. Chem. Soc., **70**, 846 (1948).
17. Winstein, S., Fainberg, A., Grunwald, E., J. Am. Chem. Soc., **79**, 4146 (1957).
18. Kosower, E. M., J. Am. Chem. Soc., **80**, 3261 (1958).
19. Kosower, E. M., J. Am. Chem. Soc., **80**, 3267 (1958).
20. Brownstein, S., Can. J. Chem., **38**, 1590 (1960).
21. Hughes, E. D., Ingold, C. K., J. Chem. Soc., 1238 (1957).

THE DEPENDENCE OF THE RATE OF THE REACTION BETWEEN THE ALCOHOL AND HCL ON THE COMPOSITION OF THE SOLVENT

A. O. Kõrgesaar, V. H. Timotheus, V. A. Palm

Summary

In previous investigations the mechanism of the reaction between the alcohols and HCl was established [6] [7] [8]. It was shown [8], that when the reaction between univalent anion and cation occurs, half of the observed rate is due to the decomposition of the ion pair and the another half is the consequence of the real bimolecular interaction of the mentioned ions. So, the observed rate, which is proportional to the ion pairs concentration, is the proper measure of the reactivity.

The rate constants of the reaction between methanol, ethanol, n-buthanol, i-propyl alcohol, i-buthyl alcohol and HCl in the alcohol-benzene mixtures were determined. The rate constants of the solvolysis of the $t\text{-}C_4H_9Cl$ in noted solvent mixtures were measured. The kinetical measuremente were carried out by the ampule technique.

From attained results it is obvious that the rate between alcohols and HCl strongly decreases when the concentration of the benzene in the solvent-mixture is increased. The rate of the solvolysis of $t\text{-}C_4H_9Cl$ also decreases when the concentration of the benzene increases.

The applicability of the different variations of the linear free energy relationships is examined and the following results obtained. The classical Winstein-Grunwald equation [16] has a limited applicability for the alcohols with the branched alkyl chains only.

For normal alcohols there is a linear relationship between log k for the reactions between different alcohols and HCl and for solvolysis of t-C_4H_9Cl, when the alcohol-benzene molar ratio is kept constant (see eq. (10) and fig. 3).

There is a rather good linear relationship between the values of log k for different alcohols by the equal molar ratios of alcohol and benzene (see eq. (9)).

The dependence of the log k values for the same reaction by different temperatures was examined for the reaction of ethanol with HCl and for the solvolysis of t-C_4H_9Cl, both in the ethanol-benzene mixtures. This one was found to be not linear in both cases and, consequently, the linear relationship between the activation energy and activation entropy is not the case. It is concluded that there is more than one changing factor affecting the rate, when the concentration ratio of polar and nonpolar solvents is changed. In the case of the solvolysis of t-C_4H_9Cl there may be polarity and anisothropic solvatation [10] [11]. When the reaction between alcohols and HCl in considered, the factors proposed are polarity and specific solvatation of the ion pairs $ROH_2^+ \cdot Cl^-$ by means of the hydrogen bonds. It is assumed, that the failure of the Winstein-Grunwald equation in the case under consideration is due to the fact that second factor besides the polarity affecting the rate is different for both reactions under consideration.

ОСОБЕННОСТИ ПРОТОНИЗАЦИИ КАРБОНИЛЬНЫХ ОСНОВАНИЙ И МЕХАНИЗМА НЕКОТОРЫХ КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Ю. Л. Халдна и А. И. Тальвик.

Тартуский государственный университет

Исследования в области протолитических равновесий с участием карбонильных соединений во многих случаях привели к результатам, противоречившим друг другу. Так например, при исследовании основности ацетона путем использования метода электропроводностей, для ацетона было получено $pK_a \approx -0{,}5$ [1]. Это значение pK_a согласуется с данными по исследованию кинетики кислотной энолизации ацетона [2, 3] и подтверждает, что медленной стадией этой реакции является взаимодействие между протонизованной формой ацетона и основанием. При $H_0 \leqslant -2$ практически весь ацетон присутствует в виде реакционноспособной формы, которая рассматривалась как его сопряженная кислота. Однако этому противоречат результаты измерения ультрафиолетовых спектров ацетона в кислых средах [4]. При кислотностях $H_0 \geqslant -5{,}5$ спектр изменяется мало (сдвиг максимума) [3, 4], однако в интервале $-6 > H_0 > -8$ полоса поглощения карбонильной группы (около 260 мμ) постепенно пропадает. Если предположить, что это является следствием протонизации ацетона, то это приводит к заключению $pK_a = -7{,}2$ [4]. Спектрофотометрическое значение pK_a для ацетофенона равно также —6,03 [5]. Кроме того Горди получил из смещения частоты —O—D связи в системе CH_3OD-CH_3COCH_3 для ацетона $pK_a \approx -4$ [6]. Значения $pK_a \leqslant -2$ получены для ацетона и при исследовании его влияния на кислотность неводных систем [7, 8, 9], а также электрокапилярным методом в водных растворах серной кислоты [10].

Противоречивые результаты получены и в случае этилацетата. Из данных по кинетике гидролиза (спектрофотометрическая методика) при больших кислотностях в водной H_2SO_4 получено для этилацетата значение $pK_{a_в} = -0.92$ [11]. Эти экспе-

риментальные данные подтверждены путем использования интерферометрической методики и в смесях H_2O-$HClO_4$ [12]. Однако, в интервале $0 > H_0 > -2$ коэффициент погашения этилацетата при $\lambda = 220$ мμ изменяется мало [11, 12].

Скорость гидролиза этилацетата не зависит от состава среды в интервале концентраций H_2SO_4 от 40,0 до 72% ($-2{,}33 > H_0 > -5{,}98$), что было интерпретировано

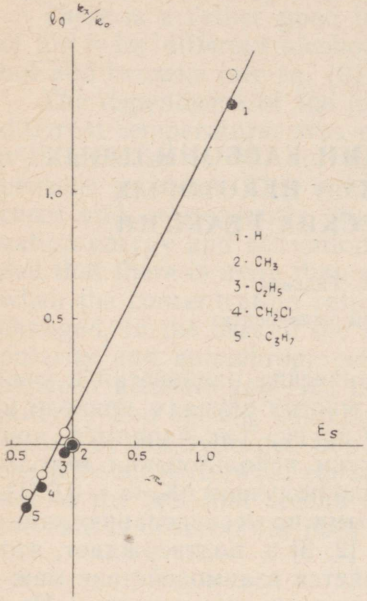


Рис. 1. Зависимость $\lg k_x/k_o$, где k_x — каталитическая константа кислотного гидролиза эфира $XCOOC_2H_5$ и k_0 — то же для этилацетата в разбавленных водных растворах минеральных кислот при 25° С, от стерических констант заместителей E_s Тафта [13]. ○ — при 25° С, ● — при 50° С.

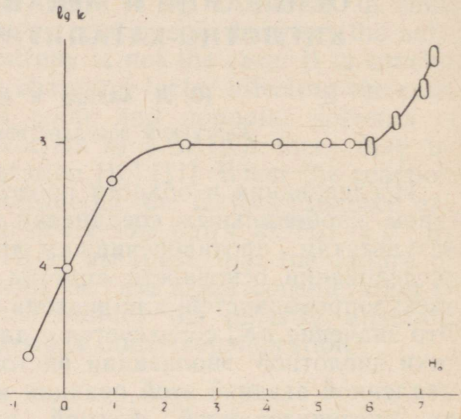
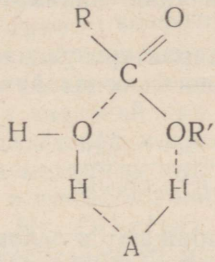


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости (в сек.$^{-1}$) гидролиза этилацетата от функции кислотности H_0 в системе H_2SO_4—H_2O при 25° С.

как доказательство истинной мономолекулярности распада протонизованной формы этилацената [11, 12]. Однако, с другой стороны, данные о зависимости константы гидролиза сложных эфиров $RCOOC_2H_5$ от их строения в разбавленных водных растворах минеральных кислот говорят за то, что в активированном комплексе углерод находится в 1-ом валентном состоянии, так как $\lg k/k_0$ находится в линейной зависимости не от индукционной константы σ* Тафта [13] для заместителя R, а от величины стерической константы Es Тафта [13] этого заместителя (см. рис. 1) [12]. Следовательно, нуклеофильная атака воды на кар-

бонильный углерод происходит не после медленной стадии реакции, как это должно иметь место в случае мономолекулярного механизма. Поскольку наблюдаемая мономолекулярная константа скорости гидролиза этилацетата описывается во всем интервале $-2{,}33 > H_0 > -5{,}98$ формулой $k = k_0 h_0 / h_0 + K_a$ [11, 12], изменение механизма реакции где-либо в этом интервале является мало вероятным. Однако, как показала произведенное нами измерение кинетики этой реакции при еще больших кислотностях, при $H_o < -6$ константа скорости начинает довольно резко расти при увеличении кислотности (см. рис. 2). Этот результат также противоречит предположению об истинной мономолекулярности лимитирующей стадии.

Кроме того, некоторые авторы [14, 15] считают, что активированное состояние в случае реакции кислотного гидролиза сложных эфиров представляет собою шестичленный цикл вида



(1)

где АН — кислота-катализатор. Считается, что эта точка зрения подтверждается наличием общего кислотного катализа и связана с пропорциональностью скорости реакции не с функцией кислотности H_o, а концентрацией кислоты [14].

Все указанные взгляды и факты могут быть объединены в рамках единой гипотезы, как бы противоречивыми они не показались на первый взгляд. Для этого следует принимать следующий механизм протонизации карбонильных оснований:

$$>C=O + H_3O^+ xH_2O \rightleftarrows \underset{I}{>C=O...H^+...OH_2 n H_2O} + (x-n)H_2O \quad (2)$$

$$>C=O...H^+...OH_2 n H_2O \rightleftarrows \underset{II}{>C^+ - OH} + (n+1)H_2O \quad (3)$$

Процесс (2) осуществляется при умеренных кислотностях. Образующиеся гидратированные протонизованные частицы характеризуются связями между протонами и кислородами карбонила и воды, которые могут быть грубо характеризованы, как промежуточные между водородными и ковалентными. Этим объясняется резкое увеличение химической активности карбо-

нильного соединения при образовании гидратированной протонизованной частицы $S...H^+...OH_2nH_2O$ согласно (2) (каталитически эффект). Образующиеся частицы могут иметь механизм передачи протона, аналогичный гидратированному иону H_3O^+, что является причиной наблюдённой нами относительно большой подвижности этих частиц в противоположность протонизованным формам о- и п-нитроанилинов [1]. Процесс (2) не ведет к исчезновению ультрафиолетовой полосы поглощения $>C=O$ ($n \rightarrow \pi^*$ переход) вследствие отмеченного промежуточного характера связи $=O...H^+...$. Положение равновесия (2) определяется не только кислотностью среды (h_0), а для этого необходимо учитывать еще активностью воды. Это несмотря на то, что при процессе (2) выделяется вода. Можно показать, что активность воды не влияет на равновесие (2) только в том случае, если при этом выделяется столько же молекул воды, сколько выделяется при протонизации индикаторов, используемых при измерении h_0.

Константа равновесия, характеризующая (2), можно называть константой квазиосновности основания S

$$K_{a_S} = \frac{a_S \cdot a_{H^+} \cdot a_{H_2O}^{n+1}}{a_{S...H^+...OH_2nH_2O}}, \qquad (4)$$

поскольку в процессе (2) выражаются основные свойства соединения S. В разбавленных водных растворах HCl и H_2SO_4, где активность воды является практически постоянной величиной, положение равновесия (2) определяется кислотностью среды (h_0). Численные значения соответствующей константы равновесия

$$K_{\beta S} = \frac{K_{a_S}}{a_{H_2O}^{n+1}}, \qquad (5)$$

полученные для ацетона разными экспериментальными методами (по началу изменений в ультрафиолетовых спектрах поглощения ацетона, из кинетики бромирования ацетона и из влияния малых добавок ацетона на электропроводность водных растворов HCl и H_2SO_4), достаточно хорошо совпадают. Так установлено, что при $5 \div 40°$ С для ацетона $1 \leqslant K_{\beta S} \leqslant 10$, при этом вышеуказанным методом электропроводности получено

$$pK_{\beta S} = \frac{3000 \pm 20}{4{,}575\ T} - \frac{12{,}69 \pm 0.07}{4{,}575}. \qquad (6)$$

Обыкновенно считают, что кислотная энолизация ацетона протекает через протонизованную форму ацетона [16, 17]. Одна-

ко наши результаты говорят за то, что кислотная энолизация ацетона протекает не через SH^+, а через $S\ldots H^+\ldots OH_2nH_2O$. Экспериментальная зависимость наблюдаемой константы скорости реакции бромирования ацетона в системе $H_2O - HCl$ ($0{,}04$ н. $\leqslant [HCl] \leqslant 11{,}3$ н.) от свойств среды может быть вычислено с достаточной точностью с привлечением значений $K_{\beta S}$ (6), полученных методом электропроводности. Наибольшие отклонения между экспериментальными и вычисленными, согласно

$$k_I = \frac{h_0 a_{H_2O}^{q+1}}{h_0 a_{H_2O}^{q+1} + K_{a_S}} \left(k_{H_2O} a_{H_2O} \frac{f_{S\ldots H^+}}{f_{\neq(+)}} + k_{Cl^-} a_{Cl^-} \frac{f_{S\ldots H^+}}{f_{\neq(0)}} \right), \qquad (7)$$

где a_{H_2O} — активность воды; k_{H_2O} и k_{Cl^-} — истинные константы скорости для реакции (9) с водой и ионом хлора соответственно; $f_{S\ldots H^+}$, $f_{\neq(+)}$ и $f_{\neq(0)}$ — коэффициенты активности для частиц $S\ldots H^+\ldots OH_2nH_2O$ и для соответствующих активированных комплексов, q — (см. (11)), значениями k_I составляют до 15% от экспериментальных значений при изменений значений k_I около 10^3 раз. Такого совпадения нельзя достичь на основе общепринятых взглядов на механизм этой реакции [16, 17], не прибегая к представлениям о существовании гидратированной протонизованной частицы $S\ldots H^+\ldots OH_2nH_2O$.

На основе вышесказанного мы предполагаем, что кислотная энолизация ацетона протекает по схеме

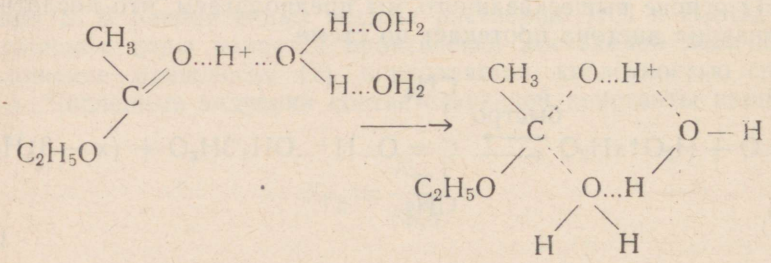
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C = O + H_3O^+ xH_2O \\ | \\ CH_3 \end{array} \overset{\text{быстро}}{\rightleftarrows} \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C = O\ldots H^+\ldots OH_3\, 3H_2O + (x-3)H_2O \\ | \\ CH_3 \end{array} \qquad (8)$$

$$B + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C = O\ldots H^+\ldots OH_2 3H_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \overset{\text{медленно}}{\rightleftarrows} \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ C - OH \\ | \\ CH_3 \end{array} + BH^+ + 4H_2O \qquad (9)$$

При этом в водных растворах HCl в качестве основания B (9) могут выступать Cl^- и H_2O (в том числе H_2O из гидратной оболочки частицы $S\ldots H^+\ldots OH_2nH_2O$).

Что касается равновесия (3), то в разбавленных водных растворах минеральных кислот оно полностью сдвинуто налево. Ионы $\rangle C^+ - \overset{\leftharpoonup}{O}H$ образуются в заметной степени только в

концентрированной серной кислоте вследствие резкого падения активности воды в этих условиях. Образующаяся по (3) протонизованная частица является аналогом иона карбония и не содержит карбонильной группы, о чем свидетельствуют глубокие изменения в ультрафиолетовом спектре поглощения ацетона [4]. Нами показано, что эти изменения могут быть интерпретированы как результат резкого уменьшения активности воды (в то же время, когда Кэмпелл и Эдвард [4] интерпретировали обнаруженное ими явление как результат увеличения кислотности среды). Образующаяся по (3) протонизованная частица $R'R^+C-OH$ должна обладать также и большей реакционной способностью, чем можно объяснить загиб вверх кривой зависимости $\lg k$ от H_0 на рис. 2. Из приведенной схемы [(2) и (3)] следует, что такое увеличение реакционной способности обусловлено не увеличением кислотности, а падением активности воды. Независимость скорости реакции гидролиза этилацетата от концентрации воды в широком интервале может быть объяснено путем допущения, что вода, атакующая карбонильный углерод, берется из числа n молекул, входящих в состав гидратированной протонизованной частицы, что должно привести к первому порядку реакции. При этом в процессе активации должен образоваться шестичленный цикл:



(10)

так как в этом случае атака воды на карбонильный углерод происходит до медленной стадии суммарной реакции согласно вышеотмеченной линейной зависимости между $\lg k/k_0$ и Es (см. рис. 1).

Что касается числа молекул воды, входящих в состав частицы $S...H^+...OH_2nH_2O$, то, по-видимому, это (среднее) число зависит от активности воды в данных условиях: можно предполагать, что параллельно с уменьшением активности воды при изменении состава среды уменьшается и это среднее значение $n+1$ и наоборот. Прямое определение абсолютного значения $n+1$ пока невозможно. Однако, на основе данных о кинетике бромирования ацетона можно определить с помощью уравнения (7) значение $q+1$ для равновесия в водных растворах HCl:

$$S \ldots H^+ \ldots OH_2 n H_2O + B \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows BH^+ (n - q) H_2O + (q + 1) H_2O + S, \qquad (11)$$

где S — ацетон и B — ароматический амин, использованный в качестве индикатора при измерении функции кислотности в этой среде. Экспериментальная зависимость скорости реакции бромирования ацетона от состава среды описывается уравнением (7) с большой точностью (см. выше) только при условии $q + 1 \approx 4$, что может быть рассмотрено как определение значения $q + 1$ для (11). Из (11) видно, что $n + 1 = q + 1 = 4$ только в случае, если протонизация индикаторов, использованных для измерения функции кислотности H_0, протекает по схеме

$$B + H_3O^+ x H_2O \rightleftarrows BH^+ + (x + 1) H_2O. \qquad (12)$$

Однако, в работе Р. В. Тафта (мл.) [18] показано, что в случае первичных ароматических аминов вместо (12) существует равновесие

$$B + H_3O^+ x H_2O \rightleftarrows BH^+ \cdot 3H_2O + (x - 2) H_2O \qquad (13)$$

и в случае вторичных аминов соответственно:

$$B + H_3O^+ x H_2O \rightleftarrows BH^+ \cdot 2H_2O + (x - 1) H_2O. \qquad (14)$$

Численные значения функции кислотности H_0, приводимые в литературе, получены главным образом с помощью первичных ароматических аминов [19, 20]. Следовательно, с точки зрения работы [18] можно предполагать, что $n = 6$. Таким образом, в случае ацетона в водных растворах HCl при $15 \div 35°$ С в состав гидратированной протонизованной частицы входит в среднем 4 или 7 молекул воды, в зависимости от степени гидратации протонизованных индикаторов ((12) или (13)).

С другой стороны, при интерпретации изменений в ультрафиолетовых спектрах поглощения ацетона с вышеизложенной (3) точки зрения, необходимо допустить, что при этом выделяется от 1 до 2 молекул воды на каждую молекулу ацетона [21]. Образовавшиеся при этом по (3) ионы SH^+ уже, по-видимому, полностью дегидратированы, поскольку активность воды в этих условиях ($[H_2SO_4] > 80\%$) незначительная. На основе этих фактов мы пришли к вышеупомянутому выводу, что среднее количество молекул воды, входящих в состав гидратированной протонизованной частицы, зависит от активности воды в данной среде. Однако, если принять эту точку зрения, то следует полагать, что существует ряд равновесий между протонизованными частицами различной степени гидратации. В связи с этим надо допустить, что в водных растворах минеральных кислот сущест-

вует наряду с другими и равновесие, в результате которого образуются дегидратированные (полностью) протонизованные частицы

$$S + H_3O^+ \, x\, H_2O \rightleftarrows SH^+ + (x+1)\, H_2O. \qquad (15)$$

В случае ацетона в умеренно кислых растворах ($H_0 \geqslant -4$), где активность воды еще достаточно велика, ионов ацетония SH^+ настолько мало, что экспериментальное определение константы равновесия для (15) (т. е. константы основности ацетона K_{a_S}) практически пока невозможно. С другой стороны, в достаточно концентрированной серной кислоте, где имеется заметное количество ионов ацетония, остальная часть ацетона присутствует в основном не в виде свободного основания (S), а в виде различных гидратированных протонизованных частиц $S \ldots H^+ \ldots \ldots OH_2nH_2O$. Численное значение константы основности ацетона K_{a_S} можно было бы определить также исходя из K_{α_S} и из констант равновесия между протонизованными частицами различной степени гидратации. Однако пока не хватает для этого исходных данных.

Из вышеизложенного вытекает, что приводимые в литературе т. н. константы основности ацетона не имеют приписываемого им физического содержания (за исключением, может быть, $pK_{a_S} = -4$ [6]). С нашей точки зрения значения $pK \approx -0{,}5$ [1, 3, 21] характеризуют равновесие [2], т. е. $pK_{\beta_S} \approx -0{,}5$ (5), (6). Остальные значения $pK \leqslant -2$ ацетона, получены в неводных средах и в концентрированной серной кислоте, относятся к другим равновесиям, имеющим свою специфику [7, 8, 9, 21]. Таким образом, предложенная нами гипотеза относительно протонизации карбонильных соединений ((2), (3)) позволяет ликвидировать вышеизложенные противоречия в значениях константы основности ацетона.

Предложенная нами схема ((2), (3)) протонизации карбонильных соединений позволяет также объяснить с единой точки зрения известные по настоящее время факты и объединить ряд протоворечивших друг к другу представлений, касающихся кинетики кислотного гидролиза сложных эфиров:

— лимитирующей стадии реакции предшествует равновесная протонизация реагента (Реутов [16], Хайн [22]);
— равновесная протонизация невозможна, так как нечем скомпенсировать энергию, расходуемую на дегидратацию протона (Сыркин, Моисеев [14]);
— кажущая мономолекулярность реакции в широком интервале (Тальвик, Пальм [11]);
— в состав активированного комплекса входит вода (Сыркин, Моисеев [14], Хиншельвуд [15]);

— активированное состояние представляет собою шестичленный цикл (Сыркин, Моисеев [14], Хиншельвуд [15], см. (1)).

Принимая предложенную нами схему протонизации карбонильных соединений, нет необходимости полностью отвергнуть ни одну из существующих точек зрения на механизм кислотно-каталитических реакций с участием карбонильных оснований в качестве реагентов. В то же время каждое из приведенных представлений должно быть несколько уточнено или видоизменено. Это приводит к тому, что они перестают противоречить друг другу, поскольку они все тогда вытекают из предложенной нами схемы.

Литература

1. Пальм, В. А., Халдна, Ю. Л., ДАН СССР, **135**, 667, (1960).
2. Халдна, Ю. Л., Тальвик, А. И., Пальм, В. А., ДАН СССР, **126**, 119, (1959).
3. Халдна, Ю. Л. Ученые записки Тартуского гос. ун-та, **95**, 66, (1960).
4. Campell, H. J., Edward, J. T., Can. J. Chem. **38**, 2109 (1960)
5. Flexner, L., Hammett, L. P., Dingwall, A., J. Am. Chem. Soc. **57**, 2103, (1935).
6. Gordy, W., Stanford, S., J. Chem. Phys. **8**, 175, (1940).
7. Lemaire, H., Lucas, H. J., J. Am. Chem. Soc. **73**, 5198, (1951).
8. Халдна, Ю. Л., Ученые записки Тартуского гос. ун-та, **95**, 84, (1960).
9. Халдна, Ю. Л., Ученые записки Тартуского гос. ун-та, **95**, 90, (1960).
10. Антропов, Л. И., Смирнова, М. Г., ЖФХ, **29**, 850, (1955).
11. Тальвик, А. И., Пальм, В. А., ЖФХ, **33**, 1214 (1959).
12. Тальвик, А. И., К проблеме механизма и реакционной способности в случае некоторых кислотно-каталитических реакций. Диссертация, Ин т Хим. Физики АН СССР, Москва, 1961.
13. Тафт, Р. В. мл., Пространственные эффекты в органической химии, ИИЛ, Москва, (1960).
14. Сыркин, Я. К., Моисеев, И. И., Успехи химии, **27**, 717, (1958).
15. Fairclough, R. A., Hinshelwood, C. N., Chem. Soc. **1939**, 593, (1939).
16. Реутов, О. А., Теоретические проблемы органической химии, Изд. МГУ, Москва (1956).
17. Archer, G., Bell R. P., J. Chem. Soc. **1959**, 2238 (1959).
18. Taft, R. W. Jr., J. Am. Chem. Soc. **82**, 2965. (1960).
19. Paul, M. A., Long, F. A., Chem. Revs. **57**, 1 (1957).
20. Гельбштейн, А. И., Щеглова, Г. Г., Темкин, М. И., Ж. неорг. химии, **1**, 282 (1956).
21. Халдна, Ю. Л., Исследование основности ацетона, Диссертация, Тартуский гос. ун-т, (1962).
22. Hine, J., Physical Organical Chemistry, McGraw-Hill ook Co, NY.. Toronto, London (1956).

SOME PROBLEMS OF THE PROTONATION OF THE CARBONYL COMPOUNDS AND THE MECHANISMS OF THE ACID-CATALYSED REACTIONS

Ü. L. Haldna and A. J. Talvik

Summary

The contradictory experimental results and viewpoints of several authors are discussed.

A new scheme of the protonation of carbonyl compounds is suggested. According to this proposal the stable hydrates of the protonated carbonyl compounds are formed when the activity of the water in the solvent-mixture is sufficient (scheme 2). In particles of this kind the electron structure of carbonyl group is preserved, but the binding between the proton and the carbonyl oxygen is assumed to be much more intense comparably to the usual hydrogen binding. The latter proposal is an important one to explain the great increase of reactivity observed when the protonation of the carbonyl compound occurs. In the concentrated sulphuric acid the activity of water decreases very rapidly, and the molecules of the water will be removed from the protonated form (scheme 3). The latter process is believed to be the reason of the disappearance of the ultraviolet spectrum of the carbonyl group in concentrated sulphuric acid.

According to the new scheme of the protonation of carbonyl compounds the rate limiting step the halogenation of acetone is the reaction between the hydrate of the protonated acetone and a base. The values of the reaction velocity constants observed and calculated according to the scheme (7) are found to be in good agreement within a wide range of the variation of the HCl concentration. The conception of quasibasicity is introduced and the values of the relevant constant (4), (5) for acetone are calculated.

The application of the new scheme of the protonation of the carbonyl compounds to the mechanism of the acid hydrolysis of the esters is discussed. It is demonstrated that experimental results and viewpoints of several authors which contradict one other may be interpreted without difficulties according to the presented scheme.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ОСНОВНОСТЬ БЕНЗОФЕНОНА В ВОДНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

К. С. Казанский и С. Г. Энтелис
Институт химической физики АН СССР, Москва

В настоящее время считается общепринятым, что кето-энольное превращение и многие другие реакции кетонов в кислых средах идут через образование промежуточного иона $[R_2COH]^{\oplus}$, возникающего при протонизации кетона [1]. Поэтому интерес к спектрам протонизованных кетонов [2, 3] и их основности [2, 4] не ослабевает в течение длительного времени.

В настоящей работе были получены электронные спектры поглощения растворов бензофенона в системе H_2SO_4—H_2O и измерена его основность в интервале концентраций 0—98% H_2SO_4 при 20, 50 и 90° С.

Бензофенон, как и большинство кетонов, является основанием, протонизующимся по схеме:

$$Ph_2CO + H^{\oplus} \rightleftarrows [Ph_2COH]^{\oplus}, \qquad (1)$$

что показано криоскопией растворов в концентрированной H_2SO_4 [5].

Присоединение протона вызывает существенное изменение спектра кетона [3, 7]. На рис. 1 представлены спектры неионизованной формы бензофенона в воде и соответствующего иона в 98% H_2SO_4. Как видно в спектре кетона имеется лишь одна интенсивная К-полоса [6] с $\lambda_{max} = 258$ $m\mu$. В литературе описана еще одна полоса с $\lambda_{max} = 330 - 345$ $m\mu$ [7, 8, 9], характерная для карбонильной группы, однако, из-за малой интенсивности (в 100 раз менее первой) она не могла быть замечена при нашей методике. Спектр иона в 98% H_2SO_4, где неионизованная форма отсутствует, содержит два интенсивных максимума при 290 $m\mu$ (I) и 345 $m\mu$ (II). Наблюдая за изменением спектра кетона при постепенном увеличении концентраци кислоты (рис. 2), можно

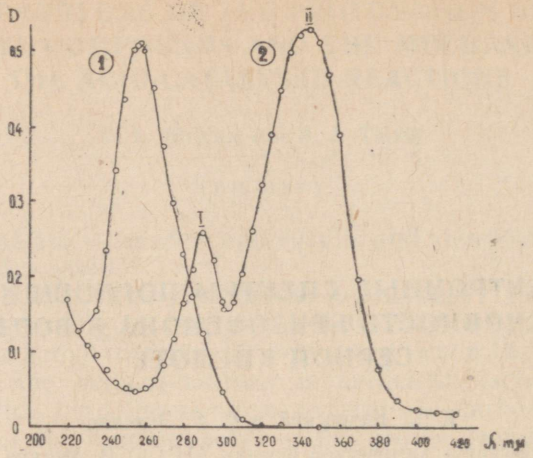


Рис. 1. Спектры поглощения неионизованной (I) и ионизованной (2) форм бензофенона.
1 — H_2O; 2 — 98% H_2SO_4.

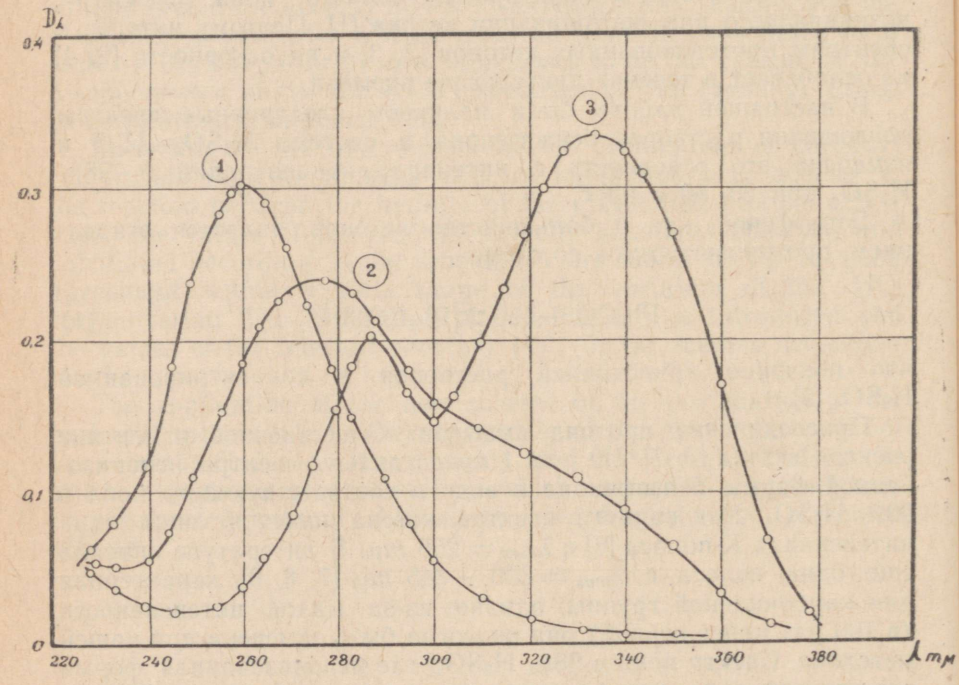


Рис. 2. Изменение спектра поглощения бензофенона с концентрацией серной кислоты:
1 — 43,34% H_2SO_4, 2 — 70,68% H_2SO_4, 3 — 79,68% H_2SO_4.

видеть, что полоса (I) в спектре иона является трансформированной К-полосой неионизованного кетона и связана с наличием двух бензольных колец [7]. Полоса II, видимо, представляет собой карбонильную полосу с резко возросшей интенсивностью за счет протонизации кислорода карбонильной группы, а не сдвинутую в длиноволновую область полосу бензольных колец, как это считали в ранних работах [7].

Отсутствие изобестической точки на рис. 2 является следствием того, что уже вдали от начала ионизации рост концентрации кислоты приводит к изменению λ_{max} и коэффициента поглощения ε_{max} неионизованной формы.

На рис. 3 представлены наблюдаемые изменения λ_{max} и эффективного коэффициента поглощения $\varepsilon_{эфф}$ в максимуме с концентрацией кислоты. Наблюдаеые изменения спектра растворов бензофенона с кислотностью связаны как с наложением спектров обеих форм, так и с батохромным сдвигом полосы поглощения неионизованной формы.

Наличие сильно отличающихся по положению и интенсивности полос поглощения в спектрах неонизованной и ионизованной форм позволило измерить константы основности бензофенона.

Измерение концентрации иона $C_{BH^{\oplus}}$ производилось по величине оптической плотности D в максимуме при 345 $m\mu$. При этом принималось, что поглощением здесь другой формы можно пренебречь (рис. 1). Зная полную концентрацию бензофенона в растворе, концентрацию неионизованной формы C_B можно было найти по разности и, определив при каком значении H_0 величина $\lg C_B/C_{BH^{\oplus}} = 0$, оценить $pK_a \cong -6{,}49$), т. е. до 66% H_2SO_4 ионизация бензофенона пренебрежимо мала. Более интересен независимый способ вычисления C_B непосредственно из спектральных данных. Для этого было принято, что изменение λ_{max} и ε_{max} К-полосы непротонизованной формы под действием среды происходит только в области, где протонизация практически отсутствует, т. е. до $\lambda = 275$ $m\mu$. При дальнейшем увеличение концентрации H_2SO_4 спектр непротонизованной формы остается неизменным, а все наблюдаемое изменение λ_{max} от 275 до 290 $m\mu$ и коэффициента поглощения связано только с наложением спектра иона. Величина C_B находилась по оптической плотности при 275 $m\mu$. Однако при этой длине волны поглощают обе формы в растворе. Коэффициент поглощения иона при 275$m\mu$ был найден непосредственно из градуировки. Для Ph_2CO ε_B найден экстраполяцией по графику $\varepsilon_{эфф} = f(\%H_2SO_4)$ на рис. 3. Критерием правильности соображений, положенных в основу метода расчета C_B служит сведение баланса по бензофеному: сумма концентраций C_B и $C_{BH^{\oplus}}$, определенных независимо, составляет в среднем 97% от общей концентрации кетона, определенной весовым методом, при крайних отклонениях в 15%.

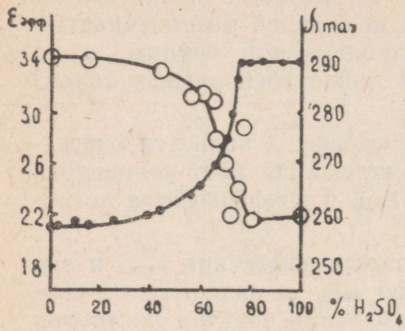


Рис. 3. Зависимость длины волны максимума неионизованной формы бензофенона (1) и эффективного коэффициента поглощения в максимуме (2) от концентрации H_2SO_4.

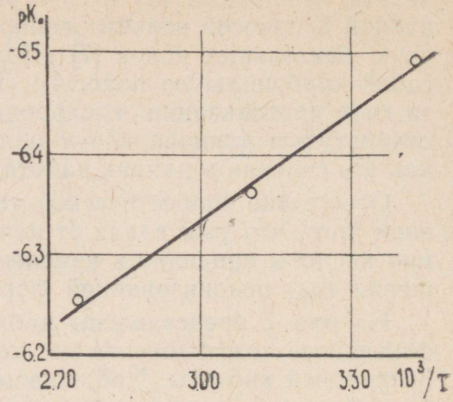


Рис. 4. Температурная зависимость pKa бензофенона.

Таблица 1

t° C	% H_2SO_4	H_0	C_B^*	$C_{BH}^{*}\oplus$	$C_B + C_{BH}\oplus$	$\lg \frac{C_B}{C_{BH}\oplus}$	pK_a
20	70.68	—5.81	0.79	0.18	0.96	+0.64	—6.45
20	72.42	—6.07	0.59	0.28	0.86	+0.32	—6.39
20	72.42	—6.07	0.68	0.26	0.94	+0.42	—6.49
20	75.09	—6.47	0.48	0.43	0.91	+0.05	—6.52
20	75.25	—6.49	0.50	0.50	1.00	0.00	—6.49
20	76.81	—6.71	0.41	0.70	1.11	—0.23	—6.48
20	79.68	—7.15	0.21	0.76	0.97	—0.56	—6.59
50	70.56	—5.63	0.81	0.16	0.97	+0.71	—6.34
50	71.96	—5.82	0.63	0.22	0.85	+0.46	—6.28
50	73.15	—5.99	0.69	0.33	1.02	+0.32	—6.31
50	74.24	—6.15	0.62	0.43	1.05	+0.16	—6.31
50	75.57	—6.34	0.46	0.49	0.95	—0.03	—6.31
50	76.61	—6.47	0.48	0.61	1.09	—0.11	—6.36
50	77.65	—6.62	0.36	0.59	0.95	—0.21	—6.41
50	78.51	—6.75	0.32	0.67	0.99	—0.32	—6.43
50	79.70	—6.93	0.25	0.75	1.00	—0.48	—6.45
90	76.60	—6.25	0.50	0.50	1.00	0.00	—6.25
90	77.29	—6.34	0.46	0.57	1.03	—0.08	—6.25

$pK_a^{20} = -6.49 \pm 0.04$

$pK_a^{50} = -6.36 \pm 0.05$

$pK_a^{90} = -6.25 \pm 0.05$

* Концентрации выражены в долях C_0 — общей концентрации кетона.

В таблице 1 приведены полученные значения $\lg C_B/C_{BH}^{\oplus}$ и величины pK_a при трех температурах. Выполнение соотношения

$$pK_a = H_0 - \lg \frac{C_в}{C_{вн}^{\oplus}} \qquad (2)$$

служит доказательством справедливости схемы протонизации (1).

Из температурной зависимости pK_a, графически представленной на рис. 4 в координатах [pK_a; 1/T], найдены значения теплоты протонизации бензофенона $\Delta H = 1{,}65 \pm 0{,}15$ ккал/моль и энтропии $\Delta S = -24.10 \pm 0{,}05$ $\frac{\text{кал.}}{\text{моль. гард}}$. Полученное нами значение $pK_a^{20°} = -6.49$ для бензофенона оказалось близким к значениям pK_a, полученным ранее для алкильных производных ацетофенона [2]. Попытка коррелировать pK для PhCOX, где X = CH_3, н-C_3H_7, C_4H_9 и C_6H_5 с σ, σ^* и σ^+ [10], оказалась безуспешной. Зная теплоту протонизации, т. е. повышение энергии основного состояния молекулы (N-состояние) при ее протонизации, можно найти, что это соответствует сдвигу K-полосы на $\Delta\nu_0 = 580$ см $^{-1}$ или $\Delta\lambda_0 = -4{,}4$ $m\mu$. Весь сдвиг λ_{max} от 275 до 290 $m\mu$, связанный с протонизацией, $\Delta\nu = 1900$ см$^{-1}$ или $\Delta\lambda = 15$ $m\mu$. Таким образом, около 70% полного изменения энергии N → V перехода при протонизации обусловлено понижением энергии возбужденного состояния (V-состояния).

С точки зрения дальнейших превращений иона в кетоэнольной таутомерии интересно знать, где, в основном, — на углероде или кислороде — локализован положительный заряд, т. е. какая из двух предельных формул:

$$Ph_2\overset{\oplus}{C} - OH \quad \text{или} \quad Ph_2C = \overset{\oplus}{O}H \qquad (3)$$

более правильно отражает действительное строение иона. Сравним спектр протонизованного бензофенона, имеющего две характерные полосы: фенильных колец ($\lambda_{max} = 290$ $m\mu$) и протонизованного карбонила ($\lambda_{max} = 345$ $m\mu$), со спектром близкого ему по строению иона карбония 1,1 дифенилэтилена $Ph_2\overset{\oplus}{C}CH_3$ (4). Спектр иона (4) содержит 4 полосы с λ_{max} 231, 264, 314 и 428 $m\mu$. Последняя интенсивная полоса характерна для различных ионов карбония, имеющих положительный заряд на третичном углеродном атоме (11). Существенное отличие спектра иона $[Ph_2COH]^{\oplus}$ от близкого ему по строению иона (4) является доводом в пользу оксониевой структуры иона бензофенона.

Экспериментальная часть

Реактивы

Бензофенон получался 3-кратной перекристаллизацией продажного реактива марки «чистый» из этанола и имел температуру плавления 49° С. Продажная серная кислота марки «хч» кипятилась с $K_2Cr_2O_7$ и дважды перегонялась.

Проведение измерений

Измерения проводились на кварцевом спектрофотометре СФ-4. Кварцевые кюветы ($l = 1$ см) помещались в термостатируемые кюветодержатели. Температура в кювете поддерживалась с точностью $\pm 0{,}5°$.

Исходным раствором для опытов служил весьма устойчивый во времени раствор бензофенона в 98% H_2SO_4.

В расчетах C_B и $C_{BH}^{\oplus}$ из оптических плотностей использовались эффективные коэффициенты поглощения кетона ε, найденные в условиях, когда $C_0 = C_B$ или $C_0 = C_{BH}^{\oplus}$. Таким образом, концентрация ионизованной формы находилась по формуле:

$$C_{BH}^{\oplus} = D_{345}/\varepsilon_{вн}^{345\oplus};$$

концентрация неионизованной формы кетона находилась по значению оптической плотности при $\lambda = 275$ $m\mu$, но так как

$$D_{275} = \varepsilon_{в}^{275} C_B + \varepsilon_{вн}^{275\oplus} C_{BH}^{\oplus},$$

то величина C_B вычислялась по формуле:

$$C_B = \frac{D_{275} - (\varepsilon_{вн}^{275} / \varepsilon_{вн}^{345\oplus})\, D_{345}}{\varepsilon_{н}^{275}},$$

которую нетрудно получить комбинацией двух предыдущих уравнений. Концентрации C_B и $C_{BH}^{\oplus}$ для наглядности удобно выразить в долях C_0, тогда сумма их должна давать единицу, что и наблюдается (табл. 1).

Литература

1. К. К. Ингольд, «Механизм реакций и строение органических соединений», ИЛ, Москва, 1959, стр. 458.
   L. P. Hammett «Physical organic chemistry», NY. 1940.
2. L. Zucker, L. P. Hammett. J. Am. Chem. Soc. **61**, 2785 (1939).
3. E. Spinner, A. Burawoy. Spectr. Acta **17**. 558 (1961).
4. R. Stewart, K. Jates. J. Am. Chem. Soc. **80**, 6355 (1958).
5. R. J. Gillespie, J. A. Leisten. Quart. Rev., **8**, 58 (1954).
6. A. Burawoy. J. Chem. Soc. 1939, 1177.
7. G. Scheike. Ber. **59**, 2617 (1926).
8. R. N. Jones, J. Am. Chem. Soc. **67**, 2127 (1945).
9. G. Scheibe. Ber. **58**, 586 (1925).
10. В. А. Пальм, Успехи химии **30**, 1063 (1961); Р. Тафт, «Пространственные эффекты в органич. химии», ИЛ. М., 1960, гл. XIII, стр. 622.
11. V. Gold, F. J. Tye. J. Chem. Soc. **1952**, 2172.

ИОНИЗАЦИЯ СТИРОЛА В СИСТЕМЕ $H_2SO_4 - H_2O$

С. Г. Энтелис, К. С. Казанский и Г. А. Коган

Институт химической физики АН СССР, Москва

Исследование ионизации 1,1-дифенилэтилена в водной серной кислоте [1] показало, что простейшая схема протонизации

$$B + H^{\oplus} \rightleftarrows BH^{\oplus}$$

не может описать полученных данных. Необходим учет еще одного равновесия с участием иона карбония и карбинола. В общем виде ионизация арилолефинов в кислотах является сложным процессом, содержащим, по крайней мере, три одновременно протекающие реакции:

$$\text{I.}\quad >C=C<+H^{\oplus} \overset{K_1}{\rightleftarrows} >C^{\oplus}-CH<$$

$$\text{II.}\quad >C^{\oplus}-CH<+H_2O \overset{K_2}{\rightleftarrows} >\underset{\displaystyle OH_2^{\oplus}}{\underset{|}{C}}-CH<$$

$$\text{III.}\quad >\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-CH<+H^{\oplus} \overset{K_3}{\rightleftarrows} >\underset{\displaystyle OH_2^{\oplus}}{\underset{|}{C}}-CH<$$

$$K_1 = C_{BH^{\oplus}}/C_B h_0;\quad K_2 = C_{ROH_2^{\oplus}}/C_{BH^{\oplus}}\, a_{H_2O};\quad K_3 = C_{ROH_2^{\oplus}}/C_{ROH}\cdot h_0, \qquad (1)$$

где C_B, $C_{BH_2^{\oplus}}$, C_{ROH} и $C_{ROH_2^{\oplus}}$ — концентрации олефина, иона карбония, карбинола и оксониевого иона соответственно. h_0 — кислотность и a_{H2O} — термодинамическая активность воды.

В зависимости от соотношения констант равновесия и области концентраций H_2SO_4 то или иное равновесие становятся несущественными. Например, в случае ионизации 1,1-дифенилэтилена и других диарилолефинов в водной серной кислоте равно-

весие III сильно сдвинуто влево. Это означает, что оксониевые ионы $>C(OH_2^{\oplus})-CH<$ в растворе отсутствуют, а вместо двух уравнений II и III появляется одно:

$$II' \quad >C^{\oplus}-CH<+H_2O \overset{K'_2}{\rightleftarrows} >\overset{OH}{\overset{|}{C}}-CH<+H^{\oplus},$$

где $K'_2 = C_{BH}^{\oplus} \cdot a_{H2O}/C_{ROH} \cdot h_0 = C_{BH}^{\oplus}/C_{ROH} \cdot h_R$. Здесь $h_R = h_0/a_{H2O}$. Наличие равновесий I и II′ приводит к сложной картине ионизации, где в области малых концентраций кислоты $d\lg I = -dH_R$, а в области высоких концентраций $d\lg I = -dH_0$ ($I = C_B/C_{BH}^{\oplus}$ — индикаторное отношение).

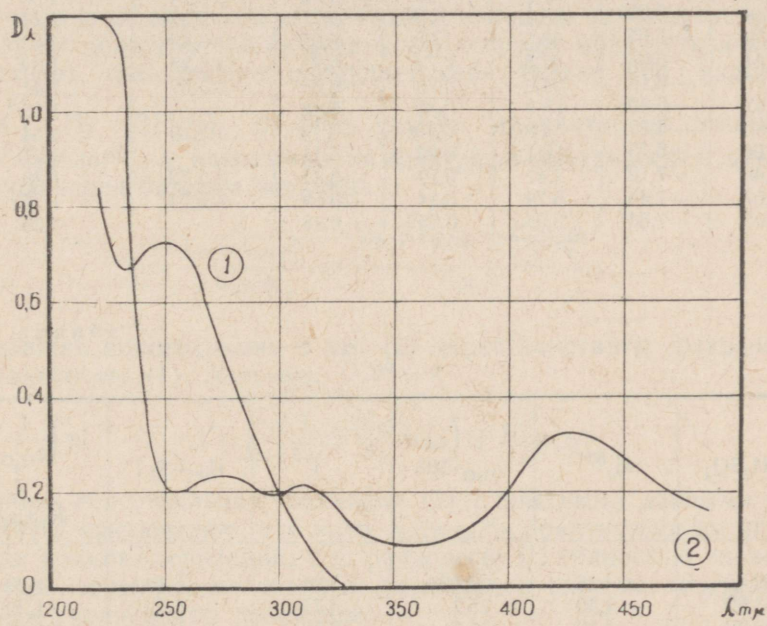


Рис. 1. Спектры неионизованной и ионизованной форм стирола. I — спектр стирола в 95% H_2SO_4; 2 — спектр стирола в воде.

В настоящей работе спектрофотометрически исследовалась ионизация стирола в системе $H_2SO_4 - H_2O$ при 20 и 80° С в интервале концентраций от 60 до 83% H_2SO_4. На рис. 1 приведены спектры поглощения ионизованной и неионизованной форм стирола в серной кислоте и воде соответственно. Ионизованная форма имеет удобную для измерений полосу с $\lambda_{max} = 438\ m\mu$, которую, по аналогии со спектрами других фенилолефинов в

Таблица 1

$\tau = 20°$ C

% H_2SO_4	$H_0^{20°}$ **	$a^*_{H_2O} \cdot 10^3$	I	$H_0 - \lg I$	$\lg(I h_0 - K_2 h_0 a_{H_2O})$	$\lg\left(\frac{I}{a_{H_2O}} - \frac{1}{K_1 h_0 a_{H_2O}}\right)$
60,73	—4,34	141,1	12,89	—5,45	+5,34	1,45
62,24	—4,56	117,5	11,60	—5,62	+5,52	1,73
63,85	—4,80	99,9	4,74	—5,48	+5,23	1,23
64,38	—4,88	91,2	4,37	—5,52	+5,28	1,31
65,21	—5,00	81,4	3,77	—5,58	+5,32	1,34
65,70	—5,08	77,6	4,36	—5,72	+5,52	1,55
68,49	—5,49	52,0	1,86	—5,76	+5,26	1,38
69,48	—5,63	45,1	1,38	—5,77	+5,28	1,31
69,59	—5,65	43,5	1,60	—5,85	+5,48	1,43
72,41	—6,07	27,5	0,73	—5,93	+5,28	1,32
73,16	—6,18	24,0	0,75	—6,06	+5,59	1,41
74,67	—6,40	18,6	0,30	—5,88	—	1,10
75,80	—6,57	14,8	0,36	—6,13	+5,30	1,34
77,06	—6,75	12,1	0,23	—6,11	—	1,21
79,48	—7,12	7,41	0,19	—6,41	+5,72	1,38
81,67	—7,44	5,79	0,14	—6,58	+5,74	1,36
83,05	—7,64	3,55	0,069	—6,48	—	1,26

Таблица 2

$\tau = 80°$ C

% H_2SO_4	$H_0^{80°}$	$a_{H_2O} \cdot 10^2$	I	$H_0 - \lg I$	$\lg\left(\frac{I}{a_{H_2O}} - \frac{1}{K_1 h_0 a_{H_2O}}\right)$
62,14	—4,36	17,80	5,95	—5,13	1,26
63,69	—4,56	15,1	4,72	—5,23	1,30
66,09	—4,88	11,8	2,76	—5,32	1,22
67,38	—5,04	10,2	2,47	—5,43	1,27
69,81	—5,37	7,42	0,97	—5,36	0,99
69,97	—5,39	7,25	2,53	—5,79	1,34
73,20	—5,84	4,57	0,90	—5,79	1,25
76,44	—6,29	2,63	0,54	—6,02	1,29
77,09	—6,38	2,4	0,43	—6,01	1,22
79,64	—6,74	1,5	0,35	—6,28	1,35

* Активности воды взяты из работы [3].

** Значения функции кислотности взяты из работы [4].

кислотах следует приписать фенил-этилкатиону $PhCHCH_3^{\oplus}$ [2]. В таблицах 1 и 2 приведены экспериментальные данные по ионизации стирола. Из таблиц следует, что разность $H_0 - \lg I$ не сохраняет постоянство в изученном интервале концентраций. Из рис. 2, где представлены данные табл. 1 в координатах [$\lg I$; H_0], видно, что наклон прямой не равен единице. Данные можно описать зависимостью

$$d \lg I = -\alpha d H_0$$

с $\alpha = 0{,}73$ для 20° и $\alpha = 0{,}52$ для 80° С.

Эти факты служат указанием на то, что простейшая схема протонизации не описывает ионизацию стирола в водной серной кислоте. Учет при рассмотрении ионизации всех трех уравнений в указанной выше схеме приводит к новым закономерностям. Разумно принять, что из всех форм стирола, присутствующих в растворе, спектрально проявляет себя только ион карбония $PhCHCH_3^{\oplus}$ ($BH^{\oplus}$). В этом случае индикаторное отношение $I \neq C_B/C_{BH}^{\oplus}$, а находимая из спектрофотометрических данных и уравнения баланса величина

$$I = \frac{C_0 - C_{BH}^{\oplus}}{C_{BH}^{\oplus}} = \frac{C_B + C_{ROH} + C_{ROH_2}^{\oplus}}{C_{BH}^{\oplus}}. \qquad (2)$$

Выражая концентрации в ур. (2) через константы равновесия согласно ур. (1), получим:

$$I = \frac{1}{h_0}\left(\frac{1}{K_1} + \frac{K_2}{K_3} a_{H_2O}\right) + K_2 a_{H_2O}. \qquad (3)$$

Однако сопоставление уравнения (3) с опытными данными приводит к заключению, что член $K_2 a_{H_2O}/K_3$ практически не играет роли в законе ионизации, т. е. равновесие III полностью сдвинуто вправо, и непротонизованный карбинол в системе отсутствует; тогда справедливо уравнение:

$$I = \frac{1}{K_1 h_0} + K_2 a_{H_2O}. \qquad (4)$$

На рис. 3 данные таблицы 2 представлены графически в координатах [Ih_0; a_{H_2O} h_0] в соответствии с уравнением (4). Имеет место удовлетворительное выполнение линейного закона. По наклону прямой нетрудно найти значение K_2 (рис. 3). Т. к. точность определения K_1 по величине отрезка, отсекаемого на оси ординат, мала, эта константа находилась по наклону прямой в координатах [I/a_{H_2O}; $1/a_{H_2O}h_0$]. Для более объективного определения зна-

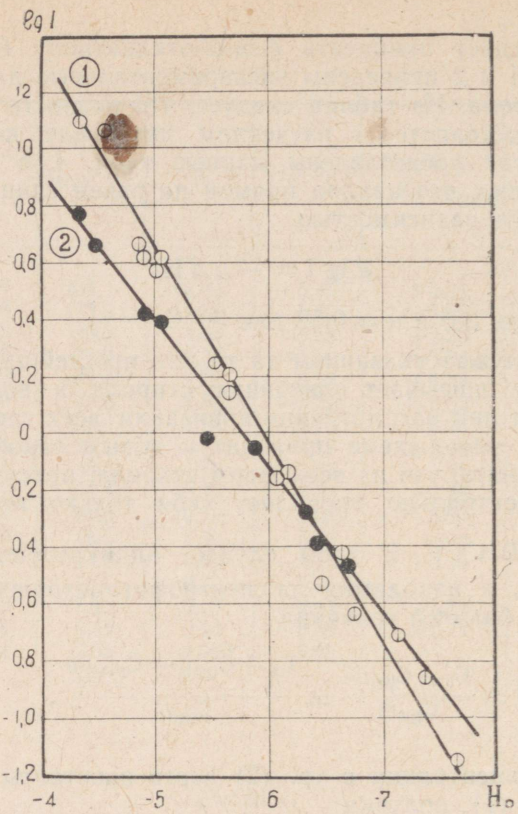


Рис. 2. Зависимость логарифма индикаторного отношения от функции кислотности, 1 — 20° С, наклон $\alpha = 0{,}73$; 2 — 80° С, наклон $\alpha = 0{,}52$.

чений K_1 и K_2 полученные данные были обработаны по методу наименьших квадратов. В результате были рассчитаны:

Для 20°: $K_1 = (5{,}2 \pm 0{,}5)\,10^{-6}$; $K_2 = 20{,}6 \pm 1$.

Для 80°: $K_1 = (16{,}3 \pm 0{,}5)\,10^{-6}$; $K_2 = 19{,}6 \pm 1$,

чему соответствуют для протонизации стирола

$$pK_a^{20} = -5{,}28 \quad \text{и} \quad pK_a^{80} = -4{,}79.$$

По двум температурам можно оценить теплоты и энтропии реакций I и II:

$\Delta H_1 = +3{,}900$ ккал/моль; $\Delta S_1 = -10{,}8$ кал/град · моль;

$\Delta H_2 = -0{,}170$ ккал/моль; $\Delta S_2 = +5{,}4$ кал/град · моль.

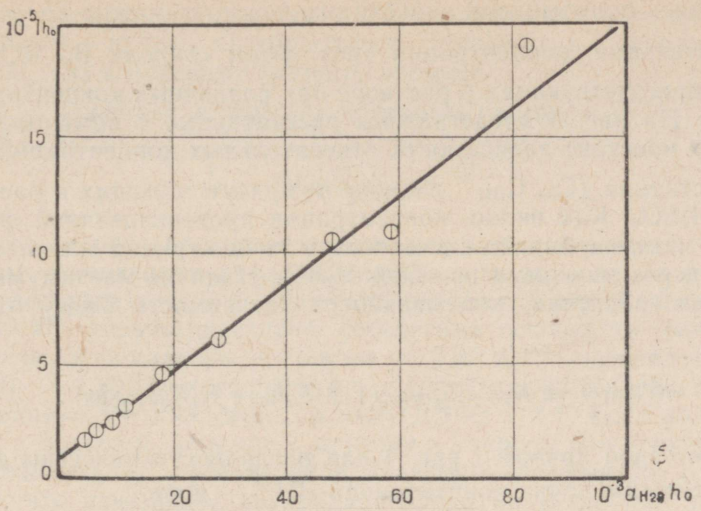


Рис. 3. График для определения констант K_1 и K_2 ($t = 80°$ C). Прямая построена по уравнению, параметры которого найдены по методу наименьших квадратов.

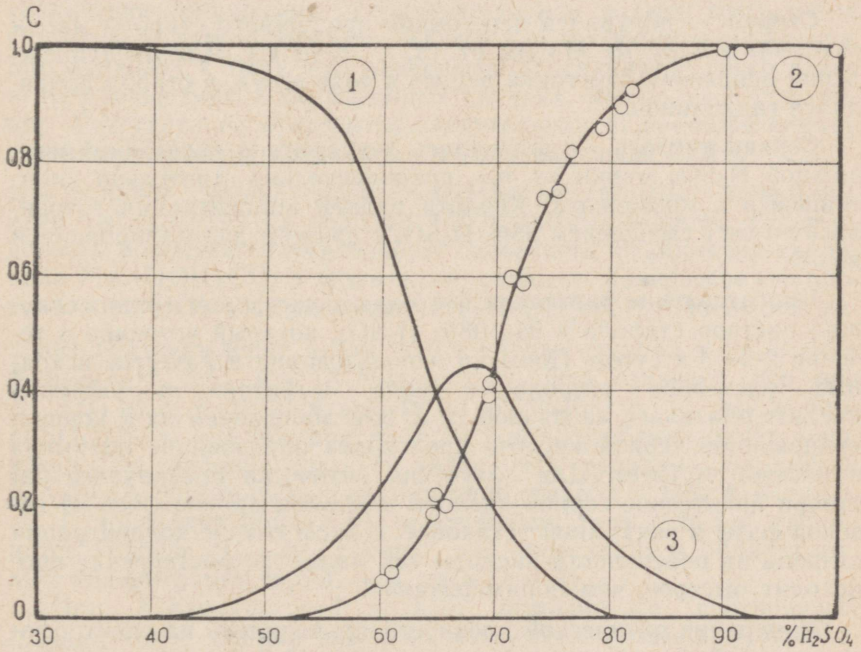


Рис. 4. Зависимость относительных концентраций трех форм стирола в растворе от % H_2SO_4 при 20° С. 1 — концентрация олефина; 2 — концентрация фенилэтилкатиона; 3 — концентрация протонизованного фенилметилкарбинола.

Точки — измеренные в опыте концентрации иона карбония.

Пользуясь полученными значениями констант можно рассчитать относительные концентрации трех форм стирола B, $ROH_2^{\oplus}$ и $BH^{\oplus}$, присутствующих в растворе при различных концентрациях H_2SO_4. На рис. 4 представлены рассчитанные с помощью найденных констант зависимости относительных концентраций трех форм стирола (C_B, $C_{BH}^{\oplus}$ и $C_{ROH_2}^{\oplus}$), присутствующих в растворе от $\%H_2SO_4$. Как видно, концентрация протонизованной формы фенил-метилкарбинола с изменением концентрации кислоты проходит через максимум при 68% H_2SO_4. Наличие максимума следует из уравнения, описывающего зависимость $C_{ROH_2}^{\oplus}$ от h_0 и a_{H_2O}:

$$C_{ROH_2}^{\oplus} = K_1K_2a_{H_2O}h_0/(1 + K_1h_0 + K_1K_2a_{H_2O}h_0) . \qquad (5)$$

На расчетной кривой 2 рис. 4 для наглядности нанесены экспериментальные точки концентраций $BH^{\oplus}$ — иона.

Методика эксперимента

Стирол — получался перегонкой продажного стирола марки «чистый» в вакууме (14 мм рт. ст. $t = 43°$ С). Для предупреждения окисления перегонка велась в токе азота, в стирол добавлялся гидрохинон.

Серная кислота — получалась двухкратной перегонкой продажной H_2SO_4 марки «х. ч.», предварительно длительно кипятившейся с хромпиком. Кислота низкой концентрации готовилась по весу смешением 98% H_2SO_4 с дважны дистиллированной водой.

Приготовление растворов. Исходным раствором в опытах служил раствор стирола в 95—98% H_2SO_4, который устойчив в течение 2-х—3-х суток. Попытка использования в качестве исходных растворов стирола в воде, н-гептане и уксусной кислоте оказалась неудачной, т. к. при добавлении их к концентрированной серной кислоте происходит образование полимера и раствор мутнеет. Для получения оптически прозрачного раствора насыщение серной кислоты стиролом проводилось из газовой фазы в вакуумной установке. В этом случае концентрация стирола на поверхности кислоты так мала, что растворение происходит быстрее, чем полимеризация.

Измерения оптической плотности проводились на спектрофотометре СФ-4 в кварцевых кюветах длиной 5 см, термостатированных с точностью $\pm 0{,}2°$. Оптическая плотность растворов стирола в водной серной кислоте меняется во времени по закону

второго порядка, поэтому начальная оптическая плотность D_0 находилась путем экстраполяции прямой в координатах $[1/D-D_\infty; \tau]$ к нулевому моменту времени.

D_∞ — конечная оптическая плотность раствора.

Обсуждение

Метод раздельного определения констант равновесий, участвующих в ионизации арилолефинов, делает возможным сравнение отдельных констант; например, оказалось, что значения pK_a при 20° С, характеризующие собственно основность олефина, практически одинаковы у стирола — 5,25 и 1,1 дифенилэтилена (ДФЭ) — 5,30 [1], хотя различие в теплотах протонизации ΔH_1 (стирола) $= 3{,}9$ ккал/моль и ΔH_1(ДЭФ) $= 8{,}1$ ккал/моль говорит о большем сродстве к протону у стирола. Во всяком случае, близость ΔF протонизации указанных соединений говорит о том, что замещение водорода стирола на фенильное кольцо почти одинаково меняет свободную энергию иона карбония и олефина. Однако при увеличении числа фенильных ядер относительная устойчивость иона карбония должна возрастать за счет увеличения сопряжения. Фенилэтил-катион должен быть менее стабильным, чем дифенилэтил-катион или трифенилметил-катион. Это приводит к тому, что равновесие II, сдвинутое резко влево в двух последних и им подобных случаях, меняет свое положение. Константа K_2 становится значительной. В растворе наряду с ионами карбония появляются оксониевые ионы $ROH_2^{\oplus}$. С другой стороны, замена сильно электроотрицательных фенильных ядер ($\sigma^* = +0{,}6$) на водород ($\sigma^* = +0{,}49$) и метил ($\sigma^* = 0$) должна повысить относительную основность фенилметил-карбинола $PhCH(OH)CH_3$ и значительно сдвинуть равновесие его протонизации (III) в сторону иона $PhCH(OH_2^{\oplus})CH_3$. Последнее находит подтверждение в том, что в случае стирола в ур. 3 член $K_2a_{H_2O}/K_3 \ll {}^1/K_1$ или $K_1K_2a_{H_2O} \ll K_3$. Это означает, что при $K_1 = 5 \cdot 10^{-6}$, $K_2 = 20$ и $a_{H_2O} \cong 0{,}1$ $K_3 \gg 10^{-5}$, т. е. уже в 60% H_2SO_4 ($H_0 = -4{,}24$); при $K_3 \cong 10^{-3}$ весь карбинол будет ионизован. Из анализа ур. (4) видно, что величина параметра $K_1K_2a_{H_2O}h_0$ определяет тип ионизации стирола. При $K_1K_2a_{H_2O}h_0 \ll 1$ ионизация пойдет по простейшему типу и будет выполнятся условие $H_0 - \lg I = \text{const}$, что происходит в области малых концентраций H_2SO_4 (см. табл. 1 и 2).

При $K_1K_2a_{H_2O}h_0 \gg 1$ должно выполняться соотношение $I/a_{H_2O} = \text{const}$. Весьма вероятно, что имеются олефины, ионизация которых в определенной области H_0 будет описываться полным уравнением (3). Возможно, к ним будут относиться стиролы с слабо отрицательными заместителями в бензольном ядре.

Литература

1. К. С. Казанский, С. Г. Энтелис, «Кинетика и катализ», 3, 36 (1962).
2. V. Gold, B. W. V. Haves, F. L. Tye. J. Ch. Soc. 1952. 2167.
3. Д. Н. Тарасенков, ЖПХ. 28, 1098 (1955).
4. А. И. Гельбштейн, Г. Г. Щеглова, М. И. Тёмкин. ДАН, 107, 108 (1956).

ОСНОВНОСТЬ И СТРОЕНИЕ ТИОФЕНОВЫХ АНАЛОГОВ ХАЛКОНА И ИХ ВИНИЛОГОВ

С. В. Цукерман, Л. А. Кутуля, В. М. Никитченко и В. Ф. Лаврушин

Харфковский государственный университет

Карбонильные соединения обладают слабо выраженными основными свойствами, что проявляется в их способности вступать во взаимодействие с концентрированными минеральными кислотами. Основность альдегидов и кетонов связана с тем, что кислород карбонильной группы имеет неподеленную пару электронов, за счет которой может происходить присоединение протона. Так, альдегиды и кетоны дают окрашенные растворы в концентрированных минеральных кислотах, цветность которых обусловлена присутствием органического катиона, для которого предполагают либо оксониевое, либо карбониевое строение [1]. Некоторые авторы [2, 3] считают, что заряд такого катиона может быть распределен между атомами углерода и кислорода. В случае непредельных альдегидов и кетонов, у которых карбонильная группа сопряжена с системой двойных связей, положительный заряд образующегося при взаимодействии с кислотами катиона делокализован по сопряженной цепи, что является термодинамически наиболее выгодным. Следовательно, продукты взаимодействия α, β-ненасыщенных альдегидов и кетонов с кислотами представляют собою карбониевые соли [4—6].

Основность карбонильных соединений изучалась сравнительно мало. Первые, фактически качественные, определения были выполнены Вайером и Виллигером [7], которые исследовали основность метоксипроизводных дибензальацетона. Несколько позже Кауфман и Кизер [8] сравнивали основные свойства метоксипроизводных халкона и их винилогов. И те, и другие авторы измеряли основность титрованием растворов исследуемых веществ в смеси ледяной уксусной и серной кислот 75%-ным спиртом до исчезновения окраски: чем больше спирта прибавлялось для разрушения окрашенной соли, тем более основным считалось соединение. Подобным методом Штоббе [9] определял основность различных производных дибензальацетона и дибензальциклопентанона.

В дальнейшем различными авторами определялись константы основности ацетона [10, 11], ацетофенона и его производных [12, 13], различных замещенных бензальдегидов [14] и п-метоксифенилполиеновых альдегидов [15]. Для измерения констант основности в этих случаях применялся спектрофотометрический метод.

В настоящей работе мы поставили себе целью изучить основность халкона, его тиофеновых аналогов и некоторых их винилогов и полученные данные сопоставить с характеристической частотой колебания карбонильной группы исследованных кетонов и их строением. Основность карбонильных соединений, содержащих тиофеновое ядро, до сих пор не изучалась. Нас интересовало выяснить, как влияет на основность халкона замена в нем одного или обоих ароматических ядер на тиофеновые, и сколь существенно сказывается на основности тиофеновых аналогов халкона и их винилогов положение карбонильной группы в сопряженной цепи. Поскольку в литературе имеются противоречивые сведения о влиянии введения виниленовой группы на основность карбонильных соединений [8, 15], было также интересно измерить и сравнить константы основности халкона и его тиофеновых аналогов с теми же константами для их винилогов.

Для определения констант основности мы избрали спектрофотометрический метод. При этом мы исходили из того факта, что изучаемые кетоны при растворении в концентрированных растворах серной кислоты присоединяют протон, образуя окрашенный органический катион — карбониевый ион. Этот процесс в общем виде представляется уравнением:

$$B + H^+ \rightleftarrows BH^+ \qquad (1),$$

для которого константа равновесия

$$K = \frac{[BH^+]}{[B]a_{H^+}}.$$

Константа равновесия реакции присоединения протона веществом B может служить мерой его основности.

Мы измеряли на спектрофотометре СФ-4 кривые поглощения растворов изучаемых кетонов в серной кислоте различных концентраций. Начальная концентрация кетона во всех растворах была одинакова. При таком условии кривые поглощения для сернокислотных растворов различных концентраций, взятых в некотором интервале (обычно 50—60% серной кислоты), пересекаются при определенной длине волны в так называемой изобестической точке. Так, например, для 1,5-дитиенил-пентадиенона-1 изобестическая точка имеет место при $\lambda = 435$ $m\mu$ (рис. 1). Наличие изобестической точки говорит о том, что во всех этих растворах мы имеем дело с одним и тем же равновесным про-

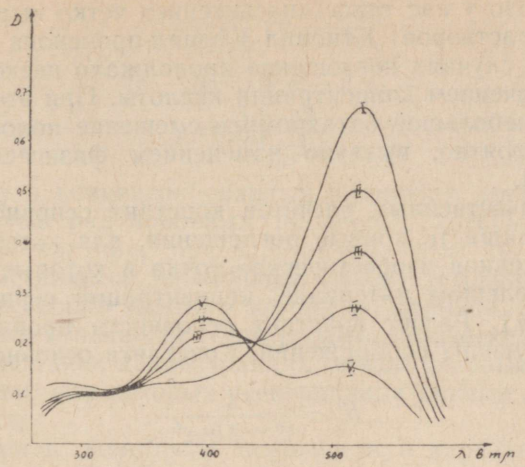


Рис. 1. Кривые поглощения 1,5-дитиенил-пентадиенона-1 в H_2SO_4: I — 60%, II — 56%, III — 54%, IV — 52%, V — 50%.

цессом, который описывается уравнением (1). В равновесии находятся молекулярная и ионная формы основания В. Молекулярной форме соответствует полоса поглощения в ультрафиолетовой части спектра, ионной форме — полоса поглощения в видимой области. С увеличением концентрации кислоты равновесие сдвигается в сторону ионной формы, соотвественно этому увеличивается интенсивность полосы поглощения в видимой области и уменьшается интенсивность полосы поглощения в ультрафиолетовой части спектра.

Вне некоторого интервала концентраций серной кислоты кривые поглощения не проходят через изобестическую точку и иногда поглощение мало меняется с дальнейшим увеличением концентрации кислоты. Наступает так называемое «оптическое насыщение», соответствующее полному превращению основания в ион-

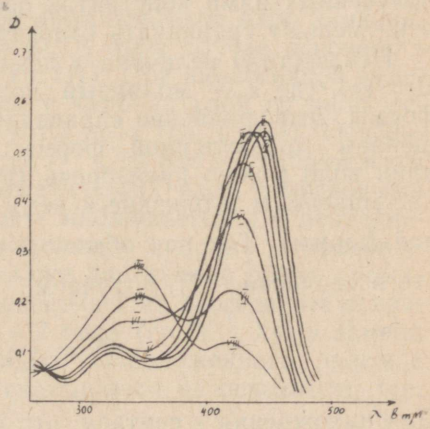


Рис. 2. Кривые поглощения 1-тиенил-3-фенил-пропенона-1 в H_2SO_4: I — 95%, II — 90%, III — 82%, IV — 74%, V — 66%, VI — 64%, VII — 60%, VIII — 56%.

ную форму. Но у нас такое «насыщение» четко выражено было лишь для растворов 1-тионил-3-фенил-пропенона-1 (рис. 2). В остальных случаях поглощение продолжало несколько возрастать с увеличением концентрации кислоты. При этом наблюдалось также небольшое батахромное смещение полосы поглощения, что, вероятно, вызвано изменением физических свойств растворителя.

Для количественных расчетов констант основности мы использовали лишь те кривые поглощения, для которых имеется четко выраженная изобестическая точка и которые были измерены в небольшом интервале концентраций серной кислоты (50—60—65%). Расчет констант основности производился исходя из следующих соображений. Константа основности

$$K = \frac{x}{(c - x)a_{H^+}} \qquad (2),$$

где x — равновесная концентрация ионной формы кетона; c — начальная концентрация кетона; a_{H^+} — активность водородных ионов в растворе, которая определялась через функцию кислотности Гаммета H_0. Строго в формулу для константы основности должно входить отношение коэффициентов активности ионизированной и неионизированной форм вещества $\frac{f_{BH^+}}{f_B}$. Как было показано Гамметом [16], такие отношения для оснований одного типа зарядности являются постянными. Поэтому неучет коэффициентов активности различных форм оснований дает во всех полученных нами константах основности одну и ту же ошибку и не мешает сравнивать относительную основность соединений.

Неизвестная величина x исключалась из уравнения (2) так: $Д = \varepsilon x l$, где ε — молярный коэффициент поглощения ионной формы. Это уравнение справедливо лишь в случае, если поглощением молекулярной формы в рассматриваемом интервале длин волн можно пренебречь (этому условию удовлетворяют у нас максимум и близкие к нему точки полосы поглощения ионной формы). Так как обычно $l = 1$ см, то $x = \frac{Д}{\varepsilon}$. Подставляя это в уравнение (2), получаем

$$K = \frac{Д}{(c\varepsilon - Д)a_{H^+}} \qquad (3).$$

Для нахождения ε считаем, что в небольшом интервале концентраций кислоты K не зависит от этой концентрации. Тогда

$$\frac{Д_1}{(c\varepsilon - Д_1)a_{H^+_1}} = \frac{Д_2}{(c\varepsilon - Д_2)a_{H^+_2}},$$

$$п = \frac{Д_1 a_{H_2^+}}{Д_2 a_{H_1^+}} = \frac{с\varepsilon - Д_1}{с\varepsilon - Д_2},$$

$$с\varepsilon - Д_1 = пс\varepsilon - пД_2,$$

$$\varepsilon = \frac{Д_1 - пД_2}{с(1 - п)}. \qquad (4)$$

Поскольку в концентрированных растворах серной кислоты возможен целый ряд побочных процессов, которые изменяют спектральную картину, предварительно нами была изучена спектрофотометрически на приборе СФ-2М устойчивость сернокислотных растворов каждого кетона во времени. Для определения констант основности спектрофотометрические измерения проводили при таких концентрациях серной кислоты и в течение такого времени, при которых спектральные кривые существенно не изменяются.

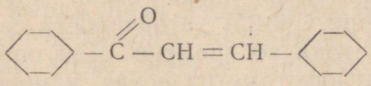
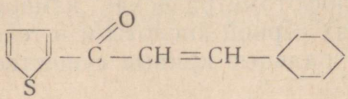
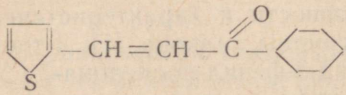
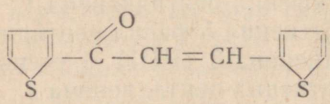
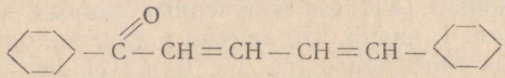
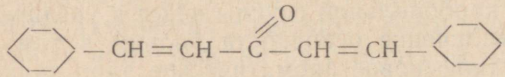
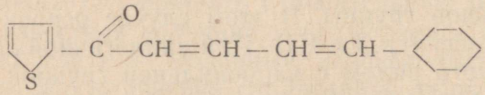
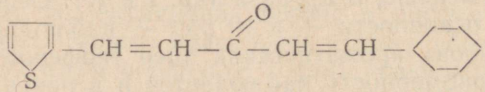
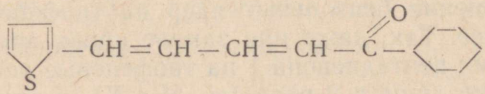
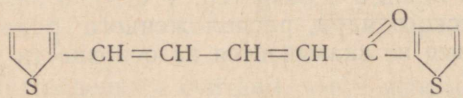
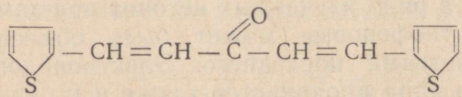
Мы измерили константы основности и характеристические частоты колебания карбонильной группы халкона (1), 1-тиенил-3-фенил-пропенона-1 (II), 1-тиенил-3-фенил-пропенона-3 (III), 1,3-дитиенил-пропенона (IV), 1,5-дифенил-пентадиенона-1 (V), 1,5-дифенил-пентадиенона-3 (VI), 1-тиенил-5-фенил-пентадиенона-1 (VII), 1-тиенил-5-фенил-пентадиенона-3 (VIII), 1-тиенил-5-фенил-пентадиенона-5 (IX), 1,5-дитиенил-пентадиенона-1 (X), 1,5-дитиенил-пентадиенона-3 (XI). Из полученных данных, которые приведены в таблице 1, видно, что замена в халконе одного ароматического ядра на тиофеновое (ср. I с II и III) вне зависимости от положения карбонильной группы ведет к увеличению основности. Однако увеличение основности больше в том случае, если заменено на тиофеновое ароматическое ядро халкона, удаленное от карбонильной группы. В этом случае основность увеличивается почти в 5 раз (ср. I с III). При аналогичной замене фенила, расположенного рядом с карбонильной группой, основность увеличивается меньше, в 2,5 раза (ср. I и II). Особенно большое увеличение основности — в 10 раз — наблюдается при замене в халконе обоих ароматических ядер тиофеновыми (ср. I с IV). Та же закономерность наблюдается и в пентадиенонах, но эффект замещения бензольных ядер на тиофеновые здесь значительно меньше. Так, даже при замене обоих ароматических ядер 1,5-дифенил-пентадиенона-1 на тиофеновые основность увеличивается всего лишь в 2 раза (ср. V с X), а замена на тиофеновое ароматического ядра, расположенного рядом с карбонильной группой, вовсе не сказывается на основности (ср. V и VII).

Увеличение основности в ряду изучаемых кетонов при замене ароматических ядер на тиофеновые может быть объяснено электронодонорными свойствами последнего. Электронодонорный характер тиофенового ядра проявляется также и в окраске

ненасыщенных кетонов: все тиофенсодержащие кетоны окрашены значительно глубже, чем их ароматические аналоги [17].

Таблица 1

Константы основности и характеристические частоты колебания карбонильной группы халкона, его тиофеновых аналогов и их винилогов

Формула кетона	$K \cdot 10^{-5}$	$\nu_{C=O}$ в CCl_4
I 	1,4	1669
II 	3,7	1654
III 	6,6	1664
IV 	14,0	1651
V 	8,7	1663
VI 	29	1661
VII 	8,3	1656
VIII 	116	1658
IX 	12,0	1656
X 	16,2	1648
XI 	386	1648

Что касается влияния положения карбонильной группы на основность, то мы предполагали, что наиболее основными будут те изомеры, у которых карбонильная группа расположена рядом с тиенилом, т. к. тиофеновое ядро с его электронодонорными свойствами больше всего должно увеличивать электронную плотность на атоме кислорода карбонильной группы в непосредственной близости с ней. Но полученные значения констант основности оказались меньшими для тех изомеров, у которых карбонильная группа расположена рядом с тиофеновым ядром (ср. II и III, VII и IX). Особенно большую основность имеют пентадиеноны, у которых карбонильная группа расположена по средине сопряженной цепи (V, VIII и XI).

Полученные результаты можно объяснить, если учесть, что определяемая нами в сернокислотных растворах константа основности зависит не только от сродства основания к протону, но и от энергий сольватации молекул и ионов основания:

$$-\Delta Z_{\text{р-ре}} = RT \ln K = -\Delta Z_{\text{газ.}} + \Delta Z_{\text{H}^+} + \Delta Z_{\text{B}} - \Delta Z_{\text{BH}^+},$$

где $\Delta Z_{\text{р-ре}}$ — изменение термодинамического потенциала при кислотно-основном взаимодействии в растворе; $\Delta Z_{\text{газ.}}$ — изменение термодинамического потенциала при реакции присоединения протона основанием в вакууме; ΔZ_{H^+}, ΔZ_{BH^+} и ΔZ_{B} — изменения термодинамического потенциала при сольватации соответственно протона, карбониевого иона и молекул основания. Сольватация образующегося в кислой среде карбониевого иона, вероятно, происходит преимущественно вокруг координационно ненасыщенного атома, т. е. вокруг карбониевого углерода $>C^+-OH$. Мы предполагаем, что тиофеновое ядро, расположенное рядом с карбонильной группой, а в кислой среде рядом с карбониевым углеродным атомом, создает пространственные препятствия сольватации карбониевого иона (в литературе имеются сведения о стерических препятсвиях между карбонильной группо и соседним гетероатомом [18]). Энергия сольватации карбониевого иона вследствие этого понижается и определяемая константа основности кетона оказывается меньше, чем следовало бы ожидать.

Наибольшая величина основности оказалась у тех пентадиенонов, у которых карбонильная группа расположена по средине сопряженной цепи, т. е. в том случае, когда она отдалена от ароматических и гетероциклических ядер. Этот факт заставляет нас предположить, что и бензольное ядро создает некоторые пространственные препятствия сольватации карбониевого иона, проявляющиеся, однако, в значительно меньшей степени, чем препятствия, создаваемые гетероциклическим ядром.

Истинную основность кетонов, независящую от сольватационных эффектов, или, как ее называют, основность в вакууме, можно охарактеризовать в известной мере валентной частотой

колебания карбонильной группы в инфракрасной области [19, 20]. Чем меньше характеристическая частота карбонильной группы, тем больше величина электронной плотности на атоме кислорода и тем больше основность соединения.

Полученные нами данные инфракрасных спектров показывают, что частота колебания карбонильной группы меньше именно у того из тиофеновых аналогов халкона, у которого карбонильная группа расположена рядом с тиофеновым ядром (ср. II и III). Следовательно, как мы и предполагали, у него больше истинная основность. В случае пентадиенонов частота колебания карбонильной группы мало зависит от положения ее в сопряженной цепи углеродных атомов (ср. V и VI, VII, VIII и IX, X и XI). Из этого следует, что истинная основность в ряду изомерных пентадиенонов изменяется незначительно.

Отсутствие корреляции между характеристической частотой колебания карбонильной группы и определяемой в сернокислотных растворах основностью кетонов подтверждает сделанное нами предположение о наличии пространственных препятствий при сольватации карбониевых ионов.

Интересно отметить, что введение виниленовой группы в молекулу ненасыщенного кетона, согласно нашим данным, увеличивает его основность. Однако введение виниленовой группы в различные по своему строению кетоны ведет к неодинаковому увеличению отновности. Если сравнить константы основности халконов и их винилогов, то оказывается, что в случае халкона введение виниленовой группы больше всего сказывается на основности. Основность в этом случае увеличивается более, чем в 6 раз (ср. 1 с V). У тиофеновых аналогов халкона влияние виниленовой группы на основность значительно меньше (ср. II и VII, III и IX, IV и X). Основность значительно возрастает во всех случаях, когда вследствие введения виниленовой группы карбонильная группа располагается по средине сопряженной цепи.

Таким образом, полученные нами данные об увеличении основности ненасыщенных кетонов при введении виниленовой группы не согласуются с результатами Вассермана [15], который получил при исследовании п-метоксифенилполиеновых альдегидов с различным количеством сопряженных виниленовых групп примерно одинаковые значения констант основности.

Выводы.

1. Спектрофотометрическим методом в растворах серной кислоты измерены константы основности халкона, 1-тиенил-3-фенил-, 1,3-дитиенил-пропенонов, 1,5-дифенил-, 1-тиенил-5-фенил- и 1,5-дитиенил-пентадиенонов с сопряженной системой связей и различным положением карбонильной группы. Полученные кон-

станты основности сопоставлены с величинами характеристической частоты колебания карбонильной группа и строением изученных соединений.

2. Установлено, что в ряду изученных ненасыщенных кетонов замена бензольных ядер на тиофеновые, а также введение виниленовой группы ведет к увеличению основности.

3. Положение карбонильной группы в сопряженной цепи углеродных атомов оказывает существенное влияние на величину основности: в случае пропенонов наиболее основны, те, у которых карбонильная группа расположена рядом с бензольным ядром, в случае пентадиенонов — те, у которых карбонильная группа находится по средине сопряженной цепи.

4. Отсутствие корреляции между характеристической частотой колебания карбонильной группы и величиной основности кетонов в сернокислотных растворах объяснено наличием пространственных препятствий при сольватации карбониевых ионов.

Литература

1. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Госхимиздат, 1960 г.
2. Н. А. Валяшко, Ю. С. Розум, ЖОХ, **16**, 601 (1946).
3. L. Wiles, E. C. Baughan, J. Chem. Soc., **1953**, 933.
4. Alexsander, Jonig Organig Reduction, 1951.
5. Курсанов, Сеткина, ДАН СССР, **94**, 69 (1954).
6. В. Ф. Лаврушин и др., ЖОХ, **26**, 2407, 2697, 3075 (1956).
7. A. Bayer, V. Villiger, Ber., **35**, 1194 (1902).
8. H. Kauffmann, F. Kieser, Ber., **46**, 3788 (1913).
9. H. Stobbe, R. Haertel, A., **370**, 99 (1909).
10. S. Nagakura, A. Minegishi, K. Stanfield, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1033 (1957).
11. Ю. Л. Халдна, В. А. Пальм, ДАН СССР, 135, 667 (1960).
12. L. Flexer, L. Hammett, J. Am. Chem. Soc., **57**, 2103 (1935).
13. R. Stewart, K. Jates, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6355 (1958).
14. K. Jates, R. Stewart, Canad. J. Chem., **37**, 664 (1959).
15. A. Wassermann, J. Chem. Soc,. **1958**, 1014.
16. L. Hammett, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2721 (1932).
17. В. Ф. Лаврушин, С. В. Цукерман, В. М. Никитченко, ЖОХ, **32**, 000 (1962).
18. J. Otsuji, M. Kubo, E. Imoto, РЖХим, 1960, № 80949.
19. W. Gordy, S. Stanford, J. Chem. Phys., **8**, 175 (1940).
20. H. Brockmann, B. Franck, C. A., **50**, 4633g (1956).
21. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, стр. 165, Иниздат, Москва, 1957.

BASICITY AND STRUCTURE OF CHALCONE THIOPHENE ANALOGS

S. V. Tsukerman, L. A. Kutulya, V. M. Nikitshenko, V. F. Lavrushin

A. M. Gorky Kharkov State University

Summary

The basicity constants of chalcone, 1-(thienyl-2)-3-phenyl-propenone-1; 1-(thienyl-2)-3-phenyl-propenone-3; 1,3-di-(thienyl-2) 3-phenyl-propenone-1; 1,5-di-phenyl-pentadienone-1; 1,5-di-phenyl-

pentadienone-3, 1-(thienyl-2)-5-phenyl-pentadienone-5; 1,5-di-(thienyl-2)-pentadienone-1 and 1,5-di-(thienyl-2)-pentadienone-3 were determined by the spectrophotometric method in solutions of sulfuric acid of different concentrations (~ 50—60%). The obtained values of basicity constants were compared with the measured values of characteristic frequency of vibration of carbonyl groups as well as with the structure of the investigated compounds. The comparison of basicity constants of chalcone and its thienyl analogs showed that the substitution of the aromatic nucleus by the thiophene one would lead to a considerable increase of basicity, which is accounted for by the electron-positive character of the thiophene nucleus.

An especially large increase in basicity is observed when we replace both phenyls of chalcone by 2-thienyl. In the corresponding pentadienones the influence of the thiophene nucleus upon basicity is observed to be considerably weaker.

The basicity of the investigated cetones is greatly dependent on the position of the carbonyl group in the conjugated chain of carbon atoms. In the case of propenones the isomer having the carbonyl group farther from the thiophene nucleus is more basic.

Among pentadienones especially large basicity is possessed by the isomers having the carbonyl group in the middle of the conjugated chain

At the same time the value of the characteristic vibration frequency of the carbonyl group is less for the thiophene analog of chalcone in which the carbonyl group is in the immediate vicinity of the thiophene nucleus. This means that it is this isomer that has a real basicity larger than the others.

In the case of pentadienones the characteristic vibration frequency of the carbonyl group is but slightly dependent on the position of carbonyl in a conjugated chain.

We have accounted for the absence of any correlation between the cetones basicity in sulfuric acid solutions and characteristic vibration frequency of the carbonyl group by the presence of space hindrances during the solvation of the correspondings carbonium ions produced in an acid medium.

These hindrances are produced by the thiophene nucleus and to a smaller degree by the benzene one.

From the data obtained by us it also follows that the introduction of the vinylene group into its thiophene analogs leade to the increase of basicity.

ПРЕВРАЩЕНИЯ АМИНОТРИФЕНИЛКАРБОНОЛОВ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

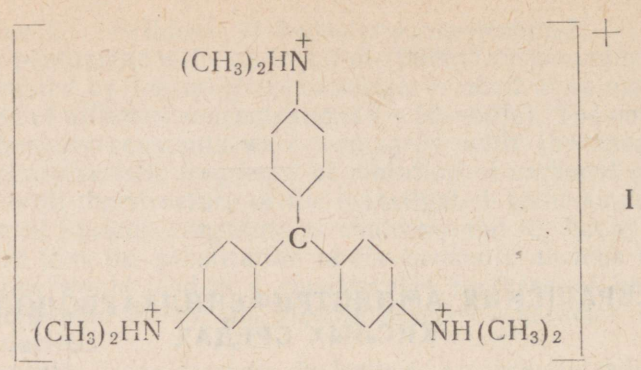
Н. Г. Белоцерковская и О. Ф. Гинзбург

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Несмотря на то, что трифенилметановые красители известны уже очень давно, их кислотно-основные превращения в сильнокислых средах изучены еще недостаточно. Это побудило нас рассмотреть поведение аминотрифенилкарбинолов в растворах серной кислоты различной концентрации.

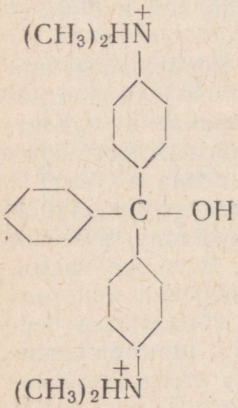
В качестве объектов исследования мы избрали 4-диметиламинотрифенилкарбинол (ДМАТК), красители малахитовый зеленый и кристаллический фиолетовый. На основании имеющихся в литературе данных,[1, 2] можно было ожидать, что кислотно-основные превращения этих соединений не будут сопровождаться побочными процессами сульфирования и окисления.

Герцес [3] и Роберт [4, 5] установили, что по мере увеличения концентрации соляной кислоты интенсивность окраски растворов ДМАТК сначала возрастает, а затем несколько падает. Аналогичное явление наблюдалось [3] в солянокислых растворах кристаллического фиолетового. По данным Темпсона и Смита [6] растворы кристаллического фиолетового в концентрированной серной кислоте имеют оранжево-коричневую окраску, которая обусловлена присутствием карбониевых ионов. В то же время, по наблюдениям Бранча и Вальба [2] при растворении кристаллического фиолетового в 96% серной кислоте образуются бесцветные растворы, что, по их мнению, связано с присоединением бисульфат иона к центральному углеродному атому четырехзарядного катиона кристаллического фиолетового I

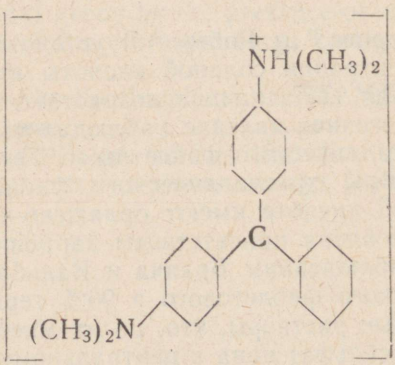


I

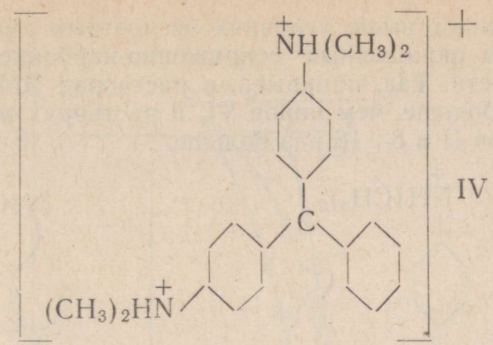
Невман и Дено [7] на основании криоскопических исследований пришли к выводу, что малахитовый зеленый и кристаллический фиолетовый в моногидрате существуют в форме трехзарядных ионов, причем трехзарядному иону малахитового зеленого они приписывали карбониевую структуру, а трехзарядному иону кристаллического фиолетового — хиноидную. Барбье, Румпф и Виль [8] наблюдали рост оптической плотности растворов малахитового зеленого в серной кислоте, при увеличении концентрации последней выше 5%. При этом возрастание оптической плотности они связывали с превращением двухзарядных ионов II и III в трехзарядный сопряженно-карбониевый ион IV.



II ,



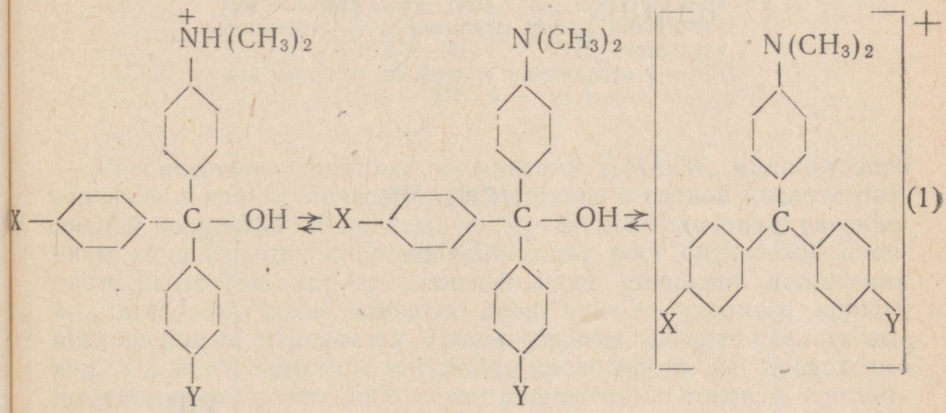
III



Однако такое объяснение нельзя признать правильным. Рассмотрение строения иона II показывает, что в этом соединении подвижность гидроксильной группы должна быть меньше, чем в трифенилкарбиноле. Как известно [9], галохромия трифенилкарбинола в заметной степени начинает проявляться лишь в 46% серной кислоте, и поэтому наблюдавшееся Барбье, Румпфом и Вилем [8] явление не может быть обусловлено диссоциацией карбинольной группы иона II.

Изучение кислотно-основных превращений соединений трифенилметанового ряда проводилось спектрофотометрическим методом на спектрофотометрах СФ-4 и СФ-2М.

Из литературных [8, 10, 11, 12] и полученных нами данных следует, что в водных растворах со значением pH около 0 имеет место равновесие (1)

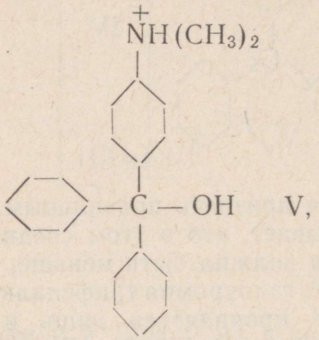


где для ДМАТК $x = y = H$,

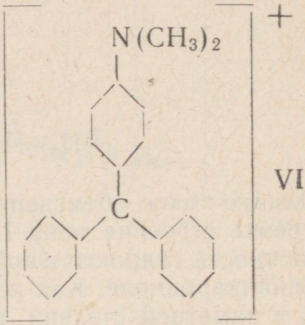
малахитового зеленого $x = \overset{+}{N}H(CH_3)_2$; $y = H$,

кристаллического фиолетового $x = y = \overset{+}{N}H(CH_3)_2$.

В указанных выше условиях бесцветных аммониевых ионов больше, чем окрашенных сопряженно-карбониевых ионов той же зарядности. Так, например, в растворах ДМАТК ионов V в 6,5—8 раз больше, чем ионов VI, в растворах малахитового зеленого ионов II в 8—16 раз больше,

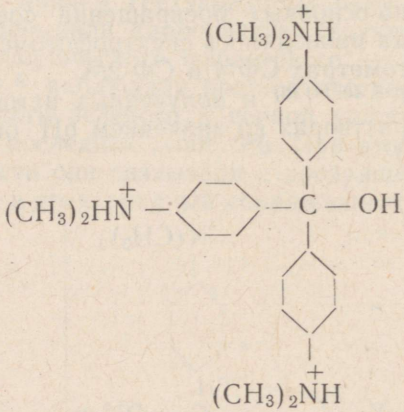


V,

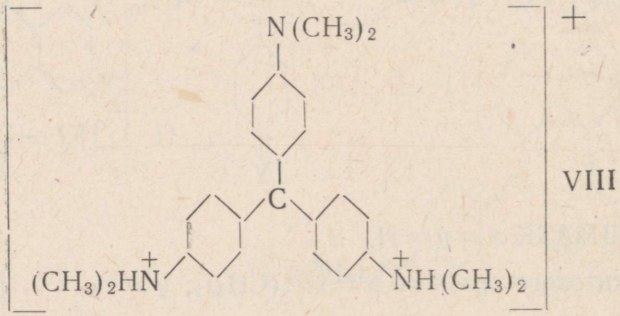


VI

чем ионов III, в растворах кристаллического фиолетового ионов VII в 79 раз больше, чем ионов VIII. Однако, в более



VII,



VIII

кислых растворах эти соотношения изменяются.

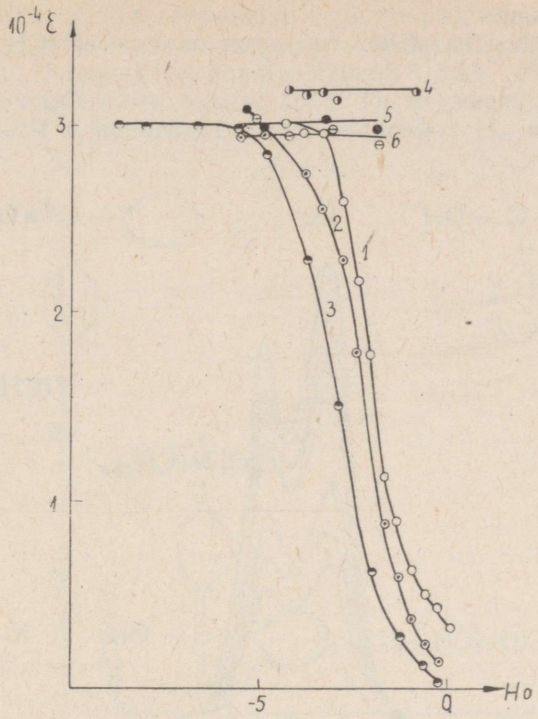
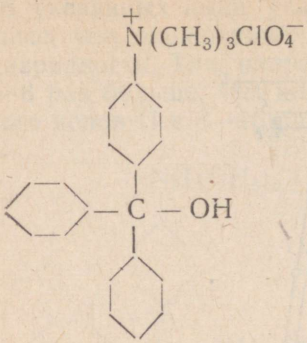


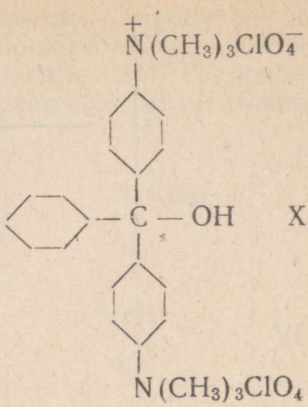
Рис. 1. Изменение концентрации сопряженно-карбониевых ионов (III), (VI) и (VIII) в зависимости от кислотности среды; серная кислота 1 — VI; 2 — III; 3 — VIII; смесь ледяной уксусной кислоты и моногидрата 4 — VI; 5 — III; 6 — VIII.

Рассмотрение спектров поглощения ДМАТК, малахитового зеленого и кристаллического фиолетового в серной кислоте различной концентрации показывает, что во всех случаях с увеличением концентрации кислоты происходит рост оптической плотности растворов, весьма незначительное смещение положения λ_{max} в сторону более длинных волн, причем характер кривых поглощения не изменяется. Таким образом, следует сделать вывод, что в исследуемом интервале кислотности не происходит возникновения каких-либо новых окрашенных ионов, а соответственно увеличивается концентрация сопряженно-карбониевых ионов VI, III VIII (рис. 1).

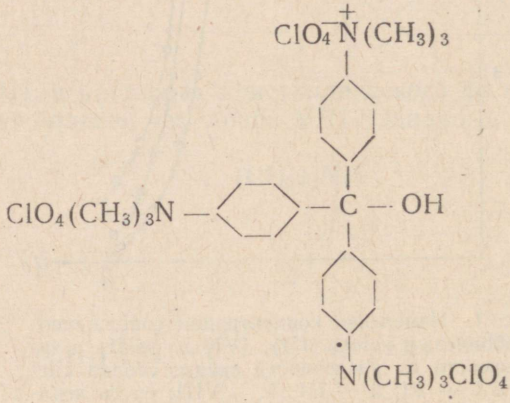
Это увеличение происходит за счет уменьшения концентрации аммониевых ионов V, II и VII. Справедливость такого вывода подтверждается и тем, что у ионов IX, а также X и XI [13] галохромия наблюдается в растворах серной



IX,



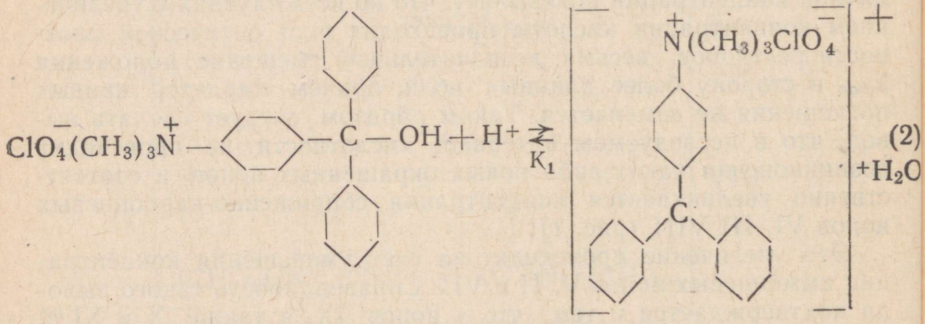
X,



XI

кислоты, концентрации которых соответственно равны 56%, 65% и 75%, а в менее концентрированной серной кислоте соединения эти образуют бесцветные растворы.

Количественное изучение равновесия (2)



IX XII

(2)

устанавливающегося в сернокислых растворах большей концентрации (рис. 2) позволило вычислить константу гидролиза соединения XII, которая оказалась равной * $5{,}24 \cdot 10^8$. Как показали проведенные нами опыты (рис. 1), в смесях ледяной уксусной кислоты и моногидрата при значениях H_0, которые при-

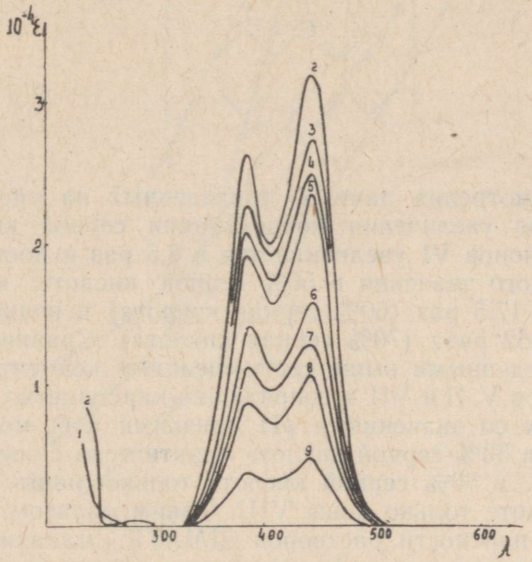
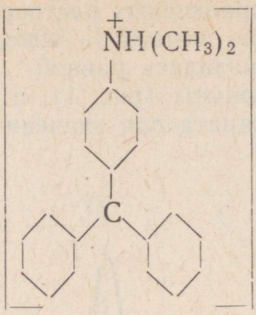


Рис. 2. Спектры поглощения 4-(триметиламмоний-перхлорат)-трифенилкарбинола в серной кислоте.
Концентрация серной кислоты %: 1 — 49,80; 2 — 80,01; 3 — 62,70; 4 — 61,00; 5 — 60,70; 6 — 60,00; 7 — 58,35; 8 — 57,55; 9 — 56,35.

сущи описанным выше сернокислым растворам ДМАТК, кристаллического фиолетового и малахитового зеленого, последние существуют в виде сопряженно-карбониевых ионов, VI, III и VIII. Поэтому оптическая плотность таких растворов является постоянной и практически равна максимально возможному значению оптической плотности растворов этих соединений в серной кислоте. Таким образом, изменение оптической плотности рассмотренных выше сернокислых растворов ДМАТК, малахитового зеленого и кристаллического фиолетового не может быть связано с превращением ионов VI, III и VIII в ионы XII, IV и I. Такого рода превращения, как будет показано ниже, происходят в более кислых средах.

* При вычислении константы гидролиза карбинола пользовались шкалой кислотности C_0 [9].



XII

Из рассмотрения данных, приведенных на рис. 1, следует, что, по мере увеличения концентрации серной кислоты, концентрация ионов VI увеличивается в 8,5 раз и достигает своего максимального значения в 50% серной кислоте, концентрация ионов III в 17,5 раз (60% серная кислота) и концентрация ионов VIII в 62 раза (70% серная кислота). Сравнивая эти данные с приведенными выше соотношениями концентраций аммониевых ионов V, II и VII и сопряженно-карбониевых VI, III и VIII в растворах со значениями pH близкими к 0, можно сделать вывод, что в 50% серной кислоте практически существуют только ионы VI, в 60% серной кислоте только ионы III, а в 70% серной кислоте только ионы VIII. Таким образом, возрастание оптической плотности растворов ДМАТК, малахитового зеленого и кристаллического фиолетового с увеличением концентрации серной кислоты обусловлено сдвигом равновесия (1) в сторону образования сопряженно-карбониевых ионов, а не образованием ионов высшей зарядности, как это думали Барбье, Румпф и Виль.[8] Сдвиг этот вызван тем, что коэффициенты активности аммониевых и сопряженно-карбониевых ионов с изменением концентрации серной кислоты меняются в различной степени. Дифференцирующее действие серной кислоты приводит к тому, что с увеличением концентрации последней способность центрального углеродного атома отдавать гидроксил возрастает в большей степени, чем способность диметиламиногруппы присоединять протон. Такое же дифференцирующее действие серной кислоты можно проследить и при сопоставлении кислотно-основных превращений веществ, содержащих только амино или только карбинольную группу. На рис. 3 представлена зависимость логарифма отношения концентраций кислой и основной форм 4,4′,4″-трихлортрифенилкарбинола (2) и 4-хлор-2-нитроанилина (1)* от нормальности кислоты. С некоторым прибли-

* Данные о степени ионизации 4,4′,4″-трихлортрифенилкарбинола взяты из работы Дено[9], данные о степени ионизации 4-хлор-2-нитроанилина взяты из работ Пауля и Лонга.[14]

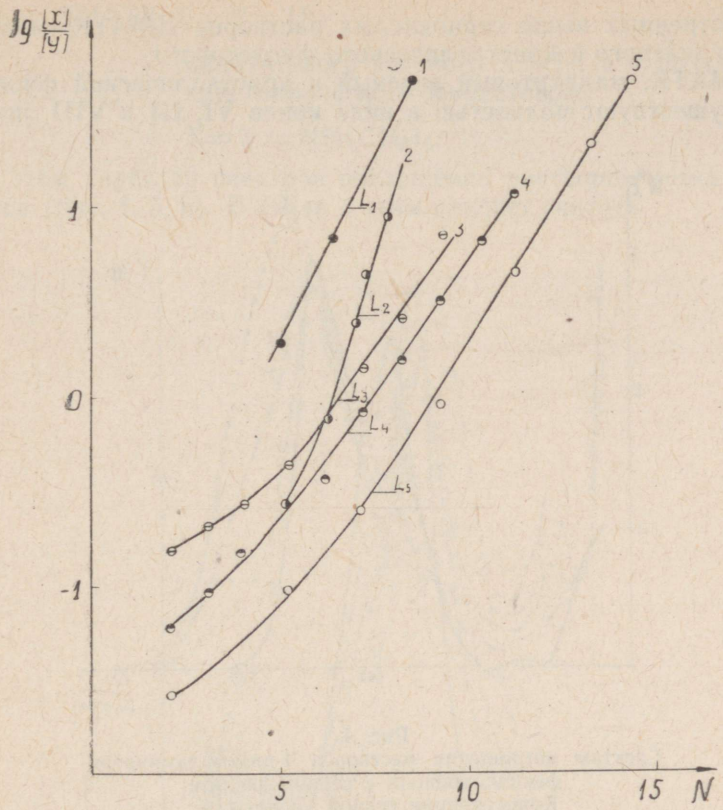


Рис. 3. Сдвиг равновесия с изменением нормальности серной кислоты.

1 — 4-хлор-2-нитроанилин X = [BH]; У = [B]; 2 — 4,4′; 4″-трихлортрифенилкарбинол X = концентрация сопряженно карбониемого иона; У — концентрация карбинола; 3 — 4-диметиламинотрифенилкарбинол X = [V]; У = [V]; 4 — малахитовый зеленый X = [III]; У = [II]; 5 — кристаллический фиолетовый X = [VIII]; У = [VII].

$\operatorname{tg}\alpha_1 = 0{,}38$; $\operatorname{tg}\alpha_2 = 0{,}68$; $\operatorname{tg}\alpha_2 - \operatorname{tg}\alpha_1 = 0{,}30$; $\operatorname{tg}\alpha_3 = 0{,}28$; $\operatorname{tg}\alpha_4 = 0{,}30$; $\operatorname{tg}\alpha_5 = 0{,}34$.

жением можно считать, что зависимость это носит линейный характер. Зависимость логарифма отношения концентраций сопряженно-карбониевых ионов к аммониевым в том же интервале кислотности так же примерно является прямолинейной (3, 4, 5). Из рассмотрения данных, приведенных на рис. 3, следует, что значение $\operatorname{tg}\alpha_2 - \operatorname{tg}\alpha_1$ сопоставимо со значением $\operatorname{tg}\alpha_3$, $\operatorname{tg}\alpha_4$ и $\operatorname{tg}\alpha_5$. Этот приближенный расчет подтверждает высказанное выше предположение о причинах изменения оптической плотности

рассмотренных выше сернокислых растворов ДМАТК, малахитового зеленого и кристаллического фиолетового.

ДМАТК, малахитовый зеленый и кристаллический фиолетовый существуют полностью в виде ионов VI, III и VIII лишь в

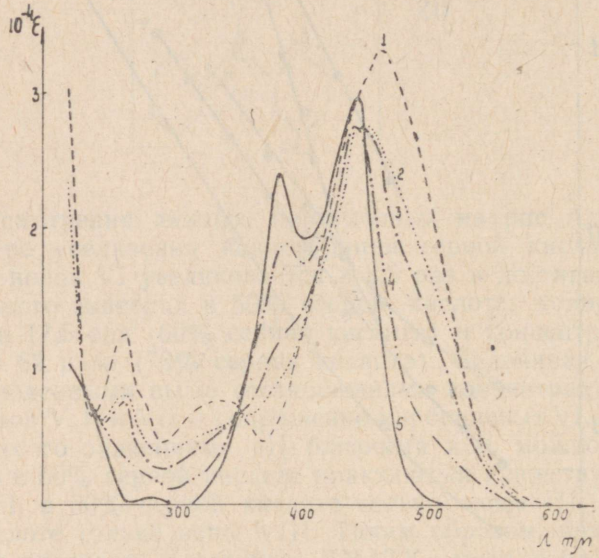
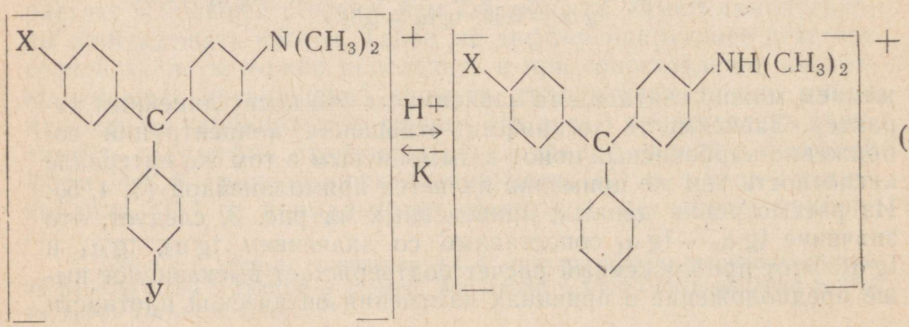


Рис. 4.
Спектры поглощения растворов 4-диметиламинотрифенилкарбинола в серной кислоте.
Концентрация серной кислоты %:
1 — 55,81, 2 — 66,59, 3 — 69,01, 4 — 71,75, 5 — 80,01.

сравнительно узком интервале кислотности (см. рис. 1). В более кислых средах ионы VI, III и VIII начинают солеобразовать по диметиламиногруппе, и соответственно образуются ионы XII, IV и I (уравнение 3).



(3)

где для ДМАТК $X = У = H$;

„ „ „ малахитового зеленого $X = H$, $У = \overset{+}{N}H(CH_3)_2$;

„ „ „ кристаллического фиолетового

$X = У = \overset{+}{N}H(CH_3)_2$.

При этом характер спектров поглощения растворов резко изменяется (рис. 4, 5, 6). В связи с этим следует считать

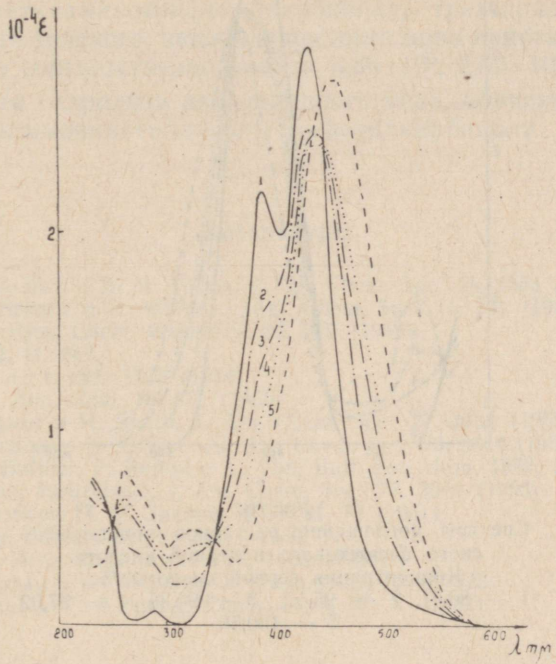


Рис. 5.
Спектры поглощения растворов малахитового зеленого в серной кислоте.
Концентрация серной кислоты %:
1 — 64,95, 2 — 79,82, 3 — 81,22, 4 — 83,10, 5 — 89,83.

утверждение Невмана и Дено[7] о том, что ион I в моногидрате не образуется, не верным. Также не было обнаружено присоединения бисульфат иона к иону I, о чем писал Бранч и Вальба.[2] Наличие изобестических точек на спектрах поглощения (рис. 4, 5, 6) показывает, что в этих условиях превращения, происходящие по уравнению 3, не осложняются другими процессами. На основании полученных экспериментальных данных были вычислены константы ионизации диметиламиногруппы ио-

нов * XII, IV и I. При этом, как и следовало ожидать, основность диметиламиногруппы в ионе VI ($K_2 = 3{,}89 \cdot 10^5$) оказалась больше, чем в ионе III ($K_3 = 2{,}00 \cdot 10^7$), а в последнем больше, чем в ионе VIII ($K_4 = 1{,}20 \cdot 10^9$). Основность диметиламиногруппы в



Рис. 6.
Спектры поглощения растворов кристаллического фиолетового в серной кислоте.
Концентрация серной кислоты %:
1 — 80,01, 2 — 95,50, 3 — 96,36, 4 — 97,02
5 — 100,50.

ионе VI определялась также и в смеси ледяной уксусной кислоты и моногидрата. Найденная при этом константа ионизации ($K_5 = 6{,}31 \cdot 10^5$) по своей величине близка к значению приведенной выше величины K_2, полученной в среде серной кислоты.

Выводы

В растворах серной кислоты соотношение между концентрациями аммониевых и сопряженно-карбониевых ионов, образующихся из диметиламинотрифенилкарбинолов, не является постоянным: по мере увеличения концентрации серной кислоты равновесие в растворе сдвигается в сторону образования сопряженно-

* При вычислении констант ионизации пользовались шкалой кислотности H_0 [14].

карбониевых ионов, и имеется область, в которой аммониевые ионы отсутствуют и существуют только сопряженно-карбониевые. Это явление объясняется тем, что с изменением концентрации серной кислоты коэффициенты активности аммониевых и сопряженно-карбониевых ионов меняются не пропорционально друг другу, так как ионы эти принадлежат к различным химическим типам.

Константы ионизации диметиламиногрупп двухзарядного иона 4-диметиламинотрифенилкарбинола, трехзарядного иона малахитового зеленого, четырехзарядного иона кристаллического фиолетового соответственно равны: $3{,}89 \cdot 10^5$, $2{,}00 \cdot 10^7$, $1{,}20 \cdot 10^9$.

Константа гидролиза двухзарядного иона, образующегося из 4-(триметиламмонийперхлорат)-трифенилкарбинола равна $5{,}24 \cdot 10^8$.

Литература.

1. G. E. K. Branch u B. M. Tolber, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1564 (1954).
2. G. E. K. Branch u H. Walba, J. Am. Chem. Soc., **71**, 781 (1949).
3. P. M. Heertjes, Chem. Weekblad, **39**, 210 (1942). C. Z. **1942**, II, 642.
4. J. Robert. C. r. **226**, 1738 (1948).
5. J. Robert, Ann. chim. **10**, 871 (1955).
6. G. Thompson u H. Smith, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4432 (1955).
7. M. S. Newman u N. C. Deno, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3644 (1951).
8. A. M. A. Barbier, P. Rumpf u C. Viel, Bull. Soc. chim. **1959**, 1474.
9. N. C. Deno, Jaruzelskei, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3044 (1955).
10. О. Ф. Гинзбург, П. М. Завлин, ЖОХ **31**, 75 (1961).
11. M. Gillioir, Cahiers de physiques, **1956**, 71
12. R. Cigen, Acta chem. scand., **12**, 1456 (1958).
13. M. A. Murray u G. Williams. J. Chem. Soc., **1950**, 3322.
14. M. A. Paul u F. A. Long, Chem. Revs, **57**, 1, (1957).

THE BEHAVIOUR OF AMINOTRIPHENYLCARBYNOLS IN ACID MEDIUMS

N. G. Belotserkovskaya and O. F. Ginzburg

Summary

In the sulphuric acid solutions the correlation between the concentrations of ammonium and conjugated-carbonium ions, formed from dimethylaminotriarylcarbonols is not constant. As the sulphuric acid concentration increases the equilibrium shifts to conjugated-carbonium ions and there exists a region in which ammonium ions are absent and only conjugated-carbonium ions are present.

This phenomenon is due to the fact that activity coefficients of ammonium and conjugated-carbonium ions do not change in proportion to each other since these ions are of different chemical types.

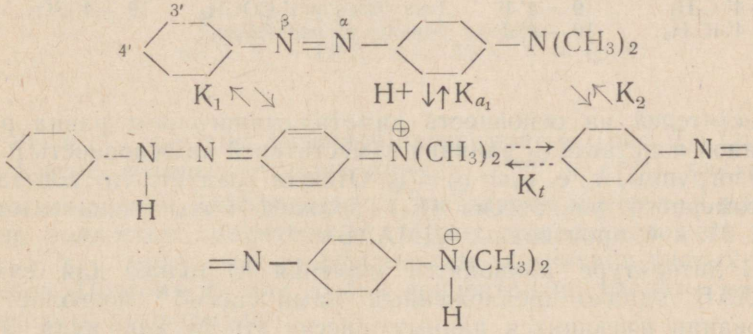
The equilibrium ionisation constants of dimethylaminogroups of 4-dimethyl-aminotriarylcarbinol having a double charge, of Malachite green having a triple charge and of Crystal Violet having a quaternary charge found in sulphuric acid are respectively equal $3.89 \cdot 10^5$, $2.00 \cdot 10^7$, $1.20 \cdot 10^9$.

The equilibrium constant of hydrolysis of 4-(trimethylammonium) tryphenylearbinol perchlorat found in sulphuric acid-water mixtures is equal to $5.24 \cdot 10^8$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ТАУТОМЕРНОГО РАВНОВЕСИЯ ОДНОЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ П-ДИМЕТИЛАМИНОАЗОБЕНЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Ю. Л. Каминский и И. Я. Берштейн

В работах Ганча [1] и других исследователей установлено, что п-диметиламиноазобензол (ДМААБ) и его производные в кислых растворах образуют два таутомерных катиона — хинонгидразонный (I) и аммонийный (II) [2].



Как показал Роджерс с сотрудниками, показатели первой эффективной константы кислотности (pK_1) 4′-производных ДМААБ линейно зависят от σ-констант заместителей [3]. Впоследствии в литературе появились значения pK_{a_1} и для других 3′- и 4′-производных ДМААБ [4]. Нанеся их на график, мы убедились, что все значения pK_{a_1} удовлетворительно ложатся на прямую (рис. 1). Полученная величина $\rho = -0{,}65$ для всей совокупности данных несколько отличается от значения $\rho = -0{,}55$, приводимого Роджерсом для группы 4′-производных.

Так как таутомеры присутствуют в смеси в сопоставимых количествах, линейная зависимость pK_{a_1} от σ может существовать лишь при условии, что реакционная константа ρ_2 влияния

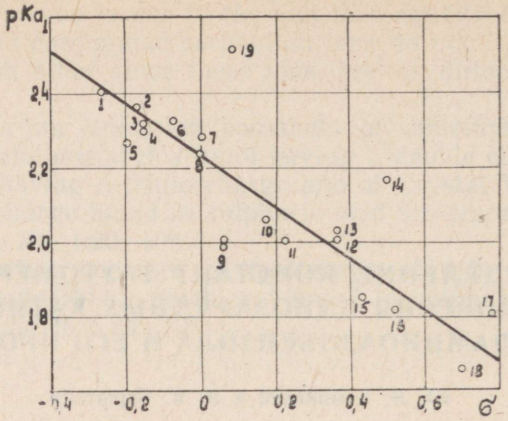


Рис. 1. Зависимость между pK_{a_1} 4′-производных ДМААБ в 50% спирте и σ-константами заместителей. $\varrho = -0{,}65$; $pK_{a_1}^0 = 2{,}24$.

1 —4′-OCH_3	6 —3′-CH_3	11 —4′-Cl	16 —4′-SCN
2 —4′-CH_3	7 —H	12 —3′-Cl	17 —4′-NO_2
3 —4′-iC_3H_7	8 —4′-$NHCOCH_3$	13 —3′-$COCH_3$	18 —3′-NO_2
4 —4′-C_2H_5	9 —4′-F	14 —4′-$COCH_3$	19 —4′-SO_3
5 —4′-iC_4H_9	10 —4′-J	15 —3′-CF_3	

заместителей на основность диметиламиногруппы равна реакционной константе ϱ_1 влияния заместителей на основность β-азота азогруппы, т. е. $\varrho_1 = \varrho_2 = \varrho$. Отсюда следует, что константы таутомерного равновесия (K_t) должны быть одинаковыми у всех 3′- и 4′-производных ДМААБ[5].

В литературе приводятся значения K_t только для самого ДМААБ; однако предложенный нами способ[6] позволяет на основании имеющихся данных рассчитать K_t для ряда 3′- и 4′-производных ДМААБ и сравнить их между собой. Положение таутомерного равновесия зависит от концентрации кислоты в растворе; следовательно, сравнивать между собой можно лишь значения K_t, относящиеся к растворам с одинаковой концентрацией кислоты.

Для вычисления K_t мы использовали данные Савицкого[4] по спектрам поглощения 4′-производных ДМААБ в 50% спирте с различной концентрацией соляной кислоты. Концентрации соляной кислоты в исследованных растворах таковы, что в них присутствуют практически только таутомеры I и II в различных соотношениях. Суммарная концентрация таутомеров в растворе постоянна, и они не поглощают при λ_{max} друг друга. Поэтому молярные коэффициенты экстинкции смеси таутомеров при их

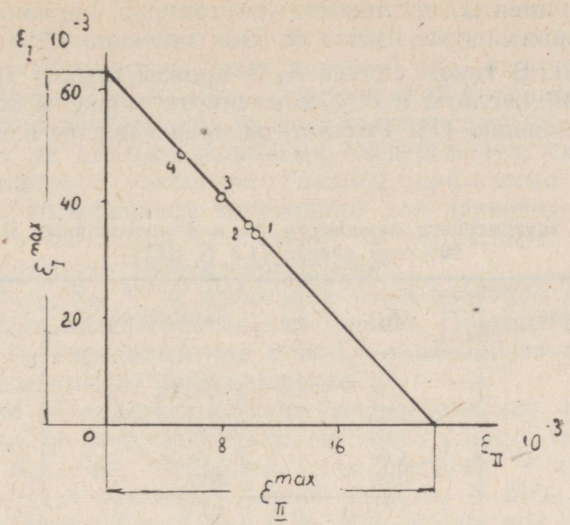


Рис. 2. Графическое определение величин $\varepsilon_{\text{I}}^{\max}$ и $\varepsilon_{\text{II}}^{\max}$ для ДМААБ в 50%-ном спирте (ε_{I} при 518 mμ, ε_{II} при 320 mμ).
Концентрация соляной кислоты:
1 — 0,6 N; 2 — 1,2 N; 3 — 3,0 N; 4 — 6,0 N.

λ_{max} (ε_{I} и ε_{II}) связаны линейной зависимостью (рис. 2). Отрезки на осях, которые отсекает прямая ($\varepsilon_{\text{II}}^{max}$ и $\varepsilon_{\text{I}}^{max}$), численно равны молярным коэффициентам экстинкции смеси при равновесии, полностью сдвинутом в сторону соответствующего таутомера, т. е. молярным коэффициентам экстинкции чистых таутомеров. Поэтому K_t при любой концентрации кислоты можно определить по формуле:

$$K_t = \frac{\varepsilon_{\text{I}}}{\varepsilon_{\text{II}}} \cdot \frac{\varepsilon_{\text{II}}^{max}}{\varepsilon_{\text{I}}^{max}}, \qquad (1)$$

где ε_{I} и ε_{II} — молярные коэффициенты экстинкции смеси таутомеров при их λ_{max}, измеренные при данной концентрации кислоты.

Таким способом мы получили значения K_t для ДМААБ и его 4′-производных в 1,2 N растворе соляной кислоты в 50%-ном спирте. Данные приведены в табл. 1.

Для 3′-производных Савицкий приводит значения молярных коэффициентов экстинкции смеси таутомеров только при одной концентрации соляной кислоты (1,2 N). Так как 3′-заместители не входят в цепь сопряжения и поэтому мало влияют на моляр-

ные коэффициенты экстинкции таутомеров, можно принять, что все 3′-производные имеют то же значение $\varepsilon_{II}^{max}/\varepsilon_{I}^{max}$, что и сам ДМААБ. В таком случае K_t 3′-производных в 1,2 N растворе соляной кислоты в 50%-ном спирте также можно вычислить по уравнению (1). Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Константы таутомерного равновесия 3′- и 4′-производных ДМААБ в 50%-ном спирте (1,2 N HCl)

Заместитель	K_t	Заместитель	K_t
H	1,34	3′-OC_2H_5	1,66
4′-CH_3	1,07	3′-$NHCOCH_3$	1,47
4′-C_2H_5	1,06	3′-Cl	1,34
4′-iC_3H_7	1,08	3′-$COCH_3$	1,34
4′-OCH_3	0,75	3′-NO_2	1,29
3′-CH_3	1,51	3′-CF_3	1,18

Как и следовало ожидать, все полученные значения K_t приблизительно одинаковы. Абсолютная величина K_t близка к единице, а среднее значение равно $1{,}26 \pm 0{,}18$.

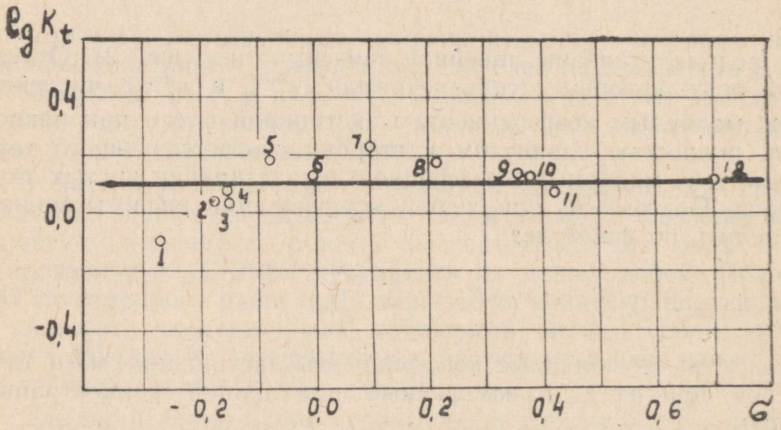


Рис. 3. Логарифмы констант таутомерного равновесия 3′- и 4′-производных ДМААБ.

1 —4′-OCH_3; 2 —4′-CH_3; 3 —4′-C_2H_5; 4 —4′-iC_3H_7; 5 —3′-CH_3; 6 —H; 7 —3′-OC_2H_5; 8 —3′-$NHCOCH_3$; 9 —3′-Cl; 10 —3′-$COCH_3$; 11 —3′-CF_3; 12 —3′-NO_2

Прямая линия — среднее значение $\lg k_t$.

Как видно из рис. 3, для большинства соединений знак отклонения $\lg K_t$ от его среднего значения совпадает со знаком отклонения соответствующих опытных значений pK_{a1} от прямой $pK_{a1} = f(\sigma)$, проведенной по методу наименьших квадратов (рис. 1). Это позволяет считать, что сходимость вычисленных значений K_t ограничена не столько ошибками эксперимента, сколько точностью, с которой уравнение Гаммета применимо к данным pK_{a1}. Т. к. коэффициент корреляции для зависимости $pK_{a1} = f(\sigma)$ не очень высок ($r = 0{,}843$), то полученную сходимость K_t следует считать удовлетворительной.

Величины pK_{a1} [3, 4] и найденные нами значения K_t вычислены из разных экспериментальных данных. Поэтому вывод о постоянстве K_t, сделанный при анализе зависимости $pK_{a1} = f(\sigma)$, получил свое прямое подтверждение.

Если же определять K_t для этих соединений при другой кислотности, то получатся иные, но снова равные между собой значения K_t. Так, например, для четырех 4′-производных ДМААБ в 6,1 N растворе соляной кислоты в 50%-ном спирте среднее значение $K_t = 2{,}99 \pm 0{,}19$. Как видно, при переходе от 1,2 N к 6,1 N раствору соляной кислоты K_t увеличивается более чем в 2 раза.

Литература

1. A. Hantzsch, A. Burawoy, Ber., **63**, 1760 (1930).
2. G. E. Lewis, Tetrahedron, **10**, 129 (1960).
3. M. T. Rogers, T. W. Campbell, R. W. Maatman, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5122 (1951).
4. E. Sawicki, J. Org. Chem., **22**, 621 (1957).
5. Si-Jung Yeh, H. H. Jaffe, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3283 (1959).
6. Ю. Л. Каминский, И. Я. Берштейн, О. Ф. Гинзбург, ДАН СССР, 1962 г. в печати.

ESTIMATION OF THE TAUTOMERIC EQUILIBRIUM CONSTANTS OF THE CATIONS OF P-DIMETYLAMINOAZOBENZENE AND ITS DERIVATIVES

I. L. Kaminskiy and I. J. Bernschtein

Summary

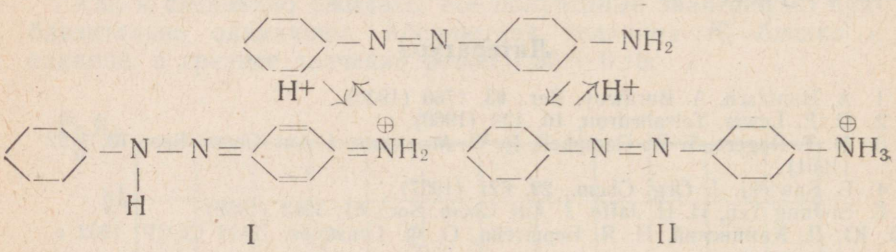
The constants of the tautomeric equilibrium involving the monocharged cations of twelve 3′- and 4′-derivatives of the dimethylaminoazobenzone, are calculated. The average value of K_t in the 1.2 N hydrochloric acid solutions in the 50% ethanol is 1.26 ± 0.18. These data confirm the conclusion formerly drawn by other authors from analysis of the function $pK_{a1} = f(\sigma)$ for these compounds.

К ВОПРОСУ О СДВИГЕ ТАУТОМЕРНОГО РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ

Ю. Л. Каминский и И. Я. Берштейн

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Как известно, солеобразование п-аминоазобензола (ААБ) и его производных приводит к возникновению двух таутомерных катионов — хинонгидразонного (I) и аммонийного (II) [1]. Рядом исследователей



было показано, что положение этого таутомерного равновесия зависит от концентрации кислоты в растворе и смещается с ее увеличением в сторону катиона I [2, 3, 4]. Это явление иллюстрируется спектрами ААБ в растворах серной кислоты. (Рис. 1). С увеличением концентрации кислоты растет поглощение при 497 $m\mu$ (λ_{max} катиона I) и падает поглощение при 318 $m\mu$ (λ_{max} катиона II).

Наблюдаемое изменение константы таутомерного равновесия можно объяснить лишь с учетом коэффициентов активности ионов. Таутомеры I и II принадлежат к одному типу зарядности, но к разным химическим типам. Поэтому с изменением концентрации кислоты их коэффициенты активности f_I и f_{II} будут изменяться по-разному, и при различной нормальности кислоты отношение $\frac{f_{II}}{f_I}$ будет иметь разное значение. Согласно выражению (1) [5]

$$K_t = K_t^* \frac{f_{II}}{f_I}. \qquad (1)$$

где: $K_t = \frac{C_I}{C_{II}}$ — обычная (концентрационная), а K_t^* — термодинамическая константа таутомерного равновесия, которая не зависит от свойств среды, изменение отношения f_{II}/f_I приведет к тому, что K_t будет зависеть от концентрации кислоты в растворе.

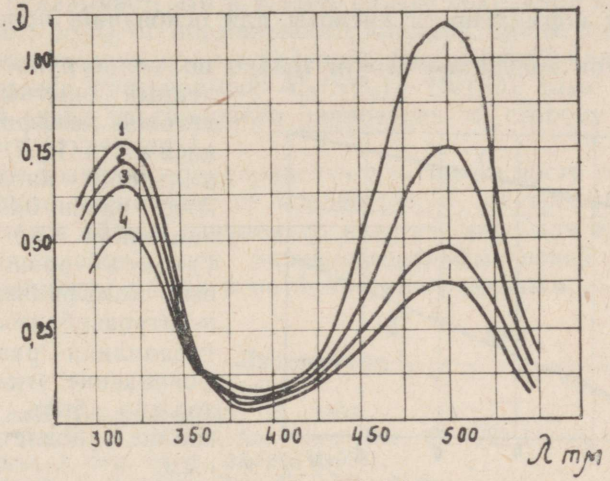


Рис. 1. Спектры поглощения сернокислых растворов п-аминоазобензола ($C = 5 \cdot 10^{-5}$ мол/л; длина кювета 1 см).
Концентрация серной кислоты: 1 — 0,2 N; 2 — 2,7 N; 3 — 5,7 N; 4 — 8,8 N.

Известно, что в области умеренно концентрированных растворов серной кислоты для целого ряда индикаторов — оснований (В) зависимость $\lg \frac{C_{BH}^+}{C_B}$ от нормальности кислоты выражается прямой линией. Эти прямые параллельны для индикаторов одного химического типа и не параллельны для индикаторов разных химических типов [6,7]. В таком случае, согласно (2), $\lg K_t$ является разностью

$$\lg K_t = \lg \frac{C_I}{C_{осн}} - \lg \frac{C_{II}}{C_{осн}} \qquad (2)$$

двух функций, каждая из которых линейно зависит от нормальности кислоты, но с разным угловым коэффициентом. Следо-

вательно, $\lg K_t$ должен так же линейно зависеть от нормальности серной кислоты. Определив K_t для ААБ по данным, имеющимся в предыдущей работе [8], и вычислив K_t для п-диметиламиноазобензола (ДМААБ) по литературным данным [2], мы убедились, что наблюдаемый характер зависимости соответствует ожидаемому (рис. 2).

Из уравнения (2) следует, что угловой коэффициент зависимости $\lg K_t$ от нормальности кислоты должен иметь тот же порядок, что и разность угловых коэффициентов зависимостей $\lg \frac{C_{BH}^{+}}{C_B}$ от нормальности кислоты для оснований, присоединяющих протон только по азо- и только по аминогруппе. Определенный опытным путем угловой коэффициент зависимости $\lg K_t$ от нормальности кислоты для ААБ равен 0,079, а вычисленная по данным Гаммета [7] разность угловых коэффициентов для п-нитроазобензола и о-нитроанилина равна 0,057. Совпадение этих величин должно быть признано вполне удовлетворительным.

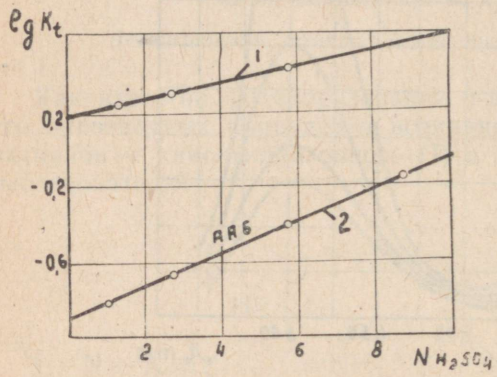
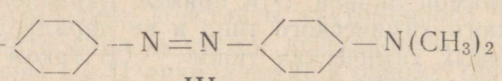


Рис. 2. Зависимость между $\lg K_t$ и нормальностью серной кислоты. 1 — ДМААБ; 2 — ААБ.

Так как аммонийные сопряженные кислоты ААБ и ДМААБ принадлежат к разным химическим типам [9], прямые $\lg K_t = \varphi(N\,H_2SO_4)$ для ААБ и ДМААБ должны быть не параллельны, что и наблюдается (рис. 2).

Известно, что различие в типе зарядности сказывается на изменении коэффициентов активности. У метилоранжа основание является анионом (III), сопряженные кислоты — амфионами; у ААБ, ДМААБ основание



III

электронейтрально, а сопряженные кислоты — катионы. Следовательно, сопряженные кислоты метилоранжа, с одной стороны, и ААБ, ДМААБ, с другой стороны, принадлежат к одинаковому химическому типу, но к разному типу зарядности.

Поэтому не является неожиданным, что для ААБ, ДМААБ

зависимость $\lg K_t$ от нормальности выражается прямой линией, а для метилоранжа — кривой.

Таким образом, описанное изменение K_t вызывается неодинаковой зависимостью коэффициентов активности таутомеров разных химических типов от концентрации кислоты. В настоящей работе наблюдалось смещение равновесия с изменением концентрации серной кислоты. Аналогичное действие оказывает и изменение концентрации хлористого водорода в водно-спиртовых растворах п-аминоазосоединений. Обработка имеющихся данных[3] показывает, что и в этом случае сохраняется линейная зависимость $\lg K_t$ от нормальности кислоты. Более того, увеличение концентрации соли в растворе (мы использовали, в частности, хорошо растворимый $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) тоже вызывает заметный сдвиг таутомерного равновесия в сторону хинонгидразонного таутомера I.

Все это позволяет предполагать, что зависимость положения таутомерного равновесия от концентрации электролита в растворе является общим случаем по крайней мере для таутомерии катионных кислот, хотя линейно-логарифмический характер этой зависимости может и не быть универсальным.

Литература

1. G. E. Lewis, Tetrahedron, **10**, 129 (1960).
2. Si-Jung Yeh, H. H. Jaffe, J. Am. Chem. Soc., 81, 3283 (1959).
3. E. Sawicki, J. Org. Chem., **21**, 605 (1956).
4. A. Hantzsch, A. Burawoy, Ber., **63**, 1760 (1930).
5. М. И. Кабачник, «Таутомерное равновесие и псевдомерия», сб. «Проблемы механизма органических реакций», Киев, 1954 г., стр. 126.
6. Si-Jung Yeh, H. H. Jaffe, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3274 (1959).
7. L. P. Hammett, A. J. Deyrup, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2721 (1932).
8. Ю. Л. Каминский, И. Я. Берштейн, О. Ф. Гинзбург, ДАН СССР (1962) (в печати).
9. C. L. De Ligny, H. Loriaux, A. Ruiter, Rec. trav. Chim., **80**, 725 (1961).

ON THE PROBLEM OF THE TAUTOMERIC EQUILIBRIUM SHIFT IN SOLUTIONS OF STRONG ACIDS

I. L. Kaminskiy and I. J. Bernschtein

Summary

The shifting of the tautomeric equilibrium involving the monocharged cations of p-aminoazobenzene and its derivatives at various acid concentrations is due to the different changes of the activity coefficient of the tautomers, which belong to different chemical types. The logarithms of the tautomeric equilibrium constants depend on the acid normality linearly.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ АЛКИЛМЕРКУРБРОМИЛОМ И БРОМНОЙ РТУТЬЮ, МЕЧЕНОЙ РТУТЬЮ-203

О. А. Реутов, В. И. Соколов и И. П. Белецкая

Московский государственный университет

Электрофильное замещение до настоящего времени остается наименее изученным типом реакции у насыщенного атома углерода. Исследование механизма было начато в лаборатории теоретических проблем МГУ в 1953 году, а за последние годы привлекало внимание ученых других стран. Сейчас над этой проблемой работают группы Ингольда — Хьюза (Англия), Крама; Дженсена, Десси, Кривого (США). За исключением Крама, все они исследуют реакции ртутноорганических соединений: замену ртути на ртуть (симметризация и обратная ей реакция) (1—4), галоид (5), водород (в частности — дейтерий) (6—8). Электрофильное замещение представляют также некоторые реакции изотопного обмена ртутноорганических соединений (9).

$$RHgX + H\overset{*}{g}X_2 \rightleftarrows RH\overset{*}{g}X + HgX_2$$

$$R'HgX + RH\overset{*}{g}X \rightleftarrows R'H\overset{*}{g}X + RHgX$$

$$R_2Hg + RH\overset{*}{g}X \rightleftarrows R_2H\overset{*}{g} + RHgX$$

Пока еще не проведено систематического исследования влияния структуры соединений на процесс электрофильного замещения, почти совершенно отсутствуют сведения о действии растворителей. Существенным пробелом является недостаток количественных данных об электрофильных реакциях.

В настоящей работе излагаются результаты изучения кинетики и механизма изотопного обмена простейшего типа

$$RHgX + H\overset{*}{g}X_2 \rightleftarrows RH\overset{*}{g}X + HgX_2.$$

В качестве объекта были выбраны этиловые эфиры α-броммеркурарилуксусных кислот $XC_6H_4-CH(HgBr)-COOC_2H_5$.

Эти соединения вступают в реакцию изотопного обмена с бромной ртутью с удобной для измерения скоростью во многих растворителях, а также позволяют изучить влияние заместителей, находящихся в ароматическом ядре, на скорость реакции. Синтетические пути к соединениям этого рода уже были разработаны ранее в нашей лаборатории (10, 11). Радиоактивная бромная ртуть получалась бромированием в водной среде металлической ртути, меченной изотопом Hg^{203}, с последующим разбавлением неактивной солью.

Работа производилась радиохроматографическим методом (12) (аналогичный метод описан недавно Бродерсеном (13)). Ртутноорганическое соединение легко отделяется от галоидной ртути при хроматографировании на бумаге, пропитанной 10%-ным раствором этиленгликоля в ацетоне; подвижной фазой служат углеводороды, обычно применялась смесь октан-бензол 3 : 2 по объему. Бромная ртуть при этом остается на старте, а ртутноорганическое соединение вымывается. Обработка хроматограммы разбавленным раствором дитизона в CCl_4 или хлороформе выявляет окрашенные зоны: желто-розовую — бромной ртути и розово-лиловую — ртутноорганического соединения. Затем активность зон измеряется и степень обмена рассчитывается по формуле:

$$F = \frac{A_{Hg\text{-}OC}}{A_{Hg\text{-}OC} + A_{HgBr_2}} \times \frac{C_{Hg\text{-}OC} + C_{HgBr_2}}{C_{Hg\text{-}OC}}.$$

В случае, когда применяемый растворитель высоко кипит, мало летуч и может мешать хорошему разделению (диметилсульфоксид), воспроизводимые результаты удалось получить только с помощью видоизмененной методики: после нанесения раствора на хроматограмму, она высушивалась в токе нагретого воздуха, а затем опрыскивалась ацетоновым раствором этиленгликоля и через несколько минут проявлялась.

Применение метода радиохроматографии позволило в несколько раз сократить затрату времени и реагентов.

Основное внимание в работе было уделено влиянию среды. Изученный набор растворителей включал пиридин, диметилформамид, водный диоксан (70%), водный этанол (80%), бензол, нитрометан, диметилсульфоксид.

Пиридин является обычной средой для реакций ртутноорганических соединений. Известно, что он оказывает значительное ускоряющее действие на многие реакции изотопного обмена. Изучение кинетики в интервале температур 50—80° и концен-

траций 0,01—0,04 моль/л установило общий второй порядок реакции, первый по каждому из компонентов (табл. 1). Энергия активации 16,1 ккал/моль, энтропия активации — 15,5 э.е.

Таблица 1

T °K	[RHgBr]	[$HgBr_2$]	$\tau_{1/2}$ мин	$K_2 \cdot 10^2$ л/моль · мин	lg K_2	$1/T \cdot 10^4$
323	0,03	0,03	410	2,84	$\bar{2}$,453	31,0
333	0,03	0,03	176	6,60	$\bar{2}$,820	30,0
343	0,02	0,02	145	11,9		
343	0,02	0,03	117	11,8		
343	0,03	0,03	98	11,8	$\bar{1}$,072	29,2
343	0,04	0,03	84	11,8		
343	0,04	0,04	74	11,7		
353	0,02	0,02	80	19,9	$\bar{1}$,299	28,3

При проведении реакции в диметилформамиде кинетические кривые в обычных для изотопного обмена координатах — $\lg(1 - F) - t$ представляли собой не прямые, а кривые характерного для автокаталитических реакций типа. Естественным казалось предположить, что это обусловлено предварительным образованием комплекса бромной ртути с растворителем, который затем вступает в изотопный обмен. Действительно, предварительное нагревание раствора $H\overset{*}{g}Br_2$ в диметилформамиде (5 часов при 70°) вызвало спрямление этих кривых линий. Таким образом, очевидно, в данной системе одновременно происходят три реакции:

(1) $RHgBr + H\overset{*}{g}Br_2 \rightleftarrows R\overset{*}{H}gBr + HgBr_2$,

(2) $H\overset{*}{g}r_2 + nДМФ \rightleftarrows H\overset{*}{g}Br_2 \cdot nДМФ$,

(3) $RHgBr + H\overset{*}{g}Br_2 \cdot nДМФ \rightleftarrows RH\overset{*}{g}Br + HgBr_2 \cdot nДМФ$,

причем вторая практически необратима ввиду огромного избытка ДМФ, а скорость третьей значительно превосходит скорость первой. Это говорит в пользу того, что комплекс бромной ртути с донором электронов — ДМФ — гораздо более сильный электрофильный реагент, чем свободная молекула бромной ртути. Нет сомнения в том, что в среде пиридина $HgBr_2$ также находится в виде пиридината, но его образование, по-видимому, происходит сразу, а не во времени, как в случае более слабого комплексообразователя (ДМФ), поэтому не оказывает влияния на кинетику. Кинетические данные для изотопного обмена в

диметилформамиде (после предварительного нагревания) приведены в табл. 2.

Таблица 2

T °K	[RHgBr]	[$HgBr_2$]	$\tau^1/_2$ мин	$K_2 \cdot 10^2$ л/моль · мин	lg K_2	$1/T \cdot 10^4$
333	0,03	0,03	820	1,41	$\bar{2}$,149	30,0
343	0,02	0,02	600	2,89		
343	0,03	0,03	410	2,82	$\bar{2}$,450	29,2
343	0,04	0,04	310	2,79		
353	0,03	0,03	235	4,92	$\bar{2}$,692	28,3

Кинетически обе реакции весьма сходны: общий второй порядок, первый по каждому компоненту. Энергия активации в ДМФ 16,3 ккал/моль, энтропия активации — 19,0 э. е. Обе реакции, таким образом, относятся к бимолекулярному S_E2 электрофильного замещения, а близость величин энергии и энтропии активации, по-видимому, отражает большое сходство в строении переходного состояния.

Совершенно иной результат был получен при проведении изотопного обмена в водном диоксане (70% диоксана по объему). Период полуобмена при эквимолекулярных концентрациях (от 0,01 до 0,04 моль/л) в пределах ошибки опыта не изменялся. Очевидно, это не совместимо с предположением о бимолекулярности реакции.

Рассмотрим кинетическое уравнение изотопного обмена

$$Rt = -\frac{\ln(1-F)}{A+B}AB.$$

Положим здесь $R = K \cdot A$, что соответствует первому порядку по компоненту A и нулевому — по компоненту B; общий кинетический порядок — единица.

$$K_1 = -\frac{\ln(1-F)}{(A+B)t}B \qquad \tau^1/_2 = \frac{\ln 2}{K_1} \cdot \frac{B}{A+B}$$

Это выражение отличается от формулы для периода полуобмена бимолекулярной реакции присутствием множителя — концентрации B. Рассмотрим зависимость периода полуобмена от концентрации каждого реагента.

При постоянном B период полуобмена уменьшается с ростом концентрации A (рис. 1) так же, как и в бимолекулярной реак-

ции. В другом случае результат получается обратный (рис. 2): период полуобмена увеличивается, — скорость уменьшается. Эта особенность кинетики изотопного обмена первого порядка позволяет сразу определить, по какому из компонентов реакция имеет частный порядок ноль, а по какому — единицу

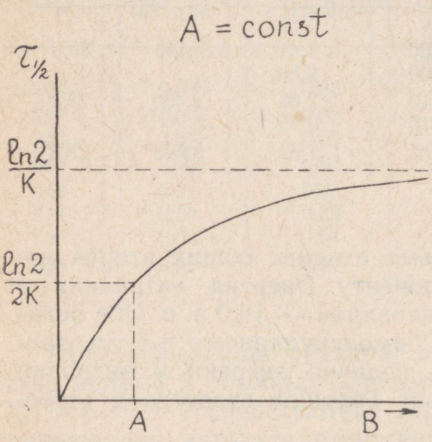


Рис. 1.

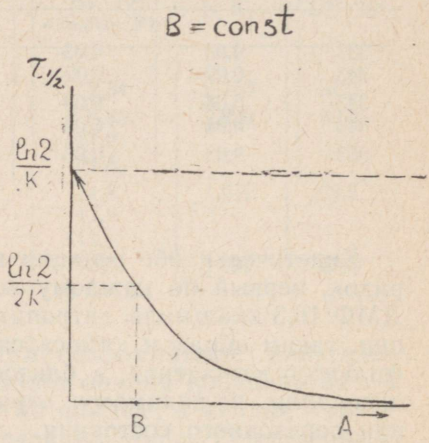


Рис. 2.

с увеличением концентрации компонента B (при постоянном A) (конечно, если нет дробных порядков, толкование которых обычно затруднительно). Действительно, из табл. 3 видно, что сильное увеличение концентрации ртутноорганического соединения приводит к ускорению реакции, а бромной ртути — к резкому замедлению.

Таблица 3

[RHgBr]	[$HgBr_2$]	$\tau^1/_2$ (мин)
0,04	0,01	60
C	C	~300
0,01	0,04	600

Следовательно, реакция имеет первый порядок по RHgBr и нулевой по $HgBr_2$, что подтверждается данными по полному варьированию концентраций реагентов (табл. 4).

Таблица 4

[RHgBr]	[$HgBr_2$]	$\tau^1/_2$ (мин)	$K_1 \cdot 10^3$ ($мин^{-1}$)	$K_2 \cdot 10^2$ (л/моль · мин)
0,01	0,01	315	1,10	11,0
0,02	0,02	260	1,32	6,68
0,03	0,03	240	1,44	4,82
0,04	0,04	275	1,26	3,16
0,02	0,03	234	1,21	4,03
0,04	0,03	210	1,41	4,71
0,03	0,02	186	1,49	7,45
0,03	0,04	310	1,28	3,20

Константы второго порядка вычислены по формуле

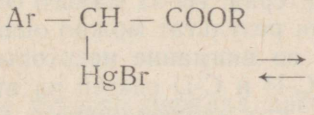
$$K_2 = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}(A + B)};$$

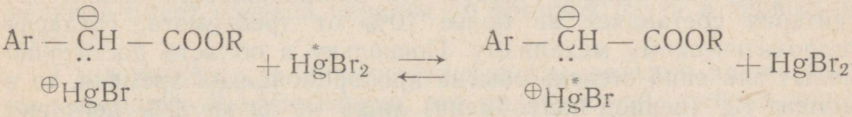
константы первого порядка по формуле

$$K_1 = \frac{2nl}{\tau_{1/2}} \cdot \frac{B}{A + B}.$$

Видно, что только мономолекулярная константа выдерживается удовлетворительно.

Механизм этой реакции, по-видимому, таков, что первая, медленная стадия — ионизация ртутноорганического соединения по связи углерод—ртуть с образованием ионной пары, которая затем вступает в быстрый обмен с меченой бромной ртутью.





Реакция, таким образом, представляет собой электрофильное замещение у насыщенного атома углерода типа S_E1, которое кинетически наблюдается впервые.

Отметим, что при нуклеофильном изотопном обмене (например, галоид—иона) неоднократно наблюдался первый порядок (14—16), который был интерпретирован как следствие ионизационного S_N1 механизма обмена.

Кроме предлагаемой ионизационной схемы, нельзя было

сразу исключить возможность следующего двухстадийного механизма, включающего две обратимые реакции: гидролиз ртутноорганического соединения и меркурирование*.

$$\mathrm{Ar-CH(HgBr)-COOR} + \mathrm{H_2O} \underset{}{\overset{K'}{\rightleftarrows}} \mathrm{Ar-CH(Hg(OH)Br)-COOR}$$

$$\mathrm{Ar-CH_2-COOR} + \mathrm{H\overset{*}{g}Br_2} \underset{}{\overset{K''}{\rightleftarrows}} \mathrm{Ar-CH(\overset{*}{H}gBr)-COOR} + \mathrm{HBr}$$

Если $K' < K''$, то также может наблюдаться общий первый порядок.

Радиохроматографическое исследование меркурирования показало, что в условиях эксперимента оно не происходит даже в присутствии избытка окиси ртути (при pH 5—6); эфир фенилуксусной кислоты меркурируется окисью ртути только при щелочном pH 8.

Далее, мы проводили изотопный обмен в присутствии избытка эфира фенилуксусной кислоты, меченного дейтерием в α-положении. Эфир содержал 1,25% D, что соответствует 0,15 атома дейтерия на молекулу. (Заметим, что скорость обмена при этом не уменьшалась, как можно было бы ожидать, если обратимый гидролиз играет существенную роль.) Если обсуждаемый механизм был бы ответствен за происходящий изотопный обмен, то появление дейтерия в RHgBr должно было происходить с тою же скоростью, что и обмен ртутью. Однако по истечении 5,25 периодов полуобмена ртутноорганическое соединение содержало $0{,}09 \pm 0{,}02\%$ дейтерия. Из-за малого содержания дейтерия в исходном соединении результат можно оценить только приблизительно. Принимая во внимание некоторый изотопный эффект (за счет разрыва C-H и C-D связей на второй стадии процесса), можно считать, что наблюдавшееся количество дейтерия составляет не более 10% от требуемого, согласно гидролитическому механизму. Поскольку в области достаточно малых значений степень обмена пропорциональна времени, то в момент $\tau_{1/2}$ (период полуобмена) лишь не более 2% дейтерия оказалось в молекуле RHgBr, что не может повлиять на основной результат, полученный при изучении механизма изотопного обмена в водном диоксане. Гидролитический процесс, если он и происходит, не играет заметной роли.

В свете предыдущего обсуждения казалось важным найти пример мономолекулярного изотопного обмена в безводной среде, где гидролиз абсолютно исключен.

* На это обратил наше внимание М. Е. Вольпин.

Наиболее существенным (для реализации мономолекулярной реакции) свойством растворителя, очевидно, является ионизирующая способность. Исследование кинетики нуклеофильного замещения (17) показало, что в высшей степени благоприятной для образования ионных пар (а следовательно, — и S_N1 реакций) средой является нитрометан. В случае изотопного обмена этилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты с бромной ртутью реакция в нитрометане происходила мгновенно уже при 0° и концентрациях 0,01 моль/л. Очень вероятно, что это связано с ионизацией бромной ртути, а может быть, и ртутноорганического соединения, но изучение кинетики было невозможно.

В другом растворителе с высокой ионизирующей способностью — диметилсульфоксиде* — обмен идет с удобной для измерения скоростью и следует общему первому порядку. В табл. 5 приведены данные по варьированию концентраций реагентов при 30°.

Таблица 5

[RHgBr]	[$HgBr_2$]	$\tau_{1/2}$ мин	$K_1 \cdot 10^{+3}$ мин$^{-1}$
0,02	0,02	106	3,24
0,03	0,03	109	3,16
0,04	0,04	101	3,46
0,02	0,03	111	3,75
0,02	0,04	142	3,26
0,03	0,02	81	3,42
0,04	0,02	58	3,98

Константы первого порядка рассчитаны в предположении, что реакция имеет нулевой порядок по бромной ртути и первый по RHgBr.

Следовательно, в диметилсульфоксиде реакция также идет по механизму S_E1. Возможно, это до известной степени определяется структурой ртутноорганического соединения, в котором связь углерод-ртуть очень лабильная.

В табл. 6 представлены данные по зависимости скорости изотопного обмена в диметилсульфоксиде от температуры, откуда найдены энергия активации 17,5 ккал/моль и энтропия активации —17 э.е.

* Эта часть работы выполнена стажером из Политехнического Института Гливице (Польша) Б. Прайснаром.

Таблица 6

T °K	[RHgBr]=[$HgBr_2$]	$\tau_{1/2}$ мин	$K_1 \cdot 10^3$ мин$^{-1}$	lg K_1	I/T · 10^4
298	0,02	144	2,39	$\bar{3}$,378	33,5
303	„	106	3,24	$\bar{3}$,510	33,0
308	„	59	5,85	$\bar{3}$,768	32,5
313	„	40	8,62	$\bar{3}$,935	32,0

Сравнение ионизирующей способности различных растворителей надежным способом произвести пока не удается. В свое время Уинстейн и Грюнвальд (18) показали, что в реакции сольволиза третичного хлористого бутила одинаковой константой, характеризующей ионизирующую силу, обладают 70% водный диоксан и 80% водный этанол. Казалось целесообразным изучить реакцию изотопного обмена в 80% этаноле, тем более, что в абсолютном этаноле не удалось получить воспроизводимой кинетики. Реакция имела общий второй порядок, первый по каждому из компонентов (табл. 7); энергия активации 23 ккал/моль, энтропия активации +8,3 э. е. Значит, влияние водного этанола на эту электрофильную реакцию совершенно иное, чем водного диоксана.

Таблица 7

T °K	[RHgBr]	[$HgBr_2$]	$\tau_{1/2}$ мин	$K_2 \cdot 10^2$ л/моль · мин	lg K_2	I/T · 10^4
338	0,01	0,01	292	11,9	$\bar{1}$,038	29,6
	0,02	0,02	143	12,1		
	0,03	0,03	117	9,87		
	0,01	0,02	215	10,74		
	0,01	0,03	180	9,62		
	0,02	0,01	203	11,40		
	0,02	0,03	134	10,33		
	0,03	0,02	121	11,49		
343	0,02	0,02	90	19,25	$\bar{1}$,284	29,2
333	0,02	0,02	280	6,19	$\bar{2}$,792	30,0
328	0,02	0,02	429	4,03	$\bar{2}$,606	30,5
323	0,02	0,02	710	2,44	$\bar{2}$,387	31,0

Влияние заместителей в пара-положении фенильного кольца было наиболее подробно изучено для мономолекулярной реакции в водном диоксане (табл. 8).

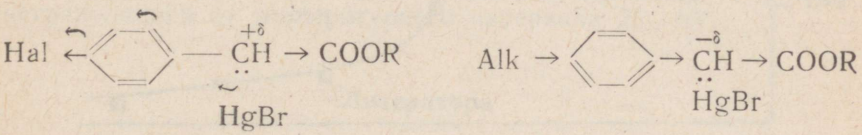
Таблица 8

п-X	$\tau_{1/2}$ (мин)	$K_1 \cdot 10^4$ (мин$^{-1}$)
H	620	5,58
F	500	6,93
Cl	330	10,5
Br	360	9,63
I	340	10,2
CH_3	1900	1,80
трет-C_4H_9	3000	1,20

В порядке уменьшения скорости изотопного обмена заместители располагаются в ряд:

$$NO_2 > I, Br, Cl > F > H > CH_3 > (CH_3)_3C,$$

который соответствует представлению об S_EI механизме



Однако, качественно тот же порядок получается и при бимолекулярной реакции, хотя в этом случае количественные различия меньше. Может быть, это является следствием того, что и в этой S_E^2 реакции более важный процесс — разрыв старой связи, а не образование новой, как это было предположено при обсуждении симметризации этих же соединений (19). Уравнение Хаммета к влиянию заместителей неприменимо.

Изучаемая реакция изотопного обмена идет со значительной скоростью и в неполярной среде — бензоле, как бимолекуляр-

Таблица 9

$[CH_3NO_2]$ мол/л	$\tau_{1/2}$ мин	$[CH_3NO_2]$ моль/л	$\tau_{1/2}$ мин
1,00	40	0,15	1800
0,60	65	0,08	1750
0,50	100	0,06	1800
0,40	110	0,04	1650
0,33	270	0,02	1750
A = B = 0,02 моль/л		0,00	2250

ная. Казалось интересным исследовать, как повлияют на изотопный обмен в инертной среде — бензоле — небольшие добавки сильно полярного вещества. В качестве добавки был выбран нитрометан. Экспериментальные данные представлены в табл. 9. Графически зависимость периода полуобмена от концентрации нитрометана изображается кривой с перегибом (рис. 3).

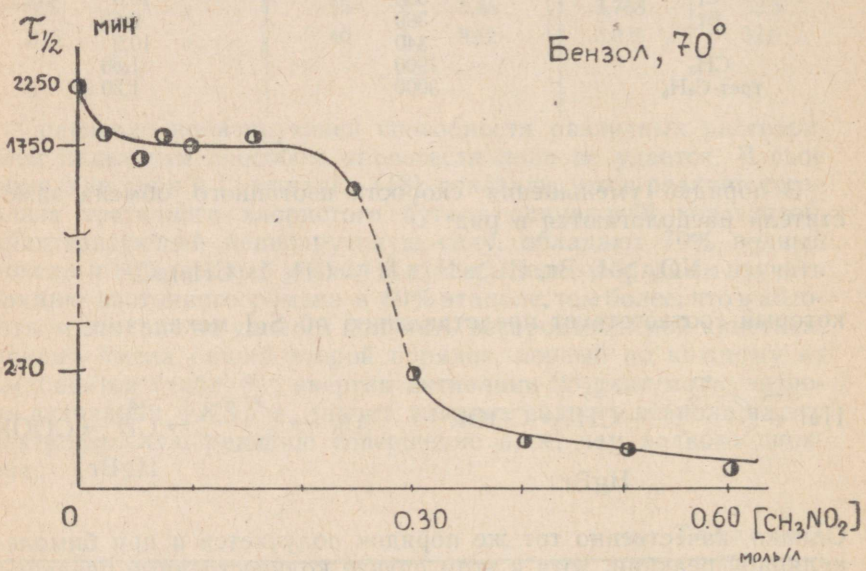


Рис. 3. Зависимость периода полуобмена от концентрации нитрометана.

Как видно из рисунка, добавки нитрометана, сравнимые по величине с концентрациями реагентов, вызывают небольшое, но отчетливое ускорение реакции, которое остается постоянным в интервале концентраций 0,02—0,20 моль/л. Затем около 0,30 моль/л происходит резкий скачок скорости, после чего кривая быстро приближается к оси абсцисс. Такое влияние полярной добавки вряд ли можно объяснить с точки зрения Свэна — вхождение определенного числа молекул полярного соединения в переходное состояние и, как следствие, кинетический порядок по добавке, — и с точки зрения Ингольда-Хьюза о влиянии полярного соединения через изменение диэлектрической постоянной среды. Вероятно, в нашем случае механизм действия различен в зависимости от концентрации добавки. Природа этого явления пока остается неясной.

В заключение приводим обобщающую таблицу 10, в которой суммированы полученные результаты.

Таблица 10

Растворитель	порядок			E	ΔS	$R_{отн}(70°)$
	общий	по RHgBr	по $HgBr_2$			
Пиридин	2	1	1	16,3	—15,5	15,5
Диметилформамид	2	1	1	16,1	—19,0	3,5
Диоксан 70%	1	1	0	26,0	+ 6,6	8
Этанол 80%	2	1	1	23,0	+ 8,3	24
Бензол	2	—	—	—	—	1
Диметилсульфоксид	1	1	0	17,5	—17,0	530

В последней графе представлены относительные скорости изотопного обмена в разных растворителях при эквимолекулярных концентрациях реагентов, равных 0,02 моль/л. Скорость R связана с моно- и бимолекулярной константами следующими соотношениями: $R = K_1 \cdot C$; $R = K_2 \cdot C^2$. За единицу принята скорость обмена в абсолютном бензоле. Скорости сравнены при температуре 70°, цифра для диметилсульфоксида получена экстраполяцией от температурного интервала 25—40°.

Литература

1. О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Р. Е. Мардалейшвили. ДАН СССР, **116**, 617 (1957).
2. О. А. Реутов, Э. В. Углова. Изв. АН СССР, ОХН, 1691 (1959).
3. H. B. Charman, E. D. Hughes, C. K. Ingold. J. Chem. Soc., **1959**, 2530.
4. F. R. Jensen. J. Am. Chem. Soc., **82**, 2469 (1960).
5. F. R. Jensen, L. H. Gale. J. Am. Chem. Soc., **82**, 148 (1960).
6. R. E. Dessy, G. F. Reynolds, J. Y. Kim. J. Am. Chem. Soc., **81**, 2683 (1959).
7. L. H. Gale, F. R. Jensen, J. A. Landgrebe. Chem. and Ind., N 5, 118 (1960).
8. M. M. Kreevoy, R. L. Hansen. J. Am. Chem. Soc., **83**, 626 (1961).
9. O. A. Reutov. Rec. Chem. Progr., **22**, 1 (1961).
10. О. А. Реутов, М. А. Беспрозванный. ДАН СССР, **80**, 765 (1951).
11. О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Г. А. Артамкина. ЖОХ, **32**, 241 (1962).
12. О. А. Реутов, В. И. Соколов. ДАН СССР, **136**, № 2, 366 (1961).
13. K. Brodersen, U. Schlenker. Chem. Ber., **94**, 3304 (1961); Z. analyt. Chem., **182**, 421 (1961).
14. М. Б. Нейман, Ю. М. Шаповалов, В. Б. Миллер. ЖФХ, **28**, 1243 (1954); 1042 (1955).
15. S. Winstein, J. S. Gall. Tetr. Letters, N 2, 31 (1960).
16. S. Winstein, J. S. Gall. M. Hojo, S. Smith. J. Am. Chem. Soc., **82**, 1010 (1960).
17. Y. Pocker. Proc. Chem. Soc., 140 (1961).
18. E. A. Grunwald, S. Winstein. J. Am. Chem. Soc., **70**, 846 (1948).
19. О. А. Реутов, И. П. Белецкая. ДАН СССР, **131**, 853 (1960).

KINETICS AND MECHANISM OF THE ISOTOPIC EXCHANGE BETWEEN ALKYLMERCURIC BROMIDE AND MERCURIC BROMIDE

O. A. Reutov, V. I. Sokolov, I. P. Beletskaya

Summary

The isotopic exchange was studied between ethyl α-bromomercuriarylacetates and mercuric bromide, labelled Hg^{203}. The main task was to elucidate solvent effects on the kinetics and mechanism of this process. Pyridine, dimethylformamide, 70% aqueous dioxane, 80% aqueous ethanol, nitromethane, benzene, dimethylsulphoxide were used as solvents. The over-all reaction followed a second order-law (one in each of components) in pyridine, dimethylformamide, aqueous ethanol and benzene, thus suggesting an S_E2 mechanism. It was shown that in base-like solvents — pyridine and dimethylformamide — the reaction proceeds between organomercurial molecule and complex of mercuric bromide with solvents. In such a high-ionising solvent as nitromethane the exchange was immediately complete yet at 0°. In two other mediums — aqueous dioxane and dimethylsulphoxide — the reaction followed a common first order-law. The variation of reagents concentrations showed a zeroth order in mercuric bromide and first order in organomercurial. This was interpreted as evidence of on S_E1 mechanism, the rate-determining step having been the ionisation of organomercurial on carbon-mercury bond. The effect of substitution in phenyl ring was in accordance with S_E1 mechanism: halogens and nitrogroup accelerated the reaction while alkyls decreased it. The effect was also studied of small quantities of added polare substance (nitromethane) on the exchange rate in benzene. The kinetics was followed by a specially developed method of paper radiochromatography.

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ У ОЛЕФИНОВОГО АТОМА УГЛЕРОДА (ЗАМЕНА РТУТНОГО ОСТАТКА НА ГАЛОИД)

И. П. Белецкая, В. И. Карпов и О. А. Реутов

Московский государственный университет

В настоящей работе изложены данные по изучению кинетики и стереохимии электрофильного замещения у ненасыщенного атома углерода.

Такое комбинированное изучение в данной области проводится впервые. Нам казалось естественным перейти от изучения закономерностей электрофильного замещения у насыщенного атома углерода к их изучению у ненасыщенного атома углерода, что дает возможность сопоставить общее и найти отличие в этих двух типах реакций. Объективами, как и ранее, служили ртутноорганические соединения, а именно, изомерные β-хлорвинилмеркурхлориды.

Необходимо отметить, что ранее Несмеяновым и Борисовым было сформулировано правило о сохранении конфигурации в реакциях электрофильного и радикального замещения, причем одним из основных объектов изучения служили именно эти соединения (1).

Нам представлялось наиболее интересным провести одну и ту же реакцию (например, замену ртутного остатка на галоид) по всем возможным механизмам: электрофильному бимолекулярному, мономолекулярному и гомолитическому, особенно, свободно-радикальному, и в этих условиях изучить кинетические и стереохимические закономерности процесса. В связи с этим работа разбита на три части в соответствии с механизмом изучаемой реакции.

Итак, изучалась реакция β-хлорвинилмеркурхлорида с йодом в различных растворителях:

$$Cl - CH = CH - HgCl + J_2 \rightarrow Cl - CH = CH - J + HgClJ.$$

В первой части работы изучены кинетика и стереохимия в ряде полярных растворителей: метаноле, 85% водном диоксане,

диметилформамиде (ДМФ). Изучение проведено в присутствии избытка аниона йода, источником которого служил йодистый кадмий, т. к. йодиды металлов I-группы взаимодействуют с исходными ртутноорганическими соединениями. Такая добавка нацело подавляла возможность протекания процесса по радикальному механизму.

Изучение кинетики проведено колориметрически на приборах ФЭК, ФЭКН и СФ-4 при различных температурах, и при варьировании исходных концентраций реагентов. Во всех растворителях растворы йода в присутствии йодистого кадмия подчиняются закону Ламберта-Беера, так что возможно вместо отношений концентраций пользоваться отношением соответствующих оптических плотностей. В диоксане и ДМФ применялся интервал концентраций реагентов $(0{,}5 - 1) \cdot 10^{-3}$ м/л, а также десятикратный избыток ртутноорганического соединения. Из-за большой скорости реакции в метаноле (при 20° реакция в концентрациях $1 \cdot 10^{-3}$ м/л протекает практически мгновенно), применяемый интервал концентраций был значительно меньше $(2 - 8) \cdot 10^{-5}$ м/л. Во всех случаях применялся десятикратный избыток йодистого кадмия.

Реакция следует второму порядку и имеет первые частичные порядки. Во всех случаях по полученным экспериментальным данным строились графики зависимости $\frac{d_0}{d} - 1 = f(t)$, по которым находились графически усредненные периоды полуобмена и затем по ним рассчитывались константы реакций второго порядка. В случае условий псевдомономолекулярности константа скорости первого порядка рассчитывалась по графически усредненному периоду полуобмена, который находился из графика зависимости $\lg \frac{d_0}{d} = f(t)$.

Изучена температурная зависимость этих реакций, и из графиков $\lg k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ найдены параметры уравнения Аррениуса и рассчитаны энтропии активации реакции.

Соответствующие данные суммированы в таблице 1.

Цис изомер β-хлорвинилмеркурхлорида реагирует несколько быстрее транс-формы. Как видно из полученных данных, растворители по скоростям реакции в них располагаются в ряд:

метанол $>$ 85%-ный водный диоксан $>$ ДМФ.

Аналогичное влияние растворителей было получено ранее (2, 3) при изучении взаимодействия бензилмеркурхлорида с йодом в присутствии йодистого кадмия и бромом в присутствии бромистого аммония. Таким образом, и в этой реакции решающим фактором является не только диэлектрическая проницаемость растворителя.

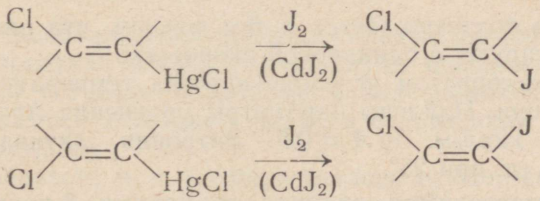
Таблица 1

Растворитель	$t°$ С	K_2 $\frac{л}{м.сек}$	E $\frac{ккал}{м}$	$\lg A$	ΔS_r энтр. ед. при 25° С
		транс-β-хлорвинилмеркурхлорид			
Метиловый спирт	10 15 20	27,50 40,40 56,50	11,7	10,4	—11,0
85% водный диоксан	15 20 25	0,516 0,746 1,190	13,6	10,0	—12,8
Диметилформамид	15 25 35	0,356 0,594 1,096	10,1	7,2	—25,8
		цис-β-хлорвинилмеркурхлорид			
Метиловый спирт	10 15 20	33,80 45,50 67,60	11,4	10,3	—11,6
Диметилформамид	15 25 35	0,391 0,640 1,140	9,5	6,8	—27,6

Изучена стереохимия реакции обоих изомеров в метаноле и 85% водном диоксане в условиях кинетических измерений.

В обоих случаях из каждого изомера выделен исключительно соответствуюший ему хлорйодэтилен.

Огсюда следует, что изучаемая реакция в этих условиях идет со строгим сохранением геометрической конфигурации:



Принципиально иной результат был получен при изучении реакции β-хлорвинилмеркурхлорида с йодом в неполярных рас-

творителях — бензоле и четыреххлористом углероде. Кинетика реакции изучена также колориметрически в интервале концентраций $(1—2)\cdot 10^{-3}$ м/л. Реакция следует первому порядку, причем ее скорость зависит от степени освещенности, т. е. реакция имеет фотохимический характер. Поэтому изучение проведено при облучении реакционной смеси стабилизированным источником света с периодическим определением оптической плотности растворов. Растворы йода в четыреххлористом углероде и бензоле также подчиняются закону Ламберта-Беера. По экспериментальным данным построены графики зависимости $\lg \frac{d_0}{d} = f(t)$ (для различных концентраций реагентов, в том числе десятикратного избытка RHgX), из которых найдены усредненные периоды полуобмена и вычислены константы реакции первого порядка.

Растворитель	CCl_4	C_6H_6
K_1сек$^{-1}\cdot 10^6$	33	4,0

В бензоле реакция имеет почти на порядок меньшую скорость, чем в четыреххлористом углероде.

При суммарном первом порядке реакция имеет первый порядок по йоду и нулевой — по ртутноорганическому соединению. Аналогичный результат был получен для этой же реакции бензилмеркурхлорида. Как и ранее, мы объясняем это схемой, где в первой стадии участвует только молекула йода. В быстрой стадии происходит взаимодействие с молекулой ртутноорганической соли. Остается открытым вопрос, происходит ли в медленной стадии реакции активация молекулы йода светом или ее диссоциация на радикалы.

$$J_2 \xrightarrow{h\nu} J_2^*; \qquad J_2 \xrightarrow{h\nu} 2J\cdot$$

$$Cl-CH=CH-HgCl + J_2^*\,(2J\cdot) \rightarrow Cl-CH= \\ =CH-J + HgClJ$$

Эта схема подтверждается и тем фактом, что цис- и транс-изомеры реагируют с одинаковой скоростью.

В четыреххлористом углероде изучена температурная зависимость реакции. Найдены параметры уравнения Аррениуса: $E = 4{,}1 \pm 0{,}5$ ккал/м, $\lg A = 0{,}5$. Энтропия активации $\Delta S = -56{,}4$ энт. ед. при 25°.

Изучена стереохимия реакции изомерных β-хлорвинилмеркурхлоридов с йодом в CCl_4 и C_6H_6. Из каждого из изомеров в обоих случаях выделена приблизительно эквимолекулярная смесь цис- и транс-хлорйодэтиленов.

Специальными опытами показано отсутствие транс-цис-изомеризации хлорйодэтиленов в условиях проведения реакции (т. е. под действием йода и применяемого облучения). Интенсивное облучение, как известно из литературы (4), переводит каждый изомер в равновесную смесь, содержащую 82,5% цис- и 17,5% транс-формы. Таким образом, несохранение геометрической конфигурации в данной реакции вызвано не вторичными процессами, а отражает характер реакции.

Мы можем констатировать, что изученное нами гомолитическое (по-видимому, свободно-радикальное) расщепление связи C-Hg в изомерных β-хлорвинилмеркурхлоридах протекает с несохранением геометрической конфигурации.

В третьей части работы изучена кинетика и стереохимия этой же реакции в высоко ионизирующем растворителе-диметилсульфоксиде (ДМSO).

Кинетика реакции изучена параллельно двумя методами: спектрофотометрически на приборе СФ-4 и титрометрически, что позволило определить суммарный порядок реакции и ее частные порядки в условиях псевдомономолекулярности. Концентрации реагентов варьировались в интервале 0,4—0,005 м/л. $K = 3{,}5 \cdot 10^{-3}$ сек$^{-1}$.

Показано, что реакция следует общему первому порядку и имеет первый порядок по ртутноорганическому соединению и нулевой — по йоду.

Этот результат может быть интерпретирован, как и ранее для случая электрофильного замещения у насыщенного атома углерода (5), как механизм S_{E1}, протекающий по следующей схеме:

$$Cl - CH = CH - HgCl \rightleftarrows Cl - CH = \overset{\delta-}{C}H : \overset{\delta+}{HgCl}$$

$$Cl - CH = \overset{\delta-}{C}H : \overset{\delta+}{HgCl} + J_2 \rightarrow Cl - CH = CH - J + HgClJ.$$

В первой лимитирующей стадии процесса происходит ионизация молекулы ртутноорганической соли с образованием ионной пары. Вторая стадия взаимодействия с иодом является быстрой.

Можно предположить, учитывая сильную способность к комплексообразованию ДМSO, что молекулы исходных соединений (RHgX и J_2) вступают в реакцию в виде комплексов с ним и что он принимает активное участие в сольватации переходного состояния реакции.

Таким образом, нам впервые удалось осуществить мономолекулярное электрофильное замещение (S_{E1}) у олефинового атома углерода.

Изучена температурная зависимость скорости реакции (таблица 2).

Таблица 2

t° C	$\tau_{1/2}$, сек	$k_1 \cdot 10^3$ сек$^{-1}$
20	200	3,5
22	175	4,0
24	147	4,7
26	130	5,3
28	115	6,0

К сожалению, температурный интервал довольно ограничен, т. к. при увеличении температуры реакция идет со скоростью, неудобной для измерения; при понижении t — замерзает растворитель.

Определены параметры уравнения Аррениуса: $E = 11{,}6$ ккал/м, $\lg A = 6{,}2$, и вычислена энтропия активации $\Delta S = -30{,}3$ э. ед. при 30°.

Изучено стереохимическое протекание реакции в ДМSO. Из каждого изомера был выделен только соответствующий ему хлорйодэтилен, т. е. реакция протекает со строгим сохранением конфигурации.

Таким образом, мы имеем возможность констатировать, хотя бы для данного конкретного случая, сохранение геометрической конфигурации в реакциях S_{E1} у олефинового атома углерода.

Отсюда следует, что стереохимия S_{E1} реакций у олефинового атома углерода отличается от стереохимии этого типа замещения у насыщенного атома углерода т. е. свободная пара электронов у ненасыщенного атома углерода способна закреплять конфигурацию.

О СВЯЗИ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИОДЦИКЛИЗАЦИИ С НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬЮ АНИОНОИДНОЙ ФУНКЦИИ В МОЛЕКУЛЕ

Е. А. Шилов

Институт органической химии АН УССР

Изучена кинетика реакций иодирования, связанных с замыканием цикла по типу:

$$J_2 + CH_2 = CH - (CH_2)_n CH_2 - \underline{\underline{У}} \rightarrow J^- + JCH_2 - \underset{\underline{\underline{У}}}{CH} - (CH_2)_n CH_2 \qquad (1)$$

Реакции этого рода протекают с измеримой скоростью в водных растворах, содержащих иодистый калий. Если образование гетероцикла исключено по структурным причинам, иод в таких средах не дает ни простых, ни смешанных аддуктов с соединениями с двойной или тройной связью.

Скорость реакций иодциклизации выражается уравнением

$$-\frac{d(J)}{dt} = k \cdot M(J)/[J^-], \qquad (2)$$

где M — концентрация ненасыщенного соединения, и (J) — общая концентрация активного иода, равная сумме $[J_2]+[J_3]$. Так как константа равновесия $K = [J_2][J^-]/[J_3^-]$ мала, то уже при небольших концентрациях иодид-иона $[J_3^-] \approx (J)$, и следовательно уравнение (2) равносильно уравнению

$$-\frac{d(J)}{dt} = \frac{k}{K} \cdot M[J_2] = k' \cdot M[J_2]. \qquad (3)$$

Таким образом активным агентом иодирования при иодциклизации является молекулярный иод.

В одной серии опытов (с Е. Н. Ренгевичем) были измерены скорости реакций образования иодметиллактонов из солей ненасыщенных кислот по типической схеме

$$J_2 + CH_2=CH-(CH_2)_nCO_2^- \rightarrow J^- + \\ + JCH_2-CH-(CH_2)_n-CH_2 \\ \quad\quad\quad\

По изменению скорости реакции в зависимости от pH было установлено, что ненасыщенные соединения в одних случаях реагируют с иодом в форме иона (2,6-дихлорфенол, ω-пентеновая кислота), в других — в форме нейтральной молекулы (пентен-1-ол-5, все амины). Чтобы отнести скорость реакции к концентрации активных форм, были определены, с помощью электрометрического титрования, константы электролитической диссоциации исследованных аминов и фенолов.

Начальные аналитические концентрации реагентов в кинетических опытах были (*моль/л*): ненасыщенного соединения $1 \cdot 10^{-3} — 20 \cdot 10^{-3}$, иода $1{,}25 \cdot 10^{-3} — 5 \cdot 10^{-3}$, KJ 0,01 — 0,2. Температуры 0° — 40°.

Результаты опытов сопоставлены в таблице 2, где k обозначает экспериментальную константу в уравнении 2, а k_0 — константу k, отнесенную к концентрации молекулярного иода и активной формы органической молекулы. $R = CH_2 = CH—CH_2CH_2$.

Таблица 2

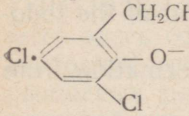
Иодируемое соединение	$(k)_{20°}$ *л · моль*$^{-1}$ · *сек*$^{-1}$	$(k)_{20°}$ *л · моль*$^{-1}$ · *сек*$^{-1}$	*E* *ккал/моль*	lg α
$R\text{-}CH_2SCH_3$	0,00031	0,03	17,8	8,0
$R\text{-}CONH_2$	0,0363	0,67	12,2	8,9
$R\text{-}CH_2OH$	0,088	1,47	8,9	7,8
	0,12	170	3,2	4,6
$R\text{-}CH_2NH_2$	0,037	$1{,}4 \cdot 10^5$	2,8	7,2
$R\text{-}CH_2N(CH_3)_2$	0,3	$2{,}8 \cdot 10^5$	1,9	6,9

Таблица 2 демонстрирует огромные различия в скорости аналогичных реакций иодциклизации, составляющие 8 порядков при переходе от сульфида к третичному амину. Эти различия явно связаны с природой анионоидной группы циклизующейся молекулы и определяются ее нуклеофильностью.

С этим выводом согласуется факт, что ω-бутенилсульфонат-ион — соль сильной кислоты — вовсе не реагирует с раствором иода, хотя он мог бы, казалось, образовать пятизвенный сультон.

ON THE DEPENDENCE OF THE KINETIC PARAMETERS OF IODOCYCLYSATION ON THE NUCLEOPHILICITY OF THE ANIONOID FUNCTION IN THE MOLECULE

By Eugene A. Shilov

(Institute of Organic Chemistry of the Academy of Sciences of UkrSSR, Kiev)

Symmary

The kinetics of some iodination reactions including the cyclisation of an open chain according to the scheme (1) have been studied.

$$I^2 + CH_2 = CH - (CH_2)_n CH_2 - Y' \rightarrow$$

$$\rightarrow I^- + ICH^2 - CH - \underset{\displaystyle Y}{(CH} - (CH_2)_n CH_2 \qquad \ldots\ (1)$$

The velocity of iodocyclisation follows the equation:

$$-\frac{d(I)}{dt} = k \cdot M(I)/[I^-] - k' \cdot M[I_2]$$

where $(I) = [I_2^-] + [I_3^-]$, and M is the concentration of the unsaturated organic compound. Therefore the active agent of the iodocyclisation is the iodine molecule.

The results of the investigation of iodolactone formation from several unsaturated ions are presented in Table 1.

It is remarkable that the activation energies of formation of 5, 6 and 7-member rings have nearly the same values (12 *kcal*). The differences of the iodolactonisation velocity are due only to entropy factors.

Other studied iodocyclisations form the 5-member heterocycles — tetrahydrofuran, tetrahydrothophene, pyrrolidine — after the scheme 5.

The kinetic parameters of these reactions are collected in the Table 2. It demonstrates the enormous differences of the velocity of these analogous iodocyclisations, those are ecidently due to the nucleophilicity of the anionoid group of the reacting unsaturated molecule.

О НЕКОТОРЫХ ФАКТОРАХ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ СТАБИЛЬНОСТЬ ПАРАМАГНИТНЫХ СОСТОЯНИЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Г. А. Разуваев и М. Л. Хидекель

Горьковский государственный университет им. Н. И. Лобачевского

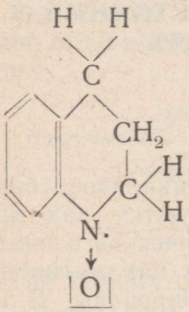
Парамагнитные состояния (например, радикальное, бирадикальное) органических соединений постулируются как промежуточные во многих важных реакциях органической и биологической химии. При соответствующих условиях парамагнитные органические соединения могут быть стабилизированы. В настоящей работе проводится рассмотрение некоторых путей такой стабилизации.

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ ПАРАМАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ. Наиболее известным классом являются здесь соединения с нечетным количеством электронов — свободные радикалы. Факторы, определяющие стабильность свободных радикалов, обсуждались неоднократно (1), однако эта проблема еще далека от своего решения. Систематическое исследование и выражение относительных стабильностей радикалов проводилось в основном на процессах диссоциации диамагнитного димера с образованием радикалов (например (2)). Константа диссоциации таких процессов зависит, однако, и от нестабильности димера, и от стабильности радикала и не может поэтому быть надежной основой для сопоставления относительных стабильностей радикалов. Лишь в единичных случаях стабильность радикалов определялась по изменению во времени так или иначе созданной концентрации радикалов (3, 4).

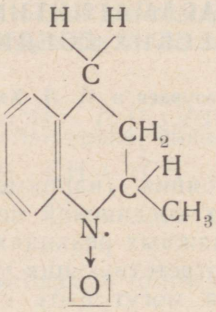
Стабильность радикалов имеет смысл рассматривать как кинетическую величину, зависящую от их строения, среды и условий измерения. При прочих равных условиях стабильность радикала можно определить как величину, численно равную полупериоду времени исчезновения радикала (τ) в условиях по возможности инертной среды или модельной реакции. В этом случае для ряда структурно-подобных радикалов стабильность

зависит в основном от их строения — от стерических (включая влияющие на сопряжение) и энергетических факторов. Многообещающим является исследование влияний последовательных изменений каждого из этих факторов.

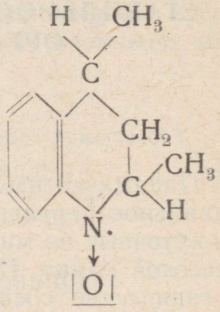
Мы получили ряд новых радикалов — N-окисей и изучили влияние числа метильных групп, находящихся в α-положении к атому азота, на стабильность радикалов. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) были изучены некоторые спектральные характеристики и стабильность радикалов I, II, III, IV, V (см. таблицу).



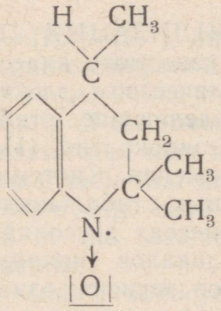
I



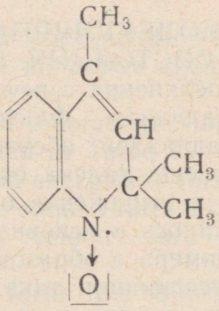
II



III



V

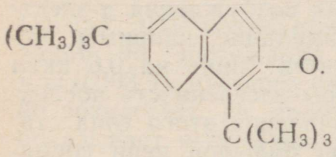


IV

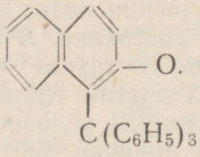
При температуре 20° в бензоле в интервале начальных концентраций от 10^{15} до 10^{18} спинов/мл радикалы исчезали в соответствии с уравнением 1-ого порядка. Из таблицы видно, что увеличение числа метильных групп в положении 2 увеличивает стабильность радикалов примерно в 10 раз на каждую метильную группу. Такое влияние метильных групп объясняется прежде всего пространственными факторами. Сильный эффект, оказываемый метильными группами, приводит к заключению, что в ряду N-окисных радикалов могут существовать стабильные ра-

дикалы, не имеющие групп или связей, способных сопрягаться с N-окисной группой. Такие радикалы были действительно недавно получены (5, 6), причем значительная стабильность одного из них послужила основой для применения метода ЭПР с целью изотопного анализа азота (5б). Полученные нами из спектров ЭПР данные для ряда радикалов — N-окисей свидетельствуют о том, что наличие в радикале групп, способных к сопряжению, уменьшает электронную плотность на атоме азота. Пока не представляется возможным связать стабильность с изменениями электронной плотности.

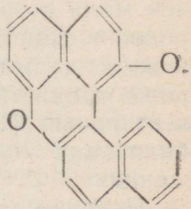
Смешанный, пространственно-энергетический характер стабилизации был обнаружен нами в случае нафтоксильных радикалов VI и VII. Это позволяет выделить их в новую группу нафтоксилов, отличающихся от известного ранее нафтоксильного радикала Пуммерера VIII (7) механизмами стабилизации, а следовательно и ф/х свойствами.



VI



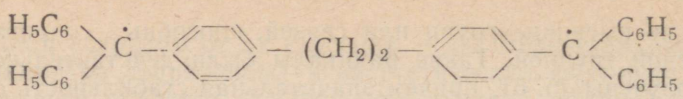
VII



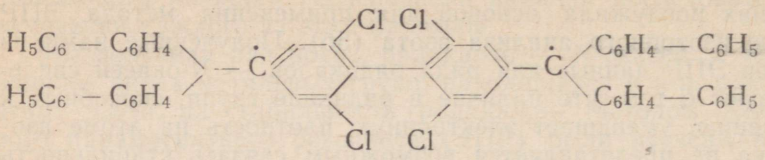
VIII

Важность пространственных факторов для стабилизации нафтоксилов следует из сопоставления стабильностей нафтоксила-2 ($\tau_{1/2} < 2$ сек при $t = 5°$), 1-метил-нафтоксила-2 ($\tau_{1/2} < 10$ сек при $t = 5°$) и VI ($\tau_{1/2} = 42$ час при $t = 20°$), а также 6-тритил-нафтоксила-2 ($\tau_{1/2} \simeq 10$ мин при $t = 20°$) и VII ($\tau_{1/2} = 38{,}5$ час при $t = 20°$). Очень важен для стабилизации нафтоксилов эффект сопряжения: в то время как 1,6-ди-трет-бутилнафтоксил-2 имеет $\tau_{1/2} = 42$ час, 2,4-ди-трет-бутилфеноксил-1 мало стабилен ($\tau_{1/2} = 20$ сек), т. е. наличие нафтильного кольца вместо фенильного сильно способствует стабилизациии радикала за счет сопряжения.

Внутримолекулярная стабилизация парамагнетизма может осуществляться также в соединениях с четным числом электронов. Уместно различать два типа стабилизации. Для существования истинных бирадикалов необходимо свести к минимуму возможность взаимодействия двух неспаренных электронов. Это достигается, как правило, стерическими воздействиями, например в IX введением мостика, а в X ограничением вращения вокруг дифенильной группы (8, 9).



IX



X

Истинные бирадикалы являются фактически двумя независимыми монорадикалами * с общим магнитным моментом 2,4 магнетона Бора, не зависящим от температуры. Условия стабилизации каждой из монорадикальных частей молекулы не должны существенно отличаться от указанных выше для радикалов.

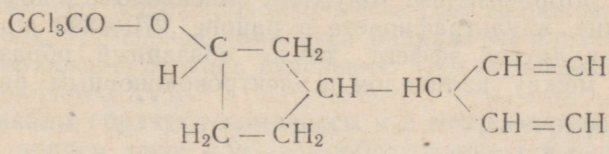
Другой тип стабилизации в соединениях с четным числом электронов может осуществляться, если разность между энергиями высшего занятого и низшего свободного электронных уровней мала и соответственно низка энергия возбуждения π-электронов в триплетное состояние. В порфириндине, например, основное диамагнитное состояние находится лишь на 0,6 ккал ниже триплетного. С ростом температуры заселенность последнего растет (10). Важным условием появления этого типа стабилизации является наличие достаточно большой цепи сопряжения.

Недавно узкие сигналы ЭПР были обнаружены в соединениях с сопряженными связями, в частности в сопряженных полимерных системах. Наблюдавшийся парамагнетизм иногда связан с наличием парамагнитных примесей (11), в других случаях объяснен присутствием стабильных бирадикалов (12). В некоторых полимерах парамагнетизм изменяется согласно закону Кюри и связан, видимо, с основным состоянием соединения (13). Указанные полимеры являются электропроводными из-за повышения подвижности их электронов.

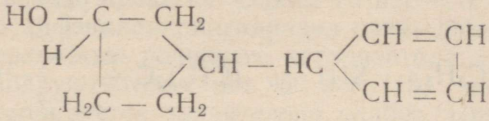
Мы обнаружили, что полимеры, обладающие электропроводностью в присутствии кислот в неполярных растворителях вследствие образования ионных пар, дают сигналы ЭПР. Ионные пары образуются посредством перехода протона кислоты к системе сопряженных связей полимера. Так, полициклопентадиен, полученный из циклопентадиена в присутствии трихлоруксусной кислоты по (14) и содержащий систему сопряженных двойных связей, показывает сигналы ЭПР в виде синглета шириной 4—5 эрстед и g-фактором, близким к таковому для дифенилпикрилгидразила. Поставленные опыты указывают на то, что

* Недавно был получен бирадикал, содержащий два неспаренных электрона в одной и той же π-электронной системе (18). Основным состоянием бирадикала является, видимо, триплетное состояние.

наблюдаемый парамагнетизм связан со строением молекул полимера, а не с наличием парамагнитных примесей, стабильных бирадикалов или застрявших радикалов. Сигнал ЭПР не был обнаружен в исходных компонентах и в активных начальных формах процесса полимеризации XI и XII



XI



XII

Сигнал ЭПР появляется лишь на конечных стадиях полимеризации по достижении средней характеристической вязкости $\eta = 0{,}003$ (в растворе бензола при 25°), причем сигнал постепенно возрастает до значения 10^{16} — 10^{17} спинов/грамм. Сигнал показывает и высаженный полимер, и его бензольный раствор. В процессе бромирования и каталитического гидрирования полимера сигнал ЭПР постепенно уменьшается. При давлениях от 10^{-2} — до 10^{-7} мм рт. ст. кислород не влияет на величину сигнала. Бензольный раствор полимера обрабатывался раствором 2,4,6-три-трет-бутил-феноксила, который может реагировать со свободными радикалами, затем радикал окислялся на воздухе и полимер высаживался. Интенсивность сигнала была приблизительно такой же, что и в исходном образце. Таким образом, полученные результаты позволяют заключить, что наблюдаемый парамагнетизм полициклопентадиена обусловлен наличием в полимере системы сопряженных двойных связей.

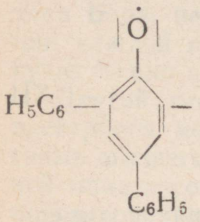
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ ПАРАМАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ. Стабилизирующие межмолекулярные взаимодействия можно отнести к случаям: (парамагнитное) менее стабильное + (диамагнитное) → (парамагнитное) более стабильное и диамагнитное + диамагнитное → парамагнитное.

В обоих случаях процесс является энергетически выгодным и т. о. межмолекулярная стабилизация в основном является энергетической стабилизацией.

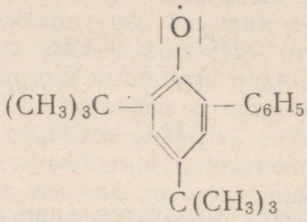
К первому случаю следует отнести взаимодействия радикалов с растворителями с образованием комплексов и сольватов, а также комплексы радикалов с ионами металлов и поверхностями. Несмотря на значительную важность проблемы ввиду ее

связи с управлением скоростями и направлением радикальных реакций, стабилизация такого типа почти не изучена.

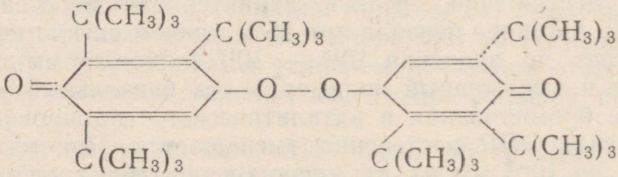
Мы нашли, что радикалы XIII, XIV, VIII, образующиеся при диссоциации из соответствующих димеров, дают с электронодонорными растворителями, например бензолом, хлорбензолом, пиридином, фторбензолом, толуолом, м-ксилолом, π-комплексы, поглощающие в ультрафиолете в районе 270—290 *mμ*. Нами обнаружен и другой эффект, также обязанный образованию комплексов между радикалом и электронодонорным растворителем.



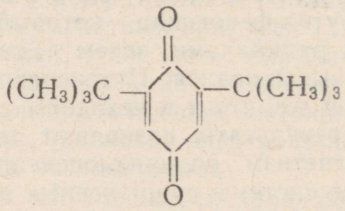
XIII



XIV



XV



XVI

При измерении равновесия димер $\rightleftarrows$ 2 радикал было найдено, что в бензоле, хлорбензоле и т. д. при прохождении от высших температур к низшим концентрация радикалов имеет завышенные значения и образование диамагнитного димера систематически задерживается.

Образование комплексов радикалов сказывается как на скоростях, так и на направлении их химических превращений. 2,4,6-три-трет-бутил-феноксил окисляется в бензоле и пиридине с большей скоростью, чем в циклогексане. Продуктом реакции является XV. При окислении радикала в пиридине в присут-

ствии гомогенного катализатора — Cu (II)-пиридин 2,4,6-три-трет-бутил-феноксил образует комплекс с катализатором и окисляется в нем до XV. При окислении в тех же условиях 2,4,6-три-трет-бутил-фенола образуется 2,4,6-три-трет-бутил-феноксил (зарегистрированный методом ЭПР), который входит в каталический комплекс, модифицированный за счет гидроксильной группы фенола. Изменение комплекса радикал-катализатор определяет направление реакции окисления: продуктом реакции в этом случае является XVI.

Радикалы образуют комплексы и с гетерогенными катализаторами, причем такое комплексообразование также может влиять на направление процесса. Одним из нас еще в 1959 г. было показано, что дифенилпикрилгидразил очень сильно взаимодействует с поверхностью родиевого катализатора, смещая его потенциал в анодную сторону на 950 *mV* (15). Дифенилпикрилгидразин адсорбируется значительно слабее. При гидрогенизации смеси обоих соединений радикал, образуя с катализатором прочный адсорбционный комплекс, занимает поверхность и гидрируется в первую очередь. Недавно образование сильных адсорбционных комплексов было показано нами при адсорбции 2,4,6-три-трет-бутил-феноксила и 2,6-ди-трет-бутил-4-метоксифеноксила на родиевом, платиновом и палладиевом катализаторах.

Необходимым условием образования обсуждающихся комплексов является наличие разницы между сродством к электрону акцепторного компонента и потенциалом ионизации донора. Эта разница должна быть компенсирована энергией сольватации или энергией образования ионной пары. Важным фактором является также изменение степени делокализации неспаренного электрона.

Те же условия лежат в основе появления ионных парамагнитных форм при взаимодействии двух диамагнитных компонентов. Здесь мы отметим только, что молекулярные комплексы, обнаруживающие парамагнетизм, можно отнести к двум типам.

Таблица 1

Радикалы	g-фактор	Число компонентов в спектре и соотношение интенсивностей		a_N (эрстед)	$\tau_{1/2}$ (часы)
		на азоте	на водороде		
I	2,0063	3, 1 : 1 : 1		10,7	2,1
II	2,0063	3, 1 : 1 : 1	5, 1 : 4 : 6 : 4 : 1	11,2	20
III	2,0065	3, 1 : 1 : 1	5, 1 : 4 : 6 : 4 : 1	11,8	28
IV	2,0065	3, 1 : 1 : 1	3, 1 : 2 : 1	13,6	249
V	2,0066	3, 1 : 1 : 1	4, 1 : 3 : 3 : 1	13,7	250

Характеристики радикалов — N — окисей.

При сильном взаимодействии неспаренных электронов обоих компонентов в ионном состоянии комплекса парамагнетизм связан с заселенностью триплетного состояния (комплексы углеводород-галоид) (16). Такие комплексы уместно назвать бирадикалоидными молекулярными комплексами. При слабом взаимодействии неспаренных электронов каждый из них показывает в спектре ЭПР отдельные компоненты. Такие комплексы (например, хинон-амин) можно назвать бирадикальными молекулярными комплексами. Дополнительным условием существования такого типа парамагнетизма является наличие пространственных препятствий между компонентами.

Парамагнетизм может возникать и в том случае, если один из диамагнитных компонентов представляет собой поверхность с электронодонорными или электроноакцепторными свойствами. Ион-радикалы были обнаружены при адсорбции ароматических углеводородов на алюмосиликатном катализаторе (17). В предварительных опытах нами показано, что при адсорбции тетраарилгидразинов на силикагеле появляется небольшой сигнал ЭПР, который предположительно можно приписать катион-радикалу тетраарилгидразинию.

В работе принимали участие В. Б. Берлина, Л. В. Горбунова, Н. М. Лапшин, Д. В. Муслин, Л. А. Редошкина, А. П. Хрущ, Е. И. Новикова.

Литература

1. A. T. Balaban, P. T. Frangopol, M. Marculescu, J. Bally, Tetrahedron, **1961**, 258.
2. W. A. Waters in «Vistas in free-radical chemistry», 1959.
3. R. M. Dobres, P. W. Selwood, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5731 (1950).
4. Ф. С. Дьячковский, Н. Н. Бубнов, А. Е. Шилов, ДАН СССР, **122**, 629 (1958).
5. а) О. Л. Лебедев, Диссертация, Горький, 1961 г.
   б) О. Л. Лебедев, М. Л. Хидекаль, Г. А. Разуваев, ДАН СССР, **140**, 1327 (1961).
6. A. K. Hoffman, A. T. Henderson, J. Am. Chem. Soc., *83*, 4671 (1961).
7. М. Л. Хидекель, А. Л. Бучаченко, Г. А. Разуваев, Л. В. Горбунова, М. Б. Нейман, ДАН СССР, **140**, 1069 (1961).
8. H. S. Jarett, G. J. Sloan, W. R. Vaughan, J. Chem. Phys., **25**, 697 (1956).
9. E. Muller, H. Pfanz, Ber., **74B**, 1075 (1961).
10. E. Muller, i. Muller-Rodloff, Lieb. Ann., **521**, 81 (1935).
11. Я. К. Сыркин, В. М. Казакова, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1527.
12. А. А. Берлин, Химия и технология полимеров, **1960**, 7/8, 139.
13. Н. Н. Семенов, Химия и технология полимеров, **1960**, 7/8, 196.
14. P. V. French, L. Roubinek, A. Wasserman, J. Chem. Soc., **1961**, 1953.
15. А. А. Баландин, М. Л. Хидекель, В. В. Патрикеев, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 361.
16. M. Bose, M. M. Labes, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4505 (1961).
17. J. K. Fogo, J. Phys. Chem. **65**, 1919, (1961).
18. N. C. Yang, A. Y. Castro, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6208 (1960).

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРЕ ИЗОТОПНЫМ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

И. П. Грагеров и М. Я. Туркина *

Институт физической химии АН УССР

Для исследования механизма гомолитических реакций в растворе мы применили комбинацию изотопного и масс-спектрометрического метода. Изучаемые реакции проводились в среде высокодейтерированных бензола или циклогексана **, или их смесей с обычным бензолом или циклогексаном. Растворитель после реакции, а также ее продукты, анализировались методом низковольтовой масс-спектрометрии (1), что позволяло устанавливать содержание разновидностей молекул с различным числом атомов дейтерия. По данным анализа удавалось отличать свободнорадикальные процессы от превращений, протекающих в реакционном комплексе, а также выяснять детали механизма, недоступные исследованию другими методами.

Часть результатов этих работ была уже опубликована (2), другая — послана в печать (3).

Настоящее сообщение посвящено некоторым найденным нами общим закономерностям в поведении свободных радикалов в растворе.

Мы нашли, что при различных реакциях, идущих с участием свободных радикалов $C_6H_5\cdot$ (фотолиз C_6H_5J и $(C_6H_5)_2Hg$, термическое разложение $C_6H_5COOOCOC_6H_5$, разложение $C_6H_5N_2Cl$ водной щелочью, реакция C_6H_5J с магнием, окисление бензола хлористым хромилом) в бензоле и циклогексане взятых в качестве растворителя появляются отсутствовавшие ранее разновидности бензола — C_6H_5D и C_6H_6. Их образование служит признаком участия в реакции радикалов $C_6H_5\cdot$.

---

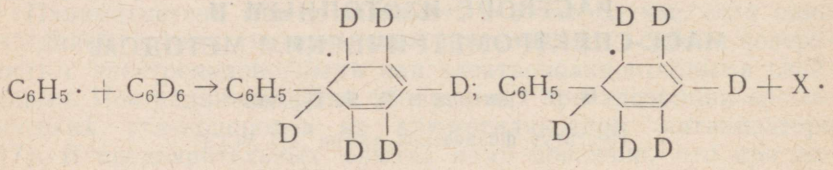
* С участием А. Ф. Левит и М. П. Пономарчук.

** Эти растворители содержали главным образом разновидности $-D_6$ и $-D_{12}$, значительно меньше $-D_5$ и $-D_{11}$, $-D_4$ и $-D_{10}$ и не содержали бензолов $-D_0$ и $-D_1$.

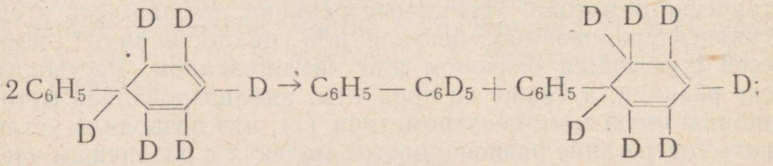
При превращениях в среде $C_6D_{12} + C_6H_{12}$ появление этих бензолов, по-видимому, обязано отрыву водорода радикалами $C_6H_5\cdot$ от растворителя.

В среде бензола аналогичный отрыв не происходит, так как он сопровождался бы возникновением радикалов $C_6D_5\cdot$ и продуктов их превращений (дифенила $C_6D_5 - C_6D_5$, иодбензола C_6D_5J и др.), которых мы не обнаружили.

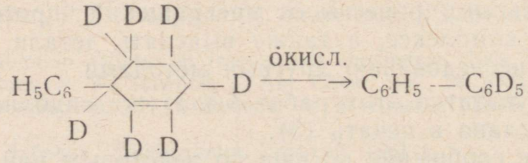
Теперь известно (4), что фенильные радикалы присоединяются к бензолу и образующиеся гидродифенильные радикалы дегидрируются и диспропорционируются с образованием дифенила, например:



$$\rightarrow XD + C_6H_5 - C_6D_5 \qquad (1)$$

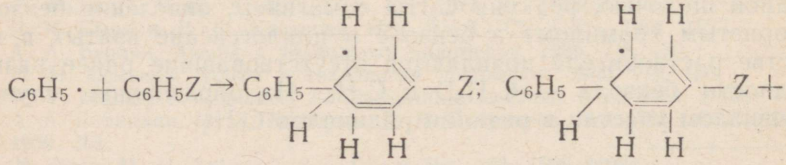


(а)



$$\qquad (2)$$

Реакцией (1) с $X\cdot = C_6H_5\cdot$ мы и объясняем образование бензола C_6H_5D. Что касается бензола C_6H_6, то он получается не только по реакции типа (1), но и аналогичным путем с соединениями $C_6H_5 - Z$ (где $Z = J$, $-Hg-C_6H_5$, $-CO-OOCO-$ $-C_6H_5$ и др.):



$$+ C_6H_5\cdot \rightarrow C_6H_6 + C_6H_5 - C_6H_4Z \qquad (3)$$

(в)

Без этого предположения оставалось бы непонятным найденное нами в различных реакциях преобладание количества C_6H_6 над количеством C_6H_5D в опытах с высокодейтерированным бензолом (94% D).

Изотопный состав дифенилов, полученных в рассматриваемых опытах, не может быть объяснен одними только превращениями (1) и (2) с различными разновидностями бензола из среды, так как эти дифенилы содержат меньше разновидности — D_5 и больше разновидностей — D_0, — D_1 и — D_2, чем должно было бы быть при их образовании по схемам (1) и (2).

Для объяснения изотопного состава дифенилов естественно предположить, что радикалы замещенного гидродифенила (b), образующиеся по реакции (3), участвуют в диспропорционировании по схеме (2) наряду с радикалами гидродифенила (a). Это участие ведет к снижению содержания в дифенилах формы — D_5 и к образованию соединений $C_6H_5—C_6H_3D—Z$ и $C_6H_5—C_6H_4—Z$. Надо полагать, что последние (например, $C_6H_5—C_6H_4J$) в условиях опытов разлагаются с образованием радикалов $C_6H_5—C_6H_3D\cdot$ и $C_6H_5—C_6H_4\cdot$, которые, отрывая водород и дейтерий из среды, дают дифенилы — D_0, — D_1 и — D_2.

Отмеченные особенности изотопного состава дифенилов и прежде всего повышение содержания разновидности — D_1 служит дальнейшим признаком участия в исследуемых реакциях свободных радикалов $C_6H_5\cdot$.

Диспропорционирование радикалов гидродифенильного типа существенно сказывается на изотопном составе в тех случаях, когда скорость реакции (2) соизмерима со скоростями процессов (1) и (3). Это условие соблюдается не всегда. Оно, по-видимому, нарушено в реакции C_6H_5J с магнием. Поэтому в этом случае в дифениле не снижено содержание формы — D_5 и почти нет формы — D_2.

Другой аналогичный случай мы наблюдали при окислении бензола реактивом Фентона. Механизм образования главного продукта этой реакции — фенола, рассматривается ниже. Здесь же укажем, что при реакции образуется очень незначительное количество дифенила. Он получается в результате присоединения радикалов $C_6D_5\cdot$ (образовавшихся в небольшом количестве по реакции $C_6D_6 + OH\cdot \rightarrow C_6D_5\cdot + HOD$) к бензолу. Изотопный состав дифенила отвечает рассчитанному в предположении его образования по одной только реакции (1) (с $X\cdot = OH\cdot$). Следовательно, диспропорционирование здесь не сказывается на изотопном составе.

В противоположность этому мы нашли, что дифенил, получаемый при радиолизе бензола, имеет совсем другой изотопный состав, отвечающий его образованию по реакциям (1) и (2).

В отличие от рассмотренных превращений, термическое разложение $C_6H_5N_2Cl$ и $C_6H_5N_2BF_4$ а также окисление бензола

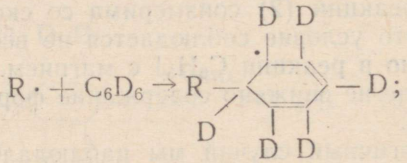
посредством $KMnO_4$ в кислой среде и $K_2S_2O_8$ в присутствии ионов Ag^+ — не приводят к появлению в бензоле и в циклогексане молекул C_6H_5D и C_6H_6. Изотопный состав дифенилов, получаемых при разложении диазониевых солей, отвечает их образованию объединением фенильных остатков из солей и из растворителя. Таким образом в этих реакциях отсутствуют оба признака участия свободных радикалов $C_6H_5\cdot$. Они, следовательно, не образуются в этих случаях.

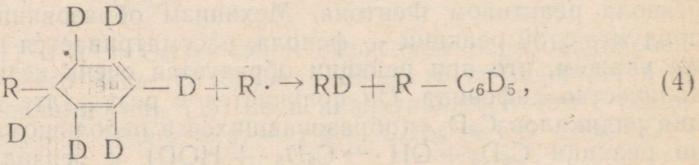
Мы нашли, что при фотолизе CH_3J и C_2H_5J в среде бензола или циклогексана и при окислении бензола реактивом Фентона, образующиеся радикалы $CH_3\cdot$, $C_2H_5\cdot$ и $OH\cdot$ проявляют далеко идущее сходство в поведении с радикалами $C_6H_5\cdot$. Они, так же как радикалы $C_6H_5\cdot$, отрывают водород от циклогексана ($C_2H_5\cdot$, кроме того, диспропорционируется), но не вступают, или почти не вступают, в аналогичную реакцию с бензолом:

$$R\cdot + C_6H_6 \rightarrow RH + C_6H_5\cdot \quad \text{и} \quad R + C_6D_6 \rightarrow RD + C_6H_5\cdot$$

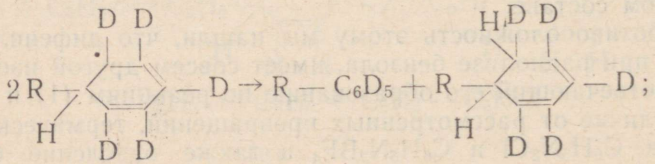
Это видно из того, что не образуются (или почти не образуются) обычные продукты превращений фенильных радикалов в среде бензола — разновидности C_6H_5D и дифенил.

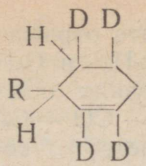
Радикалы $CH_3\cdot$, $C_2H_5\cdot$ и $OH\cdot$, аналогично радикалам $C_6H_5\cdot$, присоединяются к бензолу, давая в конечном счете толуол, этилбензол и фенол. Как и в случае образования дифенила, эти реакции идут не только по схеме (4), аналогичной (1):





но и по схеме (5), аналогичной (2):





$$— D \rightarrow R — C_6D_5 + R — C_6D_4H \qquad (5)$$

с различными присутствующими в среде изотопными разновидностями радикалов (c).

Это предположение хорошо объясняет найденное в толуоле и в этилбензоле * пониженное (по сравнению с рассчитанным по одной только реакции (4)) содержание разновидностей — d_5 и повышенное содержание разновидностей — d_1.

Вероятно не только радикалы $CH_3\cdot$, $C_2H_5\cdot$ и $OH\cdot$, но и многие другие свободные радикалы ведут себя в среде бензола аналогично радикалам $C_6H_5\cdot$. В частности, их реакции с бензолом, по-видимому, включают диспропорционирование типа (2) или (5). Оно, как говорилось выше, может вести к снижению содержания формы — d_5 и повышению содержания формы — d_1 в продуктах по сравнению с содержанием, рассчитанным по уравнениям типа (1) или (4). Эти особенности изотопного состава продуктов служат признаком свободнорадикального механизма.

Выводы

1. На примере фотолиза C_6H_5J, разложения перекиси бензоила, разложения $C_6H_5N_2Cl$ водной щелочью, реакции C_6H_5J с магнием, окисления бензола хлористым хромилом и др. показано, что реакции, идущие с участием свободных радикалов $C_6H_5\cdot$ в среде бензола C_6D_6 или циклогексана $C_6D_{12} + C_6H_{12}$, ведут к появлению в растворителе бензолов C_6H_5D и C_6H_6. Эти бензолы получаются при отрыве радикалами $C_6H_5\cdot$ водорода и дейтерия от циклогексана или от радикалов типа гидродифенила, образующихся присоединением $C_6H_5\cdot$ к бензолу, C_6H_5J, перекиси бензоила и др.

Несвободнорадикальные реакции (разложение $C_6H_5N_2Cl$, $C_6H_5N_2BF_4$, окисление бензола $KMnO_4$ в кислой среде и $K_2S_2O_8$ в присутствии ионов Ag^+) — не ведут к появлению в растворителе бензолов C_6H_5D и C_6H_6.

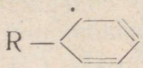
2. Дифенилы при свободнорадикальных реакциях образуются в результате дегидрирования радикалов гидродифенила, их диспропорционирования друг с другом и с радикалами замещен-

---

* Механизм образования фенола кроме реакций (4) и (5), по-видимому, включает также другие, не выясненные еще стадии.

ных гидродифенилов, а также в результате отрыва водорода и дейтерия из среды радикалами $C_6H_5 — C_6H_4 \cdot$ и $C_6H_5 — C_6H_3D \cdot$ (образовавшимися разложением в условиях опыта молекул $C_6H_5 — C_6H_4J$, $C_6H_5 — C_6H_4 — CO — OO — CO — C_6H_5$ и др.). Их изотопный состав существенно отличается от состава дифенилов, образующихся при несвободно радикальных реакциях.

3. На примере фотолиза CH_3J, C_2H_5J и окисления бензола реактивом Фентона показана глубокая аналогия в поведении радикалов $CH_3 \cdot$, $C_2H_5 \cdot$ и $OH \cdot$ и радикала $C_6H_5 \cdot$: первые, так же как $C_6H_5 \cdot$, не отрывают водорода от бензола, а присоединяются к нему. Получающиеся радикальные продукты типа



дегидрируются и диспропорционируются аналогично замещенным гидродифенилам, что и объясняет изотопный состав продуктов.

Литература

1. Г. А. Семенов и М. Я. Туркина, Заводская лаборатория 1084 (1958); Г. А. Семенов, М. Я. Туркина, В. В. Торшина и В. И. Карпунин, сб. трудов ГИПХЯа, вып. **45**, 133, Ленинград (1960).
2. И. П. Грагеров и М. Я. Туркина, ДАН **140**, 1317 (1961); I. G. Praegereov и M. J. Turkina, Kernergie в печати (1962).
3. И. П. Грагеров и М. Я. Туркина ЖОХ, в печати (1963).
4. F. De Tau a.,R. A. J Long, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4742 (1958); E. L. Eliel, S. Meyerson, Z. Velvart a, S. H. Wilen, J. Am. Chem: Soc., **82**, 2936 (1960).

INVESTIGATION OF THE RADICAL REACTIONS IN SOLUTION BY MEANS OF THE ISOTOPIC AND MASS-SPECTROMETRIC METHODES

I. P. Gragerov, A. V. Levit and M. J. Turkina

Summary

1. It is shown on the basis of the photolysis of C_6H_5J, decomposition of benzoylperoxide, decomposition of $C_6H_5N_2Cl$ by the water solution of NaOH, reaction of C_6H_5J with magnesium, oxydation of benzene with CrO_2Cl_2 et al. that the reactions with the participation of free radicals $C_6H_5 \cdot$ in the medium of benzene C_6D_6 or cyclohexane $C_6D_{12} + C_6H_{12}$ lead to the appearance of benzenes C_6H_5D and C_6H_6 in solvent. These benzenes appear after taking hydrogen and deutrium atoms by phenyl radicals away from cyclohexane or hydrodiphenyl-type radicals formed by adjoining $C_6H_5 \cdot$ to benzene, C_6H_5J, benzoylperoxide, et al.

Non-free-radical reactions (decomposition of $C_6H_5N_2Cl$ and $C_6H_5N_2BF_4$, oxydation of benzene by $KMnO_4$ in acid medium or by $K_2S_2O_8$ with Ag^+ ions present) do not lead to the appearance of the benzenes C_6H_5D and C_6H_6 in solution.

2. Diphenyls are formed in free-radical reactions as a result of dehydrogenisation of the hydrodiphenyl radicals and their disproportionation with one another and with substituted hydrodiphenyl radicals, as well as after taking hydrogen and deutrium atoms away from the medium by $C_6H_5 - C_6H_4 \cdot$ and $C_6H_5 - C_6H_3D \cdot$ radicals (formed by decomposition of $C_6H_5 - C_6H_4J$, $C_6H_5-C_6H_4-COOOCOC_6H_5$ et a. in the conditions of experiment). Their isotope composition differs substantially from one of diphenyls formed in non-free-radical reactions.

3. A deep analogy in the behavior of $CH_3 \cdot$, $C_2H_5 \cdot$, $OH \cdot$ radicals and $C_6H_5 \cdot$ radical is shown on the basis of the photolysis of CH_3J, C_2H_5J and the oxydation of benzene by Fenton reagent: the former three radicals do not take a hydrogen atom away from benzene but adjoin to it like $C_6H_5 \cdot$ does. The radical products formed, of R- type, are dehydrogenized and disproportioned like the substituted hydrodiphenyls, which mechanism explains the isotope composition of products.

ОГЛАВЛЕНИЕ

В. А. Пальм. Некоторые проблемы количественной теории реакционной способности органических соединений 3

V. A. Palm, Some Problems of the Quantitative Theory of the Reactivity of Organic Compounds 63

О. Экснер. Количественное изучение индукционного эффекта . . . 67

O. Exner, A Quantitative Study of the Inductive Effect 87

Р. Заградник, Я. Коутецкий. Корреляции реакционной способности и физико-химических свойств многоядерных ароматических углеводородов и их производных 89

R. Zahradnik, J. Koutecký, Correlation of Reactivity Data and Physico-Chemical Properties of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives 100

А. И. Тальвик, В. О. Пихл, А Э. Мей. О нуклеофильности анионов карбоновых кислот в реакции с нитрометаном 102

A. J. Talvik, V. O. Pihl, A. E. Mei, The Nucleophility of the Carboxylic Acids Aniones in Reaction with Nitromethane 112

Л. А. Май. Оценка слагаемых электростатического эффекта заместителя по данным кислотности гомологических α, ω-дифункциональных соединений 114

L. A. May, Estimation of Electrostatic Effect Terms of the Substituent from Acidity Data of Homologous α, ω-Difunctional Compounds . 125

Ф. С. Дъячковский, А. Е. Шилов. Влияние энергии связи C-Cl и природы атома галоида на скорость реакции этиллития с галоидалкилами 126

F. S. Diatsckovskiy, A. Schilov, Influence of the C—Cl Band Energy and the Nature of the Halogen Atom on the Rate of the Reaction Between Ethyl-lithium and Halogenalkyls 134

Ю. И. Раннева, А. И. Шатенштейн. Применение уровня Гаммета-Брауна-Тафта к реакциям водородного обмена в ароматических соединениях с кислотами и основаниями 136

J. I. Ranneva, A. J. Schatenschtein, Application of the Hammet-Brown-Tafts Equation to the Hydrogen Exchange Reactions of the Aromatic Compounds with Acids and Bases 149

Л. М. Литвиненко, А И. Кириченко. Каталитические свойства третичных аминов при бензоилировании производных анилина . 151

Л. М. Литвиненко, Н. М. Олейник. Кинетика реакции ацилирования ароматических аминов бензоилхлоридом в нитробензоле и его смесях с карбоновыми кислотами 165

А. П. Греков, М. С. Марахова. О реакционной способности гидразидов карбоновых кислот 177

A. P. Grekov, M. S. Marahova. Reactivity of the Carboxylic Acid Hydrazides 187

Р. В. Визгерт. Зависимость констант скоростей гидролиза ароматических сульфохлоридов и эфиров ароматических сульфокислот от их строения 189
R. V. Vizgert, Dependence of the Rate Constants of Aromatic Sulphachlorides and Esters of Aromathic Sulphonic Acids upon Their Structure 204
А. Я. Каминский, С. С. Гитис. Влияние заместителей на спектры поглощения продуктов реакции Яновского 206
A. J. Kaminsky, S. S. Gitis. Influence of the Substituents on the Absorption Band Maximum of Janowsky Reaction Products . . 212
В. О. Рейхсфельд. О реакционной способности органосиланов . . 214
V. O. Reichsfeld, About the Reactivity of Organosylanes 228
О. Ф. Гинзбург, П. М. Завлина, Э. И. Квят. О зависимости между строением и кислотно-основными свойствами триарилметановых красителей 230
O. F. Ginzburg, P. M. Zavlina, E. J. Kvjat, The Dependence Between the Structure and the Acid-Bacic Behaviour the Thriarylmethane Dyes 232
Е. П. Бабин, Н. З. Руденко. Влияние «активности» катализаторов на изомерный состав цимолов 233
Л. В. Вилков, Н. И. Садова. О зависимости длины центральной связи углерод-углерод $\gg$C—C$\ll$, $\gg$C—C$\ll$ от угла поворота сопряженных групп 240
L. Vilkov, N. J. Sadova, On the Dependence of the Central C—C Band Distance upon the Angle of Rotation of Conjugated Groups . 245
Е. С. Рудаков. Термодинамическая теория межмолекулярного взаимодействия и проблема расчета эффектов среды 246
E. S. Rudakov, Thermodynamic Theory of Molecular Interaction in Liquids and Solutions and the Problem of Calculating the Effects of the Medium 262
А. О. Кыргесаар, В. Г. Тимотхеус, В. А Пальм. Зависимость скорости реакции между алифатическими спиртами и HCl от состава среды 265
A. O. Kõrgesaar, V. H. Timotheus, V. A. Palm, The Dependence of the Rate of the Reaction Between Alcohol and HCl on the Composition of the Solvent 281
Ю. Л. Халдна, А. И. Тальвик. Особенности протонизации карбонильных оснований и механизма некоторых кислотно-каталитических реакций 283
Ü. L. Haldna, A. J. Talvik, Some Problems of the Protonation of Carbonyl Compounds and the Mechanisms of Acid-Catalysed Reactions 292
К. С. Казанский, С. Т. Энтелис. Электронные спектры поглощения и основность бензофенона в водной серной кислоте . . . 293
С. Г. Энтелис, К. С. Казанский, Г. А. Коган. Ионизация стирола в системе H_2SO_4—H_2O 300
С. В. Цукерман, П. А. Кутуля, В. М Никитченко, В. Ф. Лаврушин. Основность и строение тиофеновых аналогов халкона и их винилогов 309
S. V. Tsukerman, L. A. Kutulya, V. A. Nikitshenko, V. F. Lavrushin, Basicity and Structure of Chalcon Tiophane Analogs 317
Н. Г. Белоцерковская, О. Ф. Гинзбург. Превращения аминотрифенилкарбинолов в кислых средах 319
N. G. Belotserkovskaya, O. F. Ginzburg, The Behaviuor of Aminotriphenylcarbynols in Acid Mediums 331
Ю. Л. Каминский, И. Я. Бернштейн. Определение констант таутомерного равновесия однозарядных катионов п-диметиламиноазобензола и его производных 333

J. L. Kaminskiy, I. J. Bernschtein, Estimation of the Tautomeric Equilibrium Constants of the Cations of p-Dimenthylaminoazobenzene and its Derivatives 337
Ю. Л. Каминский, И. Я. Бернштейн. К вопросу о сдвиге таутомерного равновесия в растворах сильных кислот 338
I. L. Kaminskiy, I. J. Bernschtein, On the Problem of the Tautometric Equilibrium Shift in Solutions of Strong Acids 341
О. А. Реутов, В. И. Соколов, И. П. Белецкая. Кинетика и механизм изотопного обмена между алкилмеркурбромидом и бромной ртутью, меченной ртутью-203 342
O. A. Reutov, V. I. Sokolov, I. P. Beletskaya, Kinetics and Mechanisms of the Isotopic Exhange Between Alkylmercuric Bromide and Mecuric Bromide 354
Н. П. Белецкая, В. И. Карпов, О. А. Реутов. Электрофильное замещение у олефинового атома углерода (замена ртутного остатка на галоид) 355
Е. А. Шилов. О связи кинетических параметров иодциклизации с нуклеофильностью анионоидной функции в молекуле 361
E. A. Schilov, On the Connection of the Kinetic Parameters of Iodcylisation with the Nucleophility of the Anion Functional in the Molecule 364
Г. А. Разуваев, М. Л. Хидекель. О некоторых факторах, определяющих стабильность парамагнитных состояний в органических соединениях 365
И. П. Грагеров, М. Я. Туркина, А. Ф. Левит. Исследование радикальных реакций в растворе изотопным и масс-спектрометрическим методом 373
I. P. Gragerov, M. J. Turkina, A. V. Levit, Investigation of the Radical Reactions in Solution by means of the Isotopic and Mass-spectrometric Methods 378

Тартуский государственный университет
Тарту, ул. Юликооли, 18

ТРУДЫ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ПРОБЛЕМАМ ПРИМЕНЕНИЯ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ УРАВНЕНИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Том I

Toimetaja V. Palm.
Korrektorid A. Pravdin ja L. Braĭmann.

Ladumisele antud 16. VIII 1962. Trükkimisele antud 30. I 1963. Paber 60×90, 1/16. Trükipoognaid 24. Arvutuspoognaid 20. Trükiarv 800. MB 00295. Tellimise nr. 6987. Hans Heidemanni nim. trükikoda. Tartu, Ülikooli 17/19, I.

Hind 1,40 rbl.

Цена 1 р. 40 к.

TÜ RAAMATUKOGU
1 0300 00546026 8

Цена 1 р. 40 к.

X
1А-7243,

