



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XVI

ВЫП. 3(59)

Ноябрь 1979

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

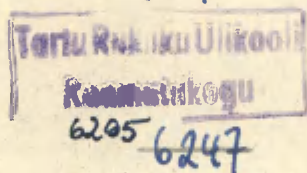
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XVI
ВЫП. 3(59)
Ноябрь 1979

ТАРТУ

Редакционная коллегия:
В. Палым (отв. редактор)
Ю. Халдна
И. Коппель

Am.



ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Статья должна быть написана с краткостью, совместимой с ясностью изложения, окончательно отредактирована и оформлена. Статья является оригиналом для печати.
2. Текст должен быть напечатан на белой бумаге стандартного формата через 1,5 интервала с одной стороны листа и занимать вместе с рисунками и таблицами площадь в пределах 15,5 см по горизонтали и 23,5 см по вертикали. Статья должна быть напечатана на машинке с тщательно очищенным шрифтом, печать должна быть четкой и контрастной, но не слишком жирной.
3. Для каждого рисунка необходимо оставить место среди текста над соответствующей подписью. Рисунки следует приложить четко выполненными на миллиметровой бумаге в масштабе 2:1 по отношению к оставленному в тексте месту. Рисунки пронумеровать.
4. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями, актом экспертизы и авторской справкой по стандартной форме.
5. Сборник издается на двух языках - русском и английском; необходим, поэтому, идентичный русскому текст статьи на английском языке.
6. В английском варианте статьи:
 - а) в цифрах вместо запятой следует ставить точку (например, 10.5 вместо 10,5);
 - б) в заголовке статьи, а также в списке литературы, перед последней фамилией ставится "and", если число авторов больше двух, то перед "and" ставится запятая, все слова в заголовках (например, таблиц) пишутся с большой буквы;
 - в) следует придерживаться американской транскрипции слов, допускающих разнонаписание (например, "ionization", а не "ionisation", "center", а не "centre", "behavior", а не "behaviour" и т.д.).

7. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Abstracts".
8. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящего сборника, вышедшие до 1975 года, название сборника следует писать в виде "Reakts.sposobn.organ.soedin", после 1975года - "Organic Reactivity".
9. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

О. Экснер, Д. О н д р е й ч и к о в а, И. Л е ш - к а, Отношение между уравнением Гаммета и просты- ми квантово-химическими методами.....	287
Г.Ф. Д в о р к о, Э.А. П о н о м а р е в а, Т.Л. П е р - в и ш к о, Изучение реакций S_N1 с помощью трифе- нилвердазилов. II. Солевые эффекты и механизм иони- зации RH_2CNBr в CH_3CN . Природа особого солевого эффекта. Значение специфического солевого эффек- та.....	298
А.Ф. П о п о в, В.В. К р а в ч е н к о, Ж.П. П и с к у - н о в а, Л.И. К о с т е н к о, Структура аминов и механизм их реакций с активированными винилгалоген- идами.....	327
А.И. Т а л ь в и к, А.Э. П и х л, В.О. П и х л, Иссле- дование кинетики ионизации нитроалканов в смешан- ных растворителях. VI. Нитроэтан в смесях вода - - диметилформамид и вода - диметилсульфоксид.....	335
А.И. Т а л ь в и к, А.Э. П и х л, Исследование кинетики ионизации нитроалканов в смешанных растворителях. VII. Проверка применимости теории Маркуса.....	344
А.И. Т а л ь в и к, А.Э. П и х л, Исследование кинетики ионизации нитроалканов в смешанных растворителях. VIII. Эффект апротонной диполярной добавки.....	351
В.В. С и н ё в, А.В. А л е к с а н д р, О некоторых особенностях изопараметрических соотношений в ряду триарилкарбокатионов.....	361
П.П. Р о д и о н о в, Нуклеофильная константа орто-фто- ра и нуклеофильные константы групп атомов фтора σ_{3F} , σ_{4F} , σ_{5F} в бензольном кольце. Влияние электронной акцепторности групп из 2-х, 3-х и 4-х атомов фтора на ориентацию нуклеофила в полифтор- бензолах.....	370

- М.О. С а л а х о в, Н.Ф. М у с а е в а, С.И. И с м а -
ш л о в, Т.А. К о п ы л о в а, Кинетика и меха-
низм реакции диеновой конденсации гексахлорцикло-
пентадиена с циклическими диенофилами. XXII. От-
носительная реакционная способность 5,5-диметокси-
тетрахлорциклопентадиена и гексахлорциклопента-
диена с эндо- и экзо-ангхидами бицикло/2,2,1/-
-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты..... 382
- М.С. С а л а х о в, Н.Ф. М у с а е в а, С.Н. С у л е й м а -
н о в, Р.С. С а л а х о в а, А.А. Г а с а н о в а,
Кинетика и механизм реакции диеновой конденсации
гексахлорциклопентадиена с циклическими диенофи-
лами. XXII. Относительная реакционная способность
N-фенил- и N-бензилимидов циклических 1,2-дикар-
боновых кислот..... 390
- Н.Ф. М у с а е в а, М.С. С а л а х о в, Р.С. С а л а -
х о в а, В.С. У м а е в а, Т.А. К о п ы л о в а,
Кинетика и механизм реакции диеновой конденсации
гексахлорциклопентадиена с циклическими диенофи-
лами. XXIII. Диенофильная активность N-аллилимидов
циклических 1,2-дикарбоновых кислот..... 398
- М.С. С а л а х о в, Н.Ф. М у с а е в а, С.А. М а м е -
д о в, Т.А. К о п ы л о в а, А.А. Г а с а н о в а,
Кинетика и механизм реакции диеновой конденсации
гексахлорциклопентадиена с циклическими диенофи-
лами. XXIV. Синтез и кинетика образования диеновых
аддуктов гексахлорциклопентадиена с N-глицидил-
имидами 4-циклогексен-1,2- и бицикло/2,2,1/-гепт-
-5-ен-2,3-дикарбоновых кислот..... 407

ОТНОШЕНИЕ МЕЖДУ УРАВНЕНИЕМ ГАММЕТА И ПРОСТЫМИ
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

О. Экснер, Д. Ондрейчикова, Й. Лешка
Институт биохимии и органической химии АН ЧСР,
I66 IO Прага 6, Чехословакия
Кафедра органической химии Университета им. Коменского,
8I6 3I Братислава, Чехословакия

Поступило 13 мая 1979 г.

Существование ЛСЭ может быть выведено эмпирически из квантово-химических принципов путем корреляции между вычисленными величинами для двух серий модельных соединений с переменным заместителем. Уравнение Гаммета соблюдается, например, для серий бензойной и коричной кислот. Уже на уровне НМО получены корреляции с разумными значениями наклонов и даже обнаружены некоторые отклонения, хотя сами значения эффектов заместителей получаются далекими от реальных. Эти значения могут быть существенно улучшены на уровне метода CNDO, приводящего к приемлемым величинам ΔE (анион — кислота). Однако показатели самих корреляций при этом не улучшаются.

Между корреляционным анализом, например, в рамках уравнения Гаммета, и простым квантово-химическим описанием с использованием статических показателей имеется много общего. Эти два подхода неоднократно сравнивались или комбинировались друг с другом.

В более ранних работах, отраженных в обзоре¹, как и в поздних, обсуждаются либо квантово-химические расчеты эффектов заместителей^{2, 3}, сопоставляя последние с константами заместителей σ , либо передача этих эффектов через различные структурные фрагменты^{4, 5}, отраженная константами реакции ρ .

Такой подход плодотворен при изучении отдельных заместителей или реакций. Более важными являются попытки^{6, 7} вывести общий вид уравнения Гаммета из квантовой химии или показать, на каких допущениях и приближениях оно основано.

Общим для уравнения Гаммета и простых квантово-химических методов исходным положением является приближение изолированной молекулы. Этим самым пренебрегают специфическими эффектами реагента и растворителя. В остальном эти две процедуры расходятся, как будет показано ниже. В общепринятом виде уравнения Гаммета константа σ зависит только от заместителя, тогда как константа ρ - от эффектов боковой цепи, реагента, типа и условий реакции. Формально константу ρ можно разложить на фактор проводимости Π , зависящий только от боковой цепи, и на константу ρ° характеризующую реакцию:

$$\log (k/k^\circ) = \Pi \rho^\circ \sigma$$

Уравнение Гаммета предполагает, что эффекты заместителей пропорциональны во всех реакционных сериях, а отдельные реакционные серии характеризуются различными значениями констант пропорциональности, включающими в себя Π и ρ° одновременно. Нет необходимости разделять два последних фактора, т.е. само уравнение Гаммета не требует, чтобы Π не зависело бы от реакционной серии. Такое требование было сформулировано как независимый принцип, названный "правилом ρ - ρ° "⁸. С другой стороны, простое квантово-механическое описание, например, на уровне НМО, дает индекс реакционной способности, включающий факторы σ и Π , которые в данном случае не могут быть определены по отдельности. Следовательно, при этом подходе нет нужды в одной и той же шкале эффектов заместителей для различных боковых цепей. Рассмотрим следующие модельные примеры, в случае каждого из которых сравниваются две реакцион-

ные серии:

- а) Диссоциация различных мета- и паразамененных бензойных кислот и реакция тех же кислот с дифенилдиазометаном;
- б) диссоциация различных замещенных бензойных кислот и диссоциация замещенных коричных кислот с теми же заместителями;
- в) относительные константы диссоциации парахлорзамещенных кислот с различными боковыми цепями и относительные скорости реакций тех же кислот с дифенилдиазометаном.

Уравнение Гаммета предсказывает пропорциональность в сериях а) и б) всегда, а в серии в) только тогда, когда одновременно выполняется "правило ρ - ρ^* ".

Квантово-химическое описание требует пропорциональности в случаях а) и в) при условии, что для каждой серии используется один и тот же индекс реакционной способности. На НМО-уровне эмпирически было доказано⁹, что даже для разных индексов имеет место параллельность в широком интервале. Другой пример был дан недавно в рамках метода SCF - MO⁷; моделью нуклеофильной реакционной способности служила энергия локализации по Уилэнду, а константы диссоциации моделировались разностью энергий π -электронов. Рассматривая ряд таких примеров, можно было бы эмпирически проверить соблюдение уравнения Гаммета для результатов квантово-химических расчетов. Однако не следует при этом забывать, что кроме различных реакций это уравнение допускает также непостоянство боковой цепи (случай б)). Целью настоящей работы является показать, что уравнение Гаммета может быть получено при квантово-химическом методе даже в этом (вообще говоря, наиболее важном) случае. Мы вновь шли эмпирическим путем и интересовались в первую очередь тем, какой простейший метод позволяет получить нужные результаты. Поэтому мы обратим особое внимание на метод НМО, обнаруживающий общие черты с корреляционным анализом. Идея поиска корреляций между вычисленными индексами для двух серий соединений, может быть и не совсем нова. Такой подход был использован, например, применительно к основностям замещенных азуленов¹⁰.

В качестве первого примера мы изучили две реакции, упо-

мянутые в б). В соответствии с общепринятым мнением, представленным, в частности, в⁷, мы выражали эффекты заместителей в размерности энергий, а не заряда, хотя известно¹¹, что ограниченные корреляции между энергиями и зарядами существуют даже за рамками приближения НМО. Таким образом, константа диссоциации представлялась разностью энергий π -электронов (ΔE_{π}) аниона и кислоты. В теории НМО одноатомный заместитель в бензольном кольце описывается двумя эмпирическими параметрами¹² h_X и k_{CX} которые определяют кулоновский интеграл (α_X) для X и резонансный интеграл (β_{XC}) для X-C-связи соответственно:

$$\alpha_X = \alpha_C + h_X \beta_{CC}$$

$$\beta_{XC} = k_{XC} \beta_{CC}$$

Вместо того, чтобы подбирать подходящие значения¹² h_X и k_{XC} для некоторых обычных заместителей, мы просто варьировали эти два параметра в характерных для них пределах. Некоторые из полученных величин хорошо соответствуют определенным простым заместителям, одноатомным в смысле НМО (галогены, CH_3 , OH , SH , NH_2). Не учтены только незамещенные соединения. Идентификация конкретных заместителей несущественна для нашей задачи, поскольку ищется лишь общее соотношение. Первая серия была ограничена паразаместителями, т.к. эффект метазаместителей не воспроизводится корректно при НМО-подходе¹³.

Результаты, приведенные на рис. I, позволяют заключить следующее:

1) Даже простейшее квантово-химическое описание предсказывает линейность свободных энергий в двух сериях соединений с паразамещенным бензольным кольцом и двумя различными боковыми цепями. По-видимому, те приближения, на которых зиждется метод НМО, с одной стороны, и уравнение Гаммета, с другой, имеют между собой нечто общее.

2) Метод дает разумное, хотя и несколько превышающее соответствующую величину, значение константы ρ (наклон прямой на рис. I).

Для проверки достоверности приведенных выводов мы про-

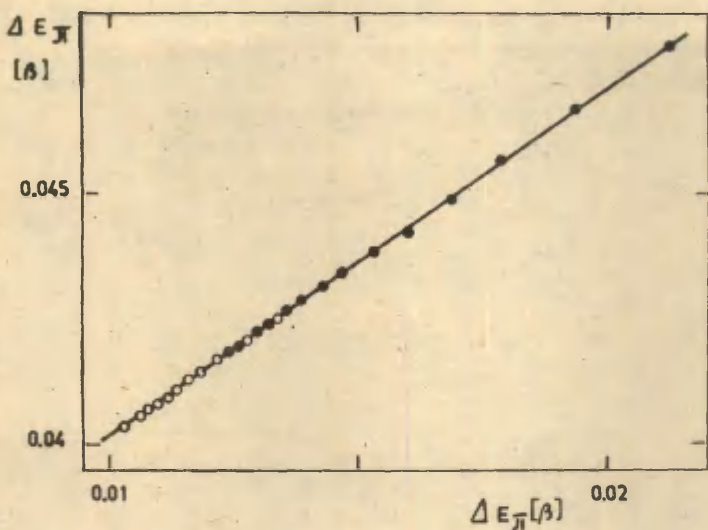


Рис. 1. Предсказание линейности свободных энергий: сравнение разностей энергий π -электронов в НМО-подходе для серий паразамещенных бензойной и коричной кислот (O - $h=1+4$, $k=0,4$; (● - $h=1+4$, $k=0,7$)

вели подобный расчет и для других сопряженных боковых цепей: например, для 5-фенилпентадиеновых и бифенил-4-карбоновых кислот. Кроме пара-серий были также исследованы некоторые мета-серии. Во всех случаях линейности соблюдались очень хорошо. Соответствующие наклоны приведены в табл. I. Во всех случаях они выше экспериментальных, полученных в воде или в водных растворах. Правда, эти результаты иногда неточны, а если измерения проводятся в водных растворах, то не соблюдается соответствие модели изолированных молекул. И все же НМО-описание, по-видимому, переоценивает задачу эффектов заместителей через сопряженные цепочки.

Таблица I

Расчетные и экспериментальные значения констант
реакции ρ для диссоциации кислот

Кислоты	ρ (вычисленное)		ρ (экспериментальное)		(относительное)
	HMO	CNDO/2	H ₂ O	50% (по объему) EtOH	80% (по весу) MCS
3,4-RC ₆ H ₄ COOH	1	1	1	1	1
4-RC ₆ H ₄ CH=CHCOOH	0.68	0.85	0.42 ^a	0.45 ^b	0.44 ^c
3-RC ₆ H ₄ CH=CHCOOH	0.34	0.59	0.42 ^a	0.45 ^b	0.44 ^c
4-RC ₆ H ₄ (CH=CH) ₂ COOH	0.50	-	-	0.29 ^c	-
3-RC ₆ H ₄ (CH=CH) ₂ COOH	0.16	*	-	0.29 ^c	-
4'-RC ₆ H ₄ C ₆ H ₄ COOH-4	0.21	0.48	-	0.31 ^e	(0.45) ^f
3''-RC ₆ H ₄ C ₆ H ₄ COOH-4	-	0.40	-	0.31 ^e	-
4-RC ₆ H ₄ OH	(1)	-	2.20 ^a	1.77 ^a	-

^a H. van Bekkum, P.E. Verkade, B.M. Wepster, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas, 78, 815 (1959); ^b R. Fuchs, J.J. Bloomfield, J.Org.Chem., 31, 3423 (1966); ^c K. Bowden, D.C. Parkin, Can.J.Chem., 46, 3909 (1968); ^d D. Molho, M. Giraud, Bull. Soc.Chim. Fr., 4447 (1969); ^e вычислено по данным T. Drapala, M.J. Malawski, Roczniki Chem., 38, 1593 (1964);

^f в 80% (по весу) 2 - бутоксиэтаноле, справедливо только для параприводных, D.J. Vuron, G.W. Gray, R.C. Wilson, J.Chem.Soc. C, 831 (1966).

Разумеется, целью нашего подхода является не оценка констант ρ , которая может быть осуществлена более успешно с использованием более совершенных методов^{4,5}. Результатам для мета-заместителей не следует придавать особого значения, т.к. описание HMO пренебрегает отталкиванием электронов¹³,

т.е., говоря языком органической химии, индуктивным эффектом. Этот недостаток нельзя устранить введением вспомогательного индукционного параметра¹². Мы рассматривали мета-производные только в целях сравнения. Как и ожидалось, их эффекты оказались сильно заниженными, более чем на порядок по сравнению с паразаместителями. Кроме того, неправильным получается направление эффекта. Линейная зависимость, на удивление, выполняется весьма хорошо, и наклон ее таков же или даже лучше, чем наклон зависимости для парапроизводных.

Таким образом, можно сказать, что 3) хотя эффекты мета-заместителей в рамках метода НМО описываются весьма неточно, линейность свободных энергий получается даже в этом случае. Нужно заметить, что собственно величинам ΔE_{H} не следует придавать значения или сравнивать их для различных кислот. Из них, например, следует, что коричные кислоты слабее бензойных.

Далее нас интересовало, способно ли это простейшее описание предсказать также случай ограниченного соблюдения уравнения Гаммета и некоторые соответствующие отклонения. Поэтому мы исследовали таким же образом серию паразамещенных фенолов, для которых известны отклонения как для сильных акцепторов, так и для сильных доноров. Значения ΔE_{H} снова не могут сравниваться между сериями; они таковы, что фенолы оказываются в сотни раз более слабыми (в энергетических терминах) кислотами, чем бензойные. Наклон на рис. 2 также не имеет особого значения, однако бросается в глаза нарушение линейной зависимости. Следовательно, можно заключить:

4) Уже простейшее квантово-химическое описание на НМО-уровне позволяет разделить реакционные серии на такие, для которых выполняется уравнение Гаммета, и такие, для которых оно не выполняется. Обсуждаемые результаты важны лишь с общей точки зрения, в той мере, в которой они касаются собственно линейных зависимостей и их наклонов. Они не воспроизводят, ввиду примитивности подхода, ни значений констант диссоциации, ни реальных эффектов заместителей. Поэтому мы рассчитали опять-таки разности энергий всех валентных элект-

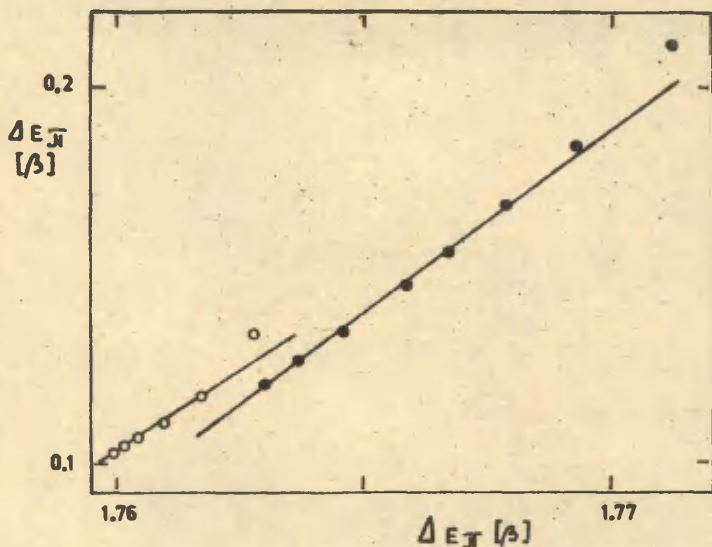


Рис. 2. Ограниченная применимость линейности свободных энергий: сравнение разностей энергий π -электронов в НМО-подходе для серий паразамещенных бензойных кислот и фенолов (о - $h = 1$ $\frac{\cdot}{\cdot}$ 4) $k = 0,4$; о - $h = 1$ $\frac{\cdot}{\cdot}$ 4; $k = 0,7$)

ронов (ΔE) на уровни CNDO. В данном случае нельзя больше ограничиваться рассмотрением идеализированных заместителей, а следует изучать реальные группы с известной геометрией и конформацией¹⁴. Это связано с затруднениями, особенно в случае сложных заместителей в мета-положении, т.к. необходимы допущения⁷ о соотношениях и концентрации разных ротамеров. По этой причине расчеты были ограничены лишь рядом простых заместителей, и их результаты несколько зависят от конкретной выборки. Как и ожидалось, наши результаты соответствуют реальным кислотностям в газовой фазе,

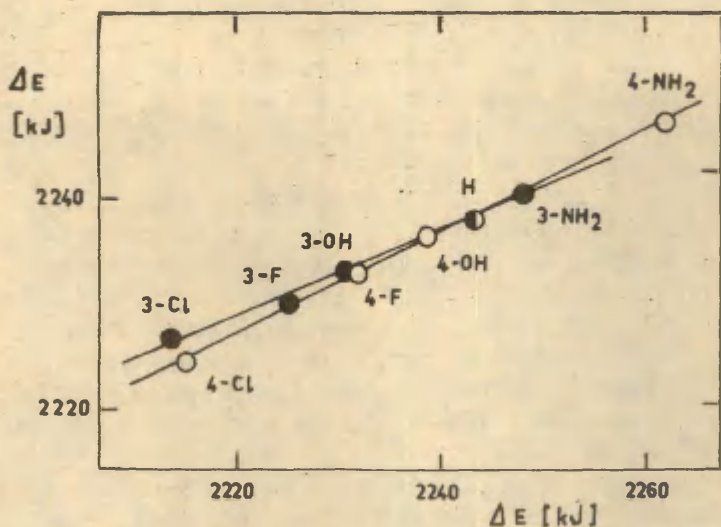


Рис. 3. Предсказание линейности свободных энергий в рамках метода CNDO: сравнение разностей энергий всех валентных электронов для мета- и паразамещенных бензойных и бифенил-4-карбоновых кислот (○ — пара-заместители; ● — мета-заместители).

по крайней мере, по порядку величины. Например, для бензойной кислоты: вычислено $2245 \text{ кДж.моль}^{-1}$, измерено¹⁵ $1409 \text{ кДж.моль}^{-1}$. Эффекты заместителей также грубо воспроизводятся. Например, для 4-NO_2 : вычислено $65,6 \text{ кДж.моль}^{-1}$, измерено¹⁵ $46,4 \text{ кДж.моль}^{-1}$. Если рассматривать только последовательности заместителей, то согласие между теорией и экспериментом еще лучше (см. рис. 3); максимальное отклонение наблюдается для группы 4-ОН, которая в газовой фазе характеризуется большим эффектом, повышающим кислотность¹⁵, чем 3-Ф. Наиболее важное улучшение по сравнению с методом НМО связано с соотношением между мета- и пара-

заместителями. Например, вычисленное отношение эффектов заместителей 4-NO₂ и 3-NO₂ в бензойных кислотах равно 1,19, а экспериментальное¹⁵ - 1,23.

Несмотря на все эти преимущества, для наших целей метод CNDO ненамного более предпочтителен методу НМО. Линейность на рис. 3 достаточно хороша, если учесть, что исследовались реальные заместители.

В то же время точки для мета- и пара-производных полагаются на двух разных прямых, этот эффект еще более выражен в случае коричных кислот. Наклоны, приведенные в таблице I, слишком высоки; даже выше, чем получающиеся по методу НМО. Очень похожая картина наблюдается и в том случае, когда вместо электронных энергий скоррелированы заряды на углеродном атоме карбоксила; лишь наклоны несколько ниже. Таким образом, наши прежние результаты могут быть дополнены следующими положениями:

5) Существование линейности свободных энергий может быть предсказано в рамках метода CNDO для мета- и пара-производных бензола с реальными заместителями и для двух различных боковых цепей.

6) Для мета- и пара-заместителей наклоны несколько различаются. В общем теория переоценивает передачу эффектов заместителей через сопряженные боковые цепочки.

В заключение можно сказать, что даже простейшие квантово-химические методы приводят к существованию линейностей свободных энергий в случаях мета- и паразамещенных производных бензола; приблизительно воспроизводят соответствующие наклоны и очерчивают область применимости. Это согласие между корреляционным анализом и квантово-химическим подходом наиболее разительно в случае НМО. Оно указывает на то, что уравнение Гаммета имеет существенно топологический характер, хотя и известна¹⁶ слабая зависимость констант от конформации.

НМО- и CNDO/2 - расчеты выполнены с использованием стандартных программ с оригинальными параметрами и стандартной геометрией.

Авторы благодарят д-ра П.Захрэдника и д-ра М.Жакову за ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Exner in "Advances in Linear Free Energy Relationships" (N.B.Chapman, J.Shorter, Eds), p.1. Plenum Press, New York 1972.
2. W. Hehre, R.W. Taft, R.D. Topsom, Progr.Phys.Org. Chem. 12, 159 (1976).
3. J. Tino, V. Klimo, J.Mol.Struct. 39, 139 (1977).
4. T.M. Krygowski, A. Perjéssy, Bull.Acad.Pol.Sci., Ser.Sci.Chim. 22, 437 (1974).
5. M. Charton, J.Org.Chem. 39, 2797 (1974).
6. R. Ponec, Collect.Czech.Chem.Comm. 41, 1105 (1976).
7. J. Kuthan, I. Danihel, V. Skála, Collect.Czech.Chem. Commun. 43, 447 (1978).
8. R.M. O'Ferrall, S.I. Miller, J. Amer.Chem.Soc. 85, 2440 (1963).
9. J. Koutecký, R. Zahradník, J. Čížek, Trans.Paraday Soc 57, 169 (1961).
10. M. Scholz: Personal communication, 1976.
11. W.F. Reynolds, P.G. Mezey, W.J. Hehre, R.D. Topsom, R.W. Taft, J.Amer.Chem.Soc. 99, 5821 (1977).
12. A. Streitwieser, "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", John Wiley & Sons, New York 1961.
13. R. Ponec, Collect.Czech.Chem.Comm. 42, 2772 (1977).
14. J.A. Pople, D.L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, New York 1970.
15. R. Yamdagni, T.B. McMahon, P. Kebarle, J.Amer.Chem. Soc. 96, 4035 (1974).
16. Z. Arnold, V. Krchnák, P. Trška, Tetrahedron Lett. 347 (1975).

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ S_N1 С ПОМОЩЬЮ ТРИФЕНИЛВЕРДАЗИЛОВ П. СОЛЕВЫЕ ЭФФЕКТЫ И МЕХАНИЗМ ИОНИЗАЦИИ Ph_2CHBr В CH_3CN . ПРИРОДА ОСОБОГО СОЛЕВОГО ЭФФЕКТА. ЗНАЧЕНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКОГО СОЛЕВОГО ЭФФЕКТА

Г.Ф. Дворко, Э.А. Пономарева, Т.Л. Первишко

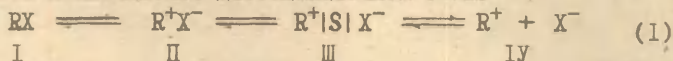
Киевский политехнический институт, Киев, Брест-Литовский проспект, 39

Поступило 21 июня 1979г.

Спектроскопически с помощью трифенилвердазилов (RN^+) изучена кинетика ионизации Ph_2CHBr во влажном CH_3CN ($\sim 4.5 \cdot 10^{-2} M H_2O$) при низких степенях превращения субстрата ($\sim 0,1\%$) в присутствии добавок различных солей, 25° . В присутствии $LiClO_4$ и Et_4NClO_4 ($0.001-0,1M$) скорость реакции возрастает (особый солевой эффект), а в присутствии N -бутилхинолиний-иодида (QJ), трифенилвердазилий-бромид (RN^+Br^-), Bu_4NNO_3 , Bu_4NJ , Et_4NJ , Et_4NBr , Et_4NCl и $LiBr$ ($10^{-4}-10^{-3}M$) - снижается (отрицательный солевой эффект) и с увеличением концентрации соли стремится к нулю. Во всех случаях скорость реакции описывается уравнением $-d[RN^+]/dt = d[RN^+Br^-]/dt = k_1[Ph_2CHBr]$ и не зависит от концентрации и природы RN^+ . Активность перхлоратов снижается с увеличением размера катиона соли, а величина отрицательного солевого эффекта возрастает с увеличением размера аниона ($Cl^- < Br^- < J^- \approx NO_3^-$) и катиона соли ($Li^+ < Et_4N^+ < Bu_4N^+ < RN^+ < Q^+$). Скорость ионизации $t-BuBr$ в CH_3CN не зависит от добавок Et_4NBr ($\sim 0,001M$), $LiClO_4$ ($\sim 0,1M$) и воды ($\sim 0,1M$). Сделан вывод, что в случае $t-BuBr$ в лимитирующей стадии реакции образуется контактная ионная пара, а в случае Ph_2CHBr происходит превращение контактной ионной пары в сольватно-разделенную, которая быстро реагирует с RN^+ и водой. Трифенилвердазили являются тестом на сольватно-разделенные ионные пары. Контактные ионные пары не реагируют с RN^+ , скорость их образования мало чувствительна к добавкам солей и

воды по сравнению с сольватно-разделенными ионными парами. Показано, что интерпретация Уинстейна особого солевого эффекта неверна. Особый и отрицательный солевые эффекты являются частными случаями специфического солевого эффекта, который состоит в образовании ионных тройников между ионными парами субстрата и ионами солей. Анион ClO_4^- катализирует превращение контактной ионной пары в сольватно-разделенную, а другие анионы и катионы стабилизируют контактную ионную пару и таким образом подавляют превращение ее в сольватно-разделенную ионную пару.

Изучение солевых эффектов дает возможность выяснить подробности механизма ионизационно-диссоциационного процесса органических соединений (реакции мономолекулярного сольволиза, $\text{S}_{\text{N}}1$, EI)^{1,2}. Скорость ионизации связи углерод-галогид в дифенилгалогидметанах (сольволиз, $\text{S}_{\text{N}}1$) весьма чувствительна к добавкам различных солей¹⁻³. Для этих субстратов известны три типа эффектов - солевые эффекты, обусловленные законом действия масс (соли с общим ионом), солевые эффекты, связанные с изменением ионной силы раствора (соли с необщим ионом) и особый солевой эффект (перхлораты). Применительно к общепринятой ионизационно-диссоциационной схеме (I)



добавки соли с общим ионом приводят к подавлению диссоциации путем повышения скорости реакции $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ (снижение скорости), при действии перхлоратов происходит замена аниона в III с образованием ионной пары $\text{R}^+|\text{S}|\text{ClO}_4^-$, которая не способна к переходу в контактную ионную пару (понижение скорости реакции за счет подавления реакции возврата внешней ионной пары, $\text{III} \rightarrow \text{II}$), и, наконец, все соли должны повышать скорости реакций $\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{IV}$ за счет увеличения ионной силы раствора (нормальный или обычный солевой эффект). Следовательно, соли с необщим ионом должны повышать общую скорость реакции, а для солей с общим ионом возможен любой суммарный эффект. Этот вывод хорошо согласуется с имеющимися данными¹⁻³, однако

он недостаточно обоснован ни экспериментально, ни теоретически.

Влияние добавок солей на скорость ионизации изучают обычно при больших степенях превращения субстрата ($> 20\%$). В этих условиях могут возникнуть трудности при интерпретации экспериментальных результатов из-за сильного маскирующего эффекта выделяющегося галогеноводорода или его соли.

Явление особого (специального) солевого эффекта плохо интерпретировано. Хьюз считает⁴, что катализ метанолиза Ph_3CCl в бензоле добавками Bu_4NClO_4 обусловлен действием иона ClO_4^- , который, по его мнению, намного сильнее ускоряет ионизацию субстрата, чем ионные пары этой соли. Каталитический эффект LiClO_4 при ацетоллизе алкилсульфонатов Уинстейна объясняет действием ионной пары перхлората⁵ на сольватно-разделенную ионную пару субстрата. Гаммет² придерживается общепризнанной в настоящее время интерпретации Уинстейна (подавление реакции внешнего возерата), при объяснении этого явления он делает некорректный вывод о том, что скорости реакций $\text{II} \rightarrow \text{III}$ и $\text{II} \rightarrow \text{I}$ не зависят от концентрации соли. Гордон считает, что теория особого солевого эффекта Уинстейна сомнительна, однако это не мешает ему широко использовать ее в своей монографии⁶. На основании изучения влияния Bu_4NClO_4 и Bu_4NCl на скорость метанолиза Ph_3CCl в бензоле и анализа данных Хьюза и Уинстейна Леффе⁷ приходит к выводу, что эффект перхлоратов нельзя объяснить ни каталитическим влиянием аниона ClO_4^- , ни заменой аниона в сольватно-разделенной ионной паре. Перрин и Прессинг⁸ приводят доводы в пользу того, что ионы и ионные пары должны примерно в равной степени катализировать реакцию ионизации и стабилизировать диполь. Поэтому в условиях проявления особого солевого эффекта (малополярная среда), где перхлораты практически не диссоциируют⁹, они объясняют наблюдающееся явление действием ионной пары соли. На примере широкого круга растворителей показано, что ускоряющий эффект перхлората при ионизации *n*-метоксифилтозилата растет с уменьшением полярности растворителя¹⁰, а в растворе ацетона падает в ряду $\text{LiClO}_4 - \text{NaClO}_4 - \text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ¹¹. Это говорит об активности ионных пар или более сложных образований

Трудности интерпретации солевых эффектов в значительной мере связаны с тем, что недостаточно выяснено влияние реакций $III \rightarrow II \rightarrow I$ (внешний и внутренний возврат ионных пар) на общую (измеряемую) скорость реакции. Если эти реакции конкурируют с нуклеофилом, реагирующим после скоростьлимитирующей стадии, то определяемая скорость должна в какой-то мере зависеть от метода анализа реакционной смеси. До сих пор неясно, могут ли соли (ионы) с общим ионом снижать скорость образования II, III, IV (отрицательный солевой эффект) и какое значение имеет природа каждого иона (специфический солевой эффект). Ингольд¹, основываясь на данных Кларке и Тафта¹², считает, что при гидролизе $t\text{-BuCl}$ специфический солевой эффект не проявляется. Авторы¹³ утверждают, что при ионизации неофилтозилата и 3-фенил-2-бутилтозилата в 50% водном диоксане проявляются специфические солевые эффекты органических солей ($2\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{Na}$, Ph_4PCl). Гордон считает⁶, что заниженные значения солевых эффектов в этом случае связаны с относительной стабилизацией субстрата по сравнению с переходным состоянием.

Отрицательный солевой эффект (снижение скорости реакции при добавках солей с общим ионом) наблюдался ранее при сольволизе $t\text{-BuONO}_2$ в 60% водном диоксане¹⁴, неофилтозилата в 50% диоксане¹³, 1,2-дифенилхлорэтана в 70% ацетоне¹⁵ и Et_3CCl в 70% ацетонитриле¹⁶. Эти эффекты невелики (5-25% при концентрации соли 0.05-0.1M). Их можно объяснить снижением коэффициента активности субстрата¹³. Необходимо отметить, что выявление отрицательных солевых эффектов и установление их природы имеет важное значение для интерпретации механизма ионизации органических соединений. Так, Снина¹⁷ при изучении действия NaN_3 на сольволиз вторичных сульфонатов в водном диоксане приписал изменение скорости реакции положительному солевому эффекту на реакцию S_N1 . Шлейер и сотр. считают¹⁸, что если в этом случае протекает реакция S_N2 , а NaN_3 проявляет отрицательный солевой эффект, то унифицированный механизм ионных пар Снина становится сомнительным.

Влияние солей на скорость ионизации Ph_2CHX изучали ранее, как правило, в протонных растворителях и их смесях с некото-

рыми апротонными растворителями¹⁻³. Имеющиеся данные во многих отношениях недостаточны. Так эффект общего иона часто определяется без сопоставления с действием других ионов¹⁹. В некоторых случаях особый солевой эффект проявляется при действии $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, в то же время LiClO_4 вызывает обычный солевой эффект²⁰. В апротонных растворителях имеются только отрывочные сведения. В реакции радиоактивного обмена иона CNS^- в 4,4'-диметилбензгидрилтиоцианате в растворе ацетона наблюдается особый солевой эффект NaClO_4 ²¹, а при обмене хлор-аниона в *n*-хлорбензгидрилхлориде в ацетоне добавки LiClO_4 , LiCl и других солей вызывают обычный солевой эффект²².

В настоящее время солевые эффекты являются трудно предсказуемым явлением. Их проявление сильно зависит от строения соли, субстрата и условий проведения реакции, что значительно затрудняет интерпретацию механизма ионизации Ph_2CHX . Обычно предполагается, что для этих субстратов процесс по схеме (I) доходит до конца (образование ионов)¹⁻³. Это относится как к протонным, так и к апротонным растворителям. В последнем случае часто предлагается смешанный механизм $(\text{S}_\text{N}1 + \text{S}_\text{N}2)$ ^{19,22,23}.

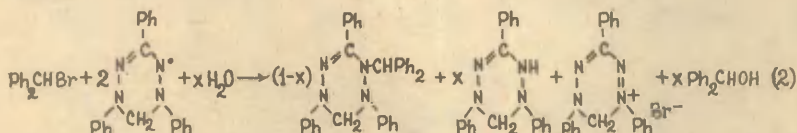
В предыдущем сообщении²⁴ мы показали, что скорость ионизации Ph_2CHBr удобно контролировать спектрофотометрически при использовании трифенилвердазилов в качестве внутренних индикаторов. При этом можно изучать кинетику при степени превращения субстрата ~0,1%. На основании изучения кинетики ионизации Ph_2CHBr в CH_3CN был сделан вывод, что трифенилвердазилов можно использовать в качестве теста на ионные пары Ph_2CHX . Природа ионных пар не была установлена.

Целью настоящей работы является изучение солевых эффектов в реакции ионизации Ph_2CHBr в CH_3CN и выяснение механизма этого процесса. Для сопоставления были поставлены некоторые опыты по влиянию различных солей и воды на скорость ионизации *t*-BuBr в CH_3CN .

Результаты и обсуждение

Представленные в²⁴ препаративные и кинетические опыты показали, что во влажном ацетонитриле молекула Ph_2CHBr в ли-

митирующей стадии реакции превращается в ионную пару (контактную или сольватно-разделенную), которая затем быстро реагирует с трифенилвердазилем (RN^+) и водой. Бромистый водород, выделяющийся при реакции интермедиата с водой, реагирует с RN^+ по схеме (8). Суммарное уравнение реакции можно записать так:



Независимо от относительных количеств RN^+ и воды, вступивших в реакцию, на один моль прореагировавшего Ph_2CHBr всегда расходуется два моля RN^+ (λ_{max} 720 нм, $\epsilon=4330$) и образуется один моль трифенилвердазилей-бромид (RN^+Br^- , λ_{max} 540 нм, $\epsilon=12170$). Это дает возможность спектрофотометрически контролировать скорость ионизации Ph_2CHBr . В этих условиях скорость реакции не зависит от концентрации и природы заместителя в RN^+ . Кинетические опыты, как и раньше²⁴, проводили в CH_3CN , содержащем $\sim 4.5 \cdot 10^{-2} M H_2O$.

При низких степенях превращения Ph_2CHBr ($\sim 0,1\%$), когда еще не проявляется солевой эффект образующегося RN^+Br^- , справедливо кинетическое уравнение (3)

$$-d[RN^+]/2dt = d[RN^+Br^-]/dt = k_1[Ph_2CHBr] \quad (3)$$

В специально поставленных опытах было показано, что при содержании RN^+Br^- в растворе $\leq 2 \cdot 10^{-5} M$ его влияние на скорость реакции не выходит за пределы ошибок измерения, при больших концентрациях скорость реакции заметно снижается. Поэтому опыты без добавок солей и в присутствии различных солей проводили до появления в растворе $RN^+Br^- \leq 2 \cdot 10^{-5} M$. Наблюдающееся влияние RN^+Br^- можно было бы объяснить солевым эффектом закона действия масс, однако более подробное изучение солевых эффектов против такого объяснения.

Мы изучили влияние добавок различных солей на скорость ионизации Ph_2CHBr в ацетонитриле. Опыты проводили при 25° , концентрация Ph_2CHBr была $\sim 0,01 M$. Во всех случаях скорость реакции удовлетворительно описывается кинетическим уравне-

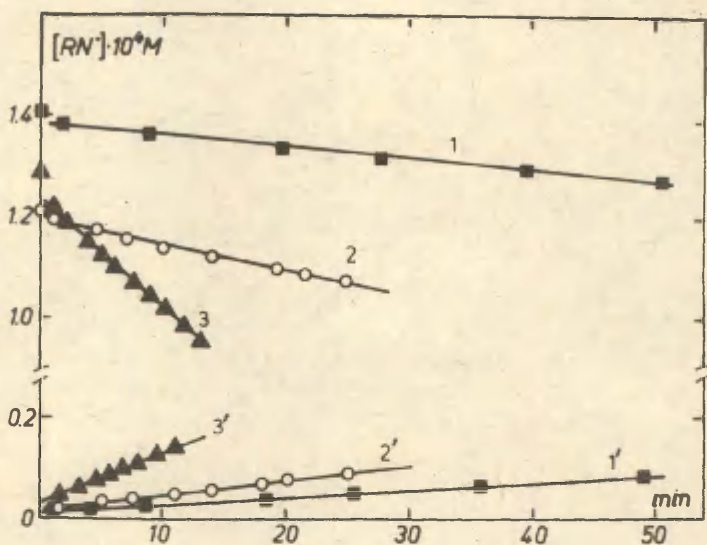


Рис. 1. Кинетика ионизации Ph_2CHBr в присутствии солей, CH_3CN , 25°

1, 1' - $[\text{QJ}] = 1.53 \cdot 10^{-3}$, $[\text{Ph}_2\text{CHBr}] = 7.78 \cdot 10^{-3} \text{M}$

$k_1 = (0.271 \pm 0.006) \cdot 10^{-6}$ (по RN^+), $k_1 = (0.265 \pm 0.005) \cdot 10^{-6} \text{c}^{-1}$ (по RN^+)

2, 2' - $[\text{Et}_4\text{NBr}] = 1.25 \cdot 10^{-3}$, $[\text{Ph}_2\text{CHBr}] = 1.04 \cdot 10^{-2} \text{M}$

$k_1 = (0.465 \pm 0.005) \cdot 10^{-6}$ (по RN^+), $k_1 = (0.470 \pm 0.001) \cdot 10^{-6} \text{c}^{-1}$ (по RN^+)

3, 3' - $[\text{LiClO}_4] = 2.25 \cdot 10^{-3}$, $[\text{Ph}_2\text{CHBr}] = 5.91 \cdot 10^{-3} \text{M}$

$k_1 = (2.95 \pm 0.01) \cdot 10^{-6}$ (по RN^+), $k_1 = (2.95 \pm 0.05) \cdot 10^{-6} \text{c}^{-1}$ (по RN^+)

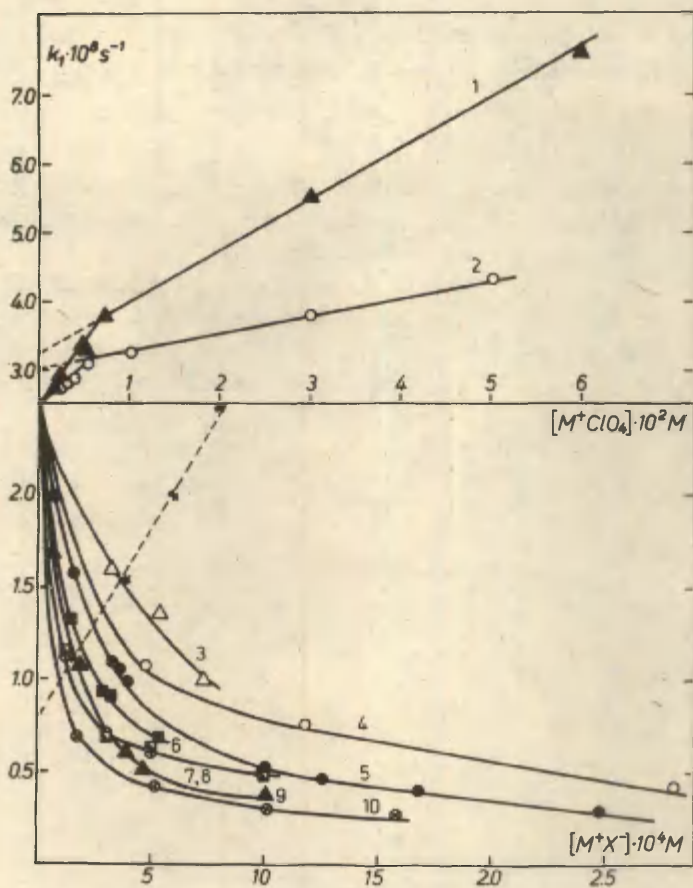


Рис. 2. Зависимость константы скорости ионизации Rh_2CHBr в CH_3CN от концентрации солей:

- | | |
|---------------------|--------------------|
| 1. $LiClO_4$ | 6. $Et_4N^+J^-$ |
| 2. $Et_4N^+ClO_4^-$ | 7. $Bu_4N^+J^-$ |
| 3. $Et_4N^+Cl^-$ | 8. $Bu_4N^+NO_3^-$ |
| 4. $LiBr$ | 9. RN^+Br^- |
| 5. $Et_4N^+Br^-$ | 10. QJ |

нием (3). Значение k_1 без добавок соли взято из²⁴. Поскольку опыты проводили при 50–100 кратном избытке Ph_2CHBr по отношению к RN^+ , то в каждом отдельном опыте скорость реакции описывалась кинетическим уравнением нулевого порядка

$$-d[\text{RN}^+]/2dt = d[\text{RN}^+\text{Br}^-]/dt = \kappa_0 \quad (4)$$

На рис.1 приведено несколько характерных кинетических кривых для реакции ионизации Ph_2CHBr в присутствии различных солей. Нисходящие кривые демонстрируют падение концентрации RN^+ , восходящие – накопление RN^+Br^- .

На рис.2 показано влияние на скорость реакции десяти различных солей, которые можно разбить на шесть групп. В первых трех группах сопоставляется влияние природы аниона, в остальных – природы катиона (Q – *n*-бутилхинолиний)

- | | |
|---|---|
| 1. $\text{LiClO}_4 - \text{LiBr}$ | 4. $\text{LiClO}_4 - \text{Et}_4\text{NClO}_4$ |
| 2. $\text{Et}_4\text{NJ} - \text{Et}_4\text{NBr} - \text{Et}_4\text{NCl}$ | 5. $\text{RN}^+\text{Br}^- - \text{Et}_4\text{NBr} - \text{LiBr}$ |
| 3. $\text{Bu}_4\text{NJ} - \text{Bu}_4\text{NNO}_3$ | 6. $\text{QJ} - \text{Bu}_4\text{NJ} - \text{Et}_4\text{NJ}$ |

Таблица I

Константы диссоциации и степени диссоциации солей в $\text{CH}_3\text{CN}, 25^\circ$

Соль	K_0 , моль/л	α , $2 \cdot 10^{-4} \text{M}$	Литература
Et_4NCl	0.003	0,94	25
Et_4NBr	0.052	1.0	26
Et_4NJ	0.088	1.0	27
Bu_4NJ	0.084 (0.33)	1.0 (1.0)	26 (28)
Bu_4NNO_3	0.14	1.0	29
LiBr	0.0034	0.96	ж
QJ	0.0046	0.98	ж
RN^+Br^-	0.0029	0.93	ж
LiClO_4	0.029 (0.25)	0.84 ^{***} (0.98) ^{***}	30 (31)
Et_4NClO_4	0.017 (0.080)	0.82 ^{***} (0.94) ^{***}	32 (33)

* Наши определения.

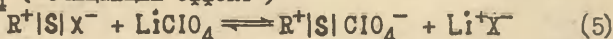
*** Степень диссоциации при 0.005M.

В табл. I приведены константы диссоциации солей и их степени диссоциации при применяемых концентрациях. В наших условиях соли полностью или практически полностью находятся в виде ионов.

Добавки перхлоратов повышают скорость реакции, а добавки других солей снижают ее, причем замедляющий эффект примерно на два порядка сильнее ускоряющего. Действие бромидов (пятая группа) характерно для солевого эффекта закона действия масс. Однако таким путем нельзя объяснить снижение скорости реакции в присутствии солей с необщим ионом (группы 2, 3 и 6). Более того, возрастание замедляющего эффекта при переходе от бромидов к иодидам и Bu_4NNO_3 говорит о том, что мы имеем дело не с солевым эффектом закона действия масс, а с иным явлением. Отсюда следует, что диссоциация Ph_2CNBr в ацетонитриле не происходит, то есть реакции $\text{III} \rightarrow \text{IV}$ не имеет значения.

Действие перхлоратов в нашем случае характерно для так называемого особого солевого эффекта. Действительно, кривые зависимости k_1 от концентрации этих солей состоят из двух участков: вначале скорость реакции меняется довольно быстро, а затем переходит в более пологую зависимость. Это указывает на проявление двух эффектов перхлората. Уинстейн^{5,34} и большинство других авторов^{2,3,6,20,35} первый участок кривой относят к равновесному процессу образования ионной пары

$\text{R}^+|\text{S}|\text{ClO}_4^-$ ("очищающий эффект")



а второй (после полной замены аниона) - к проявлению солевого эффекта ионной силы. Быстрое повышение скорости на первом участке объясняют подавлением реакции $\text{III} \rightarrow \text{IV}$. Экстраполяция пологих участков кривых на нулевое содержание перхлората приводит к величинам констант скорости $3.2 \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1}$ (LiClO_4) и $3.05 \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1}$ (Et_4NClO_4). Эти значения близки, однако их разность заметно выходит за пределы ошибок эксперимента. Полученные величины относят к максимальному значению особого солевого эффекта при нулевом значении обычного солевого эффекта, они на ~25% (28% для LiClO_4 и 22% для Et_4NClO_4) выше значения k_1 без добавок соли ($2.5 \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1}$).

Из рис.2 видно, что и другие характеристики особого солевого эффекта зависят от природы катиона. В случае Et_4NClO_4 перелом на кривой наступает при более низких концентрациях соли (0.005M), наклон второго участка кривой для Et_4NClO_4 меньше, чем для LiClO_4 - величины \underline{b} в уравнении (6) равны 8 и 22 соответственно

$$k_1^s = k_1 (1 + \underline{b} [M \text{ClO}_4]) \quad (6)$$

Если следовать интерпретации особого солевого эффекта Унштейна, в нашем случае в отсутствие соли 75% образующихся сольватно-разделенных ионных пар $\text{Ph}_2\text{CH}^+|\text{S}|\text{Br}^-$ реагируют с RN^* и водой, а 25% переходят в контактные ионные пары (внешний возврат). В присутствии достаточного количества перхлората реакция $\text{III} \rightarrow \text{II}$ полностью подавляется и ионные пары $\text{Ph}_2\text{CH}^+|\text{S}|\text{ClO}_4^-$ реагируют только с присутствующими в растворе нуклеофилами (RN^* и H_2O). Иными словами, без добавок перхлората предполагается конкуренция между реакцией $\text{III} \rightarrow \text{II}$ и реакциями III с нуклеофилами. Если это так, то измеряемая нами скорость реакции должна зависеть от скорости реакции, которая следует после лимитирующей стадии, то есть от скорости взаимодействия сольватно-разделенной ионной пары $\text{Ph}_2\text{CH}^+|\text{S}|\text{Br}^-$ с нуклеофилом. Следовательно, константа скорости должна возрастать в пределах $2.5 \cdot 10^{-6} - 3.2 \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1}$ при увеличении концентрации RN^* и повышении его электронодонорных свойств в ряду заместителей $\text{NO}_2 - \text{H} - \text{CH}_3\text{O}$.

Вывод, сделанный на основании общепринятой интерпретации особого солевого эффекта, противоречит фактам, приведенным нами в предыдущей работе: скорость ионизации Ph_2CHBr в CH_3CN не зависит от концентрации RN^* и природы заместителя в нем²⁴. Для подтверждения этого мы провели дополнительные измерения. В табл.2 показано, что при изменении концентрации RN^* в три раза значения k_1 , вычисленные как по расходу RN^* , так и по образованию RN^+Br^- , колеблются в пределах ошибок эксперимента (опыты 1-3), $k_1^{\text{CP}} = (2.54 \pm 0.04) \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1}$ (раньше $k_1 = (2.50 \pm 0.02) \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1}$)²⁴. В присутствии солей скорость реакции также не зависит от концентрации RN^* . Еще более убедительные доводы мы получаем при анализе данных опытов²⁴

Таблица 2
Кинетика ионизации Ph_2CNBr в CH_3CN , 25°

№ пп	$[\text{RN}^+] \cdot 10^4$ М	$[\text{Ph}_2\text{CNBr}] \cdot 10^4$ М	$[\text{Et}_4\text{NBr}] \cdot 10^4$ М	$k_1 \cdot 10^6 \text{с}^{-1} \text{а)}$	
				по RN^+	по RN^+Br^-
1	0.704	45.7	—	2.38 ± 0.04	2.55 ± 0.05
2	1.57	46.2	—	2.45 ± 0.03	2.59 ± 0.08
3	2.09	46.6	—	2.63 ± 0.01	2.68 ± 0.01
4	1.48	73.6	4.72	0.66 ± 0.01	0.66 ± 0.01
5 ^{б)}	1.64	74.5	4.51	0.65 ± 0.01	0.64 ± 0.01
6 ^{в)}	1.46	57.5	4.81	0.63 ± 0.01	—

а) Среднее из двух определений.

б) Опыт проведен с $\text{CH}_3\text{O}-\text{RN}^+$.

в) Опыт проведен с NO_2-RN^+ .

с трифенилвердазилами, содержащими заместители в С-фенильном кольце (NO_2-RN^+ , $\text{H}-\text{RN}^+$, $\text{CH}_3\text{O}-\text{RN}^+$). Известно³⁶, что при переходе от NO_2-RN^+ к $\text{CH}_3\text{O}-\text{RN}^+$ скорость реакции с электрофилами возрастает на несколько порядков. Поэтому, если интерпретация Уинстейна справедлива, при таком изменении природы радикала должно было проявиться полное подавление реакции внешнего возврата ионной пары и, таким образом, повышение константы скорости до $3.2 \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1}$. Однако этого не наблюдается. В присутствии Et_4NBr ($\sim 4.7 \cdot 10^{-4} \text{М}$) скорость реакции также не зависит от природы радикала (опыты 4–6).

Полученные нами данные противоречат интерпретации особого солевого эффекта, предложенной Уинстейном. Уже сам факт появления особого солевого эффекта в таком полярном растворителе, как ацетонитрил ($\epsilon=37$) не соответствует общепринятым представлениям. Обычно предполагается, что этот эффект характерен для растворителей с низкой или средней полярностью^{1–3}. Так, в работе¹⁰ показано, что при ионизации *п*-метоксинеофилтозилата величины k_1 в уравнении (6) для ДМСО ($\epsilon=49$), ДМФА ($\epsilon=37$) и ацетона ($\epsilon=20$) соответственно равны 0.0, 1.4 и 47. В нашем случае для первых участков кривых $k_1=70$. Не согласуется с интерпретацией Уинстейна также проявление особого солевого эф-

факта в присутствии $\text{Co}(\text{NO}_3)_2^{20}$, LiCl , LiOAc , LiBr и LiOTs^1 . Эти соли содержат анионы, способные образовывать контактные ионные пары и ковалентные связи, и, следовательно, не могут приводить к подавлению реакции внешнего возврата ионной пары. Важно также отметить, что при сольволизе холестерилтозилата в CH_3COOH величина максимального солевого эффекта при нулевом значении обычного солевого эффекта заметно зависит от природы аниона:

$33.3 \cdot 10^{-5} \text{с}^{-1}$ для LiClO_4 и $25.0 \cdot 10^{-5} \text{с}^{-1}$ для LiOTs (50.2°).

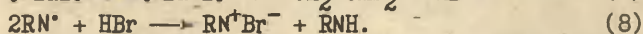
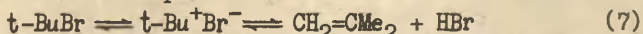
Мы показали, что природа катиона также имеет значение.

Ингольд не признает образования различных типов ионных пар при ионизации RX^1 . Он считает, что особый солевой эффект связан с образованием квадруполя $\text{R}^+\text{X}^-\text{M}^+\text{Y}^-$ (быстрая равновесная стадия), который затем медленно перегруппировывается в квадруполь $\text{R}^+\text{Y}^-\text{M}^+\text{X}^-$. Предполагается, что скорость перегруппировки близка к скорости ионизации RX . Если лимитирует ионизация RX , то мы имеем дело с реакцией $\text{S}_{\text{N}}1$, если лимитирует перегруппировка квадруполя – это реакция $\text{S}_{\text{N}}2(\text{C}^+)$. Наличие особого солевого эффекта, по мнению Ингольда, говорит о промежуточном механизме. Иными словами, интерпретация Ингольда сводится к тому, что взаимодействие ионной пары субстрата с нуклеофилом может влиять на общую скорость реакции. Интерпретация Ингольда устраняет некоторые противоречия, например, зависимость величины максимального особого солевого эффекта от природы соли, однако, как и интерпретация Уинстейна, она противоречит нашим данным, которые показывают, что общая скорость реакции не зависит от концентрации и природы вердазила.

Таким образом, имеющиеся объяснения особого солевого эффекта в реакциях ионизации органических соединений плохо обоснованы, они не могут объяснять наши данные по ионизации Ph_2CHBr в CH_3CN . Необходима новая интерпретация этого явления. В поисках ее мы сопоставили влияние добавок солей и воды на скорости ионизации Ph_2CHBr и $t\text{-BuBr}$ в одинаковых условиях. Предполагается, что в скоростилимитирующей стадии последней реакции происходит ионизация $t\text{-BuBr}$ с образованием контактной ионной пары, которая затем быстро отщепляет бро-

мистый водород (E1) или реагирует с нуклеофилом (S_N1). Если это так, то эффекты добавок соли и воды в этом случае следует отнести к их влиянию на реакция $I \rightleftharpoons II$.

Изучение кинетики ионизации $t\text{-BuBr}$ в CH_3CN с помощью трифенилвердазильных радикалов было проведено раньше³⁷. В этом случае RN^\bullet быстро и количественно реагирует с HBr , образующимся после скоростьлимитирующей стадии (образование контактной ионной пары)



Как и при ионизации Ph_2CHBr , скорость реакции описывается уравнением

$$-d[\text{RN}^\bullet]/2dt = d[\text{RN}^+\text{Br}^-]/dt = k_1[t\text{-BuBr}]. \quad (9)$$

Здесь необходимо отметить, что RN^\bullet в этом случае реагирует только с HBr , а не с промежуточной ионной парой. На это указывает тот факт, что скорости ионизации $t\text{-BuBr}$, вычисленные на основании титрометрических данных^{38,39} и по изменению концентрации RN^\bullet ^{37,40} в ацетонитриле и ацетоне удовлетворительно совпадают. Следовательно можно считать, что трифенилвердазиль не реагируют с контактными ионными парами.

Влияние добавок солей и воды на скорость ионизации $t\text{-BuBr}$ в CH_3CN ранее не изучали. В табл.3 приведены наши измерения скорости ионизации $t\text{-BuBr}$. Опыты проводили как в³⁷. Из таблицы видно, что добавки Et_4NBr , LiClO_4 и H_2O в использованных концентрациях практически не влияют на скорость этой реакции; среднее значение $k_1^{25^\circ} = (1.19 \pm 0.02) \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1}$, раньше³⁷ $k_1^{25^\circ} = (1.25 \pm 0.02) \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1}$. В аналогичных условиях скорость ионизации Ph_2CHBr в присутствии Et_4NBr падает в 5-10 раз, а в присутствии LiClO_4 и воды возрастает соответственно в 2-3 и 1.3 раза. Эти сопоставления говорят о различной природе переходных состояний, образующихся при ионизации Ph_2CHBr и $t\text{-BuBr}$. Для $t\text{-BuBr}$ отсутствие солевого эффекта общего иона говорит о том, что диссоциация субстрата не происходит, а отсутствие особого солевого эффекта LiClO_4 против промежуточного образования сольватно-разделенной ионной пары. Таким образом, при ионизации $t\text{-BuBr}$ в лимитирующей стадии происходит образование контактной ионной пары. Если

Таблица 3

Кинетика ионизации t -BuBr в CH_3CN , 25°

[t -BuBr]	[RN $^+$] $\cdot 10^4$	Добавки		$k_1 \cdot 10^6 \text{с}^{-1}$ *)	
		Природа	М	по RN $^+$	по RN $^+$
0.170	1.85	-	-	1.17 ± 0.02	1.19 ± 0.01
0.064	1.85	Et_4NBr	$7.8 \cdot 10^{-4}$	1.25 ± 0.04	1.21 ± 0.06
0.067	1.85	Et_4NBr	$4.7 \cdot 10^{-3}$	1.17 ± 0.04	1.11 ± 0.01
0.065	1.82	LiClO_4	$2.0 \cdot 10^{-2}$	1.17 ± 0.01	1.07 ± 0.04
0.065	1.82	LiClO_4	$4.9 \cdot 10^{-2}$	1.09 ± 0.02	1.13 ± 0.05
0.063	1.71	LiClO_4	$5.7 \cdot 10^{-2}$	1.24 ± 0.015	1.19 ± 0.01
0.063	2.22	H_2O	$5.2 \cdot 10^{-2}$	1.23 ± 0.01	1.26 ± 0.01
0.060	2.22	H_2O	$7.4 \cdot 10^{-2}$	1.29 ± 0.01	1.26 ± 0.01

$$k_1 \text{ ср.} = (1.19 \pm 0.02) \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1}$$

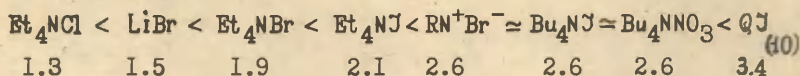
* Среднее из двух определений.

считать, что и в случае Ph_2CNBr образование контактной ионной пары также мало зависит от добавок солей и воды, то можно сделать вывод, что при ионизации этого субстрата в лимитирующей стадии происходит превращение контактной ионной пары в сольватно-разделенную. Выше уже показано, что диссоциация Ph_2CNBr в CH_3CN не происходит. Действие перхлоратов может быть связано или с ускорением реакции II \rightarrow III или с подавлением обратного процесса. Мы показали, что последнее не имеет места, следовательно, перхлораты катализируют превращение контактной ионной пары в сольватно-разделенную.

В наших условиях LiClO_4 и Et_4NClO_4 в основном находятся в ионном состоянии (табл. I). Если вслед за авторами⁸ принять, что ионы и ионные пары катализируют ионизацию примерно одинаково, то выходит, что в нашем случае катализ осуществляют ионы, а не ионные пары перхлората. Сопоставление эффектов LiClO_4 (небольшое повышение скорости) и LiBr (резкое снижение скорости) указывает на то, что каталитическим эффектом обладает анион ClO_4^- . Катион Li^+ , по-видимому, мало или вовсе не влияет на скорость этой реакции. Так, мы нашли, что

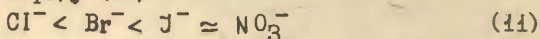
в присутствии $\sim 3 \cdot 10^{-4} \text{M}$ LiClO_4 скорость ионизации Ph_2CHBr практически не меняется. При этой концентрации LiBr снижает скорость реакции примерно в два раза.

Из рис.2 видно, что все соли, кроме перхлоратов, снижают скорость реакции. Величина отрицательного солевого эффекта возрастает в ряду (10)

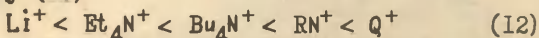


Цифры внизу - частное от деления константы скорости в отсутствие соли на константу скорости при концентрации соли $2 \cdot 10^{-4} \text{M}$. Уже при этой концентрации QJ снижает скорость ионизации Ph_2CHBr больше чем в три раза. С увеличением концентрации соли тормозящий эффект возрастает: в присутствии $1.55 \cdot 10^{-3} \text{M}$ QJ скорость снижается в 9 раз, а в присутствии 0.05M Et_4NBr - в 13 раз ($k_1 = 0.20 \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1}$). Наблюдающаяся зависимость скорости реакции от концентрации соли в координатах $k_1 - [\text{MX}]$ носят криволинейный характер, она не аппроксимируется также функциями $k_1 - \lg[\text{MX}]$ ($\sqrt{[\text{MX}]}$, $[\text{MX}]^2$) или $\lg k_1 - [\text{MX}]$ ($\lg[\text{MX}]$, $\sqrt{[\text{MX}]}$, $[\text{MX}]^2$). Это говорит о сложности явления. К сожалению, мы не смогли провести опыты при концентрациях солей, достаточных для полного подавления ионизации Ph_2CHBr . Бромиды мало растворимы в CH_3CN , а иодиды при концентрациях $> 1.6 \cdot 10^{-3} \text{M}$ реагируют с RN^+Br^- . Ни в одном случае мы не наблюдали эффекта насыщения или прохождения через минимум величины k_1 в зависимости от концентрации соли. Это позволяет нам предположить, что с увеличением концентрации соли скорость реакции асимптотически приближается к нулю.

Отрицательный солевой эффект возрастает с увеличением размера аниона в ряду (11)



и катиона в ряду (12)



Пример LiBr показывает, что отрицательный солевой эффект следует отнести к действию аниона. Наблюдающаяся зависимость от природы катиона говорит о том, что катион также

вносит свой вклад в этот процесс. Этот вклад возрастает в ряду (12), причем первый член этого ряда почти не влияет на скорость реакции. Здесь необходимо отметить, что рост отрицательного солевого эффекта с увеличением размеров ионов соли говорит о действии ионов, а не ионных пар, так как известно, что эффективность квадрупольного взаимодействия, имеющего место в случае ионных пар, возрастает с уменьшением размеров ионов в ионной паре^{2, 41}. На отрицательный солевой эффект катионов указывает также то, что в присутствии Et_4NClO_4 скорость реакции возрастает меньше, чем в присутствии LiClO_4 . Это связано с тем, что Et_4N^+ частично снижает скорость реакции, во всяком случае, больше, чем Li^+ . Такой вывод хорошо согласуется с усилением отрицательного солевого эффекта в ряду катионов (12). Наблюдающийся солевой эффект перхлоратов есть разность двух величин — повышающего скорость эффекта аниона и снижающего скорость эффекта катиона. Особый солевой эффект может наблюдаться только при преобладающем эффекте аниона. Если эффекты ионов по величине одинаковы, будет наблюдаться обычный солевой эффект.

На основании сопоставления влияния солей на скорость ионизации $t\text{-BuBr}$ и Ph_2CHBr мы сделали вывод, что солевые эффекты при ионизации Ph_2CHBr связаны с влиянием ионов на скорости реакций $\text{II} \rightleftharpoons \text{III}$. При отрицательных солевых эффектах ион соли (главным образом анион) или снижает скорость превращения контактной ионной пары в сольватно-разделенную или катализирует реакцию внешнего возврата. Если бы реакция $\text{III} \rightarrow \text{II}$ в присутствии соли возросла и стала конкурентноспособной с реакцией $\text{III} + \text{RN}' \rightarrow \text{продукты}$, то общая скорость реакции зависела бы от концентрации RN' и его природы. Выше было показано, что в присутствии Et_4NBr скорость ионизации Ph_2CHBr не зависит от концентрации RN' и природы заместителя в нем (табл.2). Следовательно, отрицательный солевой эффект связан с действием ионов на реакцию $\text{II} \rightarrow \text{III}$. Это суммарный эффект катиона и аниона соли, действующих в одном направлении. На него накладывается обычный солевой эффект. Величину последнего эффекта мы можем оценить из опытов с LiClO_4 . Из рис.2 видно, что при $[\text{LiClO}_4]=0.05\text{M}$ скорость

реакция за счет обычного солевого эффекта возрастает больше чем в два раза. При $[Et_4NBr] = 0.05M$ скорость реакции снижается в ~ 13 раз. Сопоставление полученных величин показывает, что эффект ионной силы вносит заметный вклад в наблюдающийся отрицательный солевой эффект.

Полученные нами данные можно суммировать так: анион ClO_4^- ускоряет реакцию $II \rightarrow III$, а другие анионы (Cl^-, Br^-, J^-, NO_3^-) и катионы замедляют ее. Есть все основания считать, что оба эффекта проявляются в результате действия иона на контактную ионную пару. Возникает ионный тройник^{2,6,42}, образование которого в растворе возможно и при очень низких концентрациях ($\sim 10^{-3}M$)⁶. Промежуточное образование тройников в одном случае катализирует реакцию $II \rightarrow III$, в другом подавляет ее. Такой вывод не является неожиданностью, поскольку ион может стабилизировать диполь или исходного (II) или переходного состояния. Необходимо учитывать также образование тройников и из сольватно-разделенных ионных пар. С учетом всего этого механизм ионизации Rh_2SbBr в присутствии солей можно представить схемой (13).

В отсутствие соли ионизация доходит до образования в лимитирующей стадии сольватно-разделенной ионной пары ($I \rightleftharpoons II \rightarrow III$), которая реагирует с нуклеофилами (RN^+ , H_2O) по мере образования. Скорость последней реакции настолько велика, что реакция внешнего возрата не имеет значения. При добавках соли происходит образование ионных тройников. Поскольку ионы и ионные пары в растворе сольватированы, при взаимодействии этих частиц друг с другом следует ожидать образования сольватно-разделенных тройников типа UI и UP, которые, как и контактные ионные пары, не реагируют с водой и RN^+ . Причиной этого является, по-видимому, сильная делокализация заряда. Скорость образования тройников контролируется диффузией⁶, поэтому для нас важно только состояние равновесий $II \rightleftharpoons UI$, $III \rightleftharpoons UP$, $II_y \rightleftharpoons UI_y^-$, $III_y \rightleftharpoons UP_y^-$, $III_y \rightleftharpoons UP_y^-$ (термодинамический контроль). Состояние равновесия важно также для реакций $I \rightleftharpoons II$, $I_y \rightleftharpoons II_y$ (превращение субстрата в контактные ионные пары) и $UI \rightleftharpoons UP$, $U \rightleftharpoons UI$, $U_y^- \rightleftharpoons UI_y^-$, $UI_y^- \rightleftharpoons UP_y^-$ (взаимное превращение тройников), однако, равновесное состояние

в этом случае устанавливается медленно. Реакции $\text{II} \rightarrow \text{III}$, $\text{IV} \rightarrow \text{V}$ (превращение контактных ионных пар в сольватно-разделенные), $\text{VI}^- \rightarrow \text{V}$, $\text{U} \rightarrow \text{II}$, $\text{U}^- \rightarrow \text{IV}$, $\text{V} \rightarrow \text{IV}$, $\text{VI}^- \rightarrow \text{V}$ (диссоциация тройников) необратимы. Для первых двух реакций это связано с тем, что образующиеся продукты быстро реагируют с нуклеофилами. В последних четырех случаях нет механизма для обратной реакции. Для реакции $\text{VI}^- \rightarrow \text{V}$ справедливы оба утверждения.

Из схемы (13) видно, что образующиеся из контактной ионной пары отрицательно заряженные частично сольватно-разделенные тройники VI^- могут распадаться с образованием исходной ионной пары II , превращаться в контактный тройник U^- (выдавливание растворителя), давать сольватно-разделенную ионную пару V и образовывать полностью сольватно-разделенный тройник VI^- . Сольватно-разделенная ионная пара V , как и III , быстро реагирует с присутствующими в растворе нуклеофилами (RN^+ , H_2O). В случае ClO_4^- контактный ионный тройник U^- не образуется, так же как VI^- не превращается в VI^- , поэтому IV , I , V не образуются. Наблюдающееся в этом случае ускорение может быть связано только с реакцией $\text{VI}^- \rightarrow \text{V}$. Именно на этой стадии происходит преимущественная стабилизация переходного состояния анионом ClO_4^- . Реакции $\text{V} \rightarrow \text{VI}^-$, $\text{V} \rightarrow \text{VI}^-$ и $\text{III} \rightarrow \text{VI}^-$ (образование тройников из сольватно-разделенных ионных пар) и $\text{VI}^- \rightarrow \text{VI}^-$ могут только снижать общую скорость реакции. При низких концентрациях перхлората, когда равновесие $\text{II} \rightleftharpoons \text{VI}^-$ еще не полностью сдвинуто вправо, частично протекает также и реакция $\text{II} \rightarrow \text{III}$. При достижении концентрации перхлората, обеспечивающей практически полное превращение II в VI^- , образование продуктов реакции идет по пути

$\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{VI}^- \begin{cases} \xrightarrow{\text{V}} \\ \xrightarrow{\text{VI}^-} \end{cases} \text{V}$. Образование VI^- из V и VI^- из VI^- и V , по-видимому, в какой-то степени тормозит этот процесс. Однако течение реакции по указанному пути в общем идет быстрее, чем без добавки перхлората по пути $\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{III}$. С учетом понижающего скорость реакции эффекта катиона общая скорость реакции возрастает на 22% (Et_4NClO_4) и 28% (LiClO_4). Таким образом, каталитический эффект ClO_4^- сводится к нукле-

офильному замещению аниона в контактной ионной паре, которая в результате этого процесса превращается в сольватно-разделенную ионную пару. Следовательно, наше объяснение, как и интерпретация Уинстейна, основано на промежуточном образовании сольватно-разделенной ионной пары, содержащей анион ClO_4^- . Однако, в отличие от Уинстейна, мы считаем, что результатом этого является не подавление реакции внешнего возврата^{*}, а ускорение реакции превращения контактной ионной пары в сольватно-разделенную. Это существенное отличие является очень важным для понимания солевых эффектов, наблюдающихся в реакциях сольволиза и $\text{S}_\text{N}1$.

При образовании отрицательно заряженных тройников из других анионов реакция $\text{VI}^- \rightarrow \text{Ш}_y$, по-видимому, не имеет существенного значения. На это указывает тот факт, что с увеличением концентрации соли скорость ионизации Ph_2CHBr стремится к нулю. На том же основании можно считать, что реакции $\text{УП}^- \rightarrow \text{Ш}_y$, $\text{П}_y \rightarrow \text{Ш}_y$ и $\text{УП}_y^- \rightarrow \text{Ш}_y$ также не имеют места, во всяком случае для анионов Cl^- , Br^- , J^- и NO_3^- . Основным результатом образования тройников в этом случае будет снижение концентрации П и таким образом подавление реакции $\text{П} \rightarrow \text{Ш}$. По существу образование VI^- можно рассматривать как процесс стабилизации исходной ионной пары П (образование ионного тройника снижает энергию системы^{2,6}). Стабилизирующий эффект солей должен возрастать за счет равновесного превращения VI^- в УП^- и У^- . Контактный анионный тройник У^- может подвергаться последующим превращениям - распадаться с образованием исходной ионной пары П и ионной пары П_y . Последняя ионная пара может захлопываться в ковалентный продукт I_y (обмен аниона), переходить в Ш_y и превращаться в частично сольватно-разделенный тройник VI_y^- , который может находиться в равновесии с ионными тройниками УП_y^- и У_y^- или распадаться с образованием П_y или Ш_y . Накопление I_y могло бы привести к ускорению ($y = \text{NO}_3^-, \text{J}^-$) или замедлению ($y = \text{Cl}^-$) общей скорости реакции за счет изменения природы субстрата.

^{*} Эта реакция, если она и есть, подавляется быстрыми последующими реакциями Ш с нуклеофилами.

В нашем случае, когда степень превращения субстрата $\sim 0.1\%$, влияние обмена аниона в Ph_2CHBr остается незаметным. Увеличение эффекта в ряду анионов (11) подтверждает это. При низких степенях превращения субстрата не влияют на скорость и реакции $\text{Py} \rightleftharpoons \text{YI}^- \rightleftharpoons \text{Y}^- \rightarrow \text{Py}$, $\text{UPy} \rightleftharpoons \text{UI}^- \rightarrow \text{Py}$. Таким образом, можно заключить, что отрицательный солевой эффект анионов обусловлен реакциями $\text{P} \rightleftharpoons \text{YI}^- \rightleftharpoons \text{Y}^-$ (стабилизация исходной донной пары P за счет превращения ее в отрицательно заряженные тройники).

Действие катионов (левая сторона схемы 13) также можно объяснить стабилизацией исходного состояния P . В этом случае образующийся вначале сольватно-разделенный тройник YI^+ может превращаться в полностью сольватно-разделенный тройник UP^+ и контактный тройник Y^+ . Диссоциация этих тройников с образованием Ph_2CH^+ не происходит.

Таким образом, наблюдающиеся в нашем случае солевые эффекты связаны с наличием равновесия $\text{P} \rightleftharpoons \text{YI}$. Анион ClO_4^- является более слабым комплексообразователем, чем другие анионы, поэтому солевой эффект перхлоратов проявляется при значительно больших концентрациях, чем эффекты других солей. Действительно, для подавления отрицательного солевого эффекта, обусловленного действием $4.8 \cdot 10^{-4} \text{M}$ Et_4NBr ($k_1 = 0.73 \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1}$) необходимо добавить в 45 раз больше LiClO_4 ($2.1 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $k_1 = 2.48 \cdot 10^{-6} \text{с}^{-1}$). Пунктирная кривая рис. 2 демонстрирует влияние добавок LiClO_4 (верхняя абсцисса) на скорость ионизации Ph_2CHBr ($\sim 8 \cdot 10^{-3} \text{M}$) в присутствии Et_4NBr ($4.8 \cdot 10^{-3} \text{M}$). Более слабый отрицательный солевой эффект катионов по сравнению с анионами связан, по-видимому, с тем, что равновесие $\text{P} \rightleftharpoons \text{YI}$ в последнем случае сильнее сдвинуто вправо. Тем не менее, катион вносит существенный вклад в наблюдающиеся солевые эффекты. Это видно из значительного роста солевого эффекта в ряду катионов (12). В условиях особого солевого эффекта вклад катиона проявляется в том, что при переходе от LiClO_4 к Et_4NClO_4 равновесие $\text{P} \rightleftharpoons \text{YI}^+$ сдвигается вправо. В результате этого полное связывание P в YI^- и YI^+ (перелом на кривой $k_1 - [\text{Et}_4\text{NClO}_4]$) наступает при

более низких концентрациях соли и снижается величина максимального особого эффекта (от $3.2 \cdot 10^{-6}$ до $3.05 \cdot 10^{-6}$). Более пологий наклон второй части кривой для Et_4NClO_4 по сравнению с LiClO_4 говорит о том, что при повышении ионной силы раствора наряду с возрастанием скорости реакции $\text{U}^{VI} \rightarrow \text{U}^V$ происходит усиление стабилизирующего эффекта катиона, который для Et_4N^+ больше, чем для Li^+ . Это может происходить за счет повышения скорости реакции $\text{U}^{VI} \rightarrow \text{U}^{V+}$.

Возрастание отрицательного солевого эффекта с увеличением размера ионов соли можно объяснить, исходя из концепции жестких и мягких кислот и оснований. Естественно предположить, что ионные пары являются более мягкими и кислотами, и основаниями, чем свободные ионы. Следовательно, легкость образования ионных тройников должна возрастать с уменьшением жесткости оснований (анионов) и кислот (катионов). Это и наблюдается на опыте.

Рассмотрение природы солевых эффектов при ионизации Ph_2CHBr в CH_3CN говорит о том, что мы имеем дело с локальным действием ионов, которое в противоположность солевому эффекту ионной силы сильно зависит от природы катиона и аниона — это специфическое взаимодействие между ионами и ионными парами. Следовательно, наблюдающиеся в нашем случае отрицательный и особый солевые эффекты являются частными случаями специфического солевого эффекта, который имеет гораздо большее значение, чем это предполагалось раньше^{1,6}. Он может проявляться в любой форме, известной для солевых эффектов. Поэтому он трудно поддается идентификации — это мы показали на примере особого солевого эффекта.

Наше объяснение специфического солевого эффекта основано на действии ионов, а не ионных пар соли. Для этого есть достаточные основания: степень диссоциации соли, влияние размеров ионов. Следует отметить, что не только Хьюз⁴, но и Леффер⁷, а в ранних работах и Уинстейн⁴³ считали, что при низких концентрациях соли каталитической активностью обладает анион ClO_4^- . Однако в других условиях, а возможно частично и в наших, специфический солевой эффект может быть связан с действием диполя соли на ионные пары субстрата.

реакции в протомедонорных растворителях должна сильно возрастать. Действительно, при переходе от CH_3CN к CH_3OH скорость ионизации Ph_2CNBr возрастает в 6000 раз, а для $t\text{-BuBr}$ (образование контактной ионной пары) только в 25 раз⁴⁴.

Наша интерпретация солевых эффектов при ионизации Ph_2CNBr основана на предположении, что трифенилвердазилы реагируют только с сольватно-разделенными ионными парами, причем скорость этой реакции настолько велика, что реакция внешнего возврата полностью подавляется. В противном случае метод контроля скорости реакции не был бы удовлетворительным. Вторым важным обстоятельством является то, что трифенилвердазил совсем не реагирует с контактными ионными парами, иначе мы наблюдали бы зависимость общей скорости реакции от концентрации и природы радикала из-за подавления реакции $\text{II} \rightarrow \text{I}$. Таким образом, мы приходим к выводу, что трифенилвердазилы являются тестом на сольватно-разделенные ионные пары.

Предложенное нами объяснение особого солевого эффекта, как частного случая специфического солевого эффекта, дает возможность объяснить накопившийся экспериментальный материал.

1. Этот эффект в зависимости от условий может проявляться как при действии ионов, так и ионных пар соли. При нашем подходе это частный вопрос.

2. Эффект может возникнуть при действии не только перхлоратов, но и других солей. Это зависит от соотношения скоростей реакций $\text{VI}^- \rightarrow \text{III}_Y$ и $\text{II} \rightarrow \text{III}$ (схема 13). В нашем случае для галогенидов и нитратов скорость реакции $\text{VI}^- \rightarrow \text{III}_Y$ очень низка. Однако в других условиях она может быть выше скорости реакции $\text{II} \rightarrow \text{III}$ для этих и других анионов, отличных от перхлората. Отсутствие особого солевого эффекта перхлората может быть связано с тем, что скорости обеих реакций близки. Наблюдающееся в нашем случае отличие в 28% и 22% говорит о возможности реализации этого.

3. Максимальное значение особого солевого эффекта при нулевым значении обычного солевого эффекта должно зависеть от природы соли, так как оно определяется действием ионов (ионных пар) соли на II и III , а не подавлением реакции внешне-

го возврата.

4. Наличие эффекта в полярном растворителе связано с каталитическим действием аниона ClO_4^- , а не ионной пары соли. Снижение величины эффекта с увеличением полярности растворителя может быть связано со сдвигом равновесия $\text{П} \rightleftharpoons \text{УI}^-$ влево.

5. Наш метод не дает никакой информации о реакции внутреннего возврата ионной пары. В литературе есть много данных в пользу существования реакции $\text{П} \rightarrow \text{I}$. Так, скорости рацемизации субстрата³⁴, перемешивания 180 в *n*-хлорбензгидрил-*n*-нитробензоате⁴⁵, фрагментации аниона в $\text{Ph}_2\text{CHO}-\text{C}-\text{SCH}_3$ ⁴⁶ протекают быстрее реакции обмена аниона в субстрате. Предполагается, что первые реакции идут через контактные ионные пары, а последние через сольватно-разделенные ионные пары. Схема (13) показывает, что обмен аниона в контактной ионной паре может идти через промежуточное образование ионных тройников.

6. Легко ответить на вопросы Гордона⁶, возникшие у него при обсуждении интерпретации Уинстейна.

а) Он пишет: "Трудно разобраться в том, что происходит из $\text{ClO}_4^- \text{ |SR}^+ \text{ |SX}^-$, которая объясняет... устранение возврата". Значение образования подобных тройников (УI^- и УП_y) детально обсуждено выше и отображено в схеме (13).

б) Цитируем: "Если контактные ионные пары при ацетоллизе 2-октилтозилата⁴⁷ не реагируют с ClO_4^- , чтобы вызвать особый солевой эффект, каким образом тогда ClO_4^- вызывает рацемизацию в этой системе?" В схеме (13) показано, что ClO_4^- реагирует с контактной ионной парой. Отсутствие особого солевого эффекта может быть связано с тем, что скорости реакций $\text{П} \rightarrow \text{Ш}$ и $\text{УI}^- \rightarrow \text{Ш}_y$ близки или ускоряющий эффект аниона и замедляющий эффект катиона взаимно компенсируются.

в) Гордон считает, что ответ на предыдущий вопрос состоит в том, что константа равновесия обмена в контактной ионной паре значительно меньше, чем в сольватно-разделенной, и недоумевает "... почему величина K для контактных ионных пар мала, в то время как для сольватно-разделенных ионных пар велика и, следовательно, характеризуется особым

сольвым эффектом?" Мы считаем, что контактные ионные пары легче образуют тройники (квадруполи), чем сольватно-разделенные ионные пары, это и обеспечивает повышение скорости реакции в присутствии перхлоратов.

Экспериментальная часть

Чистые препараты Ph_2CNBr , трифенилвердазилов и CH_3CN получали как раньше²⁴. Трифенилвердазилий-бромид получен согласно⁴⁸, а Et_4NClO_4 как в³². Bu_4NNO_3 получали в реакции Bu_4NBr с AgNO_3 , *N*-бутилхинолиний-додид из хинолина и Bu_4J ⁴⁹. Остальные соли - продажные препараты. Чистые препараты сохраняли в эксикаторе над P_2O_5 . Константы диссоциации солей определяли по методу Крауса-Брея⁵⁰. Кинетические опыты проводили как в²⁴.

Литература

1. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, Мир, М., 1973.
2. Д. Гаммет, Основы физической органической химии, Мир, М., 1972.
3. A. Streitwieser, Solvolytic Displacement Reactions, McGraw-Hill. N.-Y., 1962.
4. E. D. Hughes, C. K. Ingold, S. Patai, Y. Pocker, J. Chem. Soc., 1957, 1238.
5. S. Winstein, P. E. Klinedinst, G. C. Robinson, J. Amer. Chem. Soc., 83, 885 (1961).
6. Дж. Гордон, Органическая химия растворов электролитов, Мир, М., 1979.
7. K. T. Leffek, Canad. J. Chem., 48, 1 (1970).
8. C. L. Perrin, J. Pressing, J. Am. Chem. Soc., 93, 5705 (1971).
9. E. D. Hughes, C. K. Ingold, S. Patai, Y. Pocker, J. Chem. Soc., 1957, 1206.
10. S. Winstein, S. Smith, D. Darwish, J. Am. Chem. Soc., 81, 5511 (1959).
11. S. Winstein, E. C. Fredrich, S. Smith, J. Am. Chem. Soc., 86, 305 (1964).

12. C.A.Clarke, R.W.Taft, J. Am. Chem. Soc., 84, 2295, (1962).
13. E.F.J.Duynste, E.Grunwald, M.L.Kaplan, J. Am. Chem. Soc., 82, 5654 (1960).
14. G.L.Lucas, L.P.Hammett, J. Am. Chem. Soc., 64, 1938 (1942).
15. R.Anantaraman, P.M.Muraludharam, Indian J. Chem., B14, 129 (1976).
16. R.Anantaraman, I.K.Ramaswati, Indian J. Chem., 13, 1075 (1975).
17. R.A.Sneen, Accounts Chem. Res., 6, 46 (1973).
18. D.J.Rober, J.M.Harris, R.E.Hall, P.v.R.Schleyer, J. Am. Chem. Soc., 93, 4821 (1971).
19. A.Ceccon, I.Papa, J. Chem. Soc., B1969, 703.
20. A.F.Diaz, N.Assamunt, Tetrahedron, 30, 797 (1974).
21. T.H.Bailey, J.R.Fox, E.Jacson, G.Kohnstan, A.Queen, Chem.Commun., 1966, 122.
22. S.Winstein, J.S.Gall, Tetrahedron Letters, 1960, 31.
23. P.Casapieri, E.R.Swart, J. Chem. Soc., 1963, 1254.
24. Э.А.Понюмарева, Т.Л.Первянко, Г.Ф.Дворко, Реакц. способ. орг. соед., 16, (I), 1979.
25. P.Walden, Z.Phys.Chem., A148, 45 (1930).
26. A.C.Harkness, H.M.Daggett, Can. J. Chem., 43, 1215 (1965).
27. G.Kortum, S.D.Gekhall, H.Wilski, Z. Physik Chem. (Frankfurt), 4, 286 (1955).
28. C.Treiner, R.M.Fuoss, Z.Physik.Chem., 228, 343 (1965).
29. D.S.Berns, R.M.Fuosa, J. Am. Chem. Soc., 83, 1321, (1961).
30. S.Mins, R.Werblan, Roczniki Chem., 40, 1537 (1966).
31. F.Accascina, G.Pistola, S.Schiavo, Ric. Sci., 36, 560 (1966).
32. Y.Pocker, D.N.Kevill, J. Am. Chem. Soc., 87, 4760 (1965).
33. G.A.Foreier, Ph.D.Thesis, University of Massachusetts, 1966.

34. S.Winstein, G.C.Robinson, J. Am. Chem. Soc., 80, 169 (1958).
35. Ч.Ланселот, Д.Край, П.Р.Шлейер, Фенолиевые ионы. Сольволиз β -ариалжильных систем, в сб. Карбониевые ионы, Мир, М., 1976.
36. А.Г.Сидякин, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, Э.А.Пономарева, Реакц. способн. орг. соед., II, 31 (1974).
37. Э.А.Пономарева, Н.И.Кулик, Г.Ф.Дворко, Реакц.способн. орг. соед., II, 331 (1974).
38. H.M.R.Hoffman, J. Chem. Soc., 1965, 6753.
39. S.Winstein, S.Smith, D.Darwish, Tetrahedron Letters, 1959, 2431.
40. Н.І.Кулик, Е.О.Пономарьова, Доповіді АН УРСР, 1975, 329.
41. D.Pettit, S.Bruckenstein, J. Am. Chem. Soc., 88, 4783 (1966).
42. R.M.Fuoss, C.A.Kraus, J. Am. Chem. Soc., 55, 2387 (1933).
43. S.Winstein, E.Clippinger, J. Am. Chem. Soc., 78, 2784 (1956).
44. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических реакций, ред. В.А.Пальма, ВИНТИ, М., т.3/1, 1977.
45. H.L.Coering, J.F.Levy, J. Am. Chem. Soc., 86, 120 (1964).
46. J.L.Kice, R.L.Scriven, E.Konbek, M.Barnes, J. Am. Chem. Soc., 92, 5608 (1970).
47. A.Streitwieser, T.D.Walsh, J. Am. Chem. Soc., 87, 3686 (1965).
48. R.Kuhn, H.Trischmann, Monatsh. Chem., 95, 457 (1964).
49. Г.Ф.Дворко, Т.Ф.Карпенко, Укр. хим. ж., 3I, 75(1965).
50. R.M.Fuoss, C.A.Kraus, J. Am. Chem. Soc., 55, 478 (1933).

УДК 547.233:541.6:541.127+547,32*544

СТРУКТУРА АМИНОВ И МЕХАНИЗМ ИХ РЕАКЦИЙ С АКТИВИРОВАННЫМИ
ВИНИЛГАЛОГЕНИДАМИ

А.Ф.Попов, В.В.Кравченко, Ж.П.Пискунова, Л.И.Костенко
Институт физико-органической химии и углеродов АН УССР,
г. Донецк

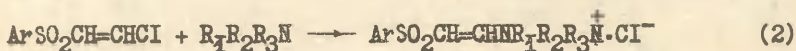
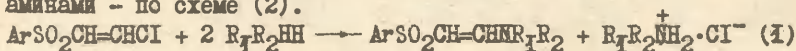
Поступило 14 июня 1979г.

Исследована кинетика взаимодействия транс-*p*-нитрофенил- β -хлорвинилсульфона с аминами различных классов (первичные, вторичные и третичные) в хлорбензоле при 25°C. Показано, что константы скорости процесса описываются уравнением $\lg k = \lg k_0 + \rho^* \Sigma \sigma^* + \delta E_n$ для всех изученных аминов. На основании полученной единой корреляционной зависимости сделан вывод об общности механизма взаимодействия аминов различных классов с транс-*p*-нитрофенил- β -хлорвинилсульфоном.

Выяснение механизма реакций нуклеофильного замещения в ряду галогенвинильных соединений стало в последнее время объектом систематических исследований, что объясняется широкой распространенностью указанных процессов в химической практике [1]. При этом особый интерес представляют те винилгалогениды, которые содержат активирующие группы, способные вступать во внутримолекулярные водородные связи (ВВС) с протонсодержащими нуклеофилами в промежуточном продукте (или близком к нему по структуре переходном состоянии). К ним, например, относятся β -галогенвинилкетоны, реакции которых с первичными и вторичными аминами протекают через циклическое переходное состояние, где ВВС образуется между карбонильной группой и атомом водорода аминогруппы [2,3]. Естественно, что взаимодействия указанных субстратов с третичными аминами, не содержащими атом водорода у азота, протекают через иное переходное состояние, а следовательно и подчиняются

ными закономерностям [3].

Представляло интерес выяснить, сохраняются ли указанные выше различия в механизмах реакций с участием аминов разных классов при переходе от β -галогенвинилкетон β к таким близким им по структуре соединениям, как β -галогенвинилсульфон β . С этой целью нами исследована реакция транс- p -нитрофенил- β -хлорвинилсульфона с алкиламинами различного строения (первичными, вторичными и третичными) в хлорбензоле $\text{[}^{\text{ж}}$) при 25° (табл. I). При этом оказалось (см. также [6,7]), что взаимодействие с первичными и вторичными аминами протекает в соответствии со стехиометрическим уравнением (1), а с третичными аминами - по схеме (2).



В случае вторичных и третичных аминов скорость реакции $\text{[}^{\text{жж}}$) описывается обычным уравнением второго порядка (первый порядок по каждому из реагентов). Для реакции же аммиака и первичных аминов наряду с указанным бимолекулярным процессом имеет место и поток, катализируемый второй молекулой исходного амина (спонтанный катализ). Последнее проявляется в том, что наблюдаемые константы скорости второго порядка ($K_{\text{набл.}}$), не изменяясь по ходу процесса (при значительном превышении концентрации амина над концентрацией винилсульфона), закономерно растут с увеличением исходной концентрации амина - реагента (b). В этом случае константы скорости некаталитического (K) и каталитического (K_b) потоков находили из линей-

$\text{[}^{\text{ж}}$) Синтез и очистку необходимых веществ производили известными способами [4,5].

$\text{[}^{\text{жж}}$) Аналитический контроль за течением реакции осуществляли путем определения концентрации образующихся по ходу процесса хлорид-ионов (аргентометрическое титрование [2,3]) либо N -замещенных p -нитрофенил- β -аминовинилсульфонов ($U\%$ -спектрофотометрирование реакционной смеси [3] в области 330-340 нм, спектрофотометр СФ-4А, кварцевые кюветы, $l = 10.0$ мм).

ной зависимости $k_{\text{набл.}}$ от b . Следует отметить, что образующиеся в результате реакций с участием аммиака, первичных и вторичных аминов *p*-нитрофенил- β -аминовинилсульфони практически не влияют на течение рассматриваемых процессов. Низкая реакционная способность этих соединений обусловлена электронным влиянием ненасыщенной β -сульфовинильной группировки и ее сопряжением с аминогруппой.

Сопоставление величин k (табл. I) между собой показывает, что структура амина существенно влияет на его реакционную способность в рассматриваемом процессе. Здесь важное значение имеют как электронный эффект углеводородного радикала, так и его пространственное воздействие. Например, переход от циклогексиламина (№ 10) к анилину (№ 11) сопровождается падением скорости бимолекулярного потока на 4 порядка за счет изменения в индукционном и резонансном взаимодействии соответствующих радикалов с аминогруппой. При переходе же от диэтиламина (№ 13) к диизопропиламину (№ 14), несмотря на практическое равенство основности этих аминов, наблюдается замедление процесса почти в 3000 раз. Последнее связано исключительно с увеличением пространственного экранирования аминогруппы в диизопропилаmine за счет более объемистых изопропильных групп.

Необходимо отметить, что исследованные третичные амины ничем не выделяются по своей реакционной способности от первичных и вторичных (с учетом электронных и пространственных эффектов их радикалов). Это позволяет предположить, что механизм взаимодействия всех рассматриваемых аминов полностью идентичен, и их реакционная способность может быть количественно описана единым корреляционным уравнением.

Наиболее строго влияние пространственной и электронной структуры алифатических аминов может быть учтено [5, 8, 9] при помощи уравнения (3):

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

Здесь $\Sigma \sigma^*$ характеризует индукционное влияние заместителей у атома азота, E_N - стерический эффект всего амина, ρ^* и δ - чувствительность реакционной серии к соответствующему влия-

Таблица I

Константы окороотги реакций аминов с трано-п-нитрофенил- β -хлорвинил-
сульфеном в хлорбензоле при 25°.

№ п.п.	Амины	$k \cdot 10^3$, л/моль·сек	$k_2 \cdot 10^3$, л ² /моль ² ·сек	№ п.п.	Амины	$k \cdot 10^3$, л/моль·сек
1.	Аммиак	1.95 ± 1.31	103 ± 9	14.	Диизопротиламин	0.274 ± 0.009
2.	Метилламин	76.4 ± 3.3	4670 ± 310	15.	Метилпропиламин	3990 ± 30
3.	Этиламин	48.2 ± 2.5	1340 ± 170	16.	Ди-н-Бутиламин	875 ± 8
4.	Изопропиламин	12.3 ± 0.1	90.5 ± 0.9	17.	Ди-н-амиламин	457 ± 4
5.	и-Бутиламин	76.2 ± 0.5	643 ± 9	18.	Ди-н-гексоламин	771 ± 9
6.	и-Гексоламин	65.4 ± 0.4	727 ± 11	19.	Дибензиламин	13.3 ± 1.0
7.	и-Гептиламин	63.6 ± 0.1	961 ± 3	20.	Пиперадин [3]	23600
8.	Аллиламин	10.4 ± 0.9	164 ± 9	21.	Триметиламин	21500 ± 1500
9.	Бензиламин	72.3 ± 1.0	513 ± 11	22.	Триэтиламин [3]	24.2
10.	Циклогексоламин	19.1 ± 0.4	104 ± 11	23.	Трибутиламин	(117 ± 5) · 10 ⁻⁵
11.	Анилин	(251 ± 5) · 10 ⁻⁵	(214 ± 12) · 10 ⁻⁴	24.	и,и-Диметил- бензиламин	216 ± 5
12.	Диметиламин	23100 ± 400		25.	Пиридин	1.09 ± 0.01
13.	Диэтиламин	812 ± 8				

нив.

Как видно из рисунка, где представлена зависимость $Ig K - \delta E_N$ от $\Sigma \sigma^*$, уравнение (3) хорошо применимо к исследуемой в настоящей работе реакции и имеет следующий вид ^{ж)}:

$$Ig K = (4.00 \pm 0.31) - (4.78 \pm 0.29) \Sigma \sigma^* + (1.70 \pm 0.11) E_N \quad (4)$$

($s = 0.44$; $R = 0.971$; $N = 22$)

От полученной корреляции заметно отклоняются вверх (более чем на одну логарифмическую единицу) точки для бензиламина (№ 9) и дибензиламина (№ 19), что, по-видимому, обусловлено образованием ВВС между бензольным ядром и атомом водорода у атома азота бензиламинового фрагмента в переходном состоянии [8]. Интересно, что в случае аллиламина указанная ВВС не образуется. Поэтому данный амин оказался в 7 раз менее активным по сравнению с бензиламином (ср. № 8 и 9 в табл. I), хотя индукционное влияние углеводородных радикалов в них практически одинаково, а пространственное экранирование атома азота в последнем даже несколько больше [5]. Вследствие сказанного выше точки для бензиламина и дибензиламина при определении коэффициентов в уравнении (4) в расчет не принимались. Не учитывалась также и точка для анилина (№ II), которая значительно отклоняется вниз от полученной зависимости (примерно на 1.5 порядка) из-за проявления в данном случае эффекта сопряжения между бензольным кольцом и аминогруппой, снижающего нуклеофильную реакционную способность последней. На основании этого можно сделать вывод, что применение уравнения (3) для совместной обработки реакционной способности алифатических и ароматических аминов позволяет оценить влияние сопряжения λ -ненасыщенной группы на химическую активность аминогруппы.

Следует отметить, что полученной корреляции удовлетворительно подчиняется реакционная способность пиридина (№ 25).

^{ж)} Величины s , R и N характеризуют среднее квадратичное отклонение, коэффициент корреляции и число использованных для расчета точек соответственно.

Это свидетельствует о том, что величины $\Sigma\sigma^*$ (4.50) и E_H (-0.24) [9] удовлетворительно характеризуют электронное и пространственное влияние структуры этого амина, которое, по всей видимости, однотипно с влиянием алифатических Δ -ненасыщенных аминов в исследуемой реакции.

Что же касается зависимости каталитической активности аминов (величины K_p в табл.1) от их структуры, то попытка обработать полученные данные \bar{x} по уравнению (3) привела к неудовлетворительным результатам - достаточно высокие среднеквадратичные ошибки в коэффициентах этого уравнения и коэффициент корреляции R равен 0.86. Это связано прежде всего с тем обстоятельством, что константы K_p по своей сути являются сложными величинами. Они характеризуют каталитическую активность амина в реакции данного же амина. Поэтому влияние его структуры здесь сказывается дважды (как реагента и как катализатора), и, следовательно, каждый раз мы имеем дело как бы с новой реакцией.

Как уже отмечалось выше, уравнение (4) удовлетворительно описывает реакционную способность всех исследованных аминов (рис.1). Если же из рассмотрения исключить третичные амины, то реакционная способность первичных и вторичных аминов (кроме бензиламина, дибензиламина и анилина) описывается зависимостью:

$$\lg K = (4.60 \pm 0.43) - (5.52 \pm 0.43)\Sigma\sigma^* + (1.83 \pm 0.16)E_H \quad (5)$$

(s = 0.40; R = 0.961; N = 17)

Тот факт, что коэффициенты в уравнениях (4) и (5) в пределах ошибок совпадают между собой, является убедительным доказательством единства механизма реакции фенил- β -галогенвинилсульфонов с аминами различных классов. Поскольку же в реакциях третичных аминов из-за отсутствия атома водорода у азота образование ВВС в переходном состоянии невозможно, можно сделать вывод, что она не образуется и в реакциях с участием первичных и вторичных аминов. Последнее хорошо согласуется с выводом о единстве механизма взаимодействия рассматриваемого

*) Из рассмотрения, естественно, исключалась точка для анилина (№ 11).

субстрата с различными аминами [7], полученным на основе изучения влияния растворителя на скорость этой же реакции. Таким образом, несмотря на внешнее структурное сходство между β -галогенвинилкетонами и β -галогенвинилсульфонами, их реакции с аминами протекают по несколько различным механизмам. Отсутствие ВЕС в промежуточном продукте (или близком к нему переходном состоянии) при взаимодействии β -галогенвинилсульфона с первичными и вторичными аминами обусловлено меньшей способностью сульфогруппы к образованию Н-связей по сравнению с карбонильной группой [7,10].

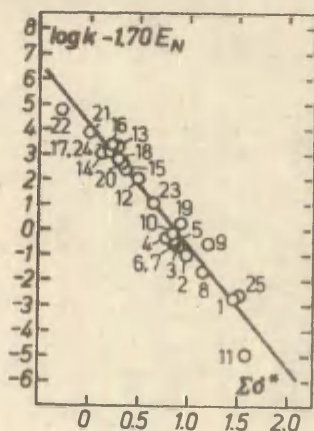


Рис. 1. Сопоставление значений $\lg k - 1.70E_N$ с величинами $\Sigma\sigma^*$ для реакции аминов с транс-п-нитрофенил- β -хлорвинилсульфоном. Нумерация точек соответствует табл.1.

Л и т е р а т у р а

1. Z.Narropfort, Adv.Phys.Org.Chem., 7, 1 (1969).
2. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Л.И.Костенко, И.И.Тормосян, ДАН, 211, № 2, 353 (1973).
3. Л.И.Костенко, Канд. диссерт., Донецк (1974).
4. P.Montanari, Gazz.chim. ital., 86, N 5-7, 406 (1956).
5. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Ж.П.Гельбина, ДАН, 203, №2, 343 (1972).
6. G.Modena, P.V.Todeaco, S.Tonti, Gazz.chim. ital., 89, N 3,

878 (1959).

7. А.Ф.Попов, Л.И.Костенко, Л.М.Литвиненко, В.В.Кравченко, ДАН, 242, № 6, 1363 (1978).
8. С.В.Богатков, А.Ф.Попов, Л.М.Литвиненко, Реакц.способн. орг.соед., 6, в.4(22), 1011 (1969).
9. А.Ф.Попов, Ж.П.Гельбина, Реакц.способн.орг.соед., 14, в.2(50), 151 (1977).
10. И.А.Коппель, А.И.Пав, Реакц.способн.орг.соед., 11, в.1 (39), 121 (1974); E.M.Arnett, E.J.Mitchell, T.S.S.Murty, J.Am.Chem.Soc., 96, 3875 (1974).

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИОНИЗАЦИИ НИТРОАЛКАНОВ
В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ. VI. НИТРОЭТАН В
СМЕСЯХ ВОДА - ДИМЕТИЛФОРМАМИД И ВОДА - ДИМЕ-
ТИЛСУЛЬФОКСИД

А.И. Тальвик, А.Э. Пихл, В.О. Пихл,
Тартуский государственный университет, кафедра
органической химии, гор. Тарту, Эст. ССР, 202400

Поступило 2 сентября 1979 г.

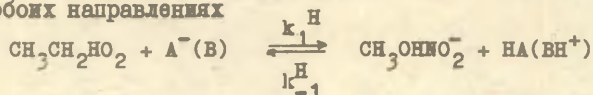
Определены значения констант скорости реакций нитроэтана и нитроэтана- d_2 с гидроксидными и м-хлорфенолятными ионами и аминоэтанолом в воде и 50% (по объему) смесях вода — диметилформамид и вода — диметилсульфоксид. Рассчитаны значения активационных параметров соответствующих реакций.

Для реакции ионизации нитроалканов обнаружены при переходе от воды к смесям вода — диметилформамид (DMF) некоторые интересные закономерности. Из них, в первую очередь, следует отметить значительное понижение энергии активации и повышение абсолютного значения φ^* при умеренном увеличении скорости ионизации^{1, 2}. Само увеличение скорости следует приписать скорее повышению стабильности активированного состояния, чем понижению стабильности исходного. Впоследствии такой вывод подтвержден результатами Кокса и Гибсона³. Изменением строения активированного состояния были интерпретированы² также понижение энергии активации и повышение абсолютного значения φ^* . Предполагали, что сольватирован-

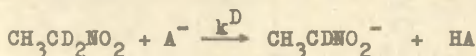
ное DMF активированное состояние настолько стабильнее, что уже при умеренных концентрациях DMF реакция протекает преимущественно через такое активированное состояние, несмотря на то, что большая часть основания сольватирована водой. Стабилизирующее влияние DMF возрастает с повышением полярности активированного состояния, что и приводит к росту абсолютного значения ϕ^* .

В настоящей работе мы задались целью более строгой проверки характера сольватационных влияний и исследования возможности их "молекулярной" интерпретации при помощи метода кривых потенциальной (или свободной) энергии (см.⁴), математически сформулированного в теории Маркуса^{5, 6}.

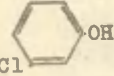
В целях накопления необходимого экспериментального материала, реакция переноса протона была нами исследована в обоих направлениях



Поскольку от свойств среды зависит не только константа скорости, а также кинетический изотопный эффект^{3, 7}, то для некоторых реакций были измерены скорости переноса дейтерона



В работе использовались, кроме описанных ранее^{2, 8}, следующие реактивы:

- $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{NO}_2$ — синтезированный по^{9, 10}, содержание дейтерия 96% (по плотности и спектрам ЯМР), т.к. 56,5° при 178 мм, n_{D}^{20} 1,3919, d_4^{25} 1,0775;
- $\text{HOOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ — дважды ректифицированный, т.к. 114° при 90 мм, n_{D}^{20} 1,4539, d_4^{20} 1,0211;
-  — ректифицированный, фракция с т. к. 103—104° при 12 мм дважды сублимирован (60—70° при 5 мм), n_{D}^{40} 1,5565;
- CH_3SOCH_3 (DMSO) — ректифицированный, т.к. 93,0—93,5° при 20 мм, n_{D}^{20} 1,4772, d_4^{20} 1,1016.

Во всех опытах поддерживалась постоянная ионная сила 0,1 раствора путем добавления NaCl. Смешанные растворители были 1 : 1 по объему.

За реакциями с участием гидроксильного иона следили методом остановленной струи при помощи прибора, построенного на базе приставки СКВ Биологического приборостроения АН СССР. Кинетические кривые, в зависимости от скорости, фиксировались осциллографом или самописцем. Рабочие длины волн для нитроэтана были 230 и 253—260 нм в воде и в смешанных растворителях, соответственно. Компоненты растворителя смешивали во время приготовления исходных растворов (H_2O -DMF) или в смесителе установки (H_2O - DMF). В последнем² случае за температурой следили при помощи термистора, вмонтированного в кювету. Концентрации конечного раствора были около $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л по нитроэтану и 0,05; 0,07; 0,10 моль/л по гидроксильному иону. Значения констант скорости первого порядка k_m , рассчитанные по методу Рудакова¹¹, оказались пропорциональными концентрации щелочи. Средние значения констант второго порядка, найденные из соотношения $k_m / [OH^-]$, приведены в табл. I.

Методом струи было определено также значение константы скорости нейтрализации $NCC_2H_4NO_2$, ранее оцененное² экстраполяцией данных для буферного раствора глицина. Измерения проводили в воде при 25° на рабочей длине волны 236 нм, концентрации были около $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л по нитроалкану, 0,10 и 0,05 моль/л по гидроксильному иону. В результате было получено значение 1340 ± 40 л моль⁻¹ сек⁻¹ (45 опытов).

Ионизацию под действием аминокетанола исследовали на спектрофотометре СФ-4А, дополненном фотоумножителем и самописцем, при 255 нм. Измерения проводили для буферных соотношений 0,1; 0,2; 1,0 (в случае нитроэтана- a_2 0,1 и 1,0) при концентрациях аминокетанола от 0,01 до 0,10 моль/л.

Ионизацию под действием м-хлорфенолятного иона исследовали при помощи полярографа LP-60 на электроде с принудительным отрывом капель. Следили за спадом предельного диффузионного тока при 1,2 и 1,4 в (для H_2O и H_2O - DMF соответственно) относительно насыщенного каломельного электрода

Таблица I

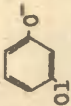
Значения констант скорости реакции нитроэтана с OH^- в л моль $^{-1}$ сек $^{-1}$. Указаны стандартные отклонения, n — число опытов

Среда	$t, ^\circ\text{C}$	k_1^{H}	n	$k_{-1}^{\text{H}} \cdot 10^7$	k^{D}	n
H_2O	11,0	-	-	-	$0,208 \pm 0,002$	14
	25,0	$5,1 \pm 0,1$	16	$2,7 \pm 0,7^{\text{a}}$	$0,633 \pm 0,004$	14
	35,0	-	-	-	$1,54 \pm 0,03$	8
$\text{H}_2\text{O}-\text{DMF}$	25,0	-	-	$520 \pm 70^{\text{б}}$	76 ± 3	11
	25,3	74 ± 7	26	-	-	-
	25,5	79 ± 3	14	-	-	-
	27,5	-	-	-	80 ± 2	12
	27,9	-	-	-	82 ± 3	7
	33,3	118 ± 15	38	-	-	-
	37,3	-	-	-	110 ± 12	10
	40,3	145 ± 11	43	-	-	-
	45,0	-	-	$740 \pm 140^{\text{б}}$	-	-
47,4	-	-	-	120 ± 16	35	
$\text{H}_2\text{O}-\text{DMSO}$	15,0	33 ± 6	14	-	$3,9 \pm 0,5$	18
	25,0	68 ± 6	38	-	$7,0 \pm 1,3$	53
	45,0	460 ± 140	9	-	36 ± 16	27

a — из значений k_1^{H} , pK_{H} и pK_{a} нитроэтана¹²; б — значение $k_0/55,5$ для буферного раствора м-хлорфенола.

Таблица 2

Значения констант скоростей реакций нитроэтана в 1 моль⁻¹ сек⁻¹. Указаны стандартные отклонения, n — число опытов.

Основание	Среда	°C	$k_1 \cdot 10^2$	$k_{-1} \cdot 10^2$	n	$k^D \cdot 10^3$	n
	H ₂ O	25,0	5,30±0,02	1,39±0,01	27	9,4±0,3	8
		35,0	11,6 ± 0,1	4,60±0,06	11		
	H ₂ O-DMF	25,0	59,5± 0,2	26,0 ± 0,9	56	76 ± 1	16
		35,0	120 ± 10	70 ± 2	12		
НОС ₂ Н ₄ NH ₂	H ₂ O	25,0	2,03 ±0,03	0,138±0,009	15	4,5±0,4	14
		45,0	8,7 ± 0,6	1,75 ±0,08	19		
	H ₂ O-DMF	25,0	6,1 ± 0,3	6,3 ± 0,5	59		
		45,0	28 ± 2	48 ± 15	23		

сравнения. Измерения проводили для буферных соотношений 0,01; 0,1; 1,0 при концентрациях фенолята от 0,01 до 0,10 моль/л.

Значения бимолекулярных констант скоростей (табл. 2) рассчитывались по уравнениям:

$$\left(1 + \frac{1}{K}\right)(k_0 + k_1 [A^-]) = \mathcal{K}$$

и

$$(1 + K)(k'_0 + k_{-1} [HA]) = \mathcal{K}$$

где \mathcal{K} — подвижность, K — константа равновесия, k_0 и k_1 — константы скорости ионизации, k'_0 и k_{-1} — константы скорости рекомбинации, HA и A^- — кислотный и основной компоненты буферного раствора. Значения K были рассчитаны по литературным данным¹²⁻¹⁴ или по конечной глубине реакции в кинетических измерениях. Для иллюстрации на рис. 1 приведено графическое изображение зависимости $\mathcal{K}/(1+K)$ от концентрации m -хлорфенолятного иона в смеси H_2O -DMF, где значение K определено по конечной глубине реакции. Сблюдение единой

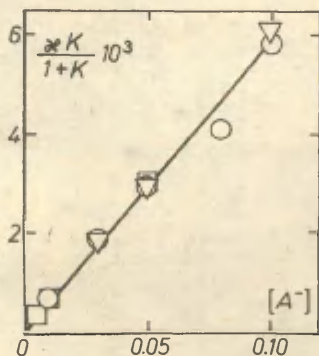


Рис. 1. Зависимость между значением $\mathcal{K}/(1+K)$ и концентрацией m -хлорфенолятного иона в смеси H_2O -DMF при 25° с привлечением средних значений \mathcal{K} . Буферные соотношения 1,0 (□), 0,1 (○) и 0,01 (△).

Таблица 3

Значения энтропии (кал моль⁻¹ градусо⁻¹) и энthalпии (кал моль⁻¹) активации для реакций ионизации (K₁⁺ или K₂⁺) и рекомбинации (K₋₁⁻) при 25°. Указаны стандартные отклонения

Реагенты	Среда	Ионизация		Рекомбинация	
		ΔS^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔH^\ddagger
CH ₃ CH ₂ NO ₂ + OH ⁻	H ₂ O	-15	12,0 ± 0,4 ^a	-10	23,3 ± 1,2 ^b
	H ₂ O - DMF	-22	8,2 ± 0,5	-58	5,9 ± 4,4
	H ₂ O - DMSO	-2	14,2 ± 0,4		
CH ₃ CD ₂ NO ₂ + OH ⁻	H ₂ O	-13	13,7 ± 0,5		
	H ₂ O - DMF	-39	3,2 ± 0,2		
	H ₂ O - DMSO	-3	13,5 ± 0,7		
CH ₃ CH ₂ NO ₂ + ClC ₆ H ₄ O ⁻	H ₂ O	-18	13,7 ± 0,9	4	21,2 ± 0,3
	H ₂ O - DMF	-19	12,2 ± 1,6	-3	17,5 ± 0,8
CH ₃ CH ₂ NO ₂ + NOC ₂ H ₄ NH ₂	H ₂ O	-22	13,1 ± 0,7	7	23,3 ± 0,7
	H ₂ O - DMF	-18	13,8 ± 0,8	-2	18,5 ± 3,0

^a по литературным данным¹⁵ для интервала от 0 до 25°;

^b оценено по температурной зависимости величин K₁⁺, K₂⁺ и K₋₁⁻ нитроэтана¹²

линейности для всех буферных соотношений показывает отсутствие заметной систематической ошибки примененного метода определения K .

Значения k^D (табл. 2) были определены прямо из наклона зависимости между μ и концентрацией основного компонента буферного раствора для наименьшего буферного соотношения, где реакция протекала практически необратимо. Так, значение k^D аминостанола было определено из данных для буферного соотношения 0,1, а значение k^D м-хлорфенолята из данных для соотношения 0,01. Остальные данные служили только в качестве критерия предельности наблюдаемого наклона.

Активационные параметры реакций (табл. 3) были рассчитаны из первичных (неусредненных) значений бимолекулярных констант скоростей. Например, для реакции $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{OH}^-$ в смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{DMF}$ мы использовали не 4 значения, приведенные в табл. 1, а все 121 значение бимолекулярных констант. Ввиду того, что при заданном интервале температур точность определения активационных параметров зависит, в первую очередь, от точности определения констант скоростей, найденные таким методом значения и их ошибки не должны сильно отличаться от истинных.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.И. Тальвик, Т.А. Тенно. Реакц. способн. орг. соедин., 1971, 8, вып. 2(29), 579.
2. А.И. Тальвик, А.Э. Пихл. Реакц. способн. орг. соедин., 1973, 10, вып. 2(36), 483.
3. В. G. Cox, A. Gibson, J. Chem. Soc. Perkin II, 1977, 1812
4. Р. Белл. Протон в химии. Мир, Москва, 1977, гл. 10.
5. R.A. Marcus, J. Phys. Chem., 1968, 72, 891;
6. A.O. Cohen, R.A. Marcus, J. Phys. Chem., 1968, 72, 4249;
7. R.P. Bell, B.G. Cox, J. Chem. Soc. (B), 1971, 783;
8. А.И. Тальвик, Х.Р. Тимотхеус, Э.Х. Лоодмаа, В.Г. Тимотхеус, Т.И. Сарапуу, А.Х. Лахт, В.О. Кэзби. Реакц. способн. орг. соедин., 1971, 8, вып. 2(29), 409.
9. R.P. Bell, D.M. Goodall, Proc. Roy. Soc., 1966, A294, 273

10. L.C. Leitch, Can.J.Chem., 1955, 33, 400;
11. Е.С. Рудаков. Кинетика и катализ, 1960, I, 177;
12. D. Turnbull, S.H. Maron, J. Amer.Chem. Soc., 1943,65,212;
13. Mineichi Nagakura, J. Chem.Soc.Jap., 1954, 75,891;
14. R.G. Bate, G.D. Pinching, J.Rev. NBS, 1951, 46, 349;
15. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических реакций под ред. В.А. Пальма, 2 (I), Москва, ВИНТИ, 1976, таблицы².

УДК 541.127 : 547.332

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИОНИЗАЦИИ НИТРОАЛКАНОВ
В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ. УП. ПРОВЕРКА ПРИ-
МЕНИМОСТИ ТЕОРИИ МАРКУСА

А.И. Тальвик, А.Э. Пихл

Тартуский государственный университет, кафедра
органической химии, гор. Тарту, Эст. ССР, 202400

Поступило 2 сентября 1979 г.

Обсуждены основные уравнения теории Маркуса, описывающие зависимость кинетического изотопного эффекта от константы равновесия и отклонение от линейности в координатах Бренстеда. Показано, что кинетический изотопный эффект в реакции ионизации нитроэтана мало зависит от константы равновесия и определяется, в основном, какими-то факторами, неучтенными в теории Маркуса. Искривление же бренстедовской зависимости связано с различиями в сольватации, а не со значением ΔpK кислотно-основных пар, участвующих в реакции переноса протона.

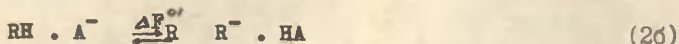
Теория переноса протона Маркуса^{1,2} представляет собой, по замыслу, основу для интерпретации экспериментальных скоростей переноса протона. Она претендует на количественное описание двух основных, по мнению Белла³, характерных для реакции переноса закономерностей: искривления бренстедовской зависимости и максимума кинетического изотопного эффекта при нулевой свободной энергии реакции. Основное уравнение теории может быть выведено⁴ исходя из модели пересекающихся кривых потенциальной энергии. Тем самым соответству-

ищим параметрам присваивается совершенно определенное физическое содержание. При этом, однако, необходимо выполнение некоторых условий: 1) совпадения профилей свободной и потенциальной энергии активации, 2) постоянства силовых постоянных и 3) постоянства расстояния переноса. Выполнение первого условия не тривиально⁵, а второго и третьего даже сомнительно⁴.

Согласно теории Маркуса^{1, 6}, относительно простое соотношение

$$\Delta F^* = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta F_R^{o'}}{\lambda} \right)^2 \quad (1)$$

между наблюдаемой свободной энергией активации (ΔF^*) и свободной энергией реакции ($\Delta F_R^{o'}$) соблюдается для реакции внутри так называемого реакционного комплекса (реакция 2б). Для описания зависимости между ΔF^* и наблюдаемой свободной энергией реакции ($\Delta F^{o'}$) суммарного же процесса,



вводятся две постоянные (W_T и W_P), относящиеся к стадиям образования реакционного комплекса. В таком случае

$$\Delta F^{o'} = W_T + \Delta F_R^{o'} - W_P$$

и, принимая^{*} допущение о разделимости (независимости) процессов реорганизации растворителя и переноса протона, наблюдаемая свободная энергия активации дается¹ уравнением

$$\Delta F^* = W_T + \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta F^{o'} - W_T + W_P}{\lambda} \right)^2 \quad (3)$$

* — принятое допущение справедливо для случая несинхронного переноса⁷, но вряд ли является общим правилом.

Значения параметров W_T , W_P и λ могут быть определены только из самого уравнения (3) и, следовательно, возможность описания искривления зависимости в координатах Бренстеда этим уравнением не является проверкой модели Маркуса.

Поэтому можно согласиться с мнением⁸, что основное уравнение теории Маркуса не имеет строгого теоретического обоснования и является эмпирическим.

В настоящей работе мы задались целью проверить возможность интерпретации в рамках теории Маркуса кинетических данных для ионизации нитроэтана, полученных нами⁹. Возможность экспериментальной проверки обсуждаемой теории открывается наличием данных по кинетическому изотопному эффекту. Уравнение для описания последнего удобно¹⁰ представить в виде

$$\Delta F_D^* - \Delta F_H^* = \frac{1}{4}(\lambda_D - \lambda_H) + \frac{1}{4}(\Delta F^{\circ'} - W_T + W_P)^2 \left(\frac{1}{\lambda_H} - \frac{1}{\lambda_D} \right) \quad (4)$$

где индексы H и D относятся к протону и дейтерону соответственно. Хотя сам Маркус предлагает другую форму уравнения¹, в обоих случаях требуется, при условии $W_P - W_T = \text{const}$, соблюдение "колоколообразной" зависимости между значениями логарифмов кинетического изотопного эффекта и константы равновесия реакции (2) с максимумом в области $F^{\circ'} - \text{const} = 0$. Если же структура нитроалкана постоянна, а меняется структура только основания, выполнение условия $W_P - W_T = \text{const}$ не вызывает у сторонников формализма Маркуса сомнений¹⁰⁻¹².

В табл. I приведены значения констант равновесия и кинетического изотопного эффекта ионизации нитроэтана, рассчитанные из данных, приведенных в нашем предыдущем сообщении⁹. Дополнение этими данными, относящимися к области $\lg k \approx 0$, результатов, известных из литературы^{13, 14} для областей $\lg k > 0$ и $\lg k < 0$, приводит к результату, представленному на рис. I. Отсутствие единой зависимости в логарифмических координатах кинетического изотопного эффекта и константы равновесия показывает, что значение k^H/k^D не может быть функцией только свободной энергии реакции. По существу, о том же говорит практическое отсутствие зависимости между значениями

$\lg(k^H/k^D)$ и ΔpK_a для реакций ионизации арилнитроэтанов¹⁵.

Таблица I

Значения констант равновесия ($K = k_1^H/k_{-1}^H$) и кинетического изотопного эффекта (k_1^H/k_1^D) ионизации нитроэтана при 25°. Указаны средние ошибки

Основание	Среда	K	k_1^H/k_1^D
OH ⁻	H ₂ O	(1,9 _{±0,2}) 10 ⁷	8,1 _{±0,2}
	H ₂ O - DMF	(1,5 _{±0,1}) 10 ⁶	1,0 _{±0,1}
	H ₂ O - DMSO	8 · 10 ^{8a}	9,7 _{±2,0}
C ₆ H ₅ O ⁻	H ₂ O	3,8 _{±0,1}	5,6 _{±0,2}
	H ₂ O - DMF	2,3 _{±0,1}	7,8 _{±0,1}
HOС ₂ H ₄ NH ₂	H ₂ O	15 ± 1	4,5 _{±0,4}

Таким образом, на примере реакции ионизации нитроалканов можно недвусмысленно убедиться в несостоятельности уравнения (4), вытекающего из основных постулатов теории Маркуса.

Существует, конечно, возможность, что величина $w_p - w_r$ сильно зависит от основания и растворителя. Однако, это, началось бы полную непроверяемость и, следовательно, беспредметность указанной теории. Поэтому, вывод о неспособности теории Маркуса описать кинетический изотопный эффект ионизации нитроалканов даже не зависит от выполнения условия $w_p - w_r = \text{const}$. Тем самым теряется возможность использовать для данной реакции уравнение (3) или любой постулат теории Маркуса.

С другой стороны, существует мнение^{16, 17}, что искривление брэнстедовской зависимости имеет мало общего с глубиной переноса протона и отражает различия в сольватации ката-

^a оценено по данным¹³.

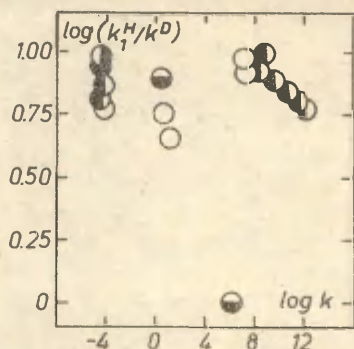


Рис. 1. Зависимость кинетического изотопного эффекта (k_H/k_D) - от константы равновесия ($K=k_1^H/k_{-1}^H$) ионизации нитроэтана в воде (o) и в смесях вода - DMSO (e), вода - DMF (e), вода - ацетонитрил (e), вода - трифторэтанол (e).

лизатора. Было показано^{16, 18}, что скорость переноса протона от карбокислот RH к основаниям A^- можно описать единой зависимостью, которая предполагает постоянство наклона в логарифмической форме уравнения Бренстеда (β) для всего диапазона $5,8 \leq pK_{RH} \leq 20$ и $-1,8 \leq pK_{AH} \leq 15,8$. Хотя погрешность корреляции¹⁶ явно превышает экспериментальную, она убедительно показывает, что зависимость константы β от pK_{AH} практически полностью определена свойствами оснований. Даже в таком предельном случае, когда сравниваются реакции ионизации фенилнитрометана (pK_a равно 6,8) и ацетона (pK_a порядка 20), где значения pK_{RH} различаются на 13 единиц, скорость ионизации зависит от основания практически идентично (см. рис. 2). Другими словами, величина β не является функцией значения $pK_{RH} - pK_{AH}$, как этого требует теория Маркуса. Следовательно, искривление бренстедовской зависимости не объясняется изменением свободной энергии активации внутри реакционного комплекса и уравнение типа (3) лишено содержания, присваемого этой теорией.

Таким образом, напрашивается заключение, что теория Мар-

куса к реакции ионизации нитроалканов неприменима. Само свойство $k \neq \text{const}$, для описания которого эта теория построена, для переноса протона в не диффузионной области иллюзорно. Тем самым подтвержден вывод²⁰ о квазитеоретическом характере маркусовской модели переноса протона.

Мы глубоко признательны профессору В.А. Пальму за внимательное участие в обсуждении основных выводов работы.

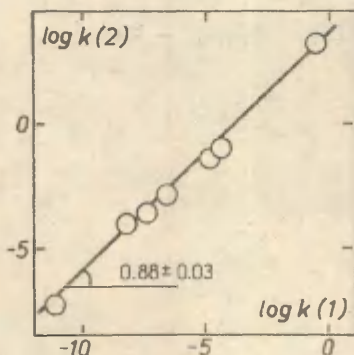


Рис. 2. Зависимость между значениями $\lg k$ ионизации фенилнитрометана (2) и ацетона (1) под действием воды, аминов, карбоксилатных и гидроксильного ионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. R.A. Marcus, J. Phys. Chem., 1968, 72, 891;
2. A.O. Cohen, R.A. Marcus, J. Phys. Chem., 1968, 72, 4249;
3. Р. Белл, Протон в химии. "Мир", Москва, 1977, гл. 10, 11.
4. G.W. Koerpl, A.J. Kresge, Chem. Comm., 1973, 371;
5. С.Г. Энтелис, Р.П. Тигер, Кинетика реакций в жидкой фазе. Химия, Москва, 1973, гл. 4.
6. J.R. Mirdoch, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 4410;
7. J.L. Kurz, L.C. Kurz, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 4451;
8. Э.Д. Герман, Р.Р. Догонадзе в книге Р. Белл "Протон в химии. Мир, Москва, 1977, дополнение..

9. А.И. Тальвик, А.Э. Пихл, В.О. Пихл, Реакц. способн. орг. соедин., 16, 3(59), 335
10. M.M. Kreevoy, S.Oh, J. Amer.Chem.Soc., 1973,95, 4805;
11. R.A. Marcus, J. Amer.Chem.Soc., 1969,91,7224;
12. W.J. Albery, A.N. Campbell-- Crawford, J.S. Curren, J. Chem.Soc. Perkin II, 1972 ,2206;
13. R.P. Bell, B.G. Cox, J. Chem.Soc.(B), 1971,783;
14. B.G. Cox, A. Gibson, J.Chem.Soc. Perkin II, 1977,1812;
15. F.G. Bordwell, W.J. Boyle, Jr., J. Amer.Chem.Soc., 1975,97, 3447;
16. В.С. Рудаков, В.Л. Лобачев, ДАН УССР, 1976, Б, 910.
17. D.J. Nure, D. Wu, J. Amer.Chem.Soc.,1977,99. 7653;
18. В.М. Беликов, Ц.Б. Корчемная, Реакц. способн. орг. соедин., 1969, 6, вып. 3(21), 627.
19. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических реакций (под ред. В.А. Пальма), 2 (I), Москва, ВИНТИ, 1976, таблицы²/₄.
20. В.А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Химия, Ленинград, 1977, гл. 8.

УДК 541.127 : 547.332

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИОНИЗАЦИИ НИТРОАЛКАНОВ
В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ. УШ. ЭФФЕКТ АПРОТОН-
НОЙ ДИПОЛЯРНОЙ ДОБАВКИ

А.И. Тальвик, А.Э. Пихл

Тартуский государственный университет, кафедра
органической химии, гор. Тарту, Эст. ССР, 202400

Поступило 2 сентября 1979г.

Обсуждены результаты исследования реакции ионизации нитроэтана и нитроэтана- d_2 в смесях вода-диметилформамид и вода-диметилсульфоксид. Показано, что ускоряющий эффект апротонной добавки обусловлен стабилизацией активированного состояния, причем этот эффект повышается с ростом полярности последнего. Обнаружена изокинетическая (компенсационная) зависимость с некоторыми отклонениями, вероятные причины которых также обсуждены. Активационные параметры кинетического изотопного эффекта реакции нитроэтана с гидроксильным ионом в системе вода-DMF не согласуются с существующими теориями, практически пренебрегающими спецификой сольватационных взаимодействий.

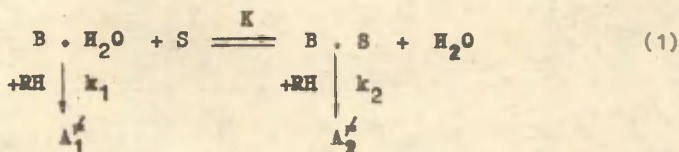
Данные, полученные для реакции



в воде и в смешанном растворителе $\text{H}_2\text{O} - \text{DMF}$ ^{1/} показывают, что для всех исследованных оснований добавка DMF ускоряет

как прямую, так и обратную реакцию. Хотя, следуя точке зрения Паркера², решающим фактором обычно считают сольватацию нуклеофила, к настоящему моменту известны тщательно изученные примеры реакций нуклеофильного замещения³⁻⁵, где первостепенное значение имеет сольватация активированного состояния. Поэтому положение, где влияние добавки апротонного растворителя не сводится только к десольватации нуклеофила, представляется скорее правилом, чем исключением.

Для описания эффекта первичной сольватной оболочки активированного состояния реакции между карбоксикислотой и основанием В предложена⁶ схема, учитывающая пересольватацию основания органическим растворителем S



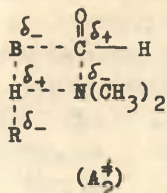
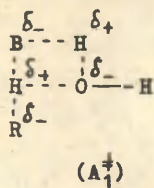
где RN — нитроалкан, а A_1^\ddagger и A_2^\ddagger — активированные состояния. Наблюдаемая константа скорости таких параллельных реакций дается уравнением

$$k = k_1 \left(1 - \frac{\text{K}}{\text{K} + \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{S}]}} \right) + k_2 \frac{\text{K}}{\text{K} + \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{S}]}} \quad (2)$$

Хотя в области $0,05 \leq N_S \leq 0,30$, из-за эффекта вторичной сольватации были обнаружены достоверные отклонения, уравнение (2) с удовлетворительной точностью описывает зависимость наблюдаемой константы скорости от N_S для смесей вода — DMF и вода — ацетонитрил⁶.

Причины большей стабильности активированного состояния, сольватированного DMF не совсем понятны. Эффект существенно зависит от реакционной способности кислотной-основной пары, участвующей в реакции, причем можно предполагать симбатную зависимость между величиной стабилизирующего эффекта DMF и полярностью активированного состояния^{6, 7}. Более детальное исследование строения активированного состояния и проверка такого предположения представляют цель настоящей работы.

В связи с вынужденным отказом от теории Маркуса⁸, первостепенное значение в качестве источника информации о закономерностях строения активированного состояния сохраняет рассмотрение наличия и величины перекрестных членов в корреляционном уравнении, пропорциональных произведениям констант заместителей. Поскольку последние расположены в нуклеофиле и электрофиле, то речь идет о величинах, относящихся именно к активированному состоянию. Имея в виду грубость приближения, пренебрегающего "взаимодействием групп" в активированном состоянии⁹, следует учитывать, что скорость ионизации карбокислот практически всегда зависит от нескольких параметров заместителей, т.е. взаимодействие заместителей с реакционным центром осуществляется по разным типам взаимодействия. "Взаимодействие групп", т.е. перекрестное влияние заместителей в компонентах реакции, также осуществляется по каким-то конкретным типам взаимодействия и должно быть отнесено к соответствующим конкретным структурным факторам, а не к величинам pK_{AH} (или pK_{RH}).



Большая стабильность состояния A_2^\ddagger объясняется как большей основностью, так и поляризуемостью DMF. Хотя для экспериментального решения вопроса об относительных весах этих двух факторов имеющиеся данные недостаточны, на основе модели несопряженного переноса протона¹² можно ожидать более существенной роли поляризуемости.

Значение энергетических характеристик реакции переноса протона приведены в табл. 3 работы¹. На примере реакции $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{OH}^-$ в чистой воде и в смеси вода - DMSO отчетливо видно несоблюдение допущения^{13, 14} об энтальпийной природе эффекта апротонных растворителей. Такой результат представляется вполне разумным следствием самой схемы (I).

При анализе активационных параметров мы исходили из предположения, что линейность между значениями свободных энергий и энтальпий можно¹⁵ интерпретировать как изокинетическую (компенсационную) зависимость. Из данных, представленных на рис. 3, видно, что при переходе от воды к смесям с апротонным диполярным растворителем, в общем, сохраняется зависимость, характерная для чистой воды. Отклонения наблюдаются для реакций $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{NO}_2 + \text{OH}^-$ в $\text{H}_2\text{O} - \text{DMF}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{OH}^-$ в $\text{H}_2\text{O} - \text{DMSO}$.

Полагают¹⁷⁻¹⁹, что изокинетическая зависимость для реакций в растворах требует помимо постоянства механизма самой реакции и постоянства типа сольватационных взаимодействий. Относительно сходства чистой воды и ее смесей с DMF и ацетонитрилом известно, что эти апротонные растворители мало нарушают систему водородных связей чистой воды¹⁹⁻²¹. Не исключено, что добавки DMF даже несколько повышают структурированность воды. Так, разделение в системе

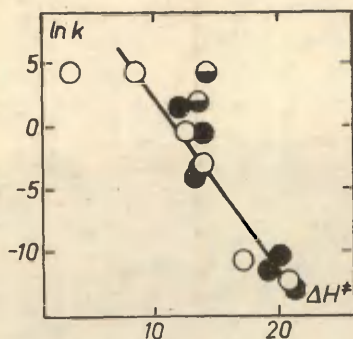


Рис. 3. Изокинетическая зависимость для ионизации нитроацетона в воде (●), в смешанных растворителях вода - DMF и вода - ацетонитрил (○), в смеси вода - DMSO (◐) при 25 (по данным 1, 6, 16).

H_2O - DMF-d₇ скорости спин-решеточной релаксации протонов на вклады свободных и связанных (в смысле ассоциатов с DMF) молекул воды показывает увеличение, по сравнению с чистой водой, относительной скорости релаксации протонов свободных молекул²². Относительно DMSO мнения расходятся, например,^{23, 24}, хотя вывод об ассоциативном, разрушающем структуру воды, характере взаимодействия воды и DMSO представляется более аргументированным. Если, следуя Бландамеру¹⁹, считать, что DMSO разрушает структуру воды, то отклонение точки для реакции $CH_3CH_2NO_2 + OH^-$ в смеси H_2O - DMSO стало бы понятным.

Согласно известным данным²⁴, апротонные растворители дифференцируют жесткие и мягкие анионы, преимущественно, энтальпийно. При этом, дифференцирующее действие DMF превышает таковое для DMSO в согласии с несколько большей молекулярной поляризуемостью DMF. Поэтому, исходя из общепринятой физической картины действия апротонных растворителей^{2, 25, 26}, можно ожидать, что реакции нуклеофильного замещения имеют в DMSO большие энтальпии активации. В смесях с водой накладывается эффект структуры растворителя, причем, уменьшение

структурированности воды, вероятно, повышает относительную энтропию более мягкого (менее гидратированного) состояния. Это соответствовало бы отклонению от общей изокINETической зависимости данных смеси $H_2O - DMSO$ в направлении именно более положительных энтропий активации.

Отклонение точки для $CH_3CD_2HO_2 + OH^-$ в смеси $H_2O - DMF$ нельзя объяснить сольватационными различиями и оно может быть связано только с изменением механизма переноса протона. Согласно классической теории кинетического изотопного эффекта, предложенного Вестгеймером²⁷, величина эффекта определяется, в основном, разностью нулевых энергий начального состояния и симметрией активированного состояния²⁸. Исходя из этого, Беллом предложено условие классического изотопного эффекта для ионизации карбоксилат $0 \leq E^D - E^H \leq 1,2$ ккал моль⁻¹, причем большие значения должны свидетельствовать о туннелировании легкого изотопа²⁹. Полученные в настоящей работе активационные параметры изотопного эффекта (табл. 3 в¹) отклоняются в обратную сторону, отвечающей, следуя той же логике, лучшему туннелированию тяжелого изотопа. Хотя возможность лучшего туннелирования дейтерона допускается в квантовохимической теории переноса³⁰ в случае плавных потенциалов отталкивания, для реализации в данном случае такой возможности потребовалось бы громадное изменение эмпирических констант при переходе от чистой воды к смеси с DMF. Так, полученный результат противоречит существующим теориям кинетического изотопного эффекта. Это весьма вероятно показывает, что они фактически пренебрегают специфической конденсированной фазой.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.И. Тальвик, А.Э. Пихл, В.О. Пихл, Реакц. способн. орг. соедин., 16, 3(59), 335
2. А.Д. Паркер, Усп. химии, 1971, 40, 2203.
3. P. Haberfield, L. Clayman, J.S. Cooper, J.Amer.Chem.Soc., 1969, 91 787;
4. P. Haberfield, J.Friedman, M.F.Pinkston, J.Amer.Chem.Soc. 1972, 94, 71;

5. В.Г.Сох, А.Ж. Parker, J. Amer.Chem. Soc., 1973,95, 408;
6. А.И. Тальвик, Т.А. Тенно, Реакц. способн. орг. соедин., 1971, 8, вып. 2(29), 579.
7. А.И. Тальвик, А.Э. Пихл, Реакц. способн. орг. соедин., 1973, 10, вып. 2(36), 483.
8. А.И. Тальвик, А.Э. Пихл, Реакц. способн. орг. соедин., 16, 3(59), 344
9. Е.С. Рудаков, В.Л. Лобачев, ДАН УССР, 1976, Б, 910.
10. F.G. Bergwell, W.J. Boyle, Jr., J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 3907;
11. G. Klorman, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 223;
12. J.L. Kurz, L.C. Kurz, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 4451.
13. В.Г. Сох, А.Ж. Parker, J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 408;
14. В.Г. Сох, G.R. Hedwig, A. J. Parker, D.W. Watto, Aust. J. Chem., 1974, 27, 477;
15. Н.В. Krug, W.G. Hunter, H.A. Frieeger, J. Phys. Chem., 1976, 80, 2341;
16. А.Э. Пихл, В.Г. Тимотхеус, А.И. Тальвик, Реакц. способн. орг. соедин., 1966, 3, вып. 4(10), 7.
17. Е.С. Рудаков, ДАН СССР, 1976, 231, 399.
18. М.И. Шахпаронов, Вестн. Моск. ун-та, химия, 1976, 17, 551.
19. M.J. Blandamer, Advances in Physical Organic Chemistry, 14, ed. V. Gold, Academic Press London, New York, San Francisco, 1970, 203;
20. С. Moreau, G. Douheret, Thermochim. Acta, 1975, 13, 385;
21. С. Moreau, G. Douheret. Thermodyn., 1976, 8, 403;
22. А.И. Мишустин, Ю.М. Кесслер, Х. структ. х., 1974, 15, 205.
23. M.R. Dack, Austr. J. Chem., 1976, 29, 771;
24. M.P. Fox, K.P. Whittingham, J. Chem. Soc. Faraday Trans.I 1975, 1407;
25. R. Fuchs, J.R. Jones, Anal. Calorimetry, 1977, 4, 227;
26. E. Bunzel, H. Wilson, Advances in Physical Organic Chemistry, 14, ed. W. Gold, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1977, 133;

27. F.H. Weethemer, Chem. Rev., 1961, 61, 265;
28. R.A. More O'Ferrall; Proton - Transfer Reactions, ed. E. Caldin, V. Gold, Chapman and Hall, London, John Wiley and Sons, New York, 1975, 201;
29. Р. Бэлл, Протон в химии. Мир, Москва, 1977, 297.
30. Э.Д. Герман, Ю.И. Харжац, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 5, IO3I.

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ИЗОПАРАМЕТРИЧЕСКИХ
СООТНОШЕНИЙ В РЯДУ ТРИАРИЛКАРБОКАТИОНОВ

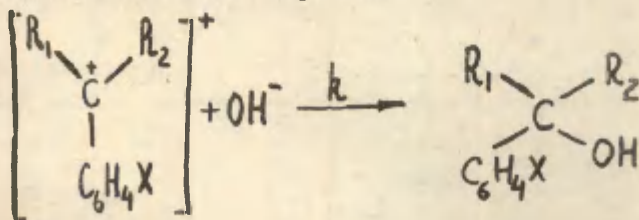
В.В.Синёв, А.В.Александр

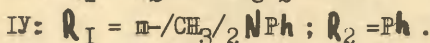
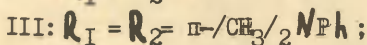
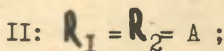
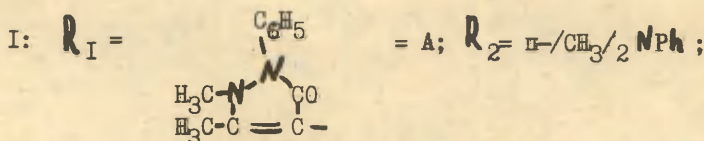
Ленинградский Технологический институт
им. Ленсовета

Поступило 1 июля 1979г.

На основании сопоставления результатов исследования кинетики образования производных п-диметиламино, п'-метокситрифенилкарбинола с аналогичными реакционными сериями, изученными ранее, обсуждается вопрос о роли соотношения электронных и сольватационных эффектов в изменении типа контроля реакционной способности сопряженных карбониевых ионов.

Ранее на примере кинетики образования триарилкарбинолов моноантипиринового¹ и диантипиринового² ряда /реакционные серии I и II, соответственно/, а также карбинолов красителей группы Малахитового зеленого /III/^{3,4} и их аналогов с одной п-диметиламиногруппой /IV/^{5,6} было показано, что, в зависимости от длины цепи сопряжения карбокатиона меняется характер изокинетического соотношения /ИЗ/^{7,8}, а также связанный с ним тип контроля реакционной способности карбокатиона.





Если в сериях катионов с развитой системой сопряжения /I, III/ преобладающим фактором изменения реакционной способности под влиянием заместителя ($-\text{CH}_3$) является энталпийный фактор, то в сериях катионов с укороченной цепью сопряжения /II, IV/ преобладает вклад изменения энтропии активации. Естественным объяснением наблюдаемых явлений служит предположение о том, что изменение типа контроля реакционной способности сопряженных карбокатионов обусловлено изменением δ^+ -заряда карбониевого центра по величине. Этот параметр влияет на размер вклада электростатической сольватации центрального атома углерода, с соответствующим изменением энтропии исходного состояния.^{1, 6-8}

Это позволило нам предположить, что в серии катионов, занимающих по величине заряда реакционного центра промежуточное положение между сериями с различным типом контроля, изменение последнего может достигаться уже при сравнительно небольшом варьировании величины δ^+ -заряда под влиянием заместителя.

С целью проверки справедливости этого предположения нами была изучена кинетика образования производных п-диметиламино, п'-метокситрифенилкарбинола в воде в температурном интервале 15-50°C.^{9, 10} Некоторые результаты кинетического и корреляционного анализа изученного процесса приведены в табл. I.

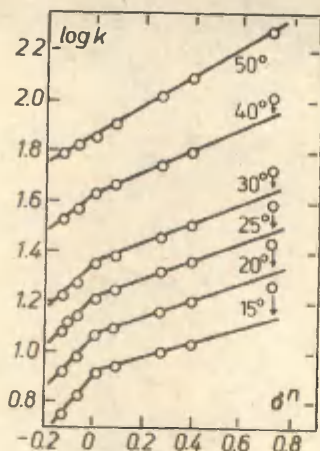
Таблица I.

Кинетические и корреляционные параметры образования производных п-диметиламино, п'-метокситрифенилкарбинола в воде

X	k_{25°	E, ккал/моль	$\lg A$	$\frac{\delta \Delta H^\ddagger}{\delta \sigma^H}$	$\frac{\delta \Delta S^\ddagger}{\delta \sigma^H}$	ρ_{25°
п-СН ₃	12,0	12,6	10,29	-9	-22	± 0,96 0,03
м-СН ₃	13,6	12,2	10,09	-10	-28	
п-ОСН ₃ ¹⁴	13,2	-	-	-	-	
H	15,9	11,5	9,67	-	-	± 0,37 0,03
м-ОСН ₃	17,5	11,9	10,00	+5	+17	
п-Br	20,7	12,3	10,36	+3	+12	
м-Br	22,2	12,9	10,79	+4	+14	-
м-NO ₂	38,9	12,2	10,56	+1	+6	

Было установлено, что в полном соответствии с высказанными выше предположениями, в изученной реакционной серии выполняется **два** изокинетических соотношения - отдельно для электронодонорных и электроноакцепторных заместителей. Оказалось также, что группа катионов, содержащих электронодонорные заместители, характеризуется энтальпийным контролем реакционной способности $\rho/\beta = 358 \text{ K/}$, в то время как катионы с электроноакцепторными заместителями описываются ИЗ с преобладанием энтропийного фактора $\rho/\beta = 259 \text{ K/}$. В соответствии с этим, на Гамметовском графике наблюдается излом при X = H /рис. I/.

Полученный результат вполне согласуется с высказанными выше соображениями о роли сольватационных эффектов в кинетике образования триарилкарбинолов. На основании



Рже. I. Влияние заместителей на константу скорости образования производных *p*-диметиламино, *p*-метокситрифенилкарбинола в воде.

Обозначение заместителей: 1. *p*-CH₃; 2. *m*-CH₃; 3. *p*-OCH₃/данные работы¹⁴; 4. H; 5. *m*-OCH₃; 6. *p*-Br; 7. *m*-Br; 8. *m*-NO₂

полученных результатов можно прийти к заключению, что в изученной реакционной серии величина δ^+ -заряда на карбониевом центре близка к "критическому" значению этого параметра, при достижении которого под влиянием электроноакцепторного заместителя "срабатывает механизм" образования второй гидратной сферы катиона, вырывающего молекулы воды из структуры растворителя^{11, 12}. При этом преобладающую роль начинает играть энтропийный фактор стабилизации карбокатиона.

Следует подчеркнуть, что предлагаемое объяснение наблюдаемых эффектов, по существу, идентично тому, которое было предложено ранее для интерпретации явления изменения типа контроля реакционной способности матионов группы Малахитового зеленого при "переходе" изокINETической температуры.^{16, 17} В последнем случае фактором, определяющим переход от энтальпийного контроля к энтропийному, явилось разрушение структуры воды под влиянием теплового движения, облегчающее переход молекул воды в гидратную сферу катиона даже при сравнительно небольшой вели-

чине δ^+ -заряда на карбониевом центре.

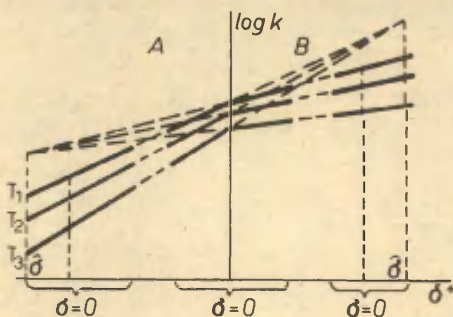
Таким образом, возникновению энтропийного контроля реакционной способности сопряженно-карбониевых ионов благоприятствует повышение температуры и увеличение локализации положительного заряда на центральном углеродном атоме.

Сохранение постоянного типа контроля для всех заместителей в пределах какой-либо одной серии, например, Малахитового зеленого или его аналогов с одной диметиламиногруппой, связано с тем, что величина δ^+ -заряда реакционного центра в катионах этой серии сильно отличается от "критического" значения этого параметра, что обуславливает значительное преобладание электронного или сольватационного фактора стабилизации. При этом сравнительно узкий интервал варьирования δ^+ -заряда под влиянием заместителей совершенно недостаточен для того, чтобы изменить соотношение вкладов внутреннего и внешнего факторов в стабилизацию на противоположное.

На рис. 2 в произвольном масштабе дана графическая интерпретация обсуждаемых закономерностей, причем по оси абсцисс отложена абсолютная величина δ^+ -заряда на карбониевом центре, точное значение которой в различных сериях в настоящее время не установлено, но которая лежит в пределах от 0 до 1 и убывает в ряду: II \approx IV > изученная нами серия \approx I \approx III.

Из рассмотрения рис. 2 прямо вытекает вывод о невозможности экспериментального достижения изопараметрической точки по заместителю $\hat{\sigma}$, существование которой предсказывает формальный анализ двухпараметровых корреляций $\lg k = f(\sigma, T)$ ¹³.

Данные этого рисунка свидетельствуют о том, что прежде, чем такая точка будет достигнута, произойдет изменение типа контроля реакционной способности с перемещением изопараметрической точки в область значений констант заместителей с противоположным знаком. Например, расчет по двухпараметровому уравнению предсказывает,



серия с энталь- пийным контролем	серия с перемен- ным кон- тролем	серия с энтро- пийным контролем
---	---	--

Рис.2. Влияние распределения заряда на тип контроля реакционной способности сопряженных карбоновых ионов.

что величина $\hat{\sigma}$, при которой константа скорости не должна зависеть от температуры /изопараметрическая точка по заместителю/, в серии производных Малахитового зеленого должна составлять +3,07. Однако, в соответствии с Рис.2, увеличение δ^+ -заряда при введении электроноакцепторного заместителя приведет к тому, что произойдет замена энтальпийного контроля реакционной способности энтропийным, и величина $\hat{\sigma}$ будет находиться в области больших отрицательных значений σ -констант, как это имеет место в серии производных п-диметиламинотрифенилкарбокатиона⁶. /см. в Табл.2/.

Таблица 2.

Результаты расчета изопараметрических констант по заместителю для реакции образования триарилкарбинолов в воде.

Серия	β	Определяющий параметр	$\hat{\beta}$
I	360	ΔH^\ddagger	+3,78
II	230	ΔS^\ddagger	-2,59
III	383	ΔH^\ddagger	+3,07
IV	250	ΔS^\ddagger	-2,23

Таким образом, в отличие от изокINETической температуры, реальность которой подтверждена прямыми экспериментальными измерениями^{16, 17}, изопараметрическая точка по заместителю является результатом формальной экстраполяции закономерности в ту область, в которой эта закономерность перестает соблюдаться.

Необходимо подчеркнуть, что, независимо от наблюдаемых особенностей изопараметрических соотношений, знак величины $(-\frac{\delta \Delta G^\ddagger}{\delta \sigma})$, а, следовательно, и знак Гамметовской реакционной константы $(\rho = -\frac{1}{2,3RT} \cdot \frac{\delta \Delta G^\ddagger}{\delta \sigma})$ сохраняется во всех известных сериях рассматриваемого типа^{1-6, 9, 10, 15-17}. Иными словами, независимо от способа стабилизации карбокатиона, реакции его с анионом благоприятствует увеличение локализации положительного заряда на реакционном центре.

Следует также отметить, что влияние заместителей на параметры активации при различном типе контроля таково, что в переходной серии повышение температуры приводит к выравниванию наклонов двух ветвей Гамметовского графика, а при 50°C вся изученная реакционная серия описывается единой корреляционной зависимостью:

$\lg k = (1,859 \pm 0,002) + (0,588 \pm 0,006) \hat{\beta}^n$; $r = 0,9997$; $n = 7$; $s = 0,001$
/рис. I/. Таким образом, полностью подтверждается недостаточность подхода к проблеме "строение - реакционная

способность" на основании экспериментальных данных, полученных при одной температуре. ^{8,18}

Экспериментальная часть.
Методика кинетического эксперимента и обработки полученных данных приведена в работе ¹⁰.

Л и т е р а т у р а .

1. В.В.Синев, О.Ф.Гинзбург, Э.И.Квят, ЖОХ, 36, 112/1968/
2. В.В.Синев, ЭП.Шепель, О.Ф.Гинзбург, ЖОрХ, 6, 1908/1970/
3. Г.С.Идлис, О.Ф.Гинзбург, ЖОрХ, 2, 1595/1966/
4. М.М.Лившиц, Автореферат канд.дисс., Л., 1972
5. М.П.Павлова, В.В.Синев, О.Ф.Гинзбург, Реакц.способн. орган.соедин., 16/3/, 339/1978/
6. В.В.Синев, М.П.Павлова, О.Ф.Гинзбург, Реакц.способн. орган.соедин., 16/3/, 395/1978/
7. J.E.Leffler and E.Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, Wiley, N.Y. - London (1963)
8. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, изд. 2-е, Л., "Химия", 1977
9. В.В.Синев, А.В.Александр, ЖОрХ, Письмо в ред., 16, 2424/1979/
10. А.В.Александр, В.В.Синев, О.Ф.Гинзбург, Т.Ф.Степанова, ЖОрХ, в печати
11. Д.Бетел, В.Голд, Карбониевые ионы, М., "Мир", 1966
12. Дж.Гордон, Органическая химия растворов электролитов, М., "Мир", 1979.
13. В.А.Пальм, Б.И.Истомин, Реакц.способн. орган.соедин., 6/2/, 427/1969/
14. C.D.Ritchie, D.J.Wright, Der-Shing-Huang and A.A.Camego, J. Am. Chem. Soc., 97, 1163 (1975)
15. Т.В.Лашкова, Автореферат канд.дисс., Л., 1975
16. В.В.Синев, ЖОрХ, 9, 1921/1973/
17. В.В.Синев, О.Ф.Гинзбург, Реакц.способн. орган.соедин., 10/1/, 23/1973/

18. К. Д. Ричи, У. Ф. Седжер, в кн. "Современные проблемы физической органической химии", М., "Мир", 1967.

НУКЛЕОФИЛЬНАЯ КОНСТАНТА ОРТО-ФТОРА И НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ
 КОНСТАНТЫ ГРУПП АТОМОВ ФТОРА σ_{3F}^- , σ_{4F}^- , σ_{5F}^- В
 БЕНЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ АКЦЕПТОРНО-
 СТИ ГРУПП ИЗ 2-х, 3-х и 4-х АТОМОВ ФТОРА НА ОРИЕН-
 ТАЦИЮ НУКЛЕОФИЛА В ПОЛИФТОРБЕНЗОЛАХ

П.П.Родионов

Новосибирский государственный университет

Поступило 27 августа 1979 г.

Из данных по кинетике реакций изомерных тетра-, пента- и гекса-фторбензолов с метилатом натрия в метиловом спирте вычислены нуклеофильные константы групп атомов фтора в бензольном кольце: 3-х F (1,3,4)^ж $\sigma_{3F}^- = 0,83$; 3-х F (2,3,5) $\sigma_{3F}^- = 0,89$; 4-х F (2,3,5,6) $\sigma_{4F}^- = 1,06$; 5-ти F (2,3,4,5,6) $\sigma_{5F}^- = 1,14$; а также нуклеофильная константа орто-фтора в этих соединениях $\sigma_o^- = 0,21 \pm 0,03$.

Направление замещения нуклеофилом атомов фтора в и-тетрафторбензолах и пентафторбензоле совпадает с направлением максимального электроноакцепторного воздействия остальных атомов фтора полифторбензола и может определено расчетом по уравнению Гаммета с использованием нуклеофильных констант групп атомов фтора.

Определению величины σ_o^- фтора посвящено много работ, сведения по которым обобщены в обзорных статьях М.Чартона [1,2], С.М.Шейна с сотр. [3], Д.А.Джонса и Г.Г.Смита [4], монографиях Ю.А.Жданова, В.И.Минкина [5], В.А.Пальма [6]. Большие исследования по определению σ_o^- различных заместителей, в том числе и фтора, проведены В.М.Маремьяэ-Нуммерт и др. [7-12].

ж) Здесь и далее в скобках указано положение атомов фтора в бензольном кольце.

Величина σ_o фтора варьируется в широком интервале 0,13–0,93 и существенно зависит от типа реакционной серии [I–I2]. Многообразие σ_o фтора не случайность, не ошибка эксперимента, а следствие орто-эффекта, который изменяется при переходе от субстрата к субстрату, от одной реакционной серии к другой. Математический аппарат для оценки вклада орто-эффекта в величину σ_o заместителя пока еще не разработан.

С целью получения величины σ_o фтора в виде, максимально "очищенном" от влияния орто-эффекта, обычно выбирают реакционные серии с удаленным центром, например, реакции фенилпропиоловых кислот [13]. Усредненная величина σ_o фтора, вычисленная из этих серий, составляет 0,29 [3].

В свете вышесказанного, работая над программой по прогнозу реакционной способности полифторбензолов общей формулы $C_6F_{\pi}H_{6-\pi}$, мы не ставили задачи получить единственное значение σ_o фтора, одинаково приемлемое для всех типов реакционных серий.

Целью настоящей работы мы поставили определение величины σ_o фтора, которая фактически реализуется в одной из реакционных серий ароматического нуклеофильного замещения – в реакциях полифторбензолов общей формулы $C_6F_{\pi}H_{6-\pi}$ (где $\pi = 1-6$) с метилатом натрия. Следует отметить, что реакционная способность полихлорбензолов в реакциях нуклеофильного замещения удовлетворительно коррелируется при использовании в рамках уравнения Гаммета средней величины σ_o хлора = 0,3 [3]; среднее значение σ_o хлора из реакций фенилпропиоловых кислот несколько ниже и составляет 0,25 [3,13].

Для определения σ_o фтора мы использовали данные по кинетике реакций изомерных тетрафторбензолов [14], пentaфтор- и гексафторбензолов [15–17] с метилатом натрия в среде метилового спирта, в качестве расчетной формулы – уравнение Гаммета $\lg k/k_o = \rho \sigma_o^-$, где k – константа ско-

рости реакции полифторбензола из ряда $C_6F_nH_{6-n}$ с метилатом натрия в метиловом спирте при $50^\circ C$ (поскольку кинетика реакций и-тетрафторбензолов с метилатом натрия измерена лишь при одной температуре 50°); k - константа скорости реакции с метилатом натрия незамещенного фторбензола, то есть, C_6H_5F , $lg k_0$ - является начальной точкой корреляционной зависимости; ρ - реакционная константа, характеризующая относительную чувствительность данного реакционного превращения:

$C_6F_nH_{6-n} + CH_3ONa \rightarrow C_6F_{n-1}H_{6-n}OCH_3$
к последовательному накоплению фтора в бензольном кольце при переходе от C_6H_5F к C_6F_6 ; σ^- - януклеофильная константа группы заместителей, т.е., константа, суммирующая влияние электронных эффектов (п-1) атомов фтора в молекуле полифторбензола на реакционный центр и определяющая реакционную способность замещаемого атома фтора. Величину σ^-_0

фтора можно определить из нуклеофильных констант групп из 3-х, 4-х, 5-ти атомов фтора, если допустить аддитивность электронных эффектов отдельных атомов фтора во влиянии на реакционный центр при последовательном накоплении их в бензольном кольце. Для такого допущения имеются основания: в работах Р.Филлера с сотр. [18], В.А.Коптыга с сотр. [19] показана аддитивность электронных эффектов атомов фтора на такое свойство, как рКа фторбензойных кислот. При условии выполнения аддитивности электронных эффектов атомов фтора во влиянии на реакционную способность соединений ряда $C_6F_nH_{6-n}$ в реакциях с метилатом натрия для нуклеофильных констант групп атомов фтора можно записать: для 5-ти атомов фтора гексафторбензола (2,3,4,5,6) $\sigma^-_{5F} = 2\sigma^-_0 + 2\sigma^-_M$

+ σ^-_D , для 4-х атомов фтора (1,2,4,5) пентафторбензола, где метоксигруппой замещается преимущественно 3-й атом F в п-положении к H [15-17] $\sigma^-_{4F} = 2\sigma^-_0 + 2\sigma^-_M$, для 3-х атомов фтора (1,3,4) в 1,2,3,4 - тетрафторбензоле, где метоксигруппой замещается 2-ой ("й) атом фтора [20]

$\sigma^-_{3F} = 2\sigma^-_0 + \sigma^-_M$; для 3-х атомов фтора (2,3,5) 1,2,3,5 - тетрафторбензола, где метоксигруппой замещается 1-й (1) атом фтора [20] $\sigma^-_{3F} = \sigma^-_0 + 2\sigma^-_M$ и.д.

(см. табл. I). Для $\sigma_{\text{п}}^-$ и $\sigma_{\text{м}}$ фтора взяты общепринятые значения 0,062 и 0,337 соответственно [21]. Значение реакционной константы можно определить, если пренебречь о-эффектом 2-х атомов фтора и рассмотреть соединения ряда $\text{C}_6\text{F}_n\text{H}_{6-n}$ в составе реакционной серии (м-, п-) $\text{RC}_6\text{H}_4\text{F} + \text{CH}_3\text{ONa}$ (CH_3OH). Естественно, что подобное решение является приближенным и вносит в конечный результат некоторую погрешность. Как показывают расчеты, эта погрешность, выраженная в масштабе σ , относительно невелика и составляет $\pm 14\%$, выраженная в масштабе "к" скоростей реакций значительно больше. Однако, при отсутствии в настоящее время других, более точных способов решения этой задачи, подобное приближенное решение позволяет получать практически ценные результаты по прогнозу реакционной способности. Вычисленная из данных [22] величина ρ составляет 7,1552, близкое значение $\rho = 7,0$ получено в работе [23]. Подставляя в уравнение Гаммета значение $\lg k$ реакций полифторбензолов и $\lg k_0$ фторбензола с метилатом натрия, затем реакционную константу $\rho = 7,1552$, определяем значения нуклеофильных констант групп атомов в бензольном кольце: 5-ти атомов фтора (2,3,4,5,6) $\sigma_{5\text{F}}^- = 1,14$. В работе [24] для $\sigma_{5\text{F}}^-$ получено на 0,164 ед. сигм более низкое значение 0,976, поскольку в [24] использовалось более высокое значение $\rho = 7,55$. Для 4-х атомов фтора (2,3,5) $\sigma_{3\text{F}}^- = 0,89$. Значение нуклеофильной орто-константы фтора, усредненное для всех вышерассмотренных полифторбензолов, составляет $\sigma_{\text{о}}^- = 0,21 \pm 0,03$ (табл. I). Из сравнения величин $\sigma_{\text{о}}^-$, $\sigma_{\text{п}}^-$, $\sigma_{\text{м}}$ фтора следует, что активирующий эффект атома фтора как заместителя на реакционный центр в бензольном кольце в реакциях нуклеофильного замещения возрастает при переходе от пара к орто- и мета-положению фтора по отношению к замещаемой группе: пара < орто < мета. К аналогичному выводу пришли также авторы работ [25,26], которые, однако, не определили численного значения нуклеофильных - орто-константы и констант групп атомов фтора в бензольном кольце.

В таблице 2 приведены значения σ^- групп атомов

фтора, определенных из экспериментальных данных и вычисленных по аддитивности из σ_o^- , σ_p^- , σ_m^- фтора. С использованием σ^- групп атомов фтора, найденных по аддитивности, можно вычислить константы скоростей реакций широкого круга полифторбензолов $C_6F_nH_{6-n}$ с метилатом натрия, в том числе тех, данные по реакционной способности которых в литературе отсутствуют.

Результаты расчетов приведены в табл.2 "Вычисленные" константы скоростей реакций отличаются от "экспериментальных" на 6-82%. Точность "вычисленных" констант скоростей реакций ограничивается колебаниями в величине $\sigma_o^- \pm 0.03$ при переходе от одного полифторбензола к другому и обусловлена изменениями ортоэффекта. Для предсказания ориентации нуклеофила в реакциях полифторбензолов предложены различные методы, в том числе MO [27], по анализу стабильности переходных состояний [28], часть из них подробно рассмотрена в [29]. Все эти методы, однако, носят качественный характер и не позволяют вычислять значения констант скоростей реакций по предсказанному реакционному центру.

Используя уравнение Гаммета и значения нуклеофильных констант групп атомов фтора, можно вычислить константы скоростей реакций замещения фтора метоксигруппой для всех положений фтора в бензольном кольце ди-, три-, тетра-, пента-фторбензолов и определить таким образом главное направление нуклеофильного замещения в этих соединениях (табл.2). Относительная подвижность атомов фтора в различных положениях бензольного кольца полифторбензолов определяется из соотношения констант скоростей, вычисленных для этих положений указанным выше способом. Для пентафторбензола это соотношение составляет: орто: мета: пара = 8:1:93, для 1,2,3,4-тетрафторбензола $F_1 : F_2 = 1:12$, для 1,2,3,5-тетрафторбензола $F_1:F_2:F_5 = 752:1:66$, то есть, соответствуют практически наблюдаемой ориентации нуклеофила в реакциях этих полифторбензолов с метилатом натрия [15-17, 20]. Поскольку выходы продуктов замещения по разным реакционным центрам полифторбензолов будут пропорциональны величинам констант скоростей реакций по каждому

центру, то из рассчитанных выше соотношений можно определить также и состав реакционной массы. Естественно, что вычисленное таким способом распределение продуктов справедливо при условии соотношения реагент: субстрат = 1:1. В случае избытка реагента соотношение между продуктами изменится вследствие протекания последовательно – параллельных реакций и образования продуктов ди- и три-замещения.

Таким образом, направление замещения нуклеофилом атомов фтора в реакциях полифторбензолов с метилатом натрия совпадает с направлением максимального электроакцепторного воздействия остальных атомов фтора в полифторбензоле и может быть определено расчетным путем.

Согласно расчету, реакционная способность 1,2,4,5-тетрафторбензола наименьшая в ряду следующих полифторбензолов: $C_6F_6 > C_6F_5H > 1,2,3,5-C_6F_4H_2 > 1,2,3,4-C_6F_4H_2 >$

$1,2,4,5-C_6F_4H_2$ (табл.2). Константы скоростей реакций этих соединений с метилатом натрия относятся между собой как: 6320:1600:98:36:1, то есть, реакционная способность полифторбензолов понижается с уменьшением количества атомов фтора в бензольном кольце и, в первую очередь тех, которые находятся в мета-, затем орто-положении к замещаемому нуклеофилом атому фтора. Реакционная способность три- и дифторбензолов убывает следующим образом:

трифторбензолы: 1,3,5 > 1,2,3 > 1,3,4

дифторбензолы: 1,3 > 1,2 > 1,4

При переходе от полифторбензолов общей формулы $C_6F_{II}H_{6-II}$ к пентафторбензолам ряда C_6F_5R предсказание ориентации нуклеофила по предложенной методике осложняется, в ряде случаев, следующими обстоятельствами:

1. отсутствием значений орто-констант некоторых заместителей
2. отсутствием данных о том, как влияет суммарная электронная акцепторность 4F на электронную акцепторность заместителей

Таблица I

Групповые нуклеофильные константы 5-ти, 4-Х, 3-Х атомов фтора и орго-
константа фтора в полифторбензолах C_6H_5F , $C_6H_4F_2$ в реакциях с метилаглом
натрия в метаноле

Субстрат	Направление нуклеофильного замещения	Структура нуклеофильных констант группы атомов фтора	Нуклеофильные константы групповых заместителей $\sigma^- = \frac{(\rho_{\text{к}}^-)}{\rho}$	Нуклеофильная орго-константа фтора σ^-
C_6F_6	Все 1-6 атомов F одинаковы	$2 \sigma^- + 2 \sigma^+ \sigma^-$	I, 14	0,202
C_6F_5H	В пара к H [5, 10, II]	$2 \sigma^- + 2 \sigma^+$	I, 06	0,192
1, 2, 3, 4- $C_6F_4H_2$	F ₂ и F ₃ [12]	$2 \sigma^- + \sigma^+$	0,83	0,245
1, 2, 3, 5- $C_6F_4H_2$	F ₁ и F ₃ [12]	$\sigma^- + 2 \sigma^+$	0,89	0,214
1, 2, 4, 5- $C_6F_4H_2$	Все атомы F одинаковы	$\sigma^- + \sigma^+ + \sigma^-$	0,61 ± 0,03	-

* Валентин "к" взяты из [5, 6] ρ и "к" (см. текст) σ^- среднее = 0,21 ± 0,03
 **) Вычислено по аддитивности, где $\sigma^- = 0,21 \pm 0,03$; $\sigma^+ = +0,337$, $\sigma^- = +0,062$

Таблица 2

Направление (ориентация) нуклеофильного замещения фтора в полифторбензолах в зависимости от электроноакцепторного воздействия заместителей в реакциях с метиладом натрия

Субстрат	Положение фтора	Эффект заместителей в эл.б. дили-акпол. тивное знач. табл. I)						Относительная погрешность фтора	Относительная погрешность фтора	Относительная погрешность фтора
		2	3	4	5	6	7			
C ₆ F ₅	все I-6	I, 156	I, 141	404	316	[6]	I	28		
	I и 5	0,946	-	I2,7	-	-	8,1	-		
	2 и 4	0,819	-	I,6	-	-	I	-		
C ₆ F ₅ H	3	I,094	I,057	I45	79,5	[6]	92,6	82		
	I и 4	0,609	-	0,0492	-	-	I	-		
1,2,3,4-FC ₄ H ₂	2 и 3	0,757	0,827	0,564	I,8	[5]	11,5	67		
	I и 3	0,884	0,888	4,6	4,9	[5]	752	6,1		
1,2,3,5-FC ₄ H ₂	2	0,482	-	0,0061	-	-	I	-		
	5	0,736	-	0,4	-	-	66	-		
1,2,4,5-FC ₄ H ₂	I,2,4,5	0,609	-	0,05(50°)	I	-	I	-		
				0,13 [#] (50°)						
				18 (100°)						
				I,7,103(150°)						

Продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5	6	7	8
1,3,5-F ₃ C ₆ H ₃	I,3,5	0,674	-	0,14 (50°)	-	I	-
				45,6 (100°)	-	I	-
				3720 (150°)			
1,2,3-F ₃ C ₆ H ₃	I И 3	0,547	-	7,7 (100°)	-		-
				781 (150°)	-	5,9	-
				3·10 ⁴ (200°)			
1,2,3-F ₃ C ₆ H ₃	2	0,420	-	1,3 (100°)	-		-
				164 (150°)	-		-
				7,7·10 ³ (200°)		I	-
1,2,4-F ₃ C ₆ H ₃	I	0,272	-	0,164 (100°)	-		-
				26,7 (150°)	-	I	-
				1,5·10 ³ (200°)			
1,2,4-F ₃ C ₆ H ₃	2	0,547	-	7,7 (100°)	-		-
				781 (150°)	-	47	-
				3·10 ⁴ (200°)			
1,2,4-F ₃ C ₆ H ₃	4	0,399		0,97 (100°)	-		-
				127 (150°)	-	6	-
				6·10 ³ (200°)			

Продолжение таблицы 2

	1	2	3	4	5	6	7	8
H-C ₆ H ₄ F ₂		I,4	0,062		0,0086 (100°)			
					2,0 (150°)	-	I	-
					149 (200°)			
O-C ₆ H ₄ F ₂		I,2	0,21	-	0,069 (100°)			
					12,5 (150°)	-	I	-
					752 (200°)			
M-C ₆ H ₄ F ₂		I,3	0,337	-	0,41 (100°)			
					59 (150°)	-	I	-
					30II (200°)			

* Для расчета констант скоростей реакций при 100, 150 и 200°С использованы следующие значения $k_{\text{лгк}}$ вычисленные по данным [22] для реакционной смеси (M-, П-) РС₆H₄F + CH₃ONa (CH₃OH) Т-ра, $\lg k_0$: 100, 6,08, -8,44; 150, 5,33, -6,03; 200, 4,75, -4,12

** Вычислено авторами обзора [26]

*** $\left(\frac{k_{\text{расч.}}}{k_{\text{эмп.}}}\right) - 1$ · 100 при 50°С

3. склонностью некоторых заместителей к взаимодействию с нуклеофилом в исходном и переходном состояниях, причем интенсивность этого взаимодействия зависит от природы растворителя и реагента [29-32] .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Charton, *J. Amer. Chem. Soc.* , 86, 2033 (1964)
2. M. Charton , , там же, 91, 6649 (1969)
3. С.М.Шейн, Л.А.Козорев, В.А.Игнатов, Реакц.способн.орган.соед., вып.3(5) 152 (1965).
4. D.A. Jones, G.G. Smith, *J. Organ. Chem.* , 29, 3531 (1964)
5. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, изд-во РГУ, Ростов, 1966, стр.343-351
6. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических соединений, Химия, Л., 1967, стр.318.
7. В.М.Маремяэ, Ю.Б.Асенбуш, Реакц.способн.орган.соед., 2, вып.3(5), 83 (1965)
8. В.М.Маремяэ, там же, 4, 87-96 (1967)
9. В.М.Маремяэ, там же, 4, 574 (1967)
10. В.М.Маремяэ, там же, 5, 943, 953 (1968)
11. В.М.Нуммерт, М.В.Пийрсалу, там же, 11, 906 (1975)
12. В.М.Нуммерт, там же, 11, 617 (1975)
13. J.J. Solomon, R. Filler, *J. Amer. Chem. Soc.* , 85, 3492 (1963)
14. A. Streitwieser, et al., , там же, 90, 649 (1968)
15. В.А.Соколенко, Л.В.Орлова, Г.Г.Якобсон, Изв. СО АН СССР сер.Хим., вып.3, II, III (1966)
16. J. Burdon, W.B. Hollyhead, C.R. Patrick, K.V. Wilson, *J. Chem Soc.*, 1965, 6375
17. K.C. Ho, J. Miller, *Austral. J. Chem.* , 19, 423 (1966)
18. R. Filler, C.S. Wang, E.W. Heffern, A.E. Fiebig, *Structure-reactivity studies of polyfluoroaryl-substituted acids, alcohols and hydrocarbons,*

"5-й Междунар. Симпозиум по химии фтора, 1969, тезисы докладов", М., Наука, 1969, стр.73-74; РЖ Хим., 23 № 45 (1969); E.W. Heffern, *Dr. Thesis, Chapt. II, Chicago, Illinois USA* (1970)

19. В.П.Петров, В.А.Коптяг, Реакц.способн.орган.соед., 3,
вып.1 (7) 135 (1966)
20. J. Burdon, W.B. Hollyhead, *J. Chem. Soc.*, 1965, 6326
21. В.А.Пальм, Усп.Химии, 30, вып.9, 1087 (1961)
22. C.W.L. Bevan, G.G. Bye, *J. Chem. Soc.*, 1954, 3091
23. С.М.Шейн, Л.А.Козорев, Реакц.способн.орган.соед.,
вып.4 (10) 51 (1966)
24. J. Miller, H.W. Yeung, *Austral. J. Chem.*, 20, 381 (1967)
25. R.D. Chambers, W.K.R. Musgrave, J.S. Waterhouse, D.L.H. Wil-
liams, J. Burdon, W.B. Hollyhead, J.C. Tatlow, *J. Chem. Soc.*
D. 1974 (6), 239-240
26. В.М.Власов, Г.Г.Якобсон, Успехи химии, 33, вып.9, 1657
1974
27. N.D. Epitis, W. Cherry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 5432 (1976)
28. J. Burdon, *Tetrahedron*, 21, 3373-3380 (1965)
29. L.S. Kobrina, *Fluorine Chem. Rev.*, 7, 1-103 (1974)
30. Синтезы фторорганических соединений, М., Химия, 1973,
стр.92-97, под ред. И.Л.Квунянца и Г.Г.Якобсона
31. У.Шепард, К.Шартс, Органическая химия фтора, пер. с
англ., М., Мир, 1975, стр.255-256
32. Г.Г.Якобсон, Изв. СО АН СССР, сер. Хим.н., вып.2,
156 (1976)

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ДИЕНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ ГЕКСАХЛОРЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИЕНОФИЛАМИ.

XXII. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 5,5-ДИМЕТОКСИТЕТРАХЛОРЦИКЛОПЕНТАДИЕНА И ГЕКСАХЛОРЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ЭНДО-И ЭКСО-АНГИДРИДАМИ БИЦИКЛО/2,2,1/-ГЕПТ-5-ЕН-2,3-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ.

М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, С.И.Исмаилов,
Т.А.Копылова

Институт хлорорганического синтеза АН Азерб.ССР,
Сумгаит

Поступило 10 мая 1979г.

Полярнографическим методом исследована кинетика реакции диеновой конденсации 5,5-диметокситетрахлорциклопентадиена (5,5-ДМОТХЦД) с эндо- и экзо-ангидридами бицикло/2,2,1/-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты при температурах 100–130°C в хлорбензоле. Проведено сопоставление реакционной способности 5,5-ДМОТХЦД и гексахлорциклопентадиена (ГХЦД) с указанными ангидридами. Установлено, что реакционная способность 5,5-ДМОТХЦД в реакции Дильса-Альдера больше таковой для ГХЦД примерно в 4 раза. Показана аналогичность обоих диенов в данной реакции и соблюдение общей изокинетической зависимости.

В нашей ранней работе мы показали, что скорость реакции диеновой конденсации гексахлорциклопентадиена (ГХЦД) с ангидридом экзо-бицикло/2,2,1/-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (экзо-БГДК) примерно в два раза больше, чем с эндо-БГДК.¹ Это объяснялось тем, что электроноакцепторное действие эндо-ангидридного кольца сильнее, чем экзо-ангидридной группы, обусловленное наличием эффекта поля в случае эндо-изомера.

Представлялось интересным проверить выполняемость наблюдаемой закономерности для реакции этих ангидридов с 5,5-ди-

метокситетрахлорциклопентадиеном (5,5-ДМОТХЦД), являющегося менее электроноакцепторным диеном чем ГХЦД и установить количественное соотношение реакционной способности обоих диенов в исследуемой реакции.

С этой целью была изучена кинетика реакции диеновой конденсации 5,5-ДМОТХЦД с ангидридами эндо- и экзо-БГДК. При этом, как и ранее², применялся полярографический метод, который позволяет следить за изменением концентрации 5,5-ДМОТХЦД в реакционной смеси во времени. Специальными опытами установлено, что на полярографирование не влияют исходные ангидриды, их аддукты с 5,5-ДМОТХЦД и хлорбензол, взятый в качестве растворителя.

Скорость реакции 5,5-ДМОТХЦД с ангидридами эндо-(I) и экзо-(II)-БГДК, протекающей стереоспецифически по схеме I изучалась при 100-130°C, при соотношении диена к диенофилу равном 2:1 в продолжении 6 часов.

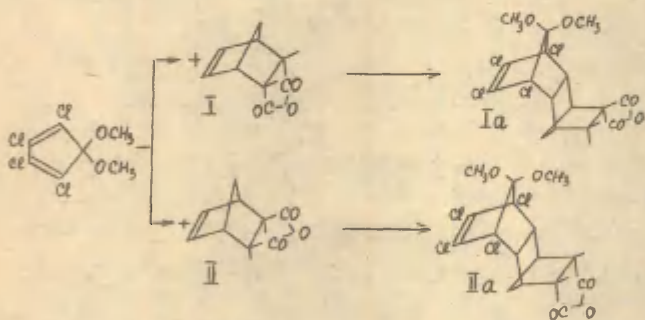


Схема I.

Было показано, что реакция описывается кинетическим уравнением второго порядка для неоразимых реакций

$$w = k_2 [5,5\text{-ДМОТХЦД}] [\text{ангидрид}]$$

Константы скорости рассчитывались по формуле

$$k_2 = \frac{4.606}{a^2} \lg \frac{a-x}{a-2x} \quad (1)$$

где a — исходная концентрация 5,5-ДМОТХЩД, в молях; τ — время в секундах, x — количество 5,5-ДМОТХЩД, прореагировавшего ко времени τ , в молях.

Константы скорости этой реакции с исследуемыми ангидридами (I) и (II), найденные из 3-4 параллельных опытов приведены в табл. I

Таблица I.

Константы скорости реакции диеновой конденсации 5,5-ДМОТХЩД с ангидридами эндо-(I) и экзо-(II)-БГДК в хлорбензоле.

№ соединения	$k_2 \cdot 10^6$, л/моль.сек, при t, C°			
	100	110	120	130
I	7,10±0,29	12,68±1,45	22,39±0,41	38,98±0,16
II	12,85±0,21	22,58±0,53	38,87±0,69	68,47±0,82
k_{II}/k_I	1,81	1,78	1,74	1,76

Как видно из данных табл. I, скорость реакции 5,5-ДМОТХЩД с экзо-ангидридом БГДК (II), превышает таковой с эндо-ангидридом (I) в 1,7-1,8 раза. Такое же увеличение скорости реакции в случае экзо-ангидрида наблюдалось нами ранее для реакции с ГХЩД^I в нитробензоле.

Константы скорости ангидридов (I) и (II) с 5,5-ДМОТХЩД полученные при различных температурах, хорошо удовлетворяют уравнению Аррениуса.

$$\lg k = \lg A - E_a/4.576 T \quad (2)$$

Параметры этого уравнения, вычисленные с использованием метода наименьших квадратов, приведены в табл. 2.

Как и следовало ожидать, энергии активации (E_a) и предэкспоненциальные множители ($\lg A$) исследованных реакций незначительно отличаются друг от друга для эндо- и экзо-ангидридов. То же видно при сравнении термодинамических пара-

Таблица 2.

Параметры уравнения (2) для реакции диеновой конденсации 5,5-ДМОТХЦД с ангидридами (I) и (II) в хлорбензоле.

№ соединений	lgA	$E_a, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	γ	S	n
I	4,66±0,32	16,79±0,12	0,998	0,018	4
II	4,69±0,47	16,43±0,18	0,997	0,027	4

метров активации, вычисленных способом наименьших квадратов из уравнения прямой $y=ax+b$, где $y = R \ln k / T$, $a = \Delta H^\ddagger$, $b = R \ln k/h + \Delta S^\ddagger$, $x = \frac{1}{T}$ и представленных в табл.3.

Таблица 3.

Термодинамические параметры активации реакции диеновой конденсации 5,5-ДМОТХЦД с ангидридами (I) и (II) в хлорбензоле.

№ соединения	ΔH^\ddagger , ккал/моль	$-\Delta S^\ddagger$, э.е.	γ	S	ΔS^\ddagger (388°K), ккал/моль
I	16,05±0,51	39,66±1,31	0,999	0,077	31,44
II	15,68±0,54	39,47±1,38	0,999	0,081	30,99

Ранее³ нами специальными исследованиями было показано, что скорость этих реакций несущественно зависит от природы растворителя. Это дает нам основание сопоставить кинетические данные полученные для ангидридов (I) и (II) с ГХЦД в нитробензоле и с 5,5-ДМОТХЦД в хлорбензоле. В табл.4 приведены отношения констант скоростей соответствующих реакций ($k_{5,5\text{-ДМОТХЦД}}/k_{\text{ГХЦД}}$) при различных температурах.

Как видно из данных табл.4 скорость реакции с 5,5-ДМОТХЦД в среднем примерно в 4-5 раз больше таковой с ГХЦД. Интересно отметить, что при увеличении температуры разность

Таблица 4.

Отношение констант скоростей ($k_{5,5\text{-ДМОТХЦПД}}/k_{\text{ГХЦПД}}$) для различных температур.

№ соединения	110	120	130	Среднее
I	$\frac{12,68}{2,55} = 4,97$	$\frac{22,39}{5,10} = 4,39$	$\frac{38,98}{9,58} = 4,09$	4,48
II	$\frac{22,58}{4,45} = 5,07$	$\frac{38,87}{8,84} = 4,40$	$\frac{68,47}{16,77} = 4,08$	4,52

в скоростях реакций с указанными диенофилами закономерно уменьшается, как это наглядно видно из зависимости $\lg k_{5,5\text{-ДМОТХЦПД}}/k_{\text{ГХЦПД}} = f\left(-\frac{1}{T}\right)$ (рис.1). Прямая этой зависимости пересекает оси абсцисс в точке, со-

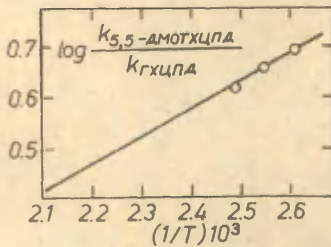


Рис.1 Зависимость логарифмов отношений констант скоростей $k_{\text{ДМОТХЦПД}}/k_{\text{ГХЦПД}}$ от температуры.

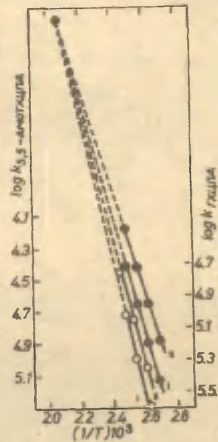


Рис.2 Зависимость логарифмов констант скоростей от обратной температуры для диеновой конденсации 5,5-ДМОТХЦПД и ГХЦПД с ан-гидридами (I) и (II).

ответствующей 483°K. При этой температуре скорости исследованных диенов с ангидридами (I) и (II) должны быть одинаковы, что говорит о существовании изокинетического соотношения в данной реакционной серии.^{4,5} Для подтверждения данного предположения мы привели Аррениусовские прямые реакции для соединений (I) и (II) с ГХЩД и 5,5-ДМОТХЩД. Как видно из рис.2, все прямые пересекаются в одной и той же точке, соответствующей изокинетической температуре⁶ β , равной 485°K.

Сравнение кинетических и термодинамических параметров активации (табл.5) реакций с 5,5-ДМОТХЩД и ГХЩД свидетельствует о соблюдении ранее наблюдаемой большей диенофильной активности экзо-ангидрида по сравнению с эндо-ангидридом и, следовательно, позволяет говорить об одинаковой роли обоих диенов в данной реакции.

Таблица 5.

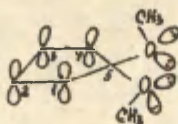
Параметры активации реакции соединений (I) и (II) с 5,5-ДМОТХЩД и ГХЩД

Диен	№ со-един.	$\lg A$	$\frac{E_a}{\text{ККАЛ}} \text{ МОЛЬ}$	$\frac{\Delta H^\ddagger}{\text{ККАЛ}} \text{ МОЛЬ}$	$-\Delta S^\ddagger, \text{ э. е.}$	$\frac{\Delta S^\ddagger}{\text{КАЛ}} \text{ МОЛЬ}$
5,5-ДМОТХЩД	I	4,66	16,79	16,05	39,66	31,44(388°K)
	II	4,69	16,43	15,68	39,47	30,99(388°K)
ГХЩД	I	6,21	20,70	20,02	32,44	33,42(413°K)
	II	6,66	21,06	20,33	30,55	32,94(413°K)

Большая активность 5,5-ДМОТХЩД по сравнению с ГХЩД указывает на его меньшую нуклеофильность в этой реакции, что, по-видимому, обусловлено частичным поглощением электронного дефицита кольца геминальными метокси-группами.

Из рассмотрения модели 5,5-ДМОТХЩД следует, что для максимального участия неподеленных электронных пар кислородных атомов в сопряжении с π -электронами двойной системы необходима конформация метокси-групп, обеспечивающая пла-

нажность связей $C_1-C_5-O-CH_3$ фрагментов.



При этом возрастает энергетический барьер вращения вокруг C_5-O-CH_3 -связей и происходит стабилизация конформации, удовлетворяющей условиям максимального перекрытия p -электронного облака кислорода π -областями двойных связей кольца. Это обстоятельство благоприятствует максимальному сближению плоскостей диена и диенофила в ориентированном комплексе и, следовательно, максимальному перекрытию их электронных орбиталей. Образование такого промежуточного комплекса более выгодно в случае 5,5-ДМОТХЦД, благодаря меньшему ионному радиусу кислородных атомов по сравнению с геминальными хлорными атомами в ГХЦД. В пользу справедливости такого суждения говорит наблюдаемое большое отрицательное значение энтропии активации реакции 5,5-ДМОТХЦД (39,47–39,66) по сравнению с ГХЦД (32,44–30,55), указывающее на наибольшую упорядоченность промежуточного комплекса, образованного между диеном и диенофилом.

Из наблюдаемой меньшей диенофильной активности эндо-ангидрида по сравнению с экзо-ангидридом вытекает, что 5,5-ДМОТХЦД подобно ГХЦД в исследуемой реакции является электроакцепторным аддендом и, таким образом, можно допустить, что реакция протекает по механизму образования комплекса с переносом заряда, при котором центр заряда смещен от диенофила к диену.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Исходные ангидриды эндо- и экзо-БГДК (IиII) получены по методике.⁷

5,5-Диметокситетрахлорциклопентадиен синтезирован по методике.⁸

Дневные аддукты 5,5-ДМОТХЩД с эндо-(I) и экзо-(II)-ангидридами БГДК -ангидрид (Ia) эндо-I, 8,9,10-тетрахлор-II, II-диметокситетрацикло/6,2,2,1^{3,6O^{2,7}}/-додец-2-ен-4,5-дикарбоновой кислоты и ангидрид (IIa) экзо-I, 8,9,10-тетрахлор-II, II-диметокситетрацикло/6,2,2,1^{3,6O^{2,7}}/-додец-2-ен-4,5-дикарбоновой кислоты - получены и охарактеризованы в соответствии с⁹.

Чистоту синтезированных соединений контролировали методом тонкослойной хроматографии на незакрепленном слое силикагеля марки КСК в трехкомпонентной системе растворителей-дихлорэтан-бензол-уксусная кислота, 8:3:2. Проявление - в УФ свете.

Хлорбензол очищали в соответствии с¹⁰.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, С.А.Мамедов, С.Н.Сулейманов, Реакц.способн.орг.соед., 5, 514 (1978).
2. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, М.М.Гусейнов, С.Н.Сулейманов, ЖОрХ, 13, 6 561 (1977).
3. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, С.Н.Сулейманов, М.М.Гусейнов, "Научные труды" АЗИНТЕХИМ им.М.Азизбекова, 2, 1979.
4. J.E.Leffler, J.Org.Chem. 29, 3133 (1955).
5. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, С.Н.Сулейманов, А.А.Байрамов, А.А.Алескеров, Реакц.способн.орг.соед., 15, 443 (1978).
6. R.C.Petersen, J.Org.Chem., 29, 3133 (1964).
7. И.Н.Нязаров, В.Ф.Кучеров, В.Г.Букаров, Известия АН СССР, отд.хим.наук, 1, 92 (1952).
8. J.Newcomer, E.MeVee, J.Am.Chem.Soc., 71, 946 (1949).
9. М.С.Салахов, Н.А.Алекперов, С.И.Исмаилов, Э.Ф.Худавердиева, ЖОрХ, 14, 1234, 1978.
10. А.Вайсбергер, Э.Поскауэр, Дж.Риддик, Э.Тупс, Органические растворители ИИЛ (1958).

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ДИЕНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ ГЕКСАХЛОРЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИЕНОФИЛАМИ.

XXXI. Относительная реакционная способность *N*-фенил- и *N*-бензилимидов циклических 1,2-дикарбоновых кислот.

Н.Ф. Мусаева, М.С. Салахов, С.Н. Сулейманов, Р.С. Салахова, А.А. Гасанова.

Институт хлорорганического синтеза Академии Наук
Азербайджанской ССР, г. Сумгаит.

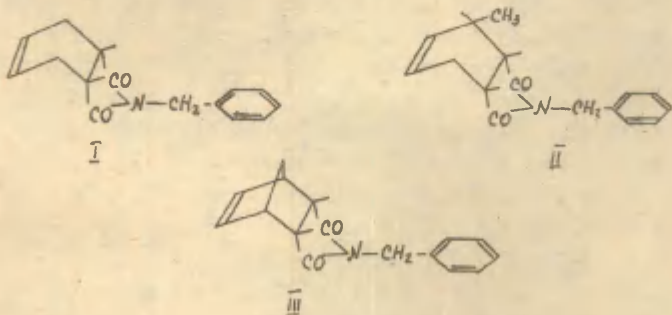
Поступило 19 августа 1979г.

Исследована скорость реакций диеновой конденсации гексахлорциклопентадиена (ГХЦД) с *N*-бензилимидами дис-4-циклогексен-, дис-3-метил-4-циклогексен- и эндо-бицикло[2,2,1]-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновых кислот в нитробензоле. Определены параметры активации этих реакций. Путем сопоставления величин констант скорости исследуемых реакций с таковыми для *N*-фенилимидов соответствующих кислот, показано незначительное уменьшение скорости реакций при введении метиленовой группы между азотом и фенильным радикалом.

В соответствии с донорно-акцепторной теорией, увеличение нуклеофильности реакционного центра в диенофилах одной реакционной серии усиливает их реакционную способность при диеновой конденсации с гексахлорциклопентадиеном (ГХЦД)¹⁻² и уменьшает таковую с циклопентадиеном³; наоборот, повышение электрофильности двойной связи диенофила способствует понижению диенофильной активности в реакции с ГХЦД и увеличивает с циклопентадиеном. Мы неоднократно обращали внимание на выполнение этой закономерности на примере диеновой конденсации ГХЦД с *N*-замещенными имидами, содержащими электронодонорные и электроноакцепторные заместители и указали на передачу электронного эффекта

через N-арилимидное кольцо⁴⁻⁶. Особую важность приобретает влияние фенильного кольца на диенофильную активность в имидах дис-4-циклогексен-1,2-дикарбоновых кислот (дис-4-ЦГДК), которое согласно нашим данным⁷ проявляет свойство электронодонорной группы по сравнению с незамещенным имидом этой кислоты. Так, $k_{N-C_6H_5} / k_{N-H}$ для реакции между ГХЦД и соответствующими имидами дис-4-ЦГДК составляет (при 130° - 1,18; 140° - 1,28; 150° - 1,31) примерно 1,25 ± 0,03. Невысокое значение этого отношения объясняется ингибированием сопряжения π -электронов фенильного кольца с неспаренными электронами мостикового азота, вследствие нарушения копланарности имидного и фенильного колец, что обусловлено стерическим препятствием между карбонильными группами и орто-водородами соответствующих колец.

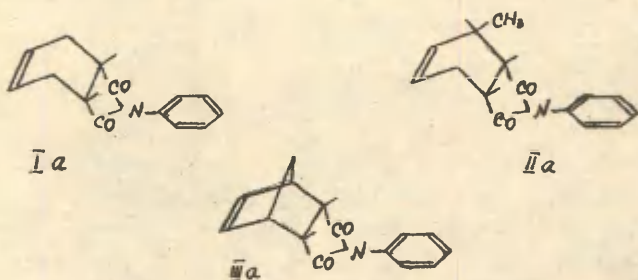
Представляло интерес проследить за изменением диенофильной активности в имидах, имеющих между азотом и фенильным кольцом метиленовую группу, в которых отсутствует заторможенность конформации по N-C связи. С этой целью были выбраны N-бензилимиды дис-4-циклогексен-1,2-(I), дис, дис-3-метил-4-циклогексен-1,2- (II) и эндо-бицикло[2,2,1]гепт-5-ен-2,3- (III) дикарбоновых кислот, вступающие в реакцию с ГХЦД в близких пространственных формах⁸.



Кинетика реакции диеновой конденсации ГХЦД с бензилимидами (I-III) в нитробензоле исследовалась нами полярографически, по изменению концентрации диена в реакционной смеси во времени, как указано нами в работах 4,9,-II.

Величины констант скоростей этих реакций для температур 110-160°C, вычисленные как средние по 2-3 параллельным опытам, приведены в табл. I.

В табл. I приведены также данные констант скоростей реакции ГХЦД с N-фенилимидами (Ia-IIIa) соответствующих кислот, взятые из наших работ и позволяющие судить о влиянии метиленовой группы в имидах (I-III) на их реакционную способность.



Сооставление констант скоростей бензилимидов (I,II,III) с соответствующими N-фенилимидами (Ia,IIa,IIIa) показывает на примерное постоянство отношения $k_{\text{фенилиמיד}} / k_{\text{бензил-имид}}$ равное 1,03 - 1,32 (табл. I) в температурном интервале 110-160°C. В то же время параметры активации исследованных реакций, определенных из подчиняемости их уравнению Аррениуса, почти не отличаются друг от друга (табл. 2).

Большая диенофильная активность N-фенилимидов (I-III) по сравнению с соответствующими N-бензилимидами (Ia-IIIa) обусловлена частичным затуханием передачи индукционного влияния фенильного радикала на реакционный центр через метиленовую группу.

Таблица I.

Константы скорости и их отношения для диевой конденсации IXIII с N-бензил- (I-III) - и N-фенил- (Ia-IIIa)-имидами пикс-4-диэлюкоксен-1,2- пикс, пикс-3-метил-4- пикслюкоксен-1,2- и эндобикслю /2,2,4- гелл-5-ен-2,3- диткарбоновых кислот в нитро- бензоле.

E соедине- ния	k, 10, ⁶ д/моль.сек, при температуре t, ° C					
	110	120	130	140	180	160
I	2.76± 0.10	5.22± 0.13	10.02± 0.16	18.49± 0.11	36.25± 0.27	69.93± 0.49
I а	3.90± 0.21	6.62± 0.31	10.35± 0.32	20.99± 0.44	41.07± 0.97	74.33± 2.00
Ia/I	1.41	1.27	1.03	1.14	1.32	1.06
II	6.03± 0.33	11.17± 0.20	20.45± 0.59	38.58± 0.69	73.12± 1.37	136.31± 4.42
II а	6.85± 0.28	13.56± 0.40	24.61± 0.53	44.26± 0.92	82.75± 0.98	154.74± 1.20
IIa/II	1.14	1.21	1.20	1.14	1.13	1.13
III	5.46± 0.11	10.22± 0.19	17.96± 0.81	37.53± 0.71	70.80± 0.89	122.57± 0.98
III а	6.48± 0.08	12.49± 0.17	19.52± 0.22	41.57± 0.31	77.39± 0.21	137.28± 0.91
IIIa/III	1.19	1.22	1.09	1.11	1.09	1.21

Примечание. Величины констант скоростей для соединений Ia, IIa, IIIa взяты из работ 4, I, II соответственно.

Таблица 2.

Параметры активации реакции диеновой конденсации ГХЩД с **N**-бензил-(I-III) и **N**-фенил(Ia и IIIa)имидами пнс-4-циклогексен-1,2-дис, пнс-3-метил-4-циклогексен-1,2- и эндобипило/2,2,1/гепт-5-ен-2,3-дикарбоновых кислот в нитробензоле.

№ соед.	Ев, ккал/моль	$\log A$	ΔH^\ddagger , ккал/моль	$-\Delta S^\ddagger$, э.е.	ΔS^\ddagger (K), ккал/моль
I.	21.27±0.40	6.55±0.25	20.46±0.46	31.18±1.14	33.18(408)
Ia.	18.80±0.70	5.28±0.51	18.02±0.67	36.88±1.66	32.14(398)
II.	20.59±0.44	6.49±0.24	19.78±0.52	31.41±1.27	32.59(408)
IIa.	19.74±0.36	6.10±0.19	19.00±0.23	33.07±0.57	31.66(398)
III.	20.82±0.50	6.59±0.27	20.01±0.50	31.01±1.23	32.66(408)
IIIa.	19.82±0.77	6.09±0.41	19.06±0.64	33.13±1.57	31.75(398)

Таким образом, метиленовая группа, находящаяся между ароматическим ядром и азотом, оказывает отрицательное влияние на реакционную способность исследованных **N**-бензилимидов (I-III).

Следует отметить, что раннее, I,2,9 при изучении кинетики реакции диеновой конденсации ГХЩД с ангидридами и **N**-замещенными имидами кислот ряда пнс-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты нами была установлена большая реакционная способность диенофилов, имеющих метильную группу в положении 3 пиклогексенового фрагмента. Этот факт наблюдается при анализе данных табл. I: **N**-бензилиимид (II) более реакционноспособен (примерно в 2 раза), чем **N**-бензилиимид (I) т.к. наличие бугш-притовой метильной группы, оказывает положительное индукционное влияние на реакционный центр, тем самым усиливая донорно-акцепторное взаимодействие диена с диенофилом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Синтез и свойства **N**-бензилимида 4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (I) описаны нами в ¹³.

N-бензилиимид пнс, пнс-3-метил-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (II) синтезирован по методике получения

(I)¹³ из 16,6 г. (0,1 моля) ангидрида цис, цис-3-метил-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты и 10,7 г. (0,1 моля) бензилимида. Выход (71%). R_f 0,62. Найдено, %: С 74,7; Н 6,83; N 5,31 $C_{16}H_{17}NO_2$; Вычислено %: С 75,3; Н 6,67; N 5,52; ИК-спектр (Δ), cm^{-1}); $C=O$ 1720; $C=C$ 1610

N-бензилиמיד эндо-бицикло/2,2,1/ гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (III) получен по методике ¹³ из 16,4 г (0,1 моля) ангидрида эндо-бицикло/2,2,1/ гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты и 10,7 г (0,1 моля) бензиламина. Выход 22,7 г (90%). Т.пл. 73-74°C. R_f 0,51. Найдено %: С 75,63; Н 6,1; N 5,71 $C_{16}H_{15}NO_2$. Вычислено %: С 75,89; Н 5,93; N 5,53. ИК-спектр (Δ), cm^{-1}); $C=O$ 1740; $C=C$ 1620.

N-бензилиמיד эндо, экзо-1,2,3,4,11,11-гексахлортрицикло /6,2,1,0^{5,10}/ ундед-2-ен-7,8-дикарбоновой кислоты (I б).

Смесь 4,82 г (0,02 моля N-бензилимида (I) и 10,92 г (0,04 моля) ГХЦД в стеклянной ампуле нагревали в масляной бане при температуре 140-150°C в течение 10 ч.

По истечении указанного времени реакционную смесь охлаждали до 70°C, добавляли 25 мл n-гептана для извлечения непрореагировавшего ГХЦД и отфильтровывали на фильтре Шотта. Целевой продукт перекристаллизовывали из бензола. Получили 9,95 г Iб (97%). Т.пл. 195°C, R_f 0,67 (элюент-бензол:дихлорэтан:уксусная кислота = 40:15:1,5 по объему, адсорбент- активированный Al_2O_3 . Проявление - УФ-облучение. Найдено %: С 46,95; Н 3,14; Cl 40,74; N 2,52; $C_{20}H_{15}Cl_6NO_2$: Вычислено %: С 46,69; Н 2,92; Cl 41,44; N 2,73. ИК-спектр (Δ), cm^{-1}): $C=O$ 1710, $C=C$ 1610.

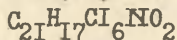
N-бензилиמיד эндо-экзо-цис, цис,-1,2,3,4,11,11-гексахлор-6-метил трицикло /6,2,1,0^{5,10}/-2-ундеден-7,8-дикарбоновой кислоты (IIб).

По методике ¹⁴ получили ангидрид эндо-экзо-цис, цис-1,2,3,4,11,11-гексахлор-6-метил трицикло/6,2,1,0^{5,10}/ ун-2-деден-7,8-дикарбоновой кислоты. Из 3 г (0,0068 моль) ан-

гидрида и 0,73 г (0,0068 моль) бензиламина по методике^{I3} получили 3,4 г целевого продукта.

Выход 94,4%. Т.пл. 155-156 °С; $R_f = 0,69$.

Найдено, %: С 47,53; Н 3,36; N 2,83; Cl 40,75:



Вычислено, %: С 47,73; Н 3,22; N 2,66; Cl 40,34.

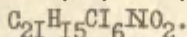
ИК - спектр (Δ), cm^{-1}): С = O 1712; С = С 1610.

N-бензилиимид эндо, экзо - I,2,3,4,II,II-гексахлортетрацикло/6,2,I,I,0^{5,10}/- додец-2-ен-7,8-дикарбоновой кислоты (Шб).

Из 4 г (0,0158 моля) N-бензилиимида (Ш) и 8,63 г (0,0136 моля) ГХЦД, по условиям получения соединения (Iб) за 12 часов получили 8,2 г аддукта (Шб).

Выход 98,6%. Т.пл. 222-223 °С. $R_f = 0,62$.

Найдено %: С 48,10; Н 2,75; Cl 40,76; N 2,71



Вычислено %: С 47,90; Н 2,85; Cl 40,49; N 2,67.

ИК - спектр (Δ), cm^{-1}): С = O 1730; С = С 1720 С - Cl 710-770.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, А.А.Алескеров, С.Н.Сүлейманов. Реакц.способн.орг.соед., 15,272 (1978).
2. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, С.Н.Сүлейманов, А.А.Байрамов, А.А.Алескеров. Реакц.способн.орг.соед., 15,443 (1978).
3. А.С.Онищенко. Диеновый синтез. 47, Изд-во АН СССР, (1963)
4. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, Р.С.Салахова, А.А.Алескеров, С.Н.Сүлейманов. Реакц. способн.орг.соед., 14, 307, 1313 (1977).
5. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, А.К.Караева, С.Н.Сүлейманов, Реакц.способн.орг.соед., 15,305 (1978).
6. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, С.А.Мамедов, С.Н.Сүлейманов. Реакц.способн.орг.соед., 15,514 (1978).
7. Н.Ф.Мусаева, С.Н.Сүлейманов, А.А.Алескеров, М.С.Сала-

хов. Доложено на IV Всесоюзном Советании по динамической стереохимии и реакционной способности ,24-26 ноября 1977 г.

8. М.С.Салахов, А.П.Тимошева, С.Г.Вульфсон, Р.С.Салахова, Н.Э.Мусаева, Н.А.Алекперов, А.Н.Верещагин. Изв. АН СССР, сер.хим., 1975,869.
9. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, М.М.Гусейнов, С.Н.Сүлейманов. ЖурХ, 13,561 (1977).
10. М.С.Салахов, М.М.Гусейнов, Н.Ф.Мусаева. Азерб.хим. ж., № 2, 61 (1975).
11. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, С.Н.Сүлейманов, сб."Исследование в области синтеза полимерных и мономерных продуктов". Изд."ЭЛМ", Баку, 7 (1977).
12. Н.Ф.Мусаева, М.С.Салахов, С.Н.Сүлейманов. Реакц. способн. орг.соед., (в печати) 1979.
13. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, С.Н.Сүлейманов, Р.С.Салахова, Т.А.Копылова. Сб. "Момеры и полимеры", Института хлорорганического синтеза АН Азерб.ССР (в печати).
13. Т.О.Шамилов. Кандидатская диссертация, Баку, 1972.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ДИЕНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ
ГЕКСАХЛОРЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИЕНОФИЛАМИ.

* XXXIII. Диенофильная активность N-аллилимидов циклических 1,2-дикарбоновых кислот.

Н.Ф.Мусаева, М.С.Салахов, Р.С.Салахова, В.С.Умаева,
Т.А.Копылова.

Институт хлорорганического синтеза АН Азерб.ССР
г.Сумгаит

Поступило 19 августа 1979г.

Исследована диенофильная активность N-аллилимидов циклических 1,2-дикарбоновых кислот в диеновой конденсации их с гексахлорциклопентадиеном. На основе анализа кинетических данных показана роль электронных эффектов в диенофильной активности исследованных N-аллилимидов орто-фталевой, дис-4-метил-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой и циклогексан-1,2-дикарбоновой кислот.

В наших ранних работах мы показали роль электронных эффектов в диенофильной активности ангидридов¹ и имидов² дис-4-циклогексен-1,2(дис-4-ЦГДК) и эндо-бицикло /2.2.1/-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновых кислот (эндо-БГДК)^{3,4} в реакции диеновой конденсации с гексахлорциклопентадиеном (ГХЦПД).

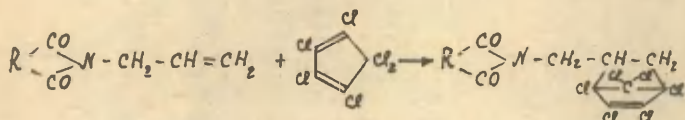
Было обнаружено, что передача индукционного эффекта N-заместителя в соответствующих N-арилимидах на реак-

* Предыдущее сообщение см. M.S.Salakhov and N.F.Musaeva, "Reaction Kinetics and Catalysis Letters", 12, N 3 (1979)

ционный центр как через остов молекулы, так и путем взаимодействия π -орбиталей sp^3 -углеродных атомов диклогексенового и бидиклогептенового колец, с одной стороны, и карбонильных групп - с другой, через пространство, находится в линейной зависимости от электронной природы заместителя: в ароматическом кольце.

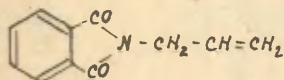
Чувствительность реакции на изменение электронодонорной и электроноакцепторной природы N-заместителя в этих имидах ^{2,4} свидетельствует о p - π -передаче индукционного эффекта через N-C-связи N-заместителя.

В связи с этим представляло интерес изучение влияния природы имидного радикала на реакционную способность N-аллильной двойной связи в данной реакции с ГХЩД.

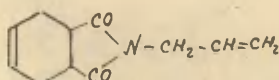


Ожидалось, что в N-аллилимидах циклических 1,2-дикарбоновых кислот из-за наличия $C_{sp^2}-C_{sp^3}$ связи (между тригональным и тетрагональным углеродными атомами), приводящей к планарности одной ординарной связи аллильного углерода с этиленовой связью, а также образование N-C- sp^3 -связи, могут обеспечить плоскостное строение N-аллилимидного фрагмента сопряженной системы и тем самым повысить чувствительность реакционного центра к изменению природы шестичленного кольца.

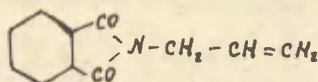
В качестве диенофила выбраны N-аллилимиды орто-фталевой (I), цис-4-метил-4-ЦГДК (II) и циклогексан-1,2-дикарбоновой (III) кислоты.



I



II



III

Поскольку электронные структуры шестичленных углеродных циклов в этих имидах отличаются друг от друга, то ожидалось их влияние на реакционный центр будет выражено различно в реакции с ГХЦД.

Такое влияние колец прослеживалось исследованием кинетики диеновой конденсации имидов (I-III) с ГХЦД методом полярографии, по изменению высот волн восстановления последнего в реакционной смеси, в интервале температур 110-150°C в нитробензоле. Установлено, что при молярном соотношении диена к диенофилу равном 2:1, реакция имеет общий второй порядок, о чем свидетельствует постоянство констант скоростей реакций, вычисленных при различных степенях превращения исходных веществ (табл. I).

Таблица I.

Константы скорости реакции диеновой конденсации IV-аллилимида (I-III) с ГХЦД при различных степенях превращения исходных веществ.

(растворитель - нитробензол, температура - 140°C, объем реакционной смеси - 10 мл. Взято: ГХЦД - 0.009 моля, диенофил - 0.0045 моля).

Время час.	I		II		III	
	Выход, %	$k_1 \cdot 10^6$ л/моль.сек	Выход, %	$k_2 \cdot 10^6$ л/моль. сек.	Выход %	$k_3 \cdot 10^6$ л/моль.сек
1	13,6	45,57	7,8	27,09	5,6	19,01
2	22,6	44,62	15,4	28,52	10,8	19,23
3	31,0	44,21	21,8	28,49	15,6	19,26
4	38,2	44,07	27,0	27,76	20,4	19,72

продолжение таблицы I.

№	2	3	4	5	6	7
5	45,0	44,78	32,0	27,63	23,8	18,96
6	50,8	45,36	36,0	27,01	27,2	18,65
$k_{cp}(44,76 \pm 0,64) \cdot 10^6$		$(27,77 \pm 0,69) \cdot 10^6$		$(19,13 \pm 0,39) \cdot 10^6$		

Константы скорости реакций, исследованных N-аллилимидов с ГХЩД приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Константы скорости реакции диеновой конденсации N-аллилимидов (I-III) с ГХЩД в нитробензоле.

№ соедин. нен.	$k_2 \cdot 10^6$ л/моль.сек при $t, ^\circ\text{C}$.				
	110	120	130	140	150
I.	8,69 \pm 0,38	15,00 \pm 0,57	25,56 \pm 0,51	44,76 \pm 0,64	76,93 \pm 0,98
II.	4,77 \pm 0,25	8,55 \pm 0,07	15,46 \pm 0,29	27,74 \pm 0,69	47,79 \pm 1,85
III.	3,05 \pm 0,19	5,58 \pm 0,31	10,58 \pm 0,59	19,13 \pm 0,39	34,80 \pm 0,93

Из приведенных в табл.2 данных видно, что константы скорости меняются в зависимости от структуры диенофилов и температуры.

Из температурной зависимости логарифмов констант скоростей найдены параметры активации исследованных реакций в соответствии с работой² и приведены в табл.3.

Из анализа данных таблиц I и 2 видно, что изменение электронной структуры шестичленного кольца соединений (I-III), хотя и мало, но все же сказывается на их реакционной способности.

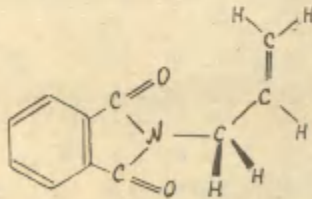
Трехкратное уменьшение величины k при переходе от соединения (I) к соединению (III) определенно свидетельствует о различии в передаче электронного влияния шестичленного углеродного кольца на реакционный центр.

Таблица 3.

Параметры активации реакции диеновой конденсации N-аллилимидов (I-III) с ГХЦД в нитробензоле при температурах 110 - 150°C.

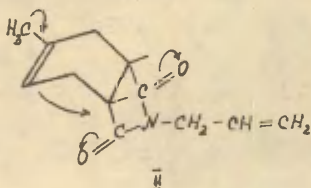
№ соед-дин.	ЕА, ккал/моль	lg A	ΔH^\ddagger , ккал/моль	ΔS^\ddagger	
				зв	моль
I	17.56±0.35	4.94±0.18	16.76±0.34	38.49±0.85	32.28
	$\gamma = 0.9987$	$S = 0.014$	$\gamma = 0.9994$	$S = 0.065$	
II	18.65±0.21	5.30±0.11	17.83±0.21	36.86±0.53	32.69
	$\gamma = 0.9996$	$S = 0.008$	$\gamma = 0.9993$	$S = 0.069$	
III	19.65±0.27	5.68±0.15	18.85±0.27	35.11±0.66	33.00
	$\gamma = 0.9997$	$S = 0.011$	$\gamma = 0.9997$	$S = 0.050$	

Большая реакционная способность соединения (I) обусловлена, по-видимому, предпочтительностью плоскостного строения молекулы благодаря заслоненности N-CH₂-связи с этиленовой связью⁶ и вследствие этого увеличения полярного сопряжения между бензольным ядром и реакционным центром, так как в рассматриваемой молекуле фенильное кольцо обеспечивает погашение недостающего заряда на углеродах карбонильных групп и, таким образом, препятствует отталкиванию электронов от реакционного центра. Это в целом приводит к сохранению электронодонорности реакционного центра и обеспечивает передачу заряда от диенофила к электроноакцепторному диену согласно общепринятому механизму образования комплекса с переносом заряда.



I

В случае соединения (II) из-за син-ванна конформации циклогексенового кольца отсутствует копланарность этого кольца с имидным циклом. Однако и при этом происходит частичное погашение электронного дефицита углеродов карбонильных групп за счет π -электронов sp^2 -углеродных атомов циклогексенового кольца через пространство (эффекта поля). Поэтому, вероятно, стягивание π -электронов карбонильными группами от аллильного радикала слабее, чем у бензольного кольца соединения (I). В результате этого двойная связь в аллилимиде (II) при взаимодействии с электроноакцепторным ГХЦД проявляет меньшее электронодонорное свойство, чем в аллилимиде (I). Смещению заряда в указанном направлении также способствует электронодонорная метильная группа у sp^2 -углеродного атома циклогексенового кольца.



С другой стороны, эта метильная группа, как ранее нами было показано⁵, полностью подавляет реакционную способность циклогексенового кольца с ГХЦД и тем самым обеспечивает реализацию только аллильной двойной связи в этой реакции.

При справедливости такого суждения следовало ожидать, что N-аллилимид циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (III), вследствие насыщенности шестичленного кольца, проявит меньшую диенофильную активность в реакции с ГХЦД по сравнению с N-аллилимидом 4-метил-пис-4-ИГЛЖ (II), что и вытекает из анализа кинетических данных таблиц 2.

Наблюдаемая закономерность в диенофильной активности соединений (I-III) согласуется также с данными табл.3, где представлены активационные параметры исследованных реакций. Так, в интервале температур 110-150°C энергия активации E_a закономерно увеличивается при переходе от соединения (I) к соединению (III), а отрицательное значение энтропии активации (ΔS^\ddagger) закономерно убывает в обратном направлении и, вероятно, свидетельствует о наибольшей упорядоченности переходного комплекса, в случае (I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Кинетические опыты проводили в ампуле при температуре 110-150°C в нитробензоле. За ходом реакции следили по изменению высот волн восстановления ГХЦД в реакционной смеси во времени, (на полярографе "ОН-102" фирмы "Kadelkis ") по отношению таковой для исходного ГХЦД. Условия полярографирования описаны в работе ^I. Контрольными опытами было показано, что исходные N-аллилимиды и их аддукты с ГХЦД не мешают определению последнего. Концентрацию вошедшего в реакцию ГХЦД определили по формуле:

$$x = a \left(1 - \frac{H_t}{H_0} \right),$$

где a - исходная концентрация ГХЦД, моль/л.; H_0 и H_t - высота волн восстановления ГХЦД до начала реакции и до времени t , соответственно, t - время, Затем рассчитывали бимолекулярную константу скорости реакции по уравнению:

$$k_2 = \frac{4.606}{a\tau} \lg \frac{a-x}{a-2x}$$

Исходные N-аллилимиды (I-III) получены по известным методам ⁸⁻⁹.

N-(метилен-1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло/2.2.1/-гепт-2-ен) фталимид (Ia).

Смесь из 18.8 г N-аллилфталимида (I) и 27.3 г ГХЩД нагревают в ампуле в масляной бане, при температуре 140° в течение 14 часов. Реакционную смесь подвергли паровой разгонке для удаления следов (I). Выпавшие кристаллы отфильтровывали из смеси бензол:гептан. Получили 41.4 г (90%) аддукта (Ia). Т.пл. 127°, R_f 0.80.

Найдено, %: С 41.55, Н 1.82, Сl 46.00, N 2.89.

C₁₆H₉Cl₆N₂O₂. Вычислено, %: С 41.74, Н 1.95, Сl 46.30, N 3.04.

N-(метилен-1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло/2.2.1/-гепт-2-ен) имид-4-метил-цис-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (IIa)

Получено по условиям синтеза аддукта (Ia) из 20,5 г N-аллилимида 4-метил-цис-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (II) и 27,3 г гексахлорциклопентадиена. Выход 41.2 г (86,2%). Т.пл. 130°, R_f 0.59.

Найдено, %: С 42.41, Н 2.99, Сl 44.50, N 2.82.

C₁₇H₁₅Cl₆N₂O₂. Вычислено, %: С 42.67, Н 3.13, Сl 44.56, N 2.92.

N-(метилен-1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло/2.2.1/-гепт-2-ен) имид циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (IIIa). Аналогично аддукту (Ia) из 19.3 г N-аллилимида циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты (III) и 27.3 г гексахлорциклопентадиена получили 41.6 г (89,2%). Воскообразный продукт, R_f 0.61.

Найдено, %: С 41.01, Н 3.00, Сl 45.38, N 2.88.

C₁₆H₁₅Cl₆N₂O₂. Вычислено, %: С 41.20, Н 3.21, Сl 45.70, N 3.00.

Чистоту исходных и синтезированных продуктов контролировали хроматографированием на тонком слое с незакрепленным слоем сорбента в соответствии с работой.³

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, М.М.Гусейнов, С.Н.Сүлейманов, *ЖОрХ*, 13, 561 (1977):
2. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, Р.С.Салахова, А.А.Алескеров, С.Н.Сүлейманов, *Реакц.способн.орг.соед.*, 14, 307,313
3. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, С.А.Мамедов, С.Н.Сүлейманов, *Реакц. способн. орг. соед.*, 15, 514 (1978)
4. Н.Ф.Мусаева, М.С.Салахов, С.Н.Сүлейманов, *Реакц. способн. орг. соедин.*, 16, 64 (1979)
5. М.С.Салахов, А.И.Исрафилов, Т.О.Шамилов, М.М.Гусейнов, сб. "Вопросы стереохимии", Изд.Киевск. гос. унив., вып.3, 57 (1973).
6. H.C.Berthold, *Tetrahedron Letters*, 267C, №19,1217-1220, 1972.
7. В.Н.Одинокоев, Р.И.Галеева, Г.А.Толстикоев, *ЖОрХ*, 9, 666, 2303 (1973).
8. M.Kleiman, *Пят. США* № 2781360, С.А. 51, 10584(1957)
9. M.S.Newman, *J.Amer.Chem.Soc.*, 68, 2112 (1946).

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ДИЕНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ ГЕКСАХЛОРИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИЕНОФИЛАМИ.

XXVI. Синтез и кинетика образования диеновых аддуктов гексахлорциклопентадиена с *N*-глицидилимидами 4-циклогексен-1,2- и бицикло/2,2,1/-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновых кислот.

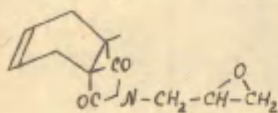
М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, С.А.Мамедов, Т.А.Копылова,
А.А.Гасанова.

Институт хлорорганического синтеза АН Азерб.ССР
г.Сумгаит

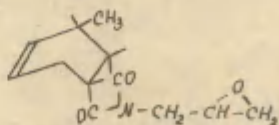
Поступило 19 августа 1979г.

Изучена кинетика реакции диеновой конденсации гексахлорциклопентадиена (ГХЦПД) с *N*-глицидилимидами 4-циклогексен-, цис,цис-3-метил-4-циклогексен-1,2-дикарбоновых, а также эндо- и экзо-бицикло/2,2,1/-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновых кислот в нитробензоле. В результате сопоставительного анализа кинетических данных с таковыми в реакции с ГХЦПД показано, что *N*-глицидильная группа является более сильной электронодонорной группой, чем фенильный радикал. Проверено существование изокинетичности в ряду исследованных соединений.

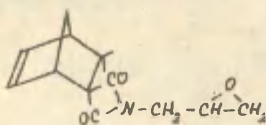
В данной работе приведены результаты исследования реакции диеновой конденсации гексахлорциклопентадиена (ГХЦПД) с *N*-глицидилимидами (I-IV) 4-циклогексен-1,2-(4-ЦДК) и бицикло/2,2,1/-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновых кислот (БГДК).



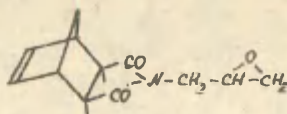
I



II

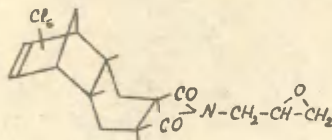


III

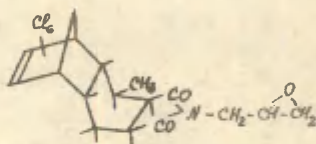


IV

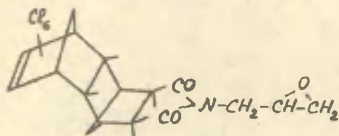
Благодаря стереоспецифичному течению реакции Дильса-Альдера между ГХЦД и имидами *цис*-4-ЦГДК, *цис*,*цис*-3-метил-4-ЦГДК и *эндо*- и *экзо*-БГДК^{1,2}, следует ожидать образования одного пространственного аддукта из каждого *N*-глицидylimида (I-IV), соответственно:



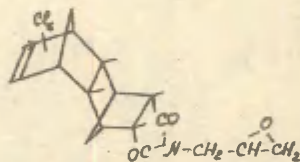
Ia



IIa



IIIa

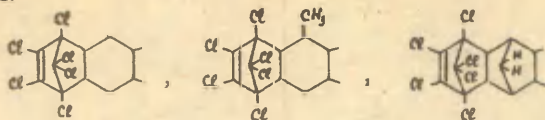


IVa

Об этом свидетельствует идентичность свойств *N*-глицидylimидов, получаемых встречным синтезом-взаимодействием имидов соответствующих кислот с эпихлоргидрином в присутствии карбонатов щелочных металлов.³



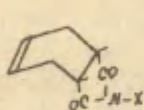
где R



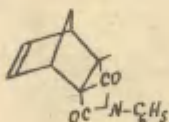
В результате исследования наблюдалась высокая диено-фильная активность исследуемых N-глицидилимидов (I-IV), приводящая к хорошим выходам соответствующих аддуктов (Ia-IVa) при относительно низких температурах (100-120°C), по сравнению с обычно требуемыми (150-160°C) для других N-замещенных имидов 4-ЦГДК.

В связи с этим мы решили получить количественные данные о реакционной способности диенофилов (I-IV) и выявить роль глицидилового радикала в этих соединениях.

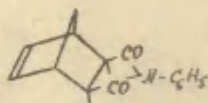
С этой целью была изучена кинетика реакции диеновой конденсации ГХЦД с N-глицидилимидами (I-IV) 4-ЦГДК и БГДК в нитробензоле, полярографическим контролем за расходом ГХЦД. Величины констант скоростей и параметров активации указанных реакций суммированы в табл. I и 2, где приведены также таковые для реакций N-незамещенных (V, VI) и N-фенил имидов ряда 4-ЦГДК (VII, VIII) и БГДК (IX-X) с ГХЦД в нитробензоле, описанные нами в ⁴⁻⁷



У-VIII



IX



X

где R=X=H (V), R=CH₃. X=H (VI).

R=H, X=C₆H₅ (VII). R=CH₃, X=C₆H₅ (VIII)

Из данных табл. I следует, что скорость реакции исследуемых глицидилимидов (I-IV) больше, чем N-незамещенных (V, VI) и N-фенилимидов (VII-X). Так, при температурном интервале 130-140° N-глицидилимид цис-4-ЦГДК (I) примерно в 5 раз активнее имида 4-ЦГДК (V) и в 4 раза - N-фенилимида цис-4-

Таблица I.

Константы скорости реакции диевой конденсации
ГХЩД с N-замещенными имидами ряда 4-ЩЛК и БДК в
нитробензоле.

№сое- дине- ния	$k_2 \cdot 10^6$, л/моль сек, при $t, ^\circ\text{C}$				
	80	90	100	110	120
I	3,15 \pm 0,08	5,36 \pm 0,24	9,22 \pm 0,38	15,64 \pm 0,16	25,63 \pm 0,13
II	6,04 \pm 0,10	9,97 \pm 0,15	17,77 \pm 0,78	31,08 \pm 0,53	52,60 \pm 0,83
III	5,86 \pm 0,21	9,88 \pm 0,13	16,79 \pm 0,19	27,65 \pm 0,38	45,80 \pm 0,36
IV	10,27 \pm 0,14	16,00 \pm 0,19	25,94 \pm 0,25	44,18 \pm 0,35	77,38 \pm 0,39
V	-	-	-	2,43 \pm 0,14	4,62 \pm 0,21
VI	-	-	1,69 \pm 0,13	3,34 \pm 0,24	6,12 \pm 0,24
VII	-	-	2,01 \pm 0,11	3,90 \pm 0,21	6,61 \pm 0,31
VIII	-	-	3,53 \pm 0,12	6,85 \pm 0,28	13,56 \pm 0,40
IX	-	-	-	6,48 \pm 0,08	12,49 \pm 0,17
X	-	-	-	11,45 \pm 0,15	22,40 \pm 0,28

№сое- дине- ния	$k_2 \cdot 10^6$, л/моль·сек., при температуре $t, ^\circ\text{C}$			
	130	140	150	160
I	44,73 \pm 0,53	76,69 \pm 0,74	-	-
II	78,79 \pm 0,31	121,24 \pm 2,11	-	-
III	69,69 \pm 0,98	118,47 \pm 1,29	-	-
IV	122,71 \pm 0,63	189,36 \pm 4,36	-	-
V	8,73 \pm 0,52	16,27 \pm 0,72	31,30 \pm 0,64	58,53 \pm 0,78
VI	10,83 \pm 0,53	17,51 \pm 0,29	34,51 \pm 0,87	65,57 \pm 0,91
VII	10,35 \pm 0,32	20,99 \pm 0,44	41,07 \pm 0,97	74,33 \pm 2,00
VIII	24,61 \pm 0,53	44,26 \pm 0,92	82,75 \pm 0,98	154,74 \pm 1,20
IX	19,52 \pm 0,22	41,57 \pm 0,31	77,39 \pm 0,21	137,28 \pm 0,91
X	35,16 \pm 0,34	69,01 \pm 1,72	126,97 \pm 1,00	213,69 \pm 1,55

*-Приведены среднеарифметические значения констант со среднесквдратичной ошибкой.

Таблица 2.

Кинетические и термодинамические параметры активации реакции диевой конденсации ГХШД с N-замещенными имидами ряда 4-ЦДЖ и БГДЖ в нитробензоле.

№	Ea, ккал/моль		lg A	K	S	ΔH‡, ккал/моль		-ΔS‡, э.е.	τ	S	ΔS‡ (398°K), ккал/моль
	осед.	квал/моль				ΔH‡	S				
I	15,40±0,40	3,97±0,23	0,998	0,032	14,66±0,37	42,77±0,96	0,998	0,133	31,04		
II	14,81±0,24	3,91±0,14	0,999	0,019	14,06±0,23	43,09±0,61	0,999	0,084	30,56		
III	14,48±0,11	3,70±0,06	0,999	0,009	13,71±0,22	44,15±0,56	0,999	0,079	30,62		
IV	14,39±0,42	3,88±0,24	0,998	0,033	13,67±0,48	43,29±1,25	0,997	0,173	30,25		
V	20,56±0,37	6,09±0,20	0,999	0,020	19,80±0,29	33,13±0,73	0,999	0,076	32,48		
VI	18,83±0,44	5,24±0,24	0,999	0,032	18,05±0,39	37,05±0,98	0,998	0,132	32,24		
VII	18,80±0,70	5,28±0,38	0,996	0,051	18,02±0,67	36,88±1,66	0,996	0,222	32,14		
VIII	19,74±0,36	6,10±0,19	0,999	0,026	19,00±0,23	33,07±0,57	0,999	0,075	31,66		
IX	19,82±0,77	6,08±0,41	0,997	0,043	19,06±0,64	33,13±1,57	0,997	0,163	31,75		
X	18,93±0,57	5,85±0,30	0,998	0,032	18,15±0,47	34,31±1,15	0,998	0,120	31,29		

ЦГДК (УП). Аналогичным образом, в этих условиях, N-глицидилими́д цис, цис-3-Ме-4-ЦГДК (П) более реакционноспособен, чем соответствующий ими́д (УI) (примерно в 7 раз) и N-фенили́ми́д (УШ) (в 3 раза). Большую диенофильную активность в данной реакции (при 120–140°) проявляют эндо-(Ш) и экзо-(IУ) N-глицидилими́ды по сравнению с соответствующими эндо-(IХ) и экзо-(Х)-N-фенилими́дами-БГДК (примерно в 3 раза). Таким образом сопоставление реакции ГХЦД с исследуемыми ими́дами показывает, что N-глицидилльная группа является более сильной электронодонорной группой, чем фенильный радикал, способствующий смещению заряда от диенофила к диену⁴.

Интересно заметить, что в соответствии с нашими ранними наблюдениями^{6,9,10} N-глицидилими́д цис, цис-3-Ме-4-ЦГДК (П) активнее аналогичного ими́да без метильной группы (примерно в 1,5–2 раза), что подтверждает положительное индукционное влияние этой группы. Кроме того, также сохраняется большая диенофильная активность экзо-N-глицидилими́да БГДК (IУ) по сравнению с эндо-аналогом (Ш) примерно в 1,7 раза.

Следует заметить, что большая диенофильная активность N-глицидилими́дов (I–IУ) по сравнению с ими́дами (У–Х) наблюдается и в значениях активационных параметров (табл.2). Чтобы судить о подобии структуры переходного комплекса для всех соединений изученной реакционной серии мы проверили, существование изокINETИНОСТИ при помощи известных методов¹¹.

При исследовании зависимости логарифмов констант скоростей ($\lg k$) от обратной температуры (рис.1) прямые пересекаются попарно в одной точке – в области температурного интервала 580±30 К.

Из анализа данных табл.3 видно, что и другие методы определения изокINETИЧЕСКОЙ температуры приводят к значениям изокINETИЧЕСКОЙ температуры (β) того же порядка из зависимостей $\lg k_{140^\circ}$ – $\lg k_T$ (рис.2), $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$ (рис.3), $\lg A - E_a$ (рис.4) и $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$ (рис.5).

Существование изокINETИЧЕСКОЙ зависимости со средней температурой β равной 617±25°K, позволяет говорить о единстве механизма реакции ГХЦД с исследованными N-замещенными

Таблица 3.

Координатные параметры уравнений $y = ax + b$ зависимости кинетической и активационных параметров реакции деновой конденсации ГУШД с N-замещенными имидными ядра 4-ПДК и БГА

Изуменения	X	Y	a	b	r	S	n	$\beta, ^\circ K$
1	$\lg k$ 100°C		0,8154±0,045	-0,0085±0,2318	0,992	0,054	7	785
2	$\lg k$ 110°C		0,8485±0,042	-0,0358±0,2090	0,990	0,055	10	735
3	$\lg k$ 120°C	$\lg k$ 140°C	0,8329±0,029	-0,0889±0,1420	0,995	0,038	10	669
4	$\lg k$ 130°C		0,9286±0,034	-0,0755±0,1535	0,994	0,041	10	607
5	$\lg k$ 140°C	$\lg k$ 160°C	0,8977±0,026	0,0762±0,1175	0,998	0,015	6	753
6	$\lg k$ 150°C		0,9384±0,025	0,0022±0,109	0,998	0,014	6	683
7	ΔS^\ddagger	ΔH^\ddagger	0,5140±0,035	36,38 ±1,321	0,982	0,494	10	514
8	ΔG^\ddagger	E_a	2,3586±0,159	5,749 ±1,800	0,982	0,496	10	515
9	ΔF^\ddagger	ΔH^\ddagger	2,8748±0,495	-73,953±15,540	0,897	1,150	10	587

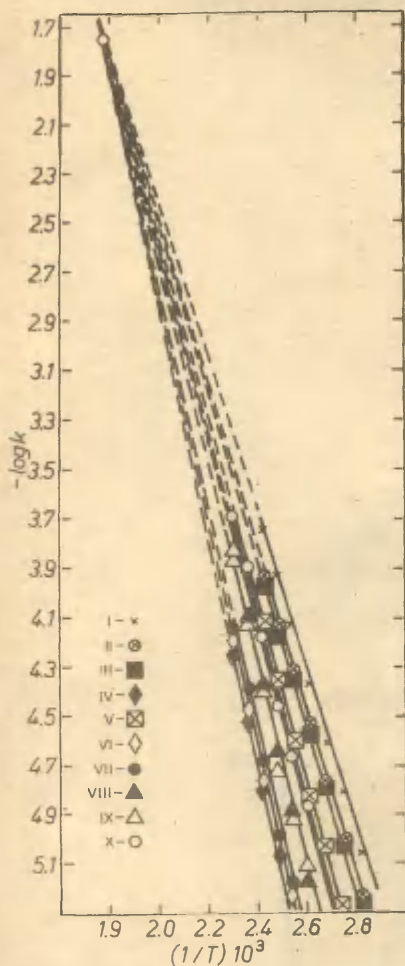


Рис.1 Зависимость логарифмов констант скоростей от обратной температуры.

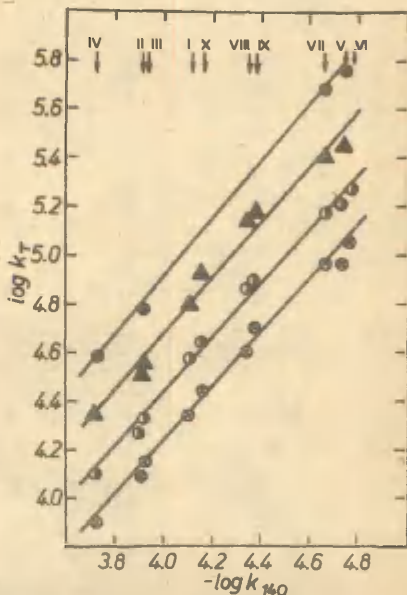


Рис.2. Зависимость логарифмов констант скоростей реакции соединений (I-X) с ГХЩД при температурах 100-140°C ●, 110-140°C ▲, 120-140°C ◐ и 130-140°C ◑

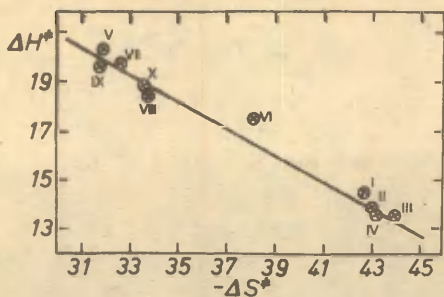


Рис.3. Зависимость энтальпии активации (ΔH^{\ddagger}) от энтропии активации (ΔS^{\ddagger}) реакции соединений (I-X) с ГХЦД.

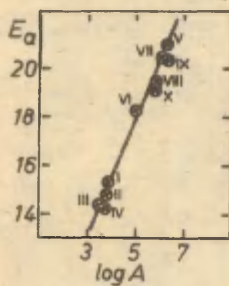


Рис.4. Зависимость энергии активации (E_a) от предэкспоненциального множителя ($\lg A$) реакции ГХЦД с соединениями (I-X)

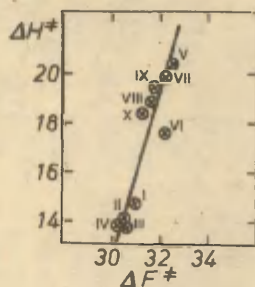


Рис.5. Зависимость энтальпии активации (ΔH^{\ddagger}) от свободной энергии активации (ΔF^{\ddagger}) реакции ГХЦД с соединениями (I-X)

имидами ряда 4-ЦДК и БГДК в нитробензоле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Исходные N-глицидилимиды 4-ЦДК и БГДК (I-IV) получены и охарактеризованы некоторыми из нас по способу².

Аддукты (Ia-IVa) N-глицидилимидов (I-IV) с ГХЩД синтезированы нами следующим образом:

Эндо-экзо-N-глицидилимид -I,2,3,4,II,II-гексахлортрицикло/6,2,1,0^{5,10}/-ундец-2-ен-7,8-дикарбоновой кислоты (Ia).

Смесь, состоящую из 20,7 г (0,1 г.моль) N-глицидилимида 4-циклогексен-I,2-дикарбоновой кислоты, 54,6 г (0,2 г. моль) ГХЩД и 30 мл сухого толуола кипятили в колбе с обратным холодильником 6 часов при температуре смеси 120-125°C. После охлаждения смеси осаждали целевой продукт петролейным эфиром и получали 38,4г (80% от теории) аддукта (Ia), т.пл. 186-187 (из ацетона), R_f -0.53. Найдено, %: С 40.6, Н 2.68, N 2.87, Cl 43.96. Содержание эпоксидных групп-8.78%.

$C_{16}H_{13}O_3NCl_6$. Вычислено, %: С 40.0, Н 2.70, N 2.91, Cl 44.38. Содержание эпоксидных групп-8.96%.

Эндо-эндо-транс,дио-N-глицидилимид I,2,3,4,II,II-гексахлор-6-метилтрицикло/6,2,1,0^{5,10}/-ундец-2-ен-7,8-дикарбоновой кислоты (IIa).

Получали по условиям синтеза аддукта (Ia) из 22,1 г (0,1 г.моль) N-глицидилимида (II), 54,6 г (0,2 г.моль) ГХЩД и 30 мл толуола. Выход (IIa) - 39.52 (80% от теории) т.пл. 111-112 (из метанола). R_f -0.64.

Найдено, %: С 41.22, Н 3.34, N 2.80, Cl 43.04, содержание эпоксидных групп 8,58%. $C_{17}H_{15}O_3NCl_6$. Вычислено, %: С 41.29, Н 2.83, Cl 43.11, N 2.83. Содержание эпоксидных групп-8.70%.

Эндо-эндо-N-глицидилимид -I,2,3,4,II,II-гексахлортетрацикло/6,2,1,1,0^{5,10}/-додец-2-ен-7,8-дикарбоновой кислоты (IIIa).

Получили по условиям синтеза аддукта (Ia) из 21,9г (0,1 г.моль) эндо-N-глицидилимида бицикло/2,2,1/-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (III). 54.6г (0.2 г.моль) ГХЩД 205-207° (из ацетона), R_f -0.33.

Найдено, %: С 41.42, Н 2.60, N 2.80, Cl 43.10. Содержание эпоксидных групп 8.26%. $C_{17}H_{18}O_3NCl_6$. Вычислено, %: С 41.46, Н 2.64, N 2.84, Cl 43.23. Содержание эпоксидных групп - 8.74%.

Эндо-экс-*N*-глицидилимид I, 2, 3, 4, II, II-гексахлортетрацикло/6, 2, 1, 1, 0^{5, 10}/додец-2-ен-7, 8-дикарбоновой кислоты (I_a)

Получили по условиям синтеза аддукта (I_a) из 21,9 г (0,1 г.моль) экс-*N*-глицидилимида бидило/2, 2, 1/-гепт-5-ен-2, 3-дикарбоновой кислоты (I_У), 54,6 г (0,2 г.моль) ГХЦД и 20 мл толуола. Выход 41,8 г (85% от теории), т.пл. 238-6 - 239 (из ацетона). R_f - 0.33. Найдено, %: С 41.44, Н 2.62, N 2.80, Cl 43.26. Содержание эпоксидных групп - 8.40%. $C_{17}H_{18}O_3NCl_6$. Вычислено, %: С 41.46, Н 2.64, N 2.84, Cl 43.23. Содержание эпоксидных групп - 8.74%.

Строение соединений (I_a-I_У) доказано физико-химическими методами, а также встречным синтезом. В ИК-спектре соединений (I_a-I_У) найдены полосы поглощения (Δ), cm^{-1}) 850, 920 и 1265 cm^{-1} , характерные для эпоксидной группы.

Чистоту исходных и синтезированных продуктов контролировали хроматографированием в тонком слое в соответствии с⁷. Методика кинетических измерений и обработка результатов эксперимента описана в предыдущих работах⁵⁻⁹.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М.С.Салахов, А.П.Тимошева, С.Г.Вульфсон, Р.С.Салахова, Н.Э.Мусаева, Н.А.Алекперов, А.Н.Верещагин, Изв.АН СССР, сер.хим., 1975, 869.
2. М.С.Салахов, Н.А.Алекперов, П.М.Поладов, Я.С.Салахова, М.М.Гусейнов, В.Ф.Кучеров, ЖОРХ, 9, 942 (1973).
3. М.С.Салахов, С.А.Мамедов, А.И.Исрафилов, Э.М.Трейвус, Авт.свид.СССР, № 2510470/23-04 от 26.04.78 г.
4. Н.Ф.Мусаева, С.Н.Сулейманов, А.А.Алескеров, М.С.Салахов, Доложено на IV Всесоюзном Советании по динамической стереохимии и реакционной способности, 24-26 ноября, 1977.
5. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, Р.С.Салахова, А.А.Алескеров, С.Н.Сулейманов, Реакц.способн.орг.соед., 14, 307, 313 (1977).

6. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, А.А.Алескеров, С.Н.Сүлейманов, Реакц.способн.орг.соед., 15, 272 (1978).
7. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, С.А.Мамедов, С.Н.Сүлейманов, Реакц.способн.орг.соед., 15, 514 (1978).
8. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, А.К.Караева, С.Н.Сүлейманов, Реакц.способн.орг.соед., 15, 305 (1978).
9. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, М.М.Гүсейнов, С.Н.Сүлейманов, ЖОрХ, 13, 561 (1977).
10. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, С.Н.Сүлейманов, А.А.Байрамов, А.А.Алескеров, Реакц.способн.орг.соед., 15, 443 (1978).
11. В.А.Пальм, "Основы количественной теории органических реакций", Химия, Л., 1977 г.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.
Том ХУІ. Вып. 3(59). Ноябрь 1979. На русском языке.
Тартуский государственный университет. ЭССР,
г. Тарту, ул. Килкооли, 18. Ответственный редактор
В. Пельм. Сдано в печать 29.12.79. Бумага печатная
30x42 1/4. Печ. листов 8,75 (условных 8.14).
Учетно-издат. листов 6,6. Тираж 400. МВ 09702.
Типография ТГУ, ЭССР, г. Тарту, ул. Пялсона, 14.
Заг. № 11. Цена 1 руб.