



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
TARTU STATE UNIVERSITY

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ III VOL.

ВЫП. 4 (10) ISSUE

Декабрь 1966 December

ТАРТУ ★ TARTU

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
TARTU STATE UNIVERSITY

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ III VOL.

ВЫП. 4 (10) ISSUE

Декабрь 1966 December

ТАРТУ ★ TARTU

СО Д Е Р Ж А Н И Е

стр.

I. Эффекты строения

- А.Э. П и х л, В.Г. Т и м о т х е у с,
А.И. Т а л ь в и к, Исследо-
вание кинетики нодирования некото-
рых нитроалканов..... 7
- Л.М. Л и т в и н е н к о, Р.С. П о п о -
в а, А. Ф. П о п о в, К вопро-
су о механизме передачи электрон-
ного влияния заместителей в арома-
тических мостиковых системах..... 17
- Б.Д. Б е л я е в, В.И. З а й о н ц, Б.А.
П о р а й - К о ш и ц, Ц.А. Э й г е с,
К вопросу о строении и превращениях
ароматических диазосоединений. XI.
Строение арилалкилнитрозаминов и их
способность к денитрованию..... 34
- С.М. Ш е й н, Л.А. К о з о р е з, Нук-
леофильное замещение в ароматичес-
ком ряду. Применение уравнения Га-
ммета..... 45

II. Эффекты среды

- Ю.Л. Х а л д н а, Х.И. К у у р а,
Кондуктометрический метод иссле-
дования протонизации электроней-
тральных органических оснований.
IU. Фенол, этиленхлоргидрин, бенза-
мид и пропонамид..... 91

Д. Х а л д н а, Х. К у у р а,
Кондуктометрический метод исследо-
вания протонизации электронейтраль-
ных органических оснований в вод-
ных растворах минеральных кислот.
У. Простые эфиры..... 101

Ю.Л. Х а л д н а, Х.И. К у у р а,
Кондуктометрический метод иссле-
дования протонизации электроней-
тральных органических основа-
ний в водных растворах минераль-
ных кислот. Проверка методики..... 110

C O N T E N T S

pp.
(Summaries)

I. Structural Effects

- A. P i h l, V. T i m o t h e u s,
A. T a l v i k, The Investi-
gation of the Kinetics of the
Iodination of Some Nitroalkanes... 16
- L.M. L i t v i n e n k e, R.S. P o p o v a,
A.E. P o p o v, To the Mecha-
nism of the Transmission of the
Electronic Effects through the
Aromatic Bridged Systems..... 32
- E.J. B e l j a e v, V.I. Z a i o n t s,
B.A. P o r a i - K o s h i t s,
C.A. E i g e s, On the Structure
and Reactions of Aromatic Diazo
Compounds. XL. The Arylalkylnitros-
amines Structure and their Ability
for Denitrosation Reaction..... 43
- S.M. S h e i n, L.A. K o z o r e z,
Nucleophilic Substitution in Aro-
matic Seria. Application of
Hammett Equation..... 90

II. Solvent Effects

- Ů. H a l d n a, H. K u u r a, Basicity
Studies of Organic Compounds by
Conductometric Method. IV. The
Protonation of Phenol, 2-Chloro-

ethanol, Benzamide and Propion-
amide.....

Ū. H a l d n a, H. K u u r a, Basicity
Studies of Organic Compounds by
Conductometric Method. V. The
Protonation of Some Ethers.....

Ū. H a l d n a, H. K u u r a, Basicity
Studies of Organic Compounds by
Conductometric Method. I. Veri-
fication of the Method.....

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИОДИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ НИТРОАЛКАНОВ

А.Э.Пихл, В.Г.Тимотхеус, А.И. Тальвик
Таостуский государственный университет
лаборатория химической кинетики и катализа
гор.Тарту, Эст.ССР

Поступило 2 ноября 1966 г.

Целью настоящей работы явилось исследование зависимости относительной каталитической активности анионов карбоновых кислот от строения нитроалкана. Были измерены скорости реакций иодирования нитроэтана, 2-нитропропана, 1-нитро-2-метилпропана, 1-нитро-3-метилбутана, фенолнитрометана и β -фенилнитроэтана под действием анионов β -хлорпропионовой, глутаровой, гликолевой и хлоруксусной кислот. Выбор карбоновых кислот обусловлен результатами предыдущей работы¹, где было показано, что относительная активность анионов карбоновых кислот может описываться единым значением ρ^* в случае только сходных заместителей (электроотрицательных или углеводородных).

Экспериментальная часть

В работе использовались следующие реактивы:

$C_2H_5NO_2$	- т.к. 71°C/210 мм, d_4^{20} 1,0506, n_D^{20} 1,3898;
изо $C_3H_7NO_2$	- т.к. 40,8 - 41,8°C/40 мм, d_4^{20} 0,9927, n_D^{20} 1,3944;
изо $C_4H_9NO_2$	- т.к. 46,5 - 47,0°C/20 мм, d_4^{20} 0,9657, n_D^{20} 1,4062;

изо $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$	- т.к. 67,2 - 68,0°C/20 мм, d_4^{20} 0,9518, n_D^{20} 1,4160;
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2$	- т.к. 104 - 106°C/2 мм, d_4^{20} 1,1333, n_D^{20} 1,5276;
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_2$	- т.к. 112 - 113°C/10 мм, d_4^{20} 1,1520, n_D^{20} 1,5324;
$\text{ClC}_2\text{H}_4\text{COOH}$	- "ч", дважды перекристаллизованная из воды, т.пл. 40,5 - 41,5°C;
$\text{HOOC}_3\text{H}_6\text{OOH}$	- "ч", дважды перекристаллизованная из воды, т.пл. 97,5°C;
HOCH_2COOH	- "ч", дважды перекристаллизованная из воды, т.пл. 74 - 76°C;
ClCH_2COOH	- "ч", перегнанная в вакууме, перекристаллизованная из эфира, т.пл. 63°C.

Все использованные нитроалканы, кроме 2-нитропропана, были синтезированы из соответствующих иодистых алкилов с AgNO_2 в абсолютном эфире² и ректифицированы в вакууме. Нитроэтан, 1-нитро-2-метилпропан и 1-нитро-3-метилбутан были дополнительно очищены на препаративном газовом хроматографе. 2-нитропропан марки "ч" был ректифицирован в вакууме и очищен на препаративном газовом хроматографе.

Кинетические опыты проводили в воде при температурах 25, 35 и 45°C по использованной ранее^{1,3} спектрофотометрической методике.

Во всех исследованных случаях реакция имела нулевой порядок по иоду. Мономолекулярные константы скорости были рассчитаны из кинетических кривых нулевого порядка по уравнению

$$k_I = \frac{\Delta D}{\epsilon \cdot \Delta t \cdot c_0} \quad (\text{сек}^{-1}), \quad (I)$$

где C_0 - начальная концентрация нитроалкана и ε - коэффициент молярного погашения иода при $465 \text{ м}\mu^I$. В значениях мономолекулярных констант скоростей проявилось также каталитическое действие воды и только в некоторых случаях оно было меньше точности эксперимента. Рассчитанные по соответствующим уравнениям

$$k_{II} = k_I [RCOO^{\ominus}] \quad (2)$$

или

$$k_{II} = k_0 + k_I [RCOO^{\ominus}] \quad (3)$$

значения бимолекулярных констант скоростей представлены в таблице 1. Найденные значения предэкспоненциальных множителей и энергий активации приведены в таблице 2.

Таблица 1

Средние значения бимолекулярных констант скоростей реакции иодирования нитроалканов под действием R_1COO^{\ominus} (размерность - л моль⁻¹ сек⁻¹, указаны средние ошибки, k - число статистических степеней свободы).

№№	Нитроалкан	R_1	$t^{\circ}C$	k_{II}	k
I	2	3	4	5	6
I	Нитроэтан	$HOOC_3H_6$	25	$(4,15 \pm 0,16) \cdot 10^{-5}$	2
			35	$(1,30 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	2
			45	$(3,74 \pm 0,12) \cdot 10^{-4}$	2
2	Нитроэтан	$HOCH_2$	25	$(1,08 \pm 0,21) \cdot 10^{-5}$	2
			35	$(3,30 \pm 0,20) \cdot 10^{-5}$	2
			45	$(8,98 \pm 0,22) \cdot 10^{-5}$	2
3	Нитроэтан	$ClCH_2$	25	$(2,58 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$	2
			35	$(8,38 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$	2
			45	$(2,65 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$	2

I	2	3	4	5	6
4	2-нитропропан	$\text{HOOO}_{\text{3}}\text{H}_6$	25	$(4,58 \pm 0,18) \cdot 10^{-6}$	2
			35	$(1,51 \pm 0,04) \cdot 10^{-5}$	2
			45	$(4,43 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	2
5	2-нитропропан	HOOOCH_2	25	$(1,32 \pm 0,14) \cdot 10^{-6}$	2
			35	$(4,52 \pm 0,30) \cdot 10^{-6}$	2
			45	$(1,36 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	2
6	2-нитропропан	ClCH_2	25	$(3,64 \pm 0,26) \cdot 10^{-7}$	2
			35	$(9,88 \pm 1,02) \cdot 10^{-7}$	2
			45	$(3,55 \pm 0,14) \cdot 10^{-6}$	2
7	1-нитро-2-метил-пропан	$\text{HOOO}_{\text{3}}\text{H}_6$	25	$(2,02 \pm 0,04) \cdot 10^{-5}$	2
			35	$(6,19 \pm 0,16) \cdot 10^{-5}$	2
			45	$(1,71 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$	2
8	1-нитро-2-метил-пропан	HOCH_2	25	$(4,53 \pm 0,13) \cdot 10^{-6}$	3
			35	$(1,59 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$	3
			45	$(4,73 \pm 0,09) \cdot 10^{-5}$	3
9	1-нитро-2-метил-пропан	ClOCH_2	25	$(1,11 \pm 0,17) \cdot 10^{-6}$	4
			35	$(3,71 \pm 0,40) \cdot 10^{-6}$	4
			45	$(1,14 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$	4
10	1-нитро-3-метил-бутан	$\text{ClO}_{\text{2}}\text{H}_4$	25	$(2,58 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$	3
			35	$(7,11 \pm 0,18) \cdot 10^{-5}$	3
			45	$(1,79 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$	3
11	Фенилнитро-метан	$\text{HOOO}_{\text{3}}\text{H}_6$	25	$(1,05 \pm 0,06) \cdot 10^{-3}$	4
			35	$(2,68 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$	4
			45	$(6,93 \pm 0,66) \cdot 10^{-3}$	4
12	Фенилнитро-метан	HOCH_2	25	$(2,64 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	2
			35	$(7,20 \pm 0,59) \cdot 10^{-4}$	2
			45	$(1,87 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$	2

1	2	3	4	5	6
13	Фенилнитро- метан	$C_6H_5NO_2$	25	$(9,96 \pm 0,46) \cdot 10^5$	3
			35	$(2,62 \pm 0,20) \cdot 10^4$	3
			45	$(5,99 \pm 0,37) \cdot 10^4$	3
14	β -Фенил- нитротан	$HOOC-C_6H_4NO_2$	25	$(8,12 \pm 0,44) \cdot 10^5$	5
			35	$(2,59 \pm 0,10) \cdot 10^4$	5
			45	$(7,26 \pm 0,32) \cdot 10^4$	4
15	β -Фенил- нитротан	$HOOC-C_6H_4NO_2$	25	$(2,92 \pm 0,06) \cdot 10^5$	4
			35	$(8,02 \pm 0,14) \cdot 10^5$	4
			45	$(1,80 \pm 0,01) \cdot 10^4$	4
16	β -Фенил- нитротан	$C_6H_5NO_2$	25	$(6,88 \pm 0,85) \cdot 10^6$	3
			35	$(2,14 \pm 0,11) \cdot 10^5$	7
			45	$(5,88 \pm 0,15) \cdot 10^5$	5

Таблица 2

Наиболее вероятные значения $\lg A$ и B (указаны средние ошибки, нумерация соответствует табл. I).

№	$\lg A$	B (ккал)
1	$10,86 \pm 0,01$	20800 ± 10
2	$9,45 \pm 0,19$	19650 ± 280
3	$10,45 \pm 0,21$	21890 ± 290
4	$10,27 \pm 0,18$	21290 ± 260
5	$10,14 \pm 0,21$	21850 ± 300
6	$9,49 \pm 0,83$	21760 ± 11780
7	$10,08 \pm 0,12$	20170 ± 170
8	$10,88 \pm 0,24$	22130 ± 340
9	$8,76 \pm 0,07$	19870 ± 100
10	$8,10 \pm 0,12$	18280 ± 170
11	$10,20 \pm 0,38$	18010 ± 540
12	$10,14 \pm 0,18$	18740 ± 250
13	$8,48 \pm 0,27$	17030 ± 380

№	$\lg A$	B (кал)
I4	$11,09 \pm 0,31$	$20\ 710 \pm 440$
I5	$7,84 \pm 0,50$	$16\ 870 \pm 720$
I6	$9,51 \pm 0,28$	$20\ 010 \pm 400$

Обсуждение результатов

Значения констант скоростей обрабатывались на ЭВМ Урал-4⁴ по уравнению

$$\lg k = \chi_0 + \beta^* \chi_1 + \frac{\chi_2}{T} + \frac{\beta^* \chi_3}{T} \quad (4)$$

где $\lg k_0 = \chi_0 + \frac{\chi_2}{T}$

$$\text{и } \rho^* = \chi_1 + \frac{\chi_3}{T},$$

для каждого нитроалкана в отдельности. Значения β^* для $\text{НОСОС}_3\text{H}_6$ принималось равным $0,14^I$.

Результаты решения систем корреляционных уравнений типа (4) показали, что во всех случаях одна из величин χ_1 или χ_3 незначима. В случае нитроэтана и 1-нитро-2-метилпропана оба варианта, т.е. $\chi_1 = 0$ или $\chi_3 = 0$, имеют практически одинаковую точность. В случае же 2-нитропропана и фенилнитрометана с большой вероятностью $\chi_3 = 0$. Поэтому мы приняли, что величины ρ^* для всех изученных нитроалканов не зависят от температуры в интервале от 25 до 45°C. Рассчитанные из такого предположения значения регрессионных коэффициентов представлены в таблице 3.

Для всех изученных нитроалканов, за исключением β -фенилнитроэтана, отклонения от уравнения (4) меньше возможных ошибок эксперимента в пределах 99-процентного доверительного интервала. Это означает, что для этих соединений величины ρ^* действительно не зависят от температуры в пределах достигнутой точности эксперимента. Однако,

Таблица 3

Вероятные значения регрессионных коэффициентов уравнения (4) (ошибки - средние квадратические, s - среднее отклонение, r - коэффициент корреляции)

Нитроалкан	χ_0	$\chi_1 (p^*)$	χ_2	s	r
Нитроэтан	11,18 $\pm 0,46$	-1,263 $\pm 0,035$	-4600 ± 140	0,021	1,000
2-Нитропропан	10,50 $\pm 0,16$	-1,226 $\pm 0,012$	-4672 ± 52	0,007	1,000
1-Нитро-2-метилпропан	11,12 $\pm 0,36$	-1,352 $\pm 0,037$	-4673 ± 113	0,029	0,994
Фенилнитрометан	9,87 $\pm 0,23$	-1,129 $\pm 0,011$	-3785 ± 70	0,015	0,998
β -Фенилнитроэтан	10,12 $\pm 0,56$	-1,175 $\pm 0,040$	-4182 ± 172	0,038	0,997

данные для β -Фенилнитроэтана не описываются уравнением (4) до ошибок эксперимента. Сравнение данных таблиц 2 и 3 показывает, что это может быть связано с заместителем OH. Для однозначного решения проблемы зависимости активационных параметров от строения реагентов исходные данные охватывают слишком узкую область температур и заместителей.

Наиболее важным результатом проведенной обработки экспериментальных данных является предположение о зависимости величины p^* от строения нитроалкана.

Исходя из имеющихся данных⁵, согласно которым относительная кинетическая кислотность нитроалканов определяется индукционным эффектом и гиперконъюгацией, представляет интерес выяснить, существует ли определенная зависимость

между величиной ρ^* и этими факторами. Сумма постоянных σ^* и разность числа водородных атомов в α -положении к нитрогруппе для данного и стандартного (2-нитропропан) соединений $R_2R_3CNO_2$ представлены в таблице 4 совместно с величинами ρ^* . Видно, что симбатность между величинами ρ^* и $\sum \sigma^*$ существует, но только для соединений с $\Delta n_H = 1$.

Таблица 4
Значения $\sum \sigma^*$ и Δn_H для $R_2R_3CNO_2$

Нитроалкан	$\sum \sigma^*$	Δn_H	ρ^*
2-нитропропан	0,000	0	-1,23
1-нитро-2-метилпропан	0,300	1	-1,35
Нитроэтан	0,490	1	-1,26
β -Фенилнитроэтан	0,705	1	-1,18
Нитроэтан	0,980	2	-1,41 ^I
Фенилнитроэтан	1,090	1	-1,13

Возможно, что между ними существует даже линейная зависимость (см. рис. I). С другой стороны, с увеличением Δn_H увеличивается и абсолютное значение ρ^* .

Эти результаты показывают, что чувствительность изученных реакционных серий к индукционному эффекту заместителя в анионе карбоновой кислоты действительно может определяться теми же факторами, от которых зависит относительная кинетическая кислотность нитроалканов. Если такая гипотеза соответствует действительности, можно в данном случае ожидать соблюдения закономерностей перекрестной корреляции (см. напр. 6, 7). Ответ на этот вопрос мы надеемся получить после уточнения числа атомов иода, вступающих в нитроалканы при йодировании.

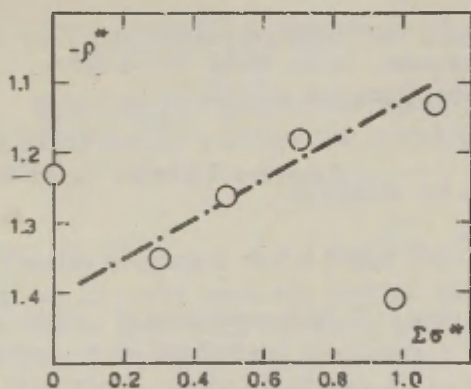


Рис. I. Зависимость величины ρ^{**} от $\Sigma\sigma^{**}$

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А.Э.Пихл, В.О.Пихл, А.И.Тальвик, настоящий сборник, 2, № 5(5), 173 (1965).
2. N. Kernblum, В. Тауб, Н.Е. Унггаде, J. Am. Chem. Soc., 76, 3209 (1954).
3. А.И.Тальвик, В.О.Пихл, А.Э.Мэй, Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии, I, Тарту, 1962, стр.102.
4. А.Р.Ихер, В.К.Кыхо, настоящий сборник, 2, № 2(4), 108 (1965).
5. В.М.Беликов, А.И.Тальвик, Ц.Б.Корчемная, настоящий сборник, 2, № I, 10 (1965).
6. S.I. Miller, J. Am. Chem. Soc., 81, 101 (1959).
7. В.А.Палъм, Усп. химии, 30, 1069 (1961).

The Investigation of the Kinetics of the
Iodination of Some Nitroalkanes.

A.Pihl, V.Timotheus, A.Talvik
Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R.

Received November 2, 1966.

S u m m a r y

For glutarate, β -chloropropionate, glycollate, and chloroacetate - catalysed iodination of nitroethane, 2-nitropropane, 1-nitro-2-methylpropane, 1-nitro-3-methylbutane, phenylnitromethane, β -phenylnitroethane in water, rate data have been obtained spectrophotometrically at 25°, 35° and 45°. The results are listed in Tables 1 and 2 (k - the number of statistical degrees of freedom).

The values of second order rate constants were treated by digital computer according to Eq.(4) for each nitroalkane separately. The results are given in Table 3 (s - mean deviation, r - multiple correlation coefficient).

The ρ^* - values are independent of temperature within of experimental error, but may depend on the σ^* - and Δn_H - values of nitroalkanes (see Table 4 and Fig.1).

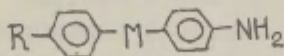
К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕДАЧИ ЭЛЕКТРОННОГО ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В АРОМАТИЧЕСКИХ МОСТИКОВЫХ СИСТЕМАХ.

Л.М.Литвиненко, Р.С.Попова, А.Ф.Попов.

Донецкий государственный университет,
Донецкий физико-технический институт АН УССР.

Поступило 22 ноября 1966 г.

В течение последних лет в нашей лаборатории проводятся работы по изучению кинетики реакции ацилирования, а также некоторых других химических и физических свойств аминопроизводных вида [I-3]:



(I)

где M — мостиковые углеродсодержащие или гетероатомные группировки, а R — заместитель. Мостиковые соединения такого вида вследствие своеобразия их структуры и вытекающих отсюда свойств, помимо теоретического интереса, находят в настоящее время различное практическое применение [4] в анилино-красочной промышленности, фармации, в производстве взрывчатых веществ, физиологически активных препаратов и так далее.

Однако, вопрос о характере передачи влияния заместителей R через подобные системы, а так же о роли мостиковой группировки M в этом процессе до сих пор остается не до конца ясным (см. [I-3] и цит. там литературу)*/.

Первоначально передающая способность систем типа I оценивалась отношением констант скоростей для реакций незамещенного амина (R = H) и его п'-нитропроизводного (R=NO₂), т.е. фактором $f = k_H/k_{NO_2}$ [I, 7]. Было показано, что передача влияния заместителей затухает при переходе от системы бифенила (мостик в I отсутствует) к системам с углеродсодержащими мостиками. Если же между бензольными ядрами бифенила

*/См. также дискуссию в этой области [5,6].

включать гетероатомные мостики, то электронная проводимость не только не уменьшается, но даже возрастает. Указанное явление, проявляющееся исключительно в системах, где в качестве мостика выступают гетероатомы с неподеленными парами электронов, было названо положительным мостиковым эффектом (ПМЭ) [8].

До последнего времени оставалось неясным, проявляется ли ПМЭ лишь тогда, когда на функциональную аминогруппу в I воздействует резко отличная от неё по электронной природе группа NO_2 , или же этот эффект должен наблюдаться при воздействии на неё других заместителей R, в особенности такого сильного электронодонора, как вторая аминогруппа. Интересно также было оценить указанный эффект при помощи корреляционных уравнений^{*/}.

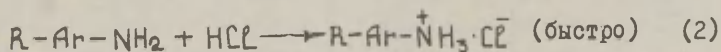
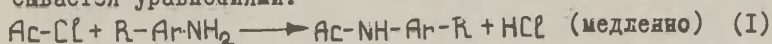
В связи со сказанным выше в настоящей работе приведены результаты по кинетике реакций 4-аминодифенилсульфида, 4-аминодифенилметана, 4,4'-диаминодифенилсульфида и 4,4'-диаминодифенилметана с бензоилхлоридом (БХ) и пикрилхлоридом (ПХ) в бензольном растворе. При обсуждении полученных результатов привлечены данные по реакционной способности п-фенилендиамин и бензидин в тех же реакциях [9], а так же некоторых других соединений типа I [1,3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

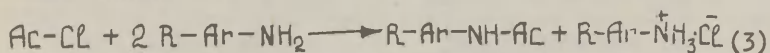
Приготовление и очистка веществ. Бензол [10], бензоилхлорид [11], пикрилхлорид [12], 4-аминодифенилметан [13] и 4-аминодифенилсульфид [14] приготавливали, как указано ранее. 4,4'-Диаминодифенилсульфид, полученный согласно [15], очищали перекристаллизацией из водного (1:1) метансла (с активированным углем), четыреххлористого углерода и дважды из бензола (т.пл. 108-109° [16]). 4,4'-Диаминодифенилметан получали, как описано в [17], и перекристаллизовывали дважды из водного (1:2) изопропанола (с активированным углем), четыреххлористого углерода и два раза из бензола (т.пл. 92-93° [16]).

Кинетические измерения и результаты. В сообщении [9],
^{*/} Последний метод более универсален, но он не противоречит прежнему подходу, так как $\rho_{\text{NO}_2}^{\text{I}}$.

посвященном изучении кинетики ацилирования ароматических диаминов различными электросфильными реагентами, было показано, что такие диамины, как п-фенилендиамин и бензидин, взятые в достаточном избытке относительно второго реагента, взаимодействуют с ПХ и БХ со скоростями, удобными для измерения. В этом случае имеет место исключительно процесс моноацилирования диамина. Стехиометрия указанных реакций описывается уравнениями:



Или суммарно:



Методика измерения скорости реакций^{ж/}, а также способ вычисления констант скоростей второго порядка (k) (по псевдо-мономолекулярным кинетическим кривым процесса моноацилирования), энергий активации (E_a), фактора частоты ($\lg A$) и энтропии активации (ΔS^\ddagger) описаны ранее [9].

Начальная концентрация электрофильных агентов (a) всегда была меньше по сравнению с амином (b) (либо в два раза в случае моноаминов, либо в 5 - 20 раз в некоторых опытах с моноаминами и для всех диаминов [9]). Константы скорости, полученные при разных соотношениях реагентов всегда совпадали между собой в пределах ошибок опытов. Там, где концентрации реагентов брались в эквимолекулярных соотношениях, скорость реакции измерялась как по [9], так и согласно [11, 12]. Оба метода давали совпадающие результаты.

Примеры кинетических измерений для реакций амчнопроизводных дифенилметана и дифенилсульфида приведены в развер-

^{ж/} При измерении скорости реакции 4-аминодифенилсульфида с БХ после прекращения процесса путем добавления 1н. водного раствора HNO_3 и последующего энергичного встряхивания образовывалась устойчивая эмульсия, не позволяющая количественно отделить водный слой. Эмульсия разрушалась добавлением 5 мл изоамилового спирта.

Т а б л и ц а I.

Кинетика реакций моноаминов с бензоилхлоридом при 25⁰.

4-аминодифенилсульфид			4-аминодифенилметан		
$\alpha = 0,0005; \beta = 0,01$			$\alpha = 0,00125; \beta = 0,0025$		
время (мин.)	выход (%)	k (л/моль·сек)	время (мин.)	выход (%)	k (л/моль·сек)
58	29,6	0,0101	10	21,3	0,181
83	40,5	0,0104	17	31,7	0,180
112	49,3	0,0101	27	41,5	0,176
148	58,2	0,0100	40	52,4	0,184
194	69,4	0,0102	80	67,0	0,169
$k_{\text{ср.}} = 0,0102 \pm 0,0001$			$k_{\text{ср.}} = 0,178 \pm 0,005$		

нумом виде в табл. I-2.

В табл. 3 сведены основные данные по кинетике исследованных в настоящей работе реакций.

Продукты реакции. По методике [9] была проведена идентификация продуктов реакции моноацилирования диаминов в условиях, близких к кинетическим. Все эти соединения получаются с количественными выходами. Пикрильные производные оказались не описанными в литературе. N-Пикрил-4,4'-диаминодифенилсульфид перекристаллизован до постоянной т.пл. 185-185,5⁰ два раза из метанола (один раз с активированным углем) и два раза из бензола. Найдено % N: 16,45. $C_{18}H_{13}N_5O_6S$. Вычислено % N: 16,39. N-Пикрил-4,4'-диаминодифенилметан очищен аналогичным образом до постоянной т.пл. 168-169⁰. Найдено % N: 17,23. $C_{19}H_{15}N_5O_6$. Вычислено % N: 17,11.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Рис. I показывает, что влияние заместителей на реакционную способность функциональной аминогруппы в молекулярных системах бензола, бифенила, дифенилметана и дифенилсульфида удовлетворительно подчиняется^{*/} уравнению Хамметта-Тафта с

^{*/}Графики рис. I построены на основании данных табл. 3 и ранее опубликованных результатов [9, 18].

Т а б л и ц а 2.

Кинетика реакций диаминов с ацилхлоридами при 25°.

4,4'-диаминодифенилсульфид					
Пикрилхлорид			Бензоилхлорид		
$\alpha = 0,000125$; $\beta = 0,000625$			$\alpha = 0,0005$; $\beta = 0,005$		
время (мин.)	выход (%)	k (л/моль·с.)	время (мин.)	выход (%)	k (л/моль·сек)
13	34,0	0,107	15	27,2	0,0358
17	45,1	0,117	23	47,0	0,0476
24	51,5	0,101	32	62,5	0,0518
34	57,5	0,084	43	67,6	0,0444
42	71,6	0,100	55	79,7	0,0484
$k_{\text{ср.}} = 0,102 \pm 0,006$			$k_{\text{ср.}} = 0,0456 \pm 0,0037$		
4,4'-диаминодифенилметан					
$\alpha = 0,000125$; $\beta = 0,00125$			$\alpha = 0,000125$; $\beta = 0,000625$		
4	31,4	0,618	13	24,2	0,284
7	48,4	0,614	19	31,3	0,264
10	59,4	0,603	28	44,3	0,278
14	74,6	0,649	39	55,7	0,278
19	81,4	0,590	55	67,5	0,272
$k_{\text{ср.}} = 0,611 \pm 0,007$			$k_{\text{ср.}} = 0,275 \pm 0,013$		

использованием постоянных заместителей σ^0 [19]:

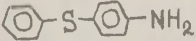
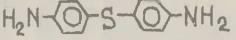
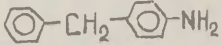
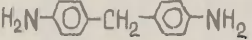
$$\lg k = \lg k_0 + \rho^0 \sigma^0 \quad (4)$$

Значения констант ρ^0 , вычисленные методом наименьших квадратов, приведены в табл.4. Там же собраны из литературных источников и значения констант ρ для некоторых аналогичных систем.

Сравнение величин ρ^0 для систем бензола и бифенила показывает, что проводимость при переходе от одноядерных соединений к двуядерным сильно затухает, уменьшаясь примерно в 4 раза как по данным кинетических измерений, так и определе-

Т а б л и ц а 3.

Сводные данные по кинетике реакций аминов с ацилхлоридами^{ж/}.

Амины	Ацил-хлорид	$k_{60^\circ} \cdot 10^2$	$k_{15^\circ} \cdot 10^2$	$k_{25^\circ} \cdot 10^2$	E_A (ккал/моль)	$\lg A$	ΔS^\ddagger (ккал/град·моль)
	ПХ	-	-	$2,08 \pm 0,70$ [8]	-	-	-
	БХ	$0,316 \pm 0,005$	$0,564 \pm 0,004$	$1,02 \pm 0,01$	10,2	5,48	-35,4
	ПХ	$3,39 \pm 0,07$	$6,84 \pm 0,37$	$9,90 \pm 0,20$	9,2	5,77	-34,0
	БХ	$1,18 \pm 0,02$	$2,17 \pm 0,60$	$4,56 \pm 0,37$	11,7	7,26	-27,9
	ПХ	-	-	$33,8 \pm 0,7$ [13]	-	-	-
	БХ	-	-	$18,0 \pm 0,3$	-	-	-
	ПХ	$28,0 \pm 1,2$	$43,5 \pm 0,8$	$61,1 \pm 0,7$	6,8	4,78	-39,1
	БХ	$12,4 \pm 0,1$	$18,3 \pm 0,3$	$27,5 \pm 1,3$	7,2	4,75	-38,7

^{ж/}Приведены средние значения констант из всех опытов при различных разбавлениях и соотношениях реагентов.

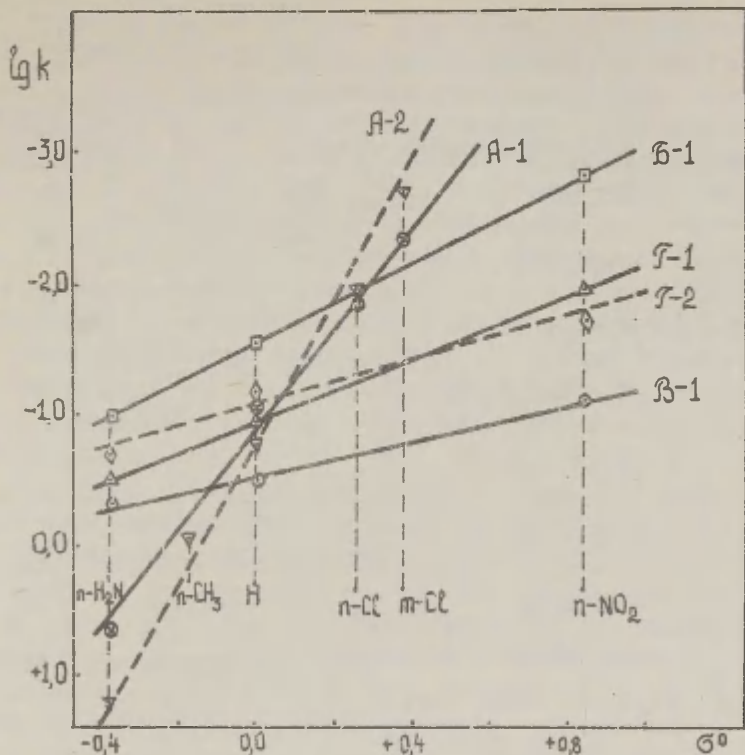


Рис. I. Корреляция между $\lg k$ и σ° для реакций аминопроизводных бензола (А), дифенилсульфида (Б) и дифенилметана (В) и бифенила (Г) с пикрилхлоридом (1 — сплошная линия) и бензоилхлоридом (2 — пунктирная линия) в бензоле при 25° .

ния величин pK_a (ср. № I и 2). Аналогичное явление наблюдалось по данным исследования полярографических полуволи восстановления соответствующих ацетильных производных (3, I раза) [21], полярографических полуволи восстановления и спектров ЭПР анион-радикалов в ряду однотипных нитропроизводных (2,5 — 4 раза) [22] и по другим характеристикам подобного рода систем (см. [1,2] и цит. там литературу).

Т а б л и ц а 4.

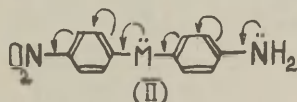
Значения величин ρ для мостиковых соединений в различных реакционных сериях.

№ п/п	Ацилирование аминов				pK _a [2]
	Система	Ацил-хлорид	ρ_{25° [I]	$\rho_{25^\circ}^0$	ρ
1.	R-C ₆ H ₄ -NH ₂	ПХ БХ	17000 -	-5,7 -4,1	-2,77
2.	R-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -NH ₂	ПХ БХ	13,6 -	-1,5 -0,98	-0,63
3.	R-C ₆ H ₄ -CH ₂ -C ₆ H ₄ -NH ₂	ПХ БХ	5,9 -	-0,90 -0,48 ^{б)}	-0,40 ^{а)}
4.	R-C ₆ H ₄ -S-C ₆ H ₄ -NH ₂	ПХ БХ	30,7 -	-2,1 -1,7 ^{б)}	-0,98
Диссоциация кислот [I9]			Обмен галоида [I9]: Ag-M-Cl + J ⁻ → Ag-M-J + Cl ⁻		
№ п/п	Система	ρ	№ п/п	Система	ρ
5.	R-C ₆ H ₄ -COOH	1,00	12.	R-C ₆ H ₄ -CH ₂ -CH ₂ -Cl	0,59
6.	R-C ₆ H ₄ -CH ₂ -COOH	0,49	13.	R-C ₆ H ₄ -S-CH ₂ -CH ₂ -Cl	0,67
7.	R-C ₆ H ₄ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	0,24	Гидролиз хлоридов [20]		
8.	R-C ₆ H ₄ -S-CH ₂ -COOH	0,56			
9.	R-C ₆ H ₄ -Se-CH ₂ -COOH	0,42	14.	R-C ₆ H ₄ -CH ₂ -Cl	-1,81
10.	R-C ₆ H ₄ -CH=CH-COOH	0,39	15.	R-C ₆ H ₄ -S-CH ₂ -Cl	-2,60
11.	R-C ₆ H ₄ -C≡C-COOH	0,62			

^{а, б)} Величины ρ для этих реакций вычислены по двум точкам с R, равными H и NO₂ (а) или H и NH₂ (б).

При введении мостика между бензольными ядрами происходит существенное изменение передающей способности двухатомной системы. Метиленовое звено уменьшает проводимость примерно вдвое в случае обеих серий реакций (ср. №№ 2 и 3). Последнее согласуется с исследованием таких систем другими методами [1,2]. В то же время при введении атома серы ($M = S$ в I) электронная проводимость существенно возрастает (ср. №№ 2 и 4). Молекулярная система дифенилсульфида является лучшим проводником электронных эффектов по сравнению с бифенилом и, особенно, дифенилметаном. В последнем случае ПМЭ обнаруживается наиболее ярко. Это ещё раз подтверждает сделанные ранее выводы о проявлении ПМЭ в случае систем, включающих мостиковые гетероатомы с неподеленной парой электронов [1-3].

Тот факт, что характер изменения величины ρ^0 аналогичен изменению фактора f (табл.4 и на рис. I точки для NH_2 -заместителей удовлетворительно укладываются на линейные графики), свидетельствует о том, что ПМЭ обнаруживается не только при воздействии заместителя NO_2 на аминогруппу, но и в случае любого заместителя R (в том числе и второй аминогруппы). Таким образом, снимается вопрос [1,6] о том, что ПМЭ обусловлен существованием полярного сопряжения типа:



Полученные нами данные по проводимости мостиковых систем хорошо согласуются с результатами, приведенными другими авторами (табл.4). Действительно, метиленовое звено при переходе от серии 5 к 6 или от серии 6 к 7 примерно вдвое уменьшает проводимость системы. В то же время введение атома серы, как и в нашем случае, так же сопровождается возрастанием проводимости примерно в 1,2 - 1,4 раза: данные по диссоциации карбоновых кислот (ср. №№ 6 и 9), обмену галоида (ср. №№ 13 и 14) и гидролизу соответствующих галогенидов (ср. №№ 15 и 16).

Ранее было показано [1], что замена гетероатома S

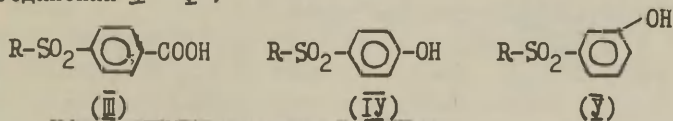
непредельными мостиками $\text{CH}=\text{CH}$ или $\text{C}\equiv\text{C}$ сопровождается падением проводимости системы. Аналогичный вывод вытекает из сравнения результатов по диссоциации карбоновых кислот. Для этого необходимо сопоставить серию 9 с данными серий II и I2, предварительно уменьшив в случае этих двух последних серий значения ρ вдвое (на величину ослабления проводимости, вызываемого метиленовым звеном). Тогда ρ для систем с мостиками $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ (0,19) и $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$ (0,31) будут значительно ниже, чем для систем с мостиками $\text{S}-\text{CH}_2$ (0,56) и $\text{Se}-\text{CH}_2$ (0,42). Рассчитанные указанным образом значения ρ для систем с непредельными углеводородными мостиками примерно совпадают с величиной для мостика CH_2-CH_2 (№ 7). Таким образом здесь снова имеет место аналогия с полученными нами ранее результатами о том, что проводимость мостиков $\text{CH}=\text{CH}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ примерно равна таковой для метиленового звена и значительно ниже, чем в случае гетероатомных однозвенных мостиков [I, I8]. Вывод о том, что мостики $\text{CH}=\text{CH}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ несколько уступают по передаче электронных влияний метиленовому звену был также сделан на основе рассмотрения некоторых реакций [23] в ряду производных карбоновых кислот (диссоциация в различных растворителях, этерификация и гидролиз эфиров).

Следовательно, приведенные в табл.4 результаты показывают, что ПМЭ обнаруживается не только при помощи кинетического (ацилирование аминов, гидролиз и обмен галоидов), но и термодинамического методов (pK_a диссоциации сопряженных аминов кислот [2] и диссоциация карбоновых кислот). Этот же эффект недавно был подтвержден путем спектроскопических измерений (определение частот валентных колебаний NH в аминах типа I)[2]. Все это говорит о том, что каким бы путем мы не подходили к исследованию указанного явления, оно в одних случаях резче, в других несколько слабее, но всегда четко обнаруживается.

На основе изложенных фактов можно сделать некоторые заключения о природе ПМЭ, которая в значительной степени обусловлена способностью неподеленных электронов гетероатома вступать в p,n -сопряжение с электронной системой

бензольных колец^{*/}. О важной роли неподеленной пары электронов на гетероатоме свидетельствуют, кроме приведенных ранее данных (см. [1,18] и цит. там литературу), так же и измерения констант диссоциации ариламинуксусных кислот [24] вида $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$. В том случае, когда неподеленная пара электронов у азота отсутствует (аминогруппа протонирована), величина ρ уменьшается в 2,7 раза.

Тот факт, что проводимость систем 2-4 (табл.4) подчиняется уравнению (4) с использованием величин σ^0 , характеризующих индукционное влияние сложного заместителя $R-\text{C}_6\text{H}_4-$, позволяет сделать вывод о том, что ПМЭ в системах типа I обусловлен комбинированной передачей электронного влияния через мостик, а именно — по индукционному механизму от одного ядра к мостику и по механизму сопряжения мостикового гетероатома с другим ядром [2,3]. Причем, это сопряжение должно изменяться под индукционным влиянием первого ядра. Действительно, в ряде работ [6,25,26] показано изменение характера гибридизации гетероатома присоединенного к замещенному бензольному ядру, что связано со степенью сопряжения указанного гетероатома с ядром [27]. Хорошим экспериментальным подтверждением зависимости эффекта сопряжения мостиковой группировки от индукционного воздействия заместителя служит работа [28], где установлена линейная корреляция величин σ_R , характеризующих способность заместителя $R-\text{SO}_2-$ вступать в сопряжение, от индукционных постоянных, σ_I (по результатам диссоциации^{*/} соединений III - V)

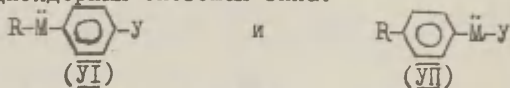


^{*/} В случае серы, помимо неподеленных p-электронов, в сопряжении с π -электронной системой ароматического ядра могут участвовать так же вакантные d-орбиты, что отмечалось ранее [3].

^{*/} Величины индукционных констант (σ_I) для заместителей $R-\text{SO}_2-$ были определены по данным диссоциации соответствующих производных уксусной кислоты [28].

Физический смысл приведенной выше трактовки природы ПМЭ состоит скорее всего в следующем. Известно, что системы типа I с однозвенными мостиками ангулярны и некопланарны [2, 25, 29]. Это означает, что если неподеленная пара электронов гетероатома ориентирована примерно параллельно направлению π -электронов одного бензольного ядра ([2] и цит. там литература), то оси электронных облаков указанных электронов гетероатома и π -электронов другого бензольного ядра должны пересекаться под тем же углом, на который повернуты плоскости бензольных ядер. Из этого следует, что имеются благоприятные условия для сопряжения свободных электронов мостикового гетероатома лишь с электронной системой одного бензольного ядра, а с π -электронами второго ядра взаимодействие может осуществляться преимущественно по индукционному механизму. О том, что сопряжение мостика происходит только с одним ядром, свидетельствуют данные работы [30]. В ней на основе измерений УФ-спектров поглощения (особенно чувствительных к сопряжению) систем типа I показано, что имеет место взаимодействие электронов мостика M только с одним ядром. Кривые поглощения как бы состоят из полос двух разобценных систем сопряжения: $R-C_6H_4-MH$ и $NH-C_6H_4-R$. При этом, вероятно, нельзя отдать предпочтения одному ядру перед другим, что подтверждается отмеченным выше совпадением проводимости влияния заместителей в случае систем I (см. также [1]) и $R-C_6H_4-M-X$ (табл. 4), где X - $-COOH$, либо галоид.

Таким образом, из данных, собранных в табл. 4, следует, что ПМЭ проявляется не только в двуядерных системах вида I, но и в одноядерных системах типа:



Это указывает на то, что ПМЭ может иметь место в случае различной последовательности в действии эффекта сопряжения и индукционного при передаче влияния от заместителя к реакционному центру Y.

Приведенная уточненная трактовка ПМЭ (ср. [2, 3]) позволяет объяснить, почему между химическими методами исследе-

дования проводимости молекулярных систем с мостиковыми гетероатомами и данными, полученными при помощи изучения УФ-спектров поглощения (см. [2, 6, 18, 30, 31]), а так же изменениями интенсивностей ИК-спектров [32] и спектров комбинационного рассеяния [33], наблюдается расхождение. Дело в том, что химические методы чувствительны к передаче электронных эффектов как по индукционному механизму, так и по механизму сопряжения. В то же время при помощи названных здесь спектральных исследований можно охарактеризовать в первую очередь передачу электронного взаимодействия между бензольными ядрами через мостик лишь по механизму сопряжения. Следовательно, в последнем случае гетероатомы выступают как изоляторы сопряжения, так как они могут вступать в сопряжение только с одним из ядер, взаимодействуя с другим по индукционному механизму. Что же касается сдвига частот валентных колебаний N-H в ИК-спектрах [2], то этот метод дает информацию об электронных изменениях непосредственно у реакционного центра. Поэтому полученные здесь выводы полностью согласуются с результатами химических методов [2].

ВЫВОДЫ

На основе новых экспериментальных результатов по изучению кинетики ацилирования пикрилхлоридом и бензоилхлоридом ряда двуядерных ароматических аминов с мостиковыми звеньями между ядрами получены дополнительные сведения о природе положительного мостикового эффекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.М.Литвиненко, Изв.АН СССР, ОХН, 1962, 1737.
2. Л.М.Литвиненко, Е.В.Титов, Р.С.Чешко, М.В.Поддубная, В.И.Рыбаченко, ЖОрХ, 2, (1966).
3. Л.М.Литвиненко, Р.С.Чешко, Р.С.Попова, Реакционная способность органических соединений, 1, вып.2, 20 (1964).
4. К.Венкатараман, "Химия синтетических красителей", т.1, Госхимиздат, Л., 569 (1956);
В.С.Ронин, Лабор.дело, 1966, 458;

- М. Kloetzel, S. Davis, U. Pandit, S. Smith, N. Nishihara, *J. Med. and Pharm. Chem.*, I, 197 (1959);
 R. Niculacu-Duvaz, V. Peune, E. Grant, E. Tarnaceanu, *Can. J. Chem.*, 44, 1102 (1966);
5. В. А. Измаильский, К. А. Нуридджанян, ДАН СССР, I29, 1053 (1959); Физические проблемы спектроскопии, Изд. АН СССР, 263 (1962);
 Л. И. Лагутская, В. И. Данилова, *Ж. структ. хим.*, 6, 591 (1965);
 J. Nys, A. Dormael, *Ind. Chim. Belge*, 26, 1107 (1961).
6. Р. С. Цеханский, *ЖОХ*, I, 1905 (1965).
7. Л. М. Литвиненко, Р. С. Чешко, С. В. Цукерман, ДАН СССР, 118, 946 (1958).
8. Л. М. Литвиненко, Р. С. Чешко, *ЖОХ*, 30, 3682 (1960).
9. Л. М. Литвиненко, Р. С. Попова, *ЖОХ* (в печати).
10. Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, *Укр. хим. ж.*, 20, 194 (1954).
11. Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, Н. И. Пилжк, *Укр. хим. ж.*, 25, 81 (1959).
12. Л. М. Литвиненко, Н. Ф. Левченко, *ЖОХ*, 29, 924 (1959).
13. Л. М. Литвиненко, Н. Ф. Левченко, *ЖОХ*, 30, 1673 (1960).
14. Л. М. Литвиненко, С. В. Цукерман, Р. С. Чешко, Б. М. Колесникова, *ЖОХ*, 27, 1663 (1957).
15. Б. М. Красицкий, Докторская диссертация, Харьков (1959).
16. Словарь орг. соед., ИЛ, М., т. I, 644 (1949).
17. Препаративная органическая химия, Госхимиздат, М., 769 (1959).
18. Л. М. Литвиненко, Докторская диссертация, Харьков-Киев (1961).
19. Справочник химика, "Химия", М-Л, т. 3, 935 (1964).
20. F. Bordwell, G. Corper, H. Morito, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 376 (1957).
21. В. Д. Безуглый, В. Н. Дмитриева, И. А. Шкодина, Л. А. Мельник, *ЖОХ*, 34, 776 (1964).
22. Л. С. Дегтярев, Л. Н. Ганжк, А. М. Голубенкова, А. И. Бродский, ДАН СССР, 157, 146 (1964).
23. K. Bowden, *Canad. J. Chem.*, 41, 278 (1963).
24. A. Bryson, N. Davis, E. Serjent, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1335 (1963).

25. I. Harriman, A. Maki, J. Chem. Phys., 39, 778 (1963).
26. P. Krueger, Nature, 194, 1077 (1962).
Л.В.Кошкин, Ю.С.Мусабеков, ЖОХ, 33, 4030 (1963).
27. Б.Пюльман, А.Пюльман, Квантовая биохимия, "МИР", М.,
81 (1965);
H. Bent, Chem. Revs., 61, 275 (1961).
28. S. Meyers, V. Cremonini, L. Maioli, J. Am. Chem. Soc., 86,
2944 (1964).
29. А.К.Атаходжаев, Ф.Х.Тухватуллин, М.И.Рождественский,
А.Эгамкулов, Г.Д.Ярмухаметов, Укр.физ.ж., 9, 552 (1964);
K. Higasi, C. Smith, J. Am. Chem. Soc., 82, 4759 (1960);
E. Di Carlo, C. Smith, J. Am. Chem. Soc., 84, 3638 (1962);
R. Paveserini, A. Argoria, N. Marziano, Advances McIec.
Spectroscopy, 2, 492 (1962).
30. А.Е.Луцкий, Л.М.Литвиненко, П.В.Шубина, Л.Я.Мадлес,
Р.С.Чешко, А.С.Гольберкова, Э.М.Каневская, ЖОХ, 35,
2083 (1965).
31. М.И.Гугешавили, Б.Э.Давыдов, Ю.В.Коршак, Л.Д.Розен-
штейн, Изв. АН СССР, ОХН, 1964, 1703.
32. Е.В.Титов, М.В.Поддубная, Л.М.Литвиненко, ТЭХ, 2, 271
(1966).
33. З.Б.Алауне, Тр. АН Лит.ССР, Б, 3(38), 91 (1964).

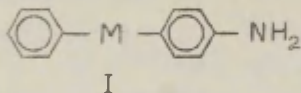
To the Mechanism of the Transmission of the
Electronic Effects through the Aromatic Bridged
Systems

L.M.Litvinenko, R.S.Popova, A.E.Popov
The Donetsk State University The Donetsk Physical
Technikal Insitute

. Received November 13, 1966.

S u m m a r y

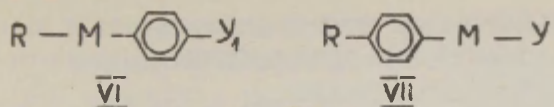
From the previous investigation of the acylation
kinetics of the compounds of type



the conclusion has been drawn that there exists a phenom-
ena called as "a positive bridge effect" (PBE). the essence
of BBE is the enchanced transmission of the polar influence
of the substituent $R(NG_2)$ to the reaction site when the
bridge M in I is a heteroatom pössessing an unshared elec-
tron pair.

In this paper the additional results for acylation
kinetics of the compounds of type I with picryl chloride
and benzoyl chloride are represented (see Table 3 in Russian
text). From these data it could be concluded, that PBE is
present in the case of $R = NH_2$, too.

The analysis of these data and the data taken from
the literature leads to the conclusion that the PBE is
exhibited not only for the compounds of type I, but for the
compounds of types VI and VII as well.



Here Y represents the reaction site

К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ И ПРЕВРАЩЕНИЯХ АРОМАТИЧЕСКИХ
ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ. XL. СТРОЕНИЕ АРИЛАЛКИЛНИТРОЗАМИНОВ
И ИХ СПОСОБНОСТЬ К ДЕНИТРОЗИРОВАНИЮ.

Е.Ю.Беляев, В.И.Зайонц, Б.А.Порай-Кошиц и Ц.А.Эйгес

Ленинградский технологический институт имени
Ленсовета

Поступило 18 октября 1966 г.

В серии предыдущих исследований нами было установлено, что поведение арилалкилнитрозаминов в кислой среде весьма своеобразно: отщепление нитрозогруппы осуществляется в результате синхронного вытеснения последней протоном /1/, причем, эту реакцию ускоряет как увеличение донорности, так и акцепторности заместителя в бензольном ядре /2/.

Первое обстоятельство свидетельствовало о неспособности арилалкилнитрозаминов к солеобразованию, а второе наводило на мысль о двух механизмах денитрозирования /3/. Для соединений "донорной" группы фактором, определяющим успех реакции, представлялась величина электронной плотности р-электронов атома аминоазота, для соединений "акцепторной" группы - легкость поляризации связи между атомами амин- и нитрозоазотов. Небезынтересно было выяснить, заложена ли способность арилалкилнитрозаминов к денитрозированию по двум механизмам в их строении, или же она проявляется только в момент реакции с протоном, т.е., в переходном состоянии.

Для изучения и сопоставления строения арилалкилнитрозаминов в различных состояниях нам представлялись удобными методы ИК- и УФ-спектрофотометрии.

Работы Кюблера и Лютке /4/ дают ныне возможность уверенно приписать полосы поглощения арилалкилнитроаминов определенным группировкам. Пользуясь этим, мы

сняли и интерпретировали инфракрасные спектры серии синтезированных арилалкилнитрозаминов с общей формулой

$p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{NO})\text{CH}_3$, где $X = \text{NO}_2, \text{CN}, \text{COOCH}_3, \text{COCH}_3, \text{COC}_6\text{H}_5, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2^x$ и $m\text{-YC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{NO})\text{CH}_3$ с $Y = \text{NO}_2$ и CH_3 .

Волновые числа, отвечающие полосам поглощения растворов этих соединений в хлороформе, приведены в табл. I.

Табл. I. Волновые числа ИК-полос поглощения элементов метилнитроаминовой группировки в арил-N-метилнитроаминах, содержащих заместители p-X и m-Y в бензольном ядре.

Волновые числа n-X	ν_{NO} вален см ⁻¹	$\nu_{\text{NC(амф)}}$ вален см ⁻¹	ν_{NN} вален асимм см ⁻¹	σ_n^0 /5/	σ_n /5/	σ_n^- /5/	σ_n^+ /5/
NO_2	1483	1080	936	0.73	0.778	1.270	0.790
CN	1480	1081	940	0.63	0.66	1.00	0.659
COCH_3	1473	1091	946	0.40	0.502	0.874	-
COOCH_3	1470	1084	946	0.40	0.436	0.636	0.489
COC_6H_5	1469	1084	940	-	0.459	0.586	-
F	1462	1092	960	0.17	0.062	0.062	-0.073
Cl	1464	1088	953	0.27	0.227	0.227	0.114
Br	1463	1088	951	0.26	0.232	0.232	0.15
J	1464	1088	951	0.27	0.18	0.18	0.135
H	1472	1094	957	0.00	0.000	0.000	0.000
CH_3	1444						
OCH_3	1452	1094	957	-0.15	-0.170	-0.170	-0.301
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1452	1096	964	-0.16	-0.268	-0.268	-0.764
	1447	1100	968	-0.44	-0.83	-0.83	-1.7
				σ_n^0 /5/	σ_n /5/		
m-Y							
NO_2	1482	1075	963	0.70	-0.069		
CH_3	1459	1088	970	-0.07	0.710		

x) p-диметиламинофенил-N-метилнитроамин был любезно предоставлен нам Н.А.Захаровой.

Далее была предпринята попытка коррелировать эти величины с константами заместителей в уравнении Хаммета. При этом оказалось, что волновые числа для серии m - m - $УС_6H_4N(NO)CH_3$ находятся вне корреляционной прямой p -серии. Последнее обстоятельство позволило сделать выбор между возможными для p -серии корреляциями и получить с помощью метода наименьших квадратов следующие уравнения:

$$\nu_{NO_{\text{вал}}} = 18.24 \sigma_p^- + 1459 \quad r = 0.981 \quad (1)$$

$$\nu_{NC_{\text{вал}} \text{ вал}} = -12.82 \sigma_p + 1091 \quad r = 0.923 \quad (2)$$

$$\nu_{NN_{\text{вал}}} = -16.45 \sigma_p^- + 956 \quad r = 0.972 \quad (3)$$

Обращает на себя внимание сравнительная близость частот валентных колебаний NN группы ($963-968 \text{ см}^{-1}$) и частоты колебаний NN группы в гидразине (862 см^{-1}) и резкое ее отличие от частоты соединения, содержащего азогруппу - метилового эфира p -нитрофенилдиазотата (1508 см^{-1}) /4/.

На рис. I графически представлены зависимости волновых чисел составных элементов алкилнитрозаминовой группировки от констант заместителей. Около каждой из корреляционных прямых обозначен номер уравнения, описывающего ее.

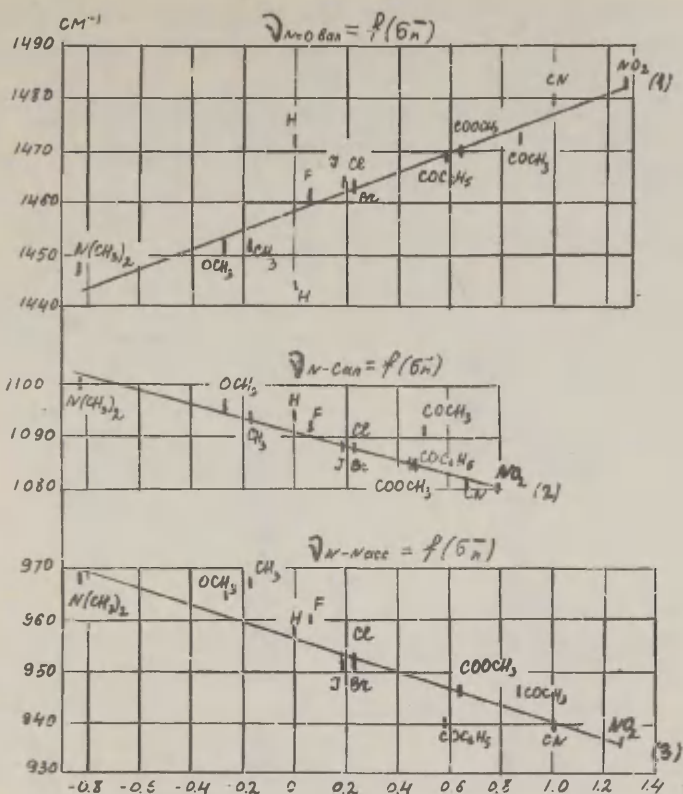


Рис. I.

Проявляющееся в ИК-спектрах монотонное изменение характеристик нитрозаминной группировки при изменении заместителя в бензольном ядре с несомненностью говорит о том, что перелом корреляционной прямой денитроирования не имеет ничего общего с невозбужденным состоянием молекулы арилалкилнитроамина.

Совершенно другая картина выявилась при спектрофотометрии в УФ-области, т.е. при изучении вещества в возбужденном состоянии.

Табл.2. Волновые числа УФ-полос поглощения растворов арил-*N*-метилнитрозаминов, содержащих заместители *p*-X и *m*-Y в бензольном ядре.

<i>p</i> -X	$\bar{\nu} \cdot 10^{-4}$ см ⁻¹
NO ₂	3.20
CN	3.55
COCH ₃	3.43
COOCH ₃	3.52
COC ₆ H ₅	3.37
F	3.68
Cl	3.60
Br	3.60
I	3.57
H	3.68
CH ₃	3.61
OCH ₃	3.52
N(CH ₃) ₂	3.17
<hr/>	
<i>m</i> -Y	
NO ₂	3.85
CH ₃	3.62

Волновые числа, отвечающие максимуму поглощения, в этом случае также коррелируются с константами прямого полярного сопряжения^{х)}, однако корреляционная прямая имеет четко выраженный перелом (рис.2):

х) Для *p*-цианфенил-*N*-метилнитрозамина была взята спектральная константа $\sigma_{CN}^- = 0.55$ / ϵ /.

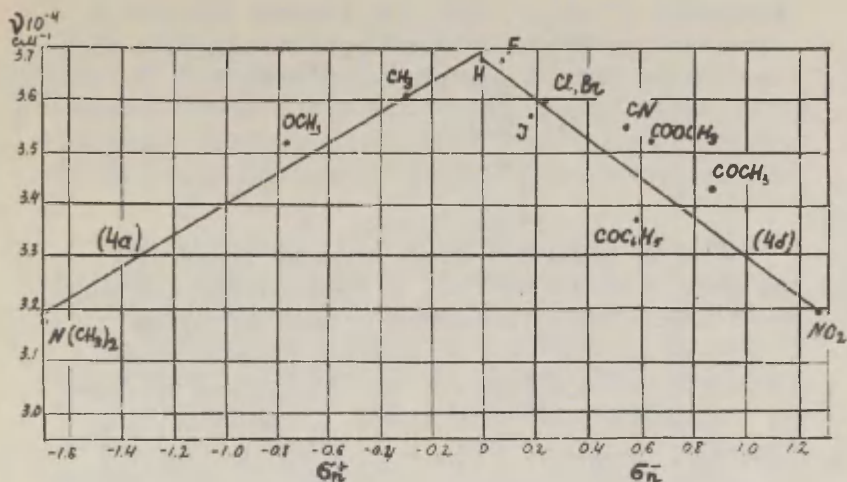


Рис. 2.

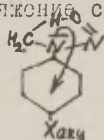
Последний наблюдается в той же самой области, в которой он был констатирован для реакции денитроизирования /2/.

Таким образом, корреляционную зависимость для максимума поглощения в УФ-области приходится описывать уже двумя уравнениями, отличающимися знаками ρ :

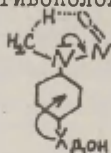
$$\nu \cdot 10^{-4} = 0.301 \sigma_{\text{н}}^+ + 3.70 \quad \tau = 0.997 \quad (4a)$$

$$\nu \cdot 10^{-4} = -0.349 \sigma_{\text{н}}^- + 3.68 \quad \tau = 0.956 \quad (4b)$$

Перелом корреляционной прямой УФ-максимумов можно объяснить следующим образом. Заместители NO_2 , CN, $COCH_3$, $COOCH_3$, COC_6H_5 , Cl, Br, J являются акцепторами по отношению к метилнитрозаминовой группе и вступают с ней в сопряжение следующего направления:



Заместители $N(CH_3)_2$, OCH_3 , CH_3 являются донорами по отношению к метилнитрозаминной группе и вступают с нею в сопряжение противоположного направления:



Водород занимает место на переломе корреляционной прямой и, следовательно, по своим донорно-акцепторным свойствам близок к метилнитрозаминной группе.

Предполагаемые выше изображения строения арилалкилнитрозаминов согласуются с совокупностью их свойств - близостью $N-N$ связи скорее к ординарной, чем к двойной, пониженной основностью атома аминокислота для соединений, содержащих акцепторы в кольце (I), наличие одинарного сигнала протонного резонанса для жирноароматических нитрозаминов и двойного для алифатических /3/.

Следует подчеркнуть, что такие состояния молекулы арилалкилнитрозамина предполагаются при ее возбуждении, богатыми энергией УФ-лучами. Подобная же картина, вероятно, характерна для вещества во время химической реакции в переходном состоянии, например, при его денитрозировании. При этом протон, атакуя заместитель $X_{акц}$, доводит сопряжение до предела, вызывая отщепление нитрогруппы в виде катиона нитрозония. Чем больше акцепторная сила $X_{акц}$, тем вероятнее такой процесс. В случае заместителя $X_{дон}$, протоны атакуют другой реакционный центр - атом аминокислота. Успех этой сольватации и последующего вытеснения нитрозония определяется донорностью $X_{дон}$.

Что же касается состояния молекулы арилалкилнитрозамина при спектрофотометрировании в ИК-области, то оно, вероятно, близко к невозбужденному, причем, стабильность в изучаемой серии свидетельствует о неизменном характере взаимодействия метилнитрозаминовой группы с заместителем X.

Таким образом, результаты спектроскопического исследования арилалкилнитрозаминов позволяют предположить два механизма электронного взаимодействия заместителей с арилнитрозаминовой группой в возбужденном состоянии молекулы. Эти два механизма альтернативно проявляются в акте денитрозирования, обуславливая ускорение последнего при введении как электронодонорных, так и электроноакцепторных заместителей в бензольное ядро.

Авторы признательны И.Л.Багалу за обсуждение результатов работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все замещенные фенил-N-метилнитрозамины синтезировались с использованием прописей, опубликованных в литературе /8-13/.

ИК-спектры растворов веществ в хлороформе концентрацией 30 мг/мл снимались на спектрофотометре ИКС-14 с призмой из хлористого натрия. Толщина слоя фотометрируемого раствора составляла 0.1 мм, скорость развертки спектра - 16 см⁻¹/мин, скорость ленты - 6 мм/мин. Перед каждым измерением прибор калибровался по стандартным веществам.

УФ-спектры растворов веществ в этаноле концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ М получались фотометрированием на приборе СФД-2. Толщина слоя раствора составляла 5.0 мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.И.Зайонц, Б.А.Порай-Кошиц, И.Чепчиакский, Изв.АН Латв.ССР, сер.хим., 6, 785 (1963).
2. Б.А.Порай-Кошиц, Е.Д.Беляев, К.Шадовски, В.И.Зайонц, ДАН, 157, № 3, 629 (1964).
3. Е.Д.Беляев, Б.А.Порай-Кошиц, "Реакционная способность органических соединений", I, вып.2, 204 (1964).
4. В.Kibler, W.Kittke, Ber. der Bunde für physio Chemie, 67, Heft 1,2 (1963).
5. Справочник химика, 3, стр.959, "Химия", 1964.
6. А.Б.Томчин, Л.С.Эфрос, "Реакционная способность органических соединений", I, вып.2, 64 (1964).
7. H.Suhr, Ber., 96, 1720 (1963).
8. P.Ullmann, Ann., 327, 109.
9. P.Sache, P.Steinert, Ber., 37, 1741 (1904).
10. Е.Д.Беляев, "Исследование реакции денитрозиования ариладкилнитрозаминов", Ленинградский технологический институт им.Ленсовета, диссертация, Л., 1964, стр.68.
11. Б.А.Порай-Кошиц, В.И.Зайонц, Ц.А.Зигес, ЖОрХ в печати.
12. Blot., XIV (582).
13. F.L.Allen, H.E.Jewell, H.Susichitsky, J. Chem. Soc., 1960, 5259.
14. В.Koch, Ber., 20, 2459 (1887).
15. C.Wurster, A.Scheibe, Ber., 12, 1816.
16. H.H.Hodgson, E.Mareden, J. Chem. Soc., 1944, 398.
17. H.H.Hodgson, I.H.Grook, J. Chem. Soc., 1930, 1812.
18. H.H.Strom, Ber., 90, 354.

On the Structure and Reactions of Aromatic Diazo Compounds. XL. The Arylalkylnitrosamine Structure and their ability for Denitrosation Reaction.

B.J. Beljaev, V.I. Zaitovs, B.A. Popai-Kochits and
C.A. Egea.

Leningrad Lensevict Institute of Technology, Leningrad

Received October 18, 1966.

Two mechanisms of arylalkylnitrosamines denitrosation were formerly suggested /1-3/. It was of interest to establish if these two mechanisms were due to the duality of the structure of the series under investigation. The infra-red and ^{the}ultraviolet spectra of arylalkylnitrosamines were obtained (in chloroform and ethanol respectively). The IR-wave numbers corresponding to the N = O, N-Caliph. and E-N bonds correlate with σ_n^- and σ_n^+ ; the ρ -coefficients in these correlations don't change their sign when passing from dimethylaminogroup to nitrogroup. On contrary, for the case of wave numbers in the ultraviolet region two correlations, differing from one another by the sign of ρ , were determined. The bend of the correlation line is in the same region of σ_n^\pm values as the bend of the denitrosation correlation line was/2/

The condition of arylalkylnitrosamines during the infra-red recording has nothing in common with the transition state, but is close to ground one. While absorbing the ultra-violet energy the nitrosamine molecule seems to come to be in the condition similar to transition state. The bend of the correlation line proves two mechanisms of electronic interaction in this state. The substituents $N(CH_3)_2$, OC_2H_5 and CH_3 are the donors in relation to the methylnitrosamine group ($\rho = + 0,301$);

the substituents NO_2 , COCH_3 , COOCH_3 , COC_6H_5 , CN , Cl , Br , I , F are the acceptors ($\rho = -0,549$). H-atom which occupies the place of the bend, possesses the same donor-acceptor properties as the methylnitroamino group.

Two mechanisms of electronic interaction in the transition state result in the creation of two reaction centres, the first one being the aminonitrogen atom (for the donors), the second one - the substituent in the aromatic rings (for acceptors). During the denitrosation the protons attack one reaction centre or another, this attack is accompanied by elimination of nitrosogroup. The increasing of the force of donor substituent favours the interaction with the first reaction centre, the increasing of the force of acceptor favours the interaction with the second one. This circumstance results in accelerating the denitrosation while introducing both electron-donating and electron-withdrawing substituents in the aromatic ring.

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ
ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ГАММЕТА*

С.М.Шейн, Л.А.Козорез

Новосибирский институт органической
химии Сибирского отделения АН СССР

Поступило 13 декабря 1966 г

За последние полтора десятилетия достигнуты значительные успехи в количественной оценке влияния заместителей на реакционную способность органических соединений с помощью уравнения Гаммета¹⁻⁴. Однако применению этого уравнения для установления количественной зависимости реакционной способности от строения ароматических соединений в реакциях нуклеофильного замещения уделялось мало внимания. В известном обзоре Джаффе¹, посвященном уравнению Гаммета, из 218 систематизированных реакционных серий лишь 5 относились к реакциям нуклеофильного замещения в ароматическом ряду. В опубликованном в 1963 году обзоре⁴ Уэлс приводит 9 реакций нуклеофильного замещения. Недавно⁵ написан обзор по применению уравнения Гаммета к реакциям гетероциклических соединений, где рассмотрены так же реакции нуклеофильного замещения.

В настоящей статье обобщены известные литературные и полученные нами данные по количественной оценке влияния заместителей в бензольном ряду на скорость реакций нуклеофильного замещения у ароматического атома углерода.

Впервые уравнение Гаммета к реакциям нуклеофильного ароматического замещения было применено Огата и Окано⁶ в 1949 году. Ими найдена корреляционная зависимость по уравнению Гаммета для реакций 4'-замещенных 2,4-динитродифениловых эфиров с метилатом калия. Затем Берлинер и Монак⁷ провели корреляцию констант заместителей с константами скоростей реакций 4-замещенных 2-нитрохлорбензолов с пиперидином. Баннет с сотрудниками⁸ показали, что константы ско-

*) Сообщение XXIV.

ростей реакций ароматического нуклеофильного замещения хорошо коррелируются с константами пара-заместителей σ_p^- , полученными из данных по диссоциации фенолов или сопряженных кислот анилинов, поскольку все эти реакции чувствительны к эффекту сопряжения электроноакцепторных заместителей с реакционным центром 1 . В дальнейшем были опубликованы ⁸⁻²³ результаты корреляций с константами заместителей констант скоростей реакций мета- и пара-замещенных галоидбензолов и 2-нитрогалоидбензолов с различными нуклеофильными реагентами. Известные литературные данные представлены в таблице I.

Недавно ²⁴⁻²⁶ сделаны попытки найти линейные зависимости между константами скоростей реакций ароматических соединений и различными параметрами, характеризующими реагент или замещаемую группу. Тодеско и Виварелли ²⁴ показали, что имеется такая зависимость между константами скоростей реакций замещенных п-нитрогалоидбензолов и 2,4-динитрогалоидбензолов. Ими проведены корреляции констант скоростей с σ_p^- заместителей, являющихся замещаемыми группами, а также с инкриментами молекулярной рефракции связи углерод-галоид. Действительно, для соединений, содержащих галоиды, наблюдаются линейные зависимости. Однако, как пишут сами авторы ²⁴, линейность нарушается, если включить кроме галоидов другие группы, способные замещаться в реакциях с нуклеофильными реагентами.

Р.В.Визгер и И.М.Оздровская ²⁵ использовали для корреляции влияния характера замещаемых групп на константы скоростей реакций нуклеофильного замещения уравнение, предложенное Л.М.Литвиненко и А.Ф.Поповым ²⁵ для реакций нуклеофильного замещения у атомов серы или углерода карбонильной группы. Авторами ²⁵ показано, что в ряде случаев имеется удовлетворительная корреляция. Однако, и в этом случае она испытана лишь на галоидах в качестве замещаемых групп. Необходимо отметить, что в ряде случаев не может соблюдаться корреляция и для галоидов. Так, для реакций 2,4-динитрогалоидбензолов с *N*-метиланилином ²⁷, тиофенолятом натрия ²⁸, сульфитом натрия ²⁹, иодистым калием ³⁰ и хлористым литием ³¹ наблюдается иной, чем обычно ($F \gg Cl > Br > J$), порядок реакционной способ-

ности галоидбензолов. Для реакций с *N*-метиланилином - $J > Br > Cl > F$, тиофенолятом натрия - $F > Br > Cl > J$, иодистым калием - $Cl > F$, хлористым литием - $J > Br$. Такие зависимости наблюдаются и для других галоидбензолов³².

Предлагаемая этими же авторами²⁵ корреляция констант скоростей реакций с параметрами уравнения Свена-Скотта³, характеризующими нуклеофильность реагента, не всегда может выполняться. На это указывает различный порядок нуклеофильности реагентов при взаимодействии с разными галоидпроизводными ароматического ряда³². Отсутствие универсальности уравнения Свена-Скотта отмечалось уже ранее³.

Нами рассчитаны параметры корреляций почти 60 реакций нуклеофильного замещения в бензольном ряду (таблицы 2 и 3), включая известные ранее (таблица I). Последние повторно пересчитаны. В некоторых случаях имеются расхождения с полученными ранее результатами по следующим причинам. Корреляцию констант скоростей реакций нуклеофильного замещения в 4- и 5-замещенных 2-нитрогалоидбензолах с константами заместителей (таблица I, реакции № 4, 7, 9, 10, 11, 17, 18) проведены авторами^{7, 13, 15, 16, 18, 22} совместно для соединений с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями. Реакции с такими заместителями, как показано ниже, характеризуются различными значениями констант чувствительности (таблица 2, реакции № 18, 28-32, 49). По этой же причине имеется расхождение между константами чувствительности реакций 4- и 5-замещенных 2-нитрохлорбензолов с пиперидином в бензоле (таблица I, реакции № 7, 9). Это различие отсутствует при корреляции соединений, содержащих только электроноакцепторные заместители в положениях 4- и 5 (таблица 2, реакции № 28, 29). В реакциях № 14 и 15 (таблица I) для таких заместителей, как *CN*, *CNO*, вместо значений σ_{Π}^- , полученных из данных по диссоциям фенолов или сопряженных кислот анилинов, применялись величины σ_{Π}^- , найденные из данных по скорости реакции замещенных о-нитрохлорбензолов с тиоциановокислым

* Все расчеты проведены Л.А.Шустровой, которой авторы выражают свою глубокую признательность.

Таблица I

Константы чувствительности (ρ) реакций ароматических соединений с нуклеофильными реагентами

№ реак- ций	Реагирующее вещество	Реагент	Растворитель	Темпе- ратура °C	ρ	n^a	Литература
I	2	3	4	5	6	7	8
I	4-R-C ₆ H ₄ Br	пиперидин	C ₆ H ₆	99	4.87	4	I, IO
				110	4.82	4	
				120	4.73	4	
				130	4.70	4	
2	4-R-C ₆ H ₄ Cl	CH ₃ ONa	CH ₃ OH	50	8.47	4	I9
3	4-R-C ₆ H ₄ F	CH ₃ ONa	CH ₃ OH	0	9.20	3	I5, I6, 4
				25	8.31	3	
				50	7.55	3	
4	4-R-2-NO ₂ C ₆ H ₃ Br	пиперидин	пиперидин	25	4.92	IO	7, I
				35	4.87	IO	
5	4-R-2-NO ₂ C ₆ H ₃ Cl	CH ₃ ONa	CH ₃ OH	0	4.59	5	I5, I7
				25	3.94	7	
				45	3.97	6	
				50	3.9	5	
6	4-R-2-NO ₂ C ₆ H ₃ Cl	CH ₃ ONa	CH ₃ OH	0	3.60	3	20

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8
7	4-R-2-NO ₂ C ₆ H ₃ Cl	пиперидин	C ₆ H ₆	45	4.08	I4	I8
8	4-R-2-NO ₂ C ₆ H ₃ Cl	C ₆ H ₅ Na	диоксан ^б	25	4.5	3	I4, I2
9	5-R-2-NO ₂ C ₆ H ₃ Cl	пиперидин	C ₆ H ₆	45	2.63	I4	I8
10	4-и-5-R-2-NO ₂ C ₆ H ₃ Cl	пиперидин	C ₆ H ₆	45	3.8	27	I8
11	6-R-2-NO ₂ C ₆ H ₃ Cl	пиперидин	C ₆ H ₆	75	2.65	7	22
12	4-R-2-NO ₂ C ₆ H ₃ F	C ₂ H ₅ ONa	C ₂ H ₅ OH	49.6	3.3	7	9, I
13	4-R-2-NO ₂ C ₆ H ₃ J	CH ₃ ONa	CH ₃ OH	50	3.87	2	I7
14	4-R-2-NO ₂ C ₆ H ₃ J	NaN ₃	CH ₃ OH	50	3.12	4	I7
15	4-R-2-NO ₂ C ₆ H ₃ J	NaSCN	CH ₃ OH	50	3.05	4	I7
16	5-R-3-NO ₂ C ₆ H ₃ F	CH ₃ ONa	CH ₃ OH	100	5.6	I0	2I
17	4-R-2,6-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₂ Cl	CH ₃ ONa	CH ₃ OH	0 45 50	3.8 4.3 3.35	6 5 6	I5,4 I3 I6, I5
18	5-R-2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₂ Cl	CH ₃ ONa	CH ₃ OH	50	3.68	7	I6
19	4-R-C ₆ H ₄ OC ₆ H ₃ (NO ₂) _{2-2,4}	CH ₃ OK	CH ₃ OH	20	1.46	6	6, I
20	4-R-C ₆ H ₄ OSO ₂ C ₆ H ₃ (NO ₂) _{2-2,4}	C ₆ H ₅ NH ₂	диоксан ^б	30	0.54	4	23


а) *n* - число заместителей, б) Содержание 60% объемных, остальное вода.

Таблица 2

Константы чувствительности реакций (ρ), коэффициенты корреляции (r) и стандартные отклонения (s) для реакций замещенных галоидбензолов с нуклеофильными реагентами

№ реак- ций	X	Реагент	Раствори- тель	Тем- пера- тура °C	ρ	r	s	n^a	$-4k_0$	R (номера по- таблице 4) ^b	Литера- тура
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II	I2


I Реакции монозамещенных галоидбензолов

№	X	Реагент	Раствори- тель	Тем- пера- тура °C					$-4k_0$	R	Литера- тура
					ρ	r	s	n^a			
1	Br	пиперидин	C ₆ H ₆	50	6.0	0.995	0.15	4	13.78	2,5,9,10	10,11
				100	5.5	0.996	0.12	4	11.83		
				150	5.1	0.998	0.09	4	10.34		
				200	4.8	0.998	0.07	4	9.14		
2	Cl	CH ₃ ONa	CH ₃ OH	50	6.6	0.987	0.50	6	13.80	2,3,12,12a, 21,21a	33,34, 43
				100	5.6	0.989	0.40	6	10.42		
				150	4.9	0.990	0.32	6	7.84		
				200	4.3	0.991	0.27	6	5.80		
3	Cl	C ₂ H ₅ ONa	C ₂ H ₅ OH	150	5.3	0.992	0.31	6	8.27	2,3,12,12a, 21,21a	44,45, 46
4	Cl	н.-C ₃ H ₇ ONa	н.-C ₃ H ₇ OH	190	4.4	0.988	0.30	4	6.51	3,12a,21,21a	45,46
				210	4.2	0.989	0.27	4	5.72		

Продолжение таблицы 2

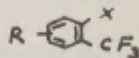
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
5	<i>cl</i>	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{ONa}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	190 210	4.0 3.7	0.964 0.975	0.49 0.37	3 3	6.36 5.54	3,12,12a	45,46
6	<i>cl</i>	пиперидин	CH_3OH	170	4.1	0.948	0.59	3	8.73	1,2,3	47,48
7	<i>cl</i>	пиперидин	C_6H_6	170	3.6	0.988	0.26	3	9.39	1,2,3	47,48
8	<i>cl</i>	пиперидин	$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	170	4.4	0.960	0.56	3	8.26	1,2,3	48
9	<i>cl</i>	NH_3	H_2O	150 200 270 300	7.0 6.4 5.8 5.6	0.990 0.994 0.999 0.999	0.27 0.19 0.07 0.05	4 4 4 4	14.49 12.59 10.51 9.78	2,3,7,12	49
10	<i>F</i>	CH_3ONa	CH_3OH	0 50 100 150	8.6 7.0 5.8 4.9	0.999 0.999 0.999 0.999	0.24 0.10 0.09 0.07	3 3 3 3	16.17 11.52 8.14 5.54	2,2a,26	50,51, 52,53, 54,16
11	<i>F</i>	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	150	5.5	0.999	0.12	5	6.20	2,12,12a, 21,21a	55,56

II Реакции замещенных *o*-хлоргаллоидбензолов

I2	<i>cl</i>	CH_3ONa	CH_3OH	R 				9	10	11,12,26	12
				5	6	7	8				
				25	6.5	0.999	0.10	3	13.41		45,57,
				50	6.2	0.999	0.08	3	11.78		58,59
				100	5.2	0.996	0.39	3	8.50		
				150	4.5	0.991	0.55	3	6.20		

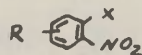
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II	I2
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----

III Реакции замещенных о-трифторметилгаллоидбензолов



13	Cl	CH ₃ ONa	CH ₃ OH	25	5.7	0.992	0.34	4	II.56	2, I2, I2a, 26	60, 6I
				50	5.3	0.996	0.32	4	9.8I		
				100	4.7	0.996	0.29	4	7.1I		
				120	4.5	0.996	0.39	4	6.20		
				150	4.2	0.995	0.29	4	4.99		
				270	3.5	0.992	0.40	4	1.56		
14	Cl	н.-C ₄ H ₉ ONa	н.-C ₄ H ₉ OH	I20	4.3	0.984	0.4I	3	6.46	I2, I2a, 26	45
				I30	4.2	0.980	0.48	3	5.99		
15	Cl	NH ₃	H ₂ O	250	2.6	0.987	0.22	3	6.36	I2, I2a, 26	62
				270	2.7	0.994	0.15	3	6.0I		
				300	2.8	0.999	0.05	3	5.54		

IV Реакции замещенных о-нитрогаллоидбензолов



16	Br	CH ₃ ONa	CH ₃ OH	25	4.1	0.988	0.46	4	7.33	2, 4, 5, 26	63, 64, 65, 66, 67
17	Br	пиперидин	C ₂ H ₅ OH	25	3.9	0.999	0.03	2	6.66	2, 26	68, 69

Продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II	I2
18	Br	пиперидин	пиперидин	25	6.4	0.999	0.06	7	4.40	26,27,28, 29,30,31, 32	7
				50	6.1	0.943	0.48	7	3.68		
				100	5.6	0.974	0.29	7	2.47		
				150	5.2	0.984	0.21	7	1.60		
19	Cl	NaOH	75% ^B диок- сан	25	4.3	0.999	0.05	3	8.30	2,10,11	12,38
				50	3.9	0.999	0.07	3	6.89		
				100	2.9	0.988	0.23	4	4.22		
20	Cl	CH ₃ ONa	CH ₃ OH	0	4.1	0.974	0.58	13	8.46	1,2,3,5,6, 9,12,16,20, 21,22,25, 26	8,13,38, 43,70, 71,72, 73,74
				25	3.9	0.986	0.35	13	6.83		
				50	3.6	0.994	0.22	13	5.44		
				100	3.3	0.996	0.15	13	3.25		
21	Cl	C ₂ H ₅ ONa	C ₂ H ₅ OH	25	3.9	0.981	0.73	3	6.45	2,5,26	63,64, 75,76
				150	2.9	0.999	0.03	2	1.24		
22	Cl	CH ₃ Na	CH ₃ OH	0	3.6	0.999	0.06	3	7.06	2,14,26	20
				25	3.4	0.999	0.09	3	5.80		
				50	3.2	0.999	0.12	3	4.73		
				100	2.8	0.998	0.16	3	3.04		
23	Cl	C ₆ H ₅ Na	60% ^B диок- сан	25	4.5	0.988	0.38	3	3.89	12,21,26	12,14

Продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II	I2
24	Cl	NH ₃	CH ₃ OH	25	4.2	0.990	0.43	5	9.78	I, 2, 3, I2, 26	74, 77
				50	3.8	0.993	0.32	5	8.87		
				100	3.1	0.996	0.21	5	7.07		
				150	2.6	0.998	0.12	5	5.72		
				200	2.2	0.998	0.11	5	4.64		
270	1.8	0.992	0.16	5	3.47						
25	Cl	(C ₂ H ₅) ₂ NH	CH ₃ OH	25	4.1	0.977	0.61	4	8.72	2, 2I, 2Ia, 26	57, 78
				50	3.8	0.992	0.33	4	7.66		
				100	3.3	0.998	0.25	4	5.99		
26	Cl	пиперидин	CH ₃ OH	25	3.9	0.999	0.11	5	7.05	I, 2, 3, I2, 26	47, 79, 80
				50	3.6	0.999	0.09	5	5.99		
				100	3.2	0.999	0.08	5	4.31		
				150	2.8	0.999	0.09	5	3.03		
				170	2.7	0.999	0.10	5	2.60		
27	Cl	пиперидин	C ₂ H ₅ OH	0	4.8	0.982	0.87	3	8.64	2, 19, 26	69, 81, 82
				25	4.3	0.984	0.73	3	7.32		
				50	4.0	0.987	0.61	3	6.20		
				100	3.3	0.991	0.41	3	4.41		
				150	2.9	0.995	0.27	3	3.04		
28	Cl	пиперидин	C ₆ H ₆	50	3.6	0.999	0.08	7	5.26	2.5, I2, I4, 20, 22	83
29	Cl	пиперидин	C ₆ H ₆	50	3.5	0.961	0.36	7	5.23	5a, 20a, 2Ia, 22a, 24a, 29a, 30a	83

Продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II	I2
30	Cl	пиперидин	C ₆ H ₆	0	4.3	0.963	0.43	16	7.17	2,5,5a,12, 14,14a,20, 20a,21,21a, 22,22a,24a, 26,29a,30a	83
				25	4.0	0.976	0.32	16	6.18		
				50	3.6	0.972	0.32	16	5.32		
				100	3.1	0.955	0.34	16	3.95		
				170	2.6	0.940	0.36	16	2.57		
31	Cl	пиперидин	C ₆ H ₆	25	5.4	0.980	0.26	7	5.93	26,27,27a, 28,28a,30, 32 без 30	83,84,85
				50	4.8	0.977	0.25	7	5.19		
				100	3.8	0.968	0.23	7	4.01		
				150	3.0	0.953	0.23	7	3.10		
				170	2.8	0.973	0.17	6	2.75		
32	Cl	пиперидин	C ₆ H ₆	50	3.8	0.979	0.35	24	5.39	см. реакции 130 и 31	83,84,85
33	Cl	морфолин	CH ₃ OH	20	3.8	0.999	0.04	4	7.57	1,2,3,12	80
				50	3.5	0.999	0.04	4	6.48		
				100	3.2	0.998	0.10	4	5.07		
				150	3.0	0.994	0.16	4	3.99		
34	Cl	морфолин	C ₆ H ₆	20	3.7	0.999	0.07	4	7.08	1,2,3,12 без 1	80
				50	3.5	0.998	0.08	3	6.24		
				100	3.1	0.998	0.02	3	4.91		
				150	2.7	0.999	0.03	3	3.89		

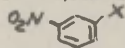
Продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II	I2
35	F	CH ₃ ONa	CH ₃ OH	0	4.4	0.999	0.03	3	5.36	2,19,26 без 19	53,86,87
				25	4.0	0.999	0.10	3	3.95		
				50	3.8	0.999	0.03	2	2.92		
				100	3.4	0.999	0.02	2	1.41		
36	F	C ₂ H ₅ ONa	C ₂ H ₅ OH	0	4.1	0.992	0.28	6	4.22	2,21,22, 25,26	88,89
				25	3.8	0.993	0.23	6	2.91		
				50	3.4	0.994	0.19	6	1.79		
				100	2.9	0.996	0.13	6	0.02		
				150	2.5	0.997	0.11	6	-1.34		
37	J	CH ₃ ONa	CH ₃ OH	0	4.7	0.999	0.04	2	9.48	2,26	65,86
				25	4.2	0.999	0.03	2	7.67		
				50	3.9	0.999	0.04	2	6.13		
				100	3.3	0.999	0.02	2	3.68		
38	J	NaN ₃	CH ₃ OH	0	3.6	0.992	0.32	4	9.73	2,5,6,26	17
				25	3.4	0.993	0.27	4	8.13		
				50	3.0	0.992	0.26	4	6.51		
				100	2.6	0.991	0.33	4	4.17		
39	J	NaSCN	CH ₃ OH	0	4.7	0.965	0.26	4	12.80	2,5,6,9	17
				25	4.4	0.974	0.21	4	11.06		
				50	4.2	0.980	0.17	4	9.58		
				100	3.8	0.987	0.12	4	7.22		

Продолжение таблицы 2

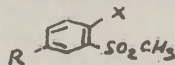
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II	I2
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----

У Реакция замещенных м-нитрогаллоидбензолов



40	F	CH ₃ ONa	CH ₃ OH	100 150	5.3 4.9	0.99I 0.98I	0.16 0.2I	9 9	4.14 2.29	2a, 3a, 9a, 12a, 20a, 21a, 22a, 25a, 26	2I, 53
4I	F	CH ₃ ONa	CH ₃ OH	100 150	5.2 4.9	0.985 0.994	0.07 0.05	4 4	4.16 2.22	26, 27a, 28a, 32a	2I, 53, 90
42	F	CH ₃ ONa	CH ₃ OH	100 150	5.3 4.8	0.997 0.993	0.13 0.17	13 13	4.14 2.24	см. реакции №40 и 4I	2I, 53, 90

VI Реакции замещенных о-метилсульфонилгаллоидбензолов



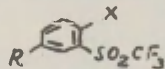
43	Cl	CH ₃ ONa	CH ₃ OH	50 170	4.8 3.1	0.999 0.999	0.05 0.01	2 2	7.72 2.19	3, 26	9I, 92
44	Cl	C ₂ H ₅ ONa	C ₂ H ₅ OH	50	4.8	0.999	0.04	2	7.2I	3, 26	46, 92

- 57 -

Продолжение таблицы 2

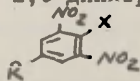
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
45	Cl	n.-C ₅ H ₁₁ ONa	n.-C ₅ H ₁₁ OH	50 170	4.3 3.0	0.999 0.999	0.03 0.02	2 2	6.18 1.37	3,26	46,92
46	Cl	пиперидин	CH ₃ OH	170	3.4	0.998	0.22	3	4.37	2,3,26	48,80,92

УП Реакции замещенных о-трифторметилсульфонилгалоидбензолов



- 58 -	47	Cl	пиперидин	CH ₃ OH	25	4.4	0.999	0.10	3	7.38	1,2,26	48,80
					50	4.1	0.999	0.05	3	6.31		
					100	3.6	0.999	0.05	3	4.62		
					150	3.2	0.999	0.11	3	3.32		
					170	3.0	0.999	0.09	3	2.88		
48	Cl	пиперидин	C ₆ H ₆	19	4.1	1.0	0.01	2	6.05	2,26	48,80	

УШ Реакции замещенных 2,6-динитрогалоидбензолов



49	Cl	CH ₃ ONa	CH ₃ OH	-50	4.9	0.991	0.23	7	7.70	8,15,16, 19,21,24, 26	13,57,71, 93,94,95, 96
				-25	4.4	0.988	0.24	7	5.88		
				0	4.0	0.979	0.28	7	4.41		
				25	3.7	0.965	0.34	7	3.19		
				50	3.1	0.978	0.23	6	2.13		
									без 15		

Продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II	I2
50	Cl	CH ₃ ONa	CH ₃ OH	-25 0 25 50	5.0 4.8 4.6 4.4	0.919 0.943 0.962 0.976	0.74 0.58 0.45 0.34	4 4 4 4	6.19 4.64 3.35 2.25	26,27,30 32	I3, I6, 57, 71, 97
51	Cl	CH ₃ ONa	CH ₃ OH	0	4.5	0.985	0.37	II	4.64	см. реакции №49 и 50	I3, I6, 57, 71, 93, 94, 95, 96, 97

IX Реакции замещенных полигаллоидбензолов

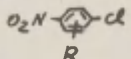
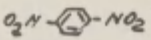
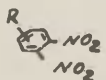
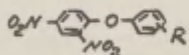
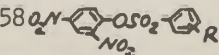


- 59 - 52	F	CH ₃ ONa	CH ₃ OH	0	6.2	0.992	0.43	7	6.80	2, 5, I2, 2I, 25, 26	98, 99, I00
				25	5.8	0.993	0.36	7	5.39		
				50	5.4	0.994	0.33	7	4.18		
				I00	4.8	0.992	0.35	7	2.26		
53	F	CH ₃ ONa	16%CH ₃ OH 84%диоксана	0	8.1	0.996	0.36	3	4.86	26, 27, 33a	I00
				25	7.5	0.999	0.20	3	3.50		
				50	6.9	0.999	0.08	3	2.34		
				I00	6.1	0.998	0.18	3	0.51		

а) *n* - число заместителей в реакционной серии, б) Буква "а" после номера заместителя означает, что заместитель находится в мета-положении, без буквы - в пара-положении к "X", в) проценты объемные, остальное вода.

Таблица 3

Константы реакций (ρ), коэффициенты корреляции (r) и стандартные отклонения (s) для реакций замещенных галоид- и нитробензолов, содержащих орто-заместители, с нуклеофильными реагентами.

№ реакции	Исходное соединение	Реагент	Растворитель	Температура	ρ	r	s	n^a	$-\lg K_0$	R	Литература
54		CH ₃ ONa	CH ₃ OH	0 50	4.1 3.6	0.994 0.996	0.18 0.12	4 4	7.92 5.06	H, 2-Cl, 2,5-Cl ₂ , 2,6-Cl ₂	40, 43, 57, 58, 101
55		CH ₃ ONa	CH ₃ OH	0	4.3	0.971	0.40	4	5.05	H, 2-Cl, 2,5-Cl ₂ , 2,6-Cl ₂	40, 57, 58, 102, 103, 104
56		CH ₃ ONa	CH ₃ OH	0	4.9	0.993	0.18	7	5.36	H, 5-Cl, 6-Cl, 4,6-Cl ₂ , 5,6- Cl ₂ , 4,5,6-Cl ₃	40, 58, 102, 103, 104, 105
57		CH ₃ OK	CH ₃ OH	20	1.4	0.999	0.01	4	2.34	4-Cl, 4-NO ₂ , 4-CH ₃ , 3-CH ₃	6
58		C ₆ H ₅ NH ₂	60% диг- оксан	30	0.34	0.973	0.05	4	2.83	H, 2-NO ₂ , 4-Cl, 4-CH ₃	23

а) n - число заместителей в реакционной серии, б) проценты объемные, остальное вода

Таблица 4

Константы заместителей

№	Заместители	Константы заместителей			Литература
		σ_n^-	σ_n	σ_{n^+}	
I	2	3	4	5	6
I	SO_2CF_3	I.65			35
2	NO_2	I.27		0.7I	I, 3, 36
3	SO_2CH_3	I.05		0.65	I, 3, 36
4	$\overset{+}{N}(CH_3)_3$	I.I			a
5	CN	I.0		0.68	I
6	CHO	I.0			4
7	SO_2NH_2	0.94			37
8	$COOC_6H_5$	0.90			a
9	$COCH_3$	0.87		0.3I	I
10	$N=NC_6H_5$	0.82			II
II	$\overset{+}{N}=NC_6H_5$	0.77			38
12	$\overset{-}{O}-CF_3$	0.74		0.42	39, I, 3, 36
13	$\overset{-}{N} \begin{array}{c} \diagup CH \\ \pm \\ \diagdown C=O \\ N-O \end{array}$	0.7I			20
14	$COOC_2H_5$	0.68		0.40	I
15	$COOCH_3$	0.64			I
16	$CONH_2$	0.63			I
17	3,4- Cl_2	0.60			40
18	$\overset{+}{N}=NC_6H_5$ $\overset{-}{O}$	0.60			38
19	COO^-	0.32			a
20	J		0.276	0.352	I, 3, 36
21	Cl		0.23	0.37	I, 3, 36
22	Br		0.23	0.39	I, 3, 36
23	SCH_3		0.I6		4I
24	C_6H_5		0.I2	0.07	3, 36, 42
25	F		0.06		I, 3, 36

а) значения для этих заместителей рассчитаны нами (см. текст).

I	2	3	4	5	6
26	H		0	0	I,3,36
27	CH ₃		-0.17	0.07	I,3,36
28	C (CH ₃) ₃	-0.20		-0.12	I,3,36
29	OC ₂ H ₅	-0.25		0.15	I,3,36
30	OCH ₃	-0.27		0.115	I,3,36
31	OH	-0.36			I,3
32	NH ₂	-0.66		-0.16	I,3,36
33	-O-	-0.52		-0.71	I

натрием I⁷. Значение величины ρ для реакций 4-замещенных хлорбензолов с метилатом натрия (таблица I, реакция №2) завышено I⁹, так как при расчете констант скоростей реакций не учтено протекание последовательных реакций образовавшихся анизолов с метилатом натрия ^{33,34} (таблица 2, реакция № 2). В реакции №19 (таблица I) вместо значений констант заместителей σ^o , учитывающих передачу влияния через мостик, применялись ⁶ величины σ_n . Кроме того, реакции № II и I8 (таблица I) не включены нами в таблицы 2 и 3, поскольку корреляцию констант скоростей реакций проводили в этих случаях I^{6,22} со специально вычисленными константами для заместителей, находящихся в орто-положении.

В таблице 2 приведены корреляционные зависимости для реакций с нуклеофильными реагентами моно-, ди-, три- и полизамещенных бензолов. Корреляцию констант скоростей реакций соединений, содержащих сильные электроноакцепторные заместители в пара-положении к замещаемой группе, мы проводили с константами σ_n^- , учитывающими сопряжение заместителя с реакционным центром и полученными из данных по диссоциации замещенных фенолов или сопряженных кислот анилинов. Для слабых электроноакцепторных заместителей использовали величины σ_n , полученные из данных по диссоциации замещенных бензойных кислот, поскольку для таких заместителей нет разли-

чий в величинах констант σ_n^- и σ^- . Для соединений, содержащих заместители в мета-положении к замещаемой группе, корреляцию констант скоростей реакций нуклеофильного замещения проводили с константами заместителей σ_n , найденными также, как и σ_n . Применяемые нами значения констант заместителей σ_n , σ_n^- и σ^- представлены в таблице 4. Константы заместителей σ_n^- для COC_6H_5 и $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ рассчитаны нами по уравнению Гаммета из данных для реакций пара-замещенных 2-нитрохлорбензолов с метилатом натрия в метиловом спирте, а для COO^- - из реакции тех же соединений с пиперидином в бензоле.

В таблице 3 собраны корреляции для реакций нуклеофильного замещения галоидов и нитрогруппы в соединениях, содержащих заместители в орто-положении к замещаемой группе, а также для реакций соединений, в которых передача влияния заместителя на реакционный центр осуществляется через мостик. В реакциях № 54-56 (таблица 3) константу σ_0 для хлора приняли равной 0.3⁴⁰. Значения $\pm \sigma$ заместителей 2,3- Cl_2 , 2,4- Cl_2 , 2,5- Cl_2 , 2,6- Cl_2 и 2,3,4- Cl_3 рассчитаны по аддитивной схеме^{1,40}. Корреляцию констант скоростей реакций № 57, 58 (таблица 3) проводили с константами σ^0 , учитывающими передачу влияния через мостик³. Значение σ_0^0 для нитрогруппы взято из работы¹⁰⁶ ($\sigma_0^0 = 0.91$).

Для всех корреляций, приведенных в таблицах 2 и 3, в значения констант скоростей реакций вносили поправки за счет изменения объема раствора при нагревании до температуры реакции^{107,59}. Значения константы чувствительности (ρ), коэффициента корреляции (r) и стандартного отклонения (s) рассчитывали по методу, изложенному в обзоре Джаффе¹. В таблицах 2 и 3 приведены вычисленные, а не экспериментальные значения $\log k_0$ для $\sigma = 0$. Величины ρ , r , s и $\log k_0$ вычисляли, как правило, для нескольких значений температур реакции. Величины коэффициента корреляции и стандартного отклонения изменяются с изменением температуры реакции, поскольку от температуры зависит величина константы чувствительности реакции. Причем последняя растет с понижением темпера-

туры реакции. Чаще всего величина стандартного отклонения растет при увеличении константы чувствительности, т.е. с понижением температуры. Это соответствует сделанным ранее наблюдениям I. Величина коэффициента корреляции также зависит от величины константы чувствительности и, следовательно, от температуры реакции. В соответствии с критериями, предложенными Джаффе I, корреляции считаются превосходными, если $r > 0.99$, удовлетворительными при $0.99 > r > 0.95$ и достаточными при $0.95 > r > 0.90$. Из 163 реакционных серий, представленных в таблицах 2 и 3, 109 (67%) имеют $r \geq 0.99$, 50 (30.6%) реакционных серий характеризуются $0.99 > r > 0.95$ и лишь 4 (2.5%) реакционные серии имеют $0.95 > r > 0.90$. Таким образом, почти 98% всех реакционных серий коррелируются превосходно или удовлетворительно.

Приретенные в таблицах 2 и 3 корреляции позволяют рассчитывать константы скоростей реакций с нуклеофильными реагентами более чем для 3000 галоидпроизводных бензольного ряда.

Рассмотрим влияние на константу чувствительности строения субстрата, реагента, растворителя и температуры реакции. Выше уже было отмечено, что величины констант чувствительности реакций нуклеофильного замещения снижаются с ростом температуры. Исключением является реакция 4-замещенных 2-нитрохлорбензолов с аммиаком в воде (таблица 2, реакция I5), в которой наблюдается небольшое увеличение константы чувствительности (от 2.6 до 2.8) при повышении температуры от 250 до 300°. Причиной наблюдаемой зависимости, очевидно, являются большие различия в значениях энергий активации охлорбензогтрифторида, 2,4- и 2,5-бис (трифторметил)хлорбензолов⁶² (соответственно 24.3, 29.5 и 21.6 ккал·моль⁻¹) при малом числе соединений (три). Это приводит к значительному изменению соотношений констант скоростей реакций этих трех соединений с ростом температуры.

Еще Гаммет предположил^{I08, I09}, что между константой чувствительности и абсолютной температурой реакции должна наблюдаться обратно пропорциональная зависимость.

Джаффе¹ показал, что для значительного числа реакций действительно наблюдается такая закономерность. Теоретический анализ этого явления дан в ряде работ ^{I, 110-113}.

На рисунках I и 2 представлены зависимости констант чувствительности от обратной абсолютной температуры для 28 реакций нуклеофильного замещения, для которых имеются значения ρ более, чем для двух температур. Во всех приведенных случаях наблюдается хорошая линейная зависимость. Это позволяет рассчитывать константы чувствительности в достаточно широком интервале температур в тех случаях, когда экспериментальные измерения констант скоростей реакций не производились. При этом нужно, конечно, иметь ввиду ограничения, связанные с вычислением ρ вблизи изокинетической температуры ¹¹³.

Интересные результаты дает сопоставление констант чувствительности реакций нуклеофильного замещения моно-, ди-, три- и полизамещенных галоидбензолов, содержащих электроноакцепторные заместители (таблица 5). Так, для реакции мета- и пара-замещенных хлорбензолов с метилатом натрия константа чувствительности при 50° равна 6.6. Введение в орто-положение к хлору еще одного атома хлора приводит к снижению константы чувствительности до 6.3. Трифторметильная, метилсульфонильная и нитрогруппы в том же положении бензольного кольца понижают величину константы чувствительности соответственно до 5.3, 4.8 и 3.6. Нитрогруппа, введенная в пара-положение по отношению к хлору, оказывает такой же эффект, как и в орто-положении. Введение же двух нитрогрупп в положения 2- и 6- уменьшает величину константы чувствительности до 3.1. Аналогичные зависимости наблюдаются для реакций замещенных хлорбензолов с этилатом натрия в этиловом спирте, с пиперидином в метиловом спирте и бензоле, с аммиаком в воде, а также для реакций замещенных фторбензолов с метилатом натрия в соответствующих спиртах (таблица 5).

Таким образом, реакции монозамещенных галоидбензолов с нуклеофильными реагентами характеризуются наибольшей величиной константы чувствительности. Введение второго и

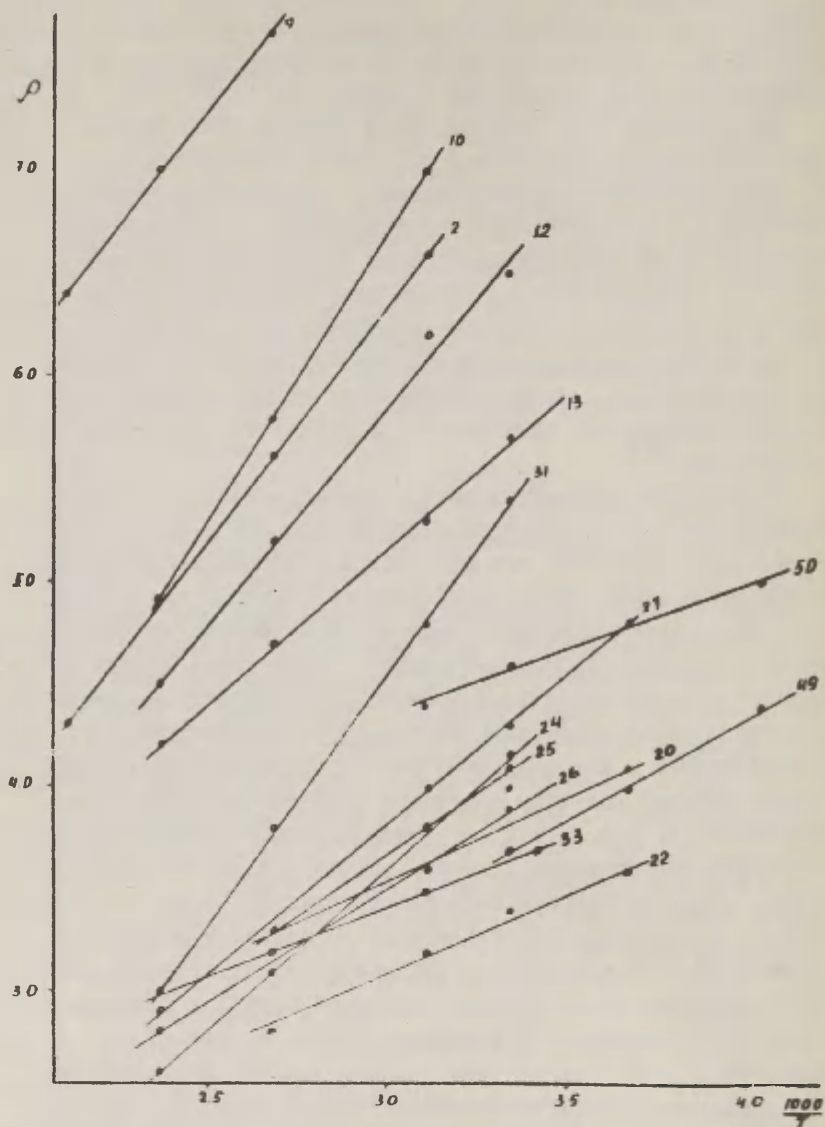


Рис. 1

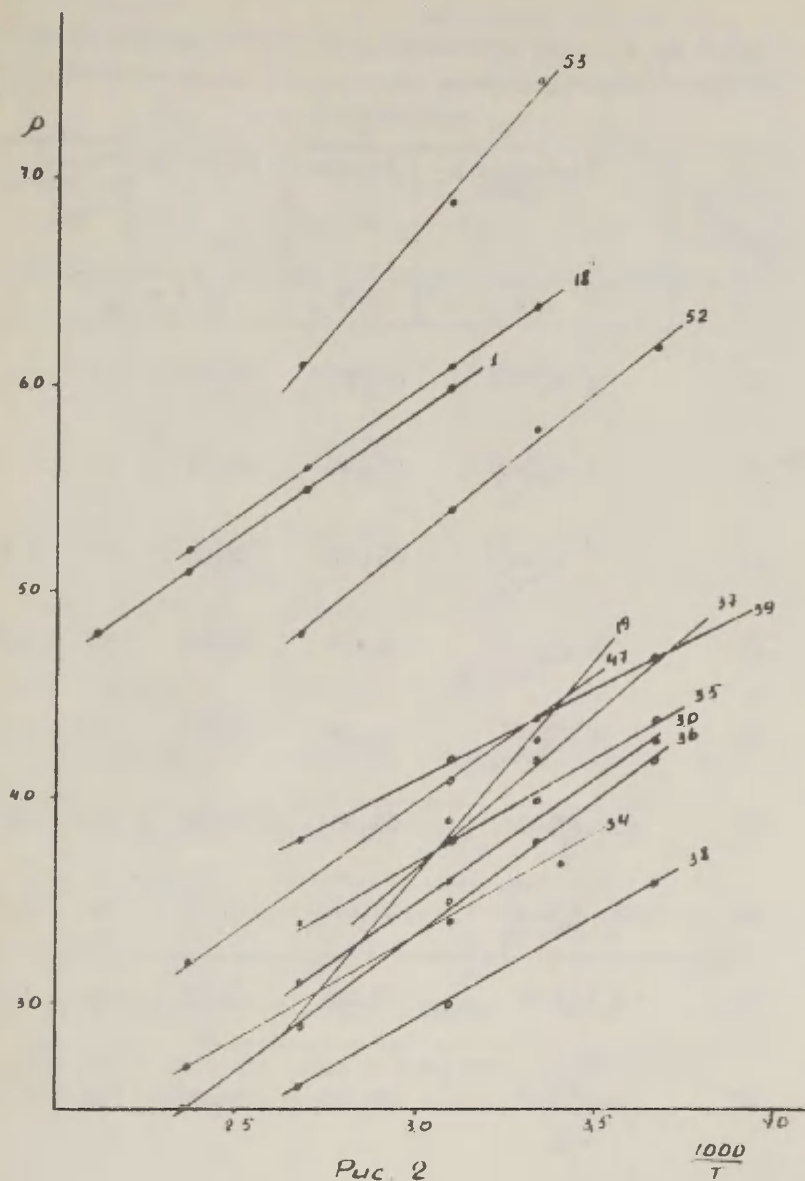
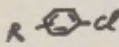
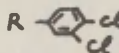
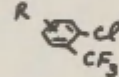
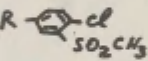
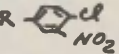
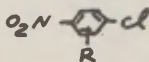
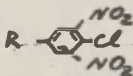
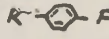
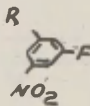


Рис. 2

Таблица 5

Сравнение констант чувствительности (ρ) реакций нуклеофильного замещения моно-, ди-, три- и полизамещенных галоидбензолов

№ реакций по таблицам 2 и 3	Галоидпроизводное	Реагент	Растворитель	Температура °C	ρ
I	2	3	4	5	6
2		CH ₃ ONa	CH ₃ OH	50	6.6
12		CH ₃ ONa	CH ₃ OH	50	6.3
13		CH ₃ ONa	CH ₃ OH	50	5.3
43		CH ₃ ONa	CH ₃ OH	50	4.8
20		CH ₃ ONa	CH ₃ OH	50	3.6
54		CH ₃ ONa	CH ₃ OH	50	3.6
49		CH ₃ ONa	CH ₃ OH	50	3.1
10		CH ₃ ONa	CH ₃ OH	100	5.8
40		CH ₃ ONa	CH ₃ OH	100	5.3

Продолжение таблицы 5

I	2	3	4	5	6
52		CH ₃ ONa	CH ₃ OH	100	4.8
35		CH ₃ ONa	CH ₃ OH	100	3.4
3		C ₂ H ₅ ONa	C ₂ H ₅ OH	150	5.3
2I		C ₂ H ₅ ONa	C ₂ H ₅ OH	150	2.9
II		C ₂ H ₅ ONa	C ₂ H ₅ OH	150	5.5
36		C ₂ H ₅ ONa	C ₂ H ₅ OH	150	2.1
46		пиперидин	CH ₃ OH	170	3.4
47		пиперидин	CH ₃ OH	170	3.0
27		пиперидин	CH ₃ OH	170	2.7
7		пиперидин	C ₆ H ₆	170	3.6
30		пиперидин	C ₆ H ₆	170	2.6
9		NH ₃	H ₂ O	270	5.8
15		NH ₃	H ₂ O	270	2.7
24		NH ₃	CH ₃ OH ^a	270	1.8

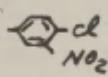
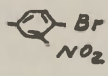
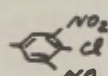
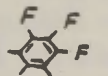
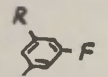
а) Как будет показано далее растворитель оказывает не-
большое влияние на константу чувствительности

третьего электроакцепторных заместителей в монозамещенные галоидбензолы, уже содержащие один электроакцепторный заместитель, значительно снижает величину константы чувствительности. Причем, степень снижения константы чувствительности зависит от акцепторности вновь введенного заместителя. Такие сильные электроакцепторные заместители, как SO_2CF_3 , NO_2 в орто- или пара-положениях к замещаемой группе значительно снижают величину константы чувствительности монозамещенных галоидбензолов, чем SO_2CH_3 и CF_3 группы. Даже сильные электроакцепторные заместители (например, NO_2), если они находятся в мета-положениях к замещаемой группе, оказывают на константу чувствительности меньшее влияние, чем при наличии этих же заместителей в орто- или пара-положениях.

Уменьшение константы чувствительности реакций нуклеофильного замещения, очевидно, является результатом ограниченной донорной способности бензольного кольца (например ^{II5}). В рассмотренных нами примерах, последняя имеет наибольшую величину в незамещенных галоидбензолах и уменьшается по мере введения в молекулу галоидбензолов электроакцепторных заместителей в зависимости от их силы и количества. Поскольку при наличии электроакцепторного заместителя влияние электронодонорных заместителей не зависит от донорной способности бензольного кольца, то, очевидно, нельзя использовать одни и те же корреляционные зависимости для описания совместного влияния электроакцепторных и электронодонорных заместителей на скорость реакции ди-, три- и полизамещенных бензолов с нуклеофильными реагентами. Действительно, как видно из приведенных в таблице 6 данных, константы чувствительности реакций нуклеофильного замещения соединений, содержащих электроакцепторные заместители в орто- и пара-положениях, оказываются меньше, чем для электронодонорных заместителей. Наличие же двух электроакцепторных заместителей в мета-положениях к галоиду приводит к такой же величине ρ , как и для случая корреляции соединений, содержащих одновременно электроакцепторные и электронодонорные замести-

Таблица 6

Константы чувствительности (ρ) реакций нуклеофильного замещения соединений с электроноакцепторными и электронодонорными заместителями.

№№ реакций по таблице 2	Галогид- производ- ное	Реагент	Раствор- итель	Темпе- ратура	ρ	
					акцеп- торы	до- норы
30,31	R 	пиперидин	C ₆ H ₆	25	4.0	5.6
				50	3.6	5.0
				150	3.1	4.0
17,18	R 	пиперидин	C ₂ H ₅ OH ^a или пиперидин	25	3.9	6.4
49,50	R 	CH ₃ ONa	CH ₃ OH	-25	4.4	5.0
				0	4.0	4.8
				50	3.1	4.4
52,53	R 	CH ₃ ONa	CH ₃ OH ^a или смесь с диоксаном	0	6.2	8.1
				50	5.4	6.9
				100	4.8	6.1
40,41	R 	CH ₃ ONa	CH ₃ OH	100	5.3	5.2
				150	4.9	4.9

а) См. примечание к таблице 5

тели в мета-положениях (таблица 6, реакции № 40, 41). Это объясняется отсутствием сопряжения с реакционным центром электроноакцепторных заместителей, находящихся в мета-положениях друг к другу и к галоиду.

Ранее ¹⁵ в одной из работ Миллер отмечал, что константы чувствительности реакций монозамещенных фторбензолов с метилатом натрия больше, чем реакций 4-замещенных 2-нитрохлорбензолов с тем же реагентом. Сравнивая относительные скорости реакций, Миллер с сотрудниками ^{16, 67, 95, 114} пришли к выводу, что наибольшее влияние на скорость реакций замещенных хлорбензолов с метилатом натрия оказывает введение первого электроноакцепторного заместителя, а влияние второго и третьего акцепторов значительно меньше. Сравнение относительных скоростей, а не констант чувствительности, является менее общим мерилем, так как проводится для каждого заместителя в отдельности. Поэтому Миллер с сотрудниками ^{15, 16} не смогли объяснить, почему при корреляции влияния заместителей на скорость реакции 4-замещенных 2,6-динитрохлорбензолов с метилатом натрия электронодонорные заместители отклоняются от линейной зависимости, полученной для электроноакцепторных заместителей. Различия в константах чувствительности реакций соединений с электроноакцепторными и с электронодонорными заместителями и является причиной того, что при корреляции констант скоростей 4-замещенных 2-нитрохлорбензолов и 2,6-динитрохлорбензолов ¹⁵ с метилатом натрия значения для электронодонорных заместителей отклоняются вниз от линейной зависимости, полученной для электроноакцепторных заместителей. Значения констант скоростей реакций электронодонорных заместителей коррелируются с величинами констант этих заместителей отдельно, и естественно, характеризуются большими значениями ρ . В результате константы чувствительности реакций 2-нитробромбензолов, содержащих в положении 4 электронодонорные заместители, с пиперидином оказываются близкими к константам чувствительности тех же реакций 4-замещенных бромбензолов, содержащих электроноакцепторные заместители (таблица 7). Константа чувствительнос-

Таблица 7

Константы чувствительности (ρ) реакций нуклеофильного замещения замещенных галоидбензолов, содержащих электроноакцепторные и электронодонорные заместители.

№ реакции по таблице 2	Исходное соединение	Реагент	Растворитель	Температура °C	ρ	R
18		пиперидин	пиперидин	50	6.1	доноры
I		пиперидин	$C_6H_6^a$	50	6.0	акцепторы
50		CH_3ONa	CH_3OH	50	4.4	доноры
20		CH_3ONa	CH_3OH	50	3.6	акцепторы
43		CH_3ONa	CH_3OH	50	4.8	акцепторы
53		CH_3ONa	CH_3OH диоксан ^a	50	6.9	доноры
10		CH_3ONa	CH_3OH	50	7.0	акцепторы
4I		CH_3ONa	CH_3OH	150	4.9	доноры
10		CH_3ONa	CH_3OH	150	4.9	акцепторы

а) См. примечание к таблице 5

ти реакций 4-замещенных электронодонорными заместителями 2,6-динитрохлорбензолов с метилатом натрия выше, чем для реакций 4-замещенных 2-нитрохлорбензолов и несколько ниже чем для реакций 4-замещенных 2-метилсульфонилхлорбензолов. При чем в обоих последних случаях соединения содержат электроноакцепторные заместители (таблица 7). В той же таблице приведены еще два примера, подтверждающие, что совместное влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в значительной степени аддитивно. Таким образом, константа ρ может служить мерой аддитивности совместного влияния двух или нескольких заместителей.

Перейдем к рассмотрению влияния на величину константы чувствительности реакции природы замещаемой группы в субстрате, реагента и растворителя.

Известно^{32, II 6, II 7}, что одним из важных критериев механизма реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ряду является элемент-эффект, т.е. влияние замещаемой группы на скорость реакции. Галоиды и нитрогруппа по величине элемент-эффекта располагаются в ряд: $F, NO_2 \gg Cl > Br > J$. Как видно из приведенных в таблице 8 результатов, величины констант чувствительности реакций нуклеофильного замещения в соединениях, содержащих различные замещаемые группы (F, Cl, Br, J, NO_2), близки между собой. Это означает, что влияние замещаемых групп на скорость реакций с нуклеофильными реагентами незамещенных либо содержащих одни и те же заместители нитро- или галоидбензолов примерно одинаково. Таким образом, характер замещаемой группы не оказывает сильного влияния на константу чувствительности реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ряду.

В таблице 9 сопоставлены величины констант чувствительности реакций замещенных хлорбензолов, 2-нитрохлорбензолов, 2-нитроидбензолов и 2-метилсульфонилхлорбензолов с различными нуклеофильными реагентами в среде метилового спирта. Расхождение между значениями констант чувствительности реакций галоидбензолов с различными реагентами в большинстве случаев не превышает 10-20% относительных. Так, например,

Таблица 8

Влияние природы замещаемой группы на константы чувствительности (ρ) реакций нуклеофильного ароматического замещения

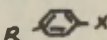
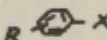
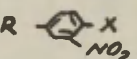
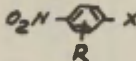
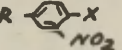
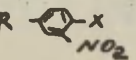
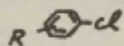
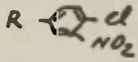
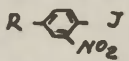
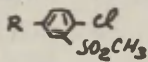
Номера реакций по таблицам 2 и 3	Исходное соединение	Реагент	Растворитель	Температура °C	ρ				
					замещаемая группа X				
					F	Cl	Br	I	NO ₂
2,10		CH ₃ ONa	CH ₃ OH	100	5.8	5.6	-	-	-
3,11		C ₂ H ₅ ONa	C ₂ H ₅ OH	150	5.5	5.3	-	-	-
16,20,35 37,56		CH ₃ ONa	CH ₃ OH	25 0	4.0 4.2	3.9 4.1	4.1 -	4.2 4.7	- 4.9
54,55		CH ₃ ONa	CH ₃ OH	0	-	4.1	-	-	4.3
21,36		C ₂ H ₅ ONa	C ₂ H ₅ OH	25	3.8	3.9	-	-	-
17,26		пиперидин	C ₂ H ₅ OH	25	-	4.3	3.9	-	-

Таблица 9

Влияние реагента на константы чувствительности (ρ) реакций нуклеофильного ароматического замещения (растворитель: метиловый спирт).

№ омера реакций по таблице 2	Исходное соединение	Реагент	Температура °C	ρ
				
2		CH ₃ ONa	170	4.6
6		пиперидин	170	4.1
				
20		CH ₃ ONa	50	3.6
22		CH ₃ SNa	50	3.2
26		пиперидин	50	3.6
33		морфолин	50	3.5
25		(C ₂ H ₅) ₂ NH	50	3.8
24		NH ₃	50	3.8
				
37		CH ₃ ONa	50	3.9
38		NaN ₃	50	3.0 ^a
39		NaSCN	50	4.2
				
43		CH ₃ ONa	170	3.1
46		пиперидин	170	3.4

а) Не исключена экспериментальная ошибка при определении констант скоростей реакций 4-замещенных 2-нитроидбензолов с азидом натрия.

реакции замещенных 2-нитрохлорбензолов с такими различными по характеру и нуклеофильности реагентами, как метилат натрия и аммиак, характеризуются близкими значениями ρ (3.6 и 3.8 соответственно). То же относится к реакциям замещенных 2-нитроидбензолов с метилатом и тиоциановоокислым натрием.*

Тем же уравнением, в котором выражается зависимость константы чувствительности от температуры, Гаммет предсказал, что ρ должно быть обратно пропорционально величине диэлектрической постоянной растворителя ^{I, II8, II9, II3}. Однако, даже для ионизации бензойных кислот в различных растворителях такое соотношение константы чувствительности и диэлектрической постоянной не всегда соблюдается ^{I, II3}.

В таблице IO приведены данные по влиянию растворителя на константы чувствительности реакций замещенных галоидбензолов с различными нуклеофильными реагентами. Как видно, число реакций с одним и тем же реагентом, проведенных в различных растворителях, крайне ограничено. Это не позволяет сделать достаточно обоснованных выводов. Можно лишь отметить, что константы чувствительности для реакций с пиперидином и морфолином мало изменяются с переходом от бензола к спиртам и *N,N*-диметилформамиду в качестве растворителей. Несколько больше данных удалось систематизировать по совместному влиянию растворителя и реагента на константу чувствительности реакций нуклеофильного замещения.

Как видно из данных, представленных в таблице II, одновременно изменение реагента и растворителя при реакциях различных моно- и дизамещенных галоидбензолов также не сильно сказывается на величине константы ρ .

*) Применению уравнения Гаммета для оценки влияния заместителей в нуклеофильных реагентах при реакции с галоидбензолами, т.е. в электрофильном замещении, посвящен ряд работ (см., например ^{I, II8-I26}).

Таблица 10

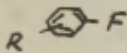
Влияние растворителя на константу чувствительности (ρ)
реакций нуклеофильного ароматического замещения.

№ реакций по таблице 2	Растворитель	Температура °C	ρ
	$R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	+ пиперидин	
6	CH ₃ OH	170	4.1
7	C ₆ H ₆	170	3.6
8	(CH ₃) ₂ NCHO	170	4.4
	$R-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)-\text{Cl}$	+ пиперидин	
26	CH ₃ OH	100	3.2
27	C ₂ H ₅ OH	100	3.3
28	C ₆ H ₆	100	3.1
	$R-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)-\text{Cl}$	+ морфолин	
33	CH ₃ OH	50	3.5
34	C ₆ H ₆	50	3.5
	$R-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_2\text{CH}_3)-\text{Cl}$	+ пиперидин	
43	CH ₃ OH	170	3.1
44	C ₆ H ₆	170	3.4
	$R-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_2\text{CH}_3)-\text{Cl}$	+ пиперидин	
47	CH ₃ OH	25	4.4
48	C ₆ H ₆	19	4.1

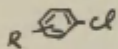
Таблица II

Влияние реагента и растворителя на константы чувствительности (ρ) реакций нуклеофильного ароматического замещения

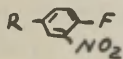
Номера реакций по таблице 2	Исходное соединение	Реагент	Растворитель	Температура	ρ
I	2	3	4	5	6



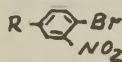
10		CH_3ONa	CH_3OH	150	4.9
11		$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	150	5.5



2		CH_3ONa	CH_3OH	170	4.6
4		$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{ONa}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	170	4.6
5		$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{ONa}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	170	4.3
6		пиперидин	CH_3OH	170	4.1
7		пиперидин	C_6H_6	170	3.6
8		пиперидин	$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	170	4.4

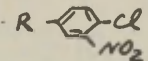


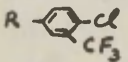
35		CH_3ONa	CH_3OH	25	4.0
36		$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	25	3.8

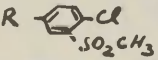


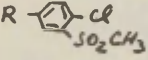
16		CH_3ONa	CH_3OH	25	4.1
17		пиперидин	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	25	3.9

Продолжение таблицы II

I	2	3	4	5	6
					
19		NaOH	75% диоксан ^a	25	4.3
20		CH ₃ ONa	CH ₃ OH	25	3.9
21		C ₂ H ₅ ONa	C ₂ H ₅ OH	25	3.9
22		CH ₃ SNa	CH ₃ OH	25	3.4
23		C ₆ H ₅ SNa	60% диоксан ^a	25	4.5
24		NH ₃	CH ₃ OH	25	4.2
25		(C ₂ H ₅) ₂ NH	CH ₃ OH	25	4.1
26		пиперидин	CH ₃ OH	25	3.9
27		пиперидин	C ₂ H ₅ OH	25	4.3
30		пиперидин	C ₆ H ₆	25	4.0
33		морфолин	CH ₃ OH	25	3.7
34		морфолин	C ₆ H ₆	25	3.6

					
I3		CH ₃ ONa	CH ₃ OH	I20	4.5
I4		н.-C ₄ H ₉ ONa	н.-C ₄ H ₉ OH	I20	4.3

					
43		CH ₃ ONa	CH ₃ OH	I70	3.1
45		н.-C ₅ H ₁₁ ONa	н.-C ₅ H ₁₁ OH	I70	3.0
46		пиперидин	CH ₃ OH	I70	3.4

					
I3		CH ₃ ONa	CH ₃ OH	300	3.2
I5		NH ₃	H ₂ O	300	2.8

а) остальное вода

Таким образом, реагент, растворитель и природа замещаемой группы не оказывают значительного влияния на величину константы чувствительности, что значительно расширяет возможности расчета значений констант скоростей реакций соединений бензольного ряда без проведения экспериментальных измерений.

Известно, что в тех случаях, когда в пределах одной реакционной серии переход от одного соединения к другому приводит к изменению механизма реакции, т.е. к существенным отличиям в строении переходного состояния, уравнение Гаммета не выполняется ^{II3}. То-есть, выполнение уравнения Гаммета в пределах одной реакционной серии означает общность механизма реакции коррелирующихся соединений. Одинаковые или близкие значения констант чувствительности реакций соединений с различными реагентами и замещаемыми группами указывают на аналогию в механизме реакций ^{II3}. Очевидно, и в случае рассматриваемых нами реакций небольшое влияние реагента, растворителя и замещаемой группы на константу ρ является результатом близости механизма этих реакций.

ВЫВОДЫ

1. Систематизировано около 60 корреляционных зависимостей констант скоростей реакций замещенных нитро- и галоидбензолов с нуклеофильными реагентами от констант заместителей. Константы скорости реакций нуклеофильного замещения у ароматического атома углерода хорошо коррелируются по уравнению Гаммета с σ -константами заместителей.

2. Константы чувствительности реакций нуклеофильного замещения линейно снижаются с ростом температуры, то-есть, подчиняются предложенной Гамметом зависимости.

3. Реакции монозамещенных галоидбензолов с нуклеофильными реагентами характеризуются наибольшими значениями констант чувствительности. Введение второго, третьего или нескольких электроноакцепторных заместителей в орто- или пара-положения к реакционному центру в соединениях, содержащих уже один электроноакцепторный заместитель, значительно снижает величину константы чувствительности реакции. Степень снижения константы ρ возрастает с увеличением акцепторности заместителя. Введение электроноакцепторных заместителей в мета-положение к замещаемой группе оказывает меньшее влияние на константу ρ , чем в орто- или пара-положения, что объясняется отсутствием сопряжения между заместителями в мета-положениях и реакционным центром.

4. Совместное действие двух или нескольких электроноакцепторных заместителей в бензольном кольце неаддитивно. В результате этого константа чувствительности реакций соединений, содержащих совместно электронодонорные и электроноакцепторные заместители, выше, чем соединений только с электроноакцепторными заместителями. В ди- и полизамещенных соединениях при реакциях нуклеофильного замещения нельзя коррелировать совместно влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей. Константа ρ может служить мерой аддитивности влияния заместителей на скорость реакции.

5. Природа замещаемой группы в субстрате, реагент и растворитель оказывают небольшое влияние на величину константы чувствительности реакций замещенных нитро- и галоидбензолов с нуклеофильными реагентами, что является результатом близости механизмов этих реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.Н. Jaffe, Chem. Revs., 53, 191 (1953).
2. Р.У. Тафт мл., глава XIII в книге "Пространственные эффекты в органической химии", ИЛ, 562 (1960).
3. В.А. Пальм, Усп. хим., 30, 1069 (1961).
4. Р.К. Wells, Chem. Revs., 63, 171 (1963).
5. Н.Н. Jaffe, Н.Л. Jones, Adv. Heterocyclic Chem., 3, 209 (1964).
6. Y. Ogata, M. Okano, J. Am. Chem. Soc., 71, 3212 (1949).
7. E. Berliner, L. C. Monack, J. Am. Chem. Soc., 74, 1574 (1952).
8. J. F. Bunnett, F. Drapar jr., P. R. Ryson, P. Noble jr., R. G. Tonkyn, R. E. Zahler, J. Am. Chem. Soc., 75, 642 (1953).
9. W. L. Bevan, J. Chem. Soc., 1953, 655.
10. J. F. Bunnett, A. Levitt, J. Am. Chem. Soc., 70, 2778 (1948).
11. F. Kalberer, Bull. soc. Fribourgeoise Sc. Naturelles, 44, 225 (1954).
12. J. F. Bunnett, G. T. Davis, J. Am. Chem. Soc., 76, 3011 (1954).
13. J. F. Bunnett, H. Moe, D. Knutson, J. Am. Chem. Soc., 76, 3936 (1954).
14. J. F. Bunnett, R. F. Snipes, J. Am. Chem. Soc., 77, 5422 (1955).
15. J. Miller, Austral. J. Chem., 9, 61 (1956).
16. M. Liveris, P. G. Iutz, J. Miller, J. Am. Chem. Soc., 78, 3375 (1956).
17. J. Miller, A. J. Parker, B. A. Bolto, J. Am. Chem. Soc., 79, 93 (1957).
18. W. Greizerstein, R. A. Bonelli, J. A. Brioux, J. Am. Chem. Soc., 84, 1026 (1962).
19. J. Miller, Wan Kai-Jan, J. Chem. Soc., 1963, 3492.
20. Chan Tin Lok, J. Miller, F. Stansfield, J. Chem. Soc., 1964, 1213.
21. C. W. L. Bevan, J. Hirst, S. J. Una, Chem. Ind., 1966, 341.
22. N. E. Sbarbati, J. Org. Chem., 30, 3365 (1965).
23. Р. В. Визгерт, С. М. Кононенко, И. М. Оздоровская, ЖОрХ, I, 264 (1964).

24. P.E.Todesco, P.Vivarelli, *Tetrahedron Letters*, 1964, 3703.
25. P.B.Визгерт, И.М.Оздровская, Реакц.способность орг. соед., Т. 3, вып.2, 16,35(1966).
26. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Реакц.способность орг. соед., Т. 2, вып.2, 44(1965).
27. G.S.Hammond, L.R.Parks, *J.Am.Chem.Soc.*, 77, 340(1955).
J.F.Bunnett, J.J.Randall, *J.Am.Chem.Soc.*, 80, 6020(1958).
28. J.F.Bunnett, W.D.Merritt jr., *J.Am.Chem.Soc.*, 79, 5967 (1957).
29. N.A.Adeniran, C.W.L.Bevan, J.Hirst, *J.Chem.Soc.*, 1963, 5868.
30. J.Cortier, P.J.C.Fierens, M.Gilon, A.Halleux, *Bull.Soc. Chim.Belge*, 64, 696, 709(1955).
31. G.M.Bennett, J.H.Vernon, *J.Chem.Soc.*, 1938, 1783.
32. J.F.Bunnett, R.E.Zahler, *Chem.Revs.*, 49, 251(1951).
33. С.М.Шейн, В.А.Игнатов, *ЖОХ*, 2, 1070 (1966).
34. С.М.Шейн, А.В.Евстифеев, *ЖОХ* (сообщение XVI).
35. W.A.Sheppard, *J.Am.Chem.Soc.*, 85, 1314(1963).
36. D.H.Mc Daniel, H.C.Brown, *J.Org.Ch.*, 23, 420(1958).
37. H.Zollinger, C.Wittmer, *Helv.Chim.Acta*, 39, 347(1956).
38. J.Miller, A.J.Parker, *Austral.J.Chem.*, 11, 302(1958).
39. J.D.Roberts, R.L.Webb, E.A.Mc Elhill, *J.Am.Chem.Soc.*, 72, 408(1950).
40. С.М.Шейн, Л.А.Козорез, В.А.Игнатов, Реакц.способность орг.ооед., Т. 2, вып.3, 152(1965).
41. F.G.Bordwell, G.D.Cooper, *J.Am.Chem.Soc.*, 74, 1058(1952).
42. Л.А.Козорез, Влияние электроноакцепторных заместителей на подвижность хлора в бензольном кольце при реакции с аммиаком, Диссертация, Новосибирск (1965).
43. С.Г.Рыклис, *ЖОХ*, 17, 1511 (1947).
44. С.Г.Рыклис, *ЖОХ*, 15, 825 (1945).
45. С.М.Шейн, А.В.Евотифеев, *ЖОХ* (вообщение XXVI).
46. С.М.Шейн, В.В.Литвак, А.Д.Хмелинокая, *ЖОХ* (сообщение XXV).
47. W.Greizerstein, J.A.Brieux, *J.Am.Chem.Soc.*, 84, 1032(1962).
48. С.М.Шейн, Н.К.Данилова, *ЖОХ* (сообщение XXVII).
49. С.М.Шейн, Л.А.Козорез, Н.Н.Ворожцов мл., *Известия*

CO AH СССР, сер.хим., 1965, № II, IO5

50. C.W.L.Bevan, G.C.Bye, Chem. Ind., 1952, 981.
51. R.L.Heppollette, J.Miller, J. Am. Chem. Soc., 75, 4265 (1953).
52. G.P.Briner, J.Miller, M.Liveris, P.G.Lutz, J. Chem. Soc., 1954, 1265.
53. C.W.L.Bevan, G.C.Bye, J. Chem. Soc., 1954, 3091.
54. M.Liveris, Ph.G.Lutz., J.Miller, Chem. Ind., 1952, 1222.
55. J.Miller, A.Wrightson, Abstracts of Papers presented at the 112 meeting of the Am.Chem.Soc., New York, 1947; J.F.Bunnett, R.E.Zahler, Chem. Revs., 49, 314 (1951).
56. C.W.L.Bevan, J. Chem. Soc., 1951, 2340.
57. A.F.Holleman, J.de Mooy, J.Ter Weel, Rec. trav. chim., 35, 1 (1915).
58. A.F.Holleman, M.A.J.den Hollander, Rec. trav. chim., 39, 435 (1920).
59. С.М.Шейн, В.А.Игнатов, ЖОХ, 32, 3220 (1962).
60. R.L.Heppollette, J.Miller, V.A.Williams, J. Chem. Soc., 1955, 2929.
61. С.М.Шейн, А.В.Евотифеев, ЖОХ (сообщение ХУП).
62. С.М.Шейн, Л.А.Козорез, Н.Н.Ворожцов мл., Известия CO AH СССР, сер.хим., 1965, №7, 85.
63. J.F.Mataar, Rec. trav. chim., 41, 103 (1922).
64. H.Ph.Baudet, Rec. trav. chim., 43, 707 (1924).
65. A.L.Beckwith, J.Miller, G.D.Leany, J. Chem. Soc., 1952, 3552.
66. B.A.Bolto, J.Miller, V.A.Williams, J. Chem. Soc., 1955, 2926.
67. B.A.Bolto, M.Liveris, J.Miller, J. Chem. Soc., 1956, 750.
68. J.J.Blanksma, H.H.Schreinemakers, Rec. trav. chim., 52, 428 (1935).
69. N.B.Chapman, R.E.Parker, P.W.Soanes, J. Chem. Soc., 1954, 2109.

70. H.F.J. Lorang, *Rec. trav. chim.*, 46, 891 (1927).
71. J. Miller, V.A. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1953, 1475.
72. R.L. Heppollette, J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 4265 (1953).
73. R.L. Heppollette, I.R. Lantzke, J. Miller, *Austral. J. Chem.*, 9, 299 (1956).
74. С.М. Шейн, В.А. Игнатов, Л.А. Козорез, Л.Ф. Черватюк, *ЖОХ (сообщение XV)*, (1967).
75. H.W. Talen, *Rec. trav. chim.*, 47, 329 (1928).
76. N.B. Chapman, D.G. Russell-Hill, *J. Chem. Soc.*, 1956, 1563.
77. Л.А. Козорез, С.М. Шейн, Н.Н. Ворожцов мл., *ЖОХ*, 36, 424 (1966).
78. O.L. Brady, R.F. Cropper, *J. Chem. Soc.*, 1950, 507.
79. J.F. Bunnett, E.W. Carbisch jr., K.M. Pruitt, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 385 (1957).
80. С.М. Шейн, Н.К. Данилова, *ЖОХ (сообщение XXXVIII)*.
81. J.F. Bunnett, T. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 5055 (1955).
82. B. Capon, N.B. Chapman, *J. Chem. Soc.*, 1957, 600.
83. W. Greizerstein, R.A. Bonelli, J.A. Brieux, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 1026 (1962).
84. J.A. Brieux, V. Deulofeu, *J. Chem. Soc.*, 1954, 2519.
85. J.A. Brieux, V. Deulofeu, *Anales asoc. quim. Arg.*, 44, 159 (1956).
86. H. Rouche, *Bull. sci. acad. roy. Belg.*, 7, 534 (1921).
87. A. Ostyaszynski, W. Tuszko, *Roczn. chem.*, 351243 (1961).
88. C.W.L. Bevan, *J. Chem. Soc.*, 1953, 655.
89. J. Murto, *Acta Chem., Scand.*, 18, 1029 (1964).
90. C.W.L. Bevan, T.O. Fayiga, J. Hirst, *J. Chem. Soc.*, 1956, 4284.
91. С.М. Шейн, А.Д. Хмелинокая, В.В. Литвак, Н.К. Данилова, *Известия СО АН СССР, сер. хим. (сообщение XIX)*, (1966).
92. С.М. Шейн, Н.К. Данилова, *Известия СО АН СССР, сер. хим.* (1967)
93. G.P. Briner, J. Miller, *J. Chem. Soc.*, 1954, 4682.
94. J. Miller, *Chem. Ind.*, 1953, 40.
95. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 180 (1955).

96. R.L. Heppollette, M. Liveris, P.G. Lutz, J. Miller, V.A. Williams, Austral. J. Chem., 8, 454 (1955).
97. J. Miller, J. Chem. Soc., 1952, 3550.
98. В.А. Соколенко, Л.В. Орлова, Н.А. Герштейн, Г.Г. Якобоон, Кинетика и катализ, 6, 365 (1965).
99. J. Burdon, W.B. Hollyhead, C.R. Patrick, K.V. Wilson, J. Chem. Soc., 1965, 6375.
100. К.С. Но, J. Miller, Austral. J. Chem., 19, 423 (1966).
101. A.F. Holleman, F.E. van Haften, Rec. trav. chim., 40, 67 (1921).
102. A. Steger, Zeitschr. Phys. Chem., 49, 329 (1904).
103. В.А. Bolto, J. Miller, Austral. J. Chem., 2, 74 (1956).
104. E. Tommilla, J. Murto, Acta Chem. Scand., 16, 53 (1962).
105. E.J.E. Hüffer, Rec. trav. chim., 40, 451 (1921).
106. В.А. Пальм, П.В. Визгерт, ДАН СССР, 142, 1091 (1962).
107. Справочник химика, ГХИ, т. I (1963)
108. L.P. Hammett, Physical Organic Chemistry, Ch. 7. N. J. (1940).
109. L.P. Hammett, J. Am. Chem. Soc., 59, 96 (1937).
110. J.E. Leffler, J. Org. Ch., 20, 1202 (1955).
111. J.E. Leffler, E. Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions. Ch. 6, N. J. (1963).
112. L. Nepler, J. Am. Chem. Soc., 35, 3089 (1963).
113. Ю.А. Жданов, В.И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии. Изд. Ростовского университета, раздел I, гл. 2 (1966).
114. В.А. Bolto, J. Miller, Chem. Ind., 1953, 640.
115. Л.М. Назарова, ЖОХ, 32, 1423 (1962).
116. J.F. Bunnett, в об. "Теоретическая органическая химия", ИЛ., 184 (1963).
117. H. Suhr, Ber., 97, 3268, 3277 (1964).
118. N.B. Chapman, R.E. Parker, J. Chem. Soc., 1951, 3301.
119. J. Miller, A.J. Parker, Austral. J. Chem., 9, 382 (1956).
120. L.R. Parks, G.S. Hammond, M.E. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 77, 2903 (1955).

121. Л.М.Литвиненко, И.Г.Сыроватко, Т.С.Скорописова, С.В.Островская, Укр.хим.ж., 25, 189(1959).
122. H. van Bekkum, P. E. Verkade, B. M. Wepster, Rec. trav. chim., 78, 815(1959).
123. J. R. Knowles, R. O. Norman, J. H. Prosser, Proc. Chem. Soc., 1961, 341.
124. В.И.Минкин, А.М.Симонов, Е.А.Медянцева, ЖОХ, 32, 1591 (1962).
125. А.П.Греков, М.С.Марахова, ЖОХ, 33, 1552, 1474(1963).
126. C. A. Kingsbury, J. Org. Ch., 29, 3262(1964).

NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION IN AROMATIC SERLA.
APPLICATION OF HAMMETT EQUATION.

S.M.Shein, L.A.Kozorez

Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences,
USSR, Sibirian Division, Novosibirsk

Resume Received December 13, 1966.

1. The Hammett equation has been applied to the nucleophilic aromatic substitution. Values of ρ , r , s , k were calculated for 58 reactions of nitro- and halogenbenzenes with the nucleophilic reagents (Tables II, III); the correlations for 18 reactions of these were known earlier (Table I).

The reactions rates constants will be correlated on Hammett equation with σ -constants of substituents: in the meta-position with the values σ_m , in the para-position with σ_p for weak electron attractive substituents and with σ_p^- for the strong electron attractive substituents, what take into account the conjugation of substituent with the reactive centre (Table IV).

2. Constants ρ of the nucleophilic substitution reactions lower linearly with the increase of the temperature, that is, they obey the equation suggested by Hammett.

3. Reactions of the mono-substituted halogenobenzene with the nucleophilic reagents are characterized with the greatest constants ρ values. Introduction of the second, third or some electron attractive substituents in orto- or para-position to the reactive center decreases the value of the constant considerably. Value of the decreasing the constant ρ grows up with the increasing the electron

attractive power of the substituents.

Introduction of the electron attractive substituents in meta-position to the leaving group exerts less influence on the constant ρ , than from para- or orto-positions, what is explained with absence of the conjugation between the substituent in meta-positions and reactive center. (Table V).

4. Joint action of two or some electron attractive substituents in benzene ring is not additive. As result, the constant ρ of the compounds, containing the electron donor and electron attractive substituents is greater than it of them with the attractive substituents only (Tables VI, VII). At the reactions of nucleophilic substitution influence of the electron attractive and electron donor substituents on the reaction rates constants of di- and poly-substituted compounds is not allowed to correlate jointly. The constant ρ is a measure of additive action of the substituents.

5. The nature of the leaving group in substrate (Table VIII), reagent and solvent (Tables IX, XI) exert small influence on the value of constant ρ in reactions of substituted nitro- and halogenobenzenes with the nucleophilic reagents, what is a result of nearness of these reactions mechanisms.

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОТОНИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ.
IV. ФЕНОЛ, ЭТИЛЕНХЛОРИДРИН, БЕНЗАМИД И ПРОПИОНАМИД.

В.Л.Халдина, Х.И.Куура
Тартуский государственный университет,
лаборатория химической кинетики и катализа,
г.Тарту, Эстонской ССР

Поступило 2 ноября 1966 г.

Использованная аппаратура и кондуктометрическая методика исследования протонизации электронейтральных органических оснований в водных растворах минеральных кислот были описаны в первом сообщении этой серии¹.

Фенол перегонялся под вакуумом (10 мм рт.ст.) и дистиллят вымораживался пятикратно. Полученный продукт имел т.пл. 40,4–40,9°C.

Этиленхлоргидрин подвергался трехкратной ректификации и полученный продукт имел $d_{4}^{20} = 1,2011$ и $d_{4}^{15} = 1,4437$.

Бензамид очищался трехкратной перекристаллизацией из воды, продукт имел т.пл. 128,0–128,6°C.

Пропионамид был синтезирован из пропионата калия; полученный продукт очищался трехкратной перекристаллизацией из эфира и имел т.пл. 80,4–81,2°C.

Кондуктометрические измерения о фенолом и бензамидом проводились при темп. 35,0° (из-за малой растворимости этих веществ в водных растворах серной кислоты), с этиленхлоргидрином при температуре 20,0° и с пропионамидом при темп. 15,5°.

Концентрации водных растворов серной кислоты были установлены по буре методом весового титрования. Исследова-

мые вещества добавлялись к водным растворам серной кислоты в количестве до 0,4% (по весу).

Влияние исследуемых оснований на электропроводность раствора кислоты характеризовалось величиной

$$Y = \frac{1}{[S_0]} (\mathcal{X}_1 - \mathcal{X}_2) \quad (I)$$

где $[S_0]$ - концентрация прибавленного основания (моль/л); \mathcal{X}_1 - ожидаемое значение удельной электропроводности раствора, если разбавление основанием S равносильно разбавлению эквивалентным количеством воды; \mathcal{X}_2 - экспериментально полученное значение удельной электропроводности раствора. В сообщении^I показано, что

$$Y = \frac{h_0}{h_0 + K} (\lambda_{H_3O^+} - \lambda_{SH^+}) \quad (2)$$

где h_0 - кислотность раствора; K - константа основности; $\lambda_{H_3O^+}$ и λ_{SH^+} - эквивалентные электропроводности H_3O^+ и SH^+ соответственно. На рис. I и 2 приведены

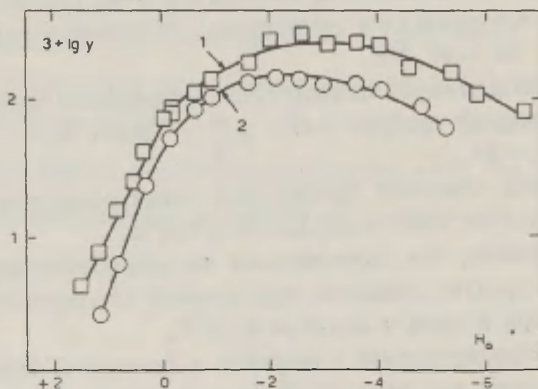


Рис. I. Зависимость $lg y$ (2) от функции кислотности H_0 в случае фенола (I) и этиленхлоргидрина (2).

Таблица I

Значения pK для фенола, этиленхлоргидрина, бензамида и пропионамида

Основание		$pK \pm \sigma_{t, n-1}^{pK5\%}$	Значения pK_a в литературе
Фенол, 35°C	270	-0,56 ± 0,09	-7,04 (спектрофотометрический метод) ⁶ -6,64 (методом распределения) ⁶ -0,59 (индикаторный метод) ⁷
Этиленхлоргидрин, 20°C	140	-0,48 ± 0,11	нет
Бензамид, 35°C	340	-0,4 ± 0,3	-2,10 ± -2,20 (по H_0 шкале) ⁹ -2,16 (по H_0 шкале) ⁹ или -1,74 (по H_0 шкале) ^{9,10} ; -1,85 ± -2,01 (по H_0 шкале) ¹¹ или -1,68 (по H_A шкале) ^{10,11} ; -1,6 (по H_0 шкале) ¹² . (Все значения pK бензамида, взятые из литературы, получены спектрофотометрическим методом).
Пропионамид, 15,5°C	175	-0,22 ± 0,17	-1,3 (по H_0 шкале спектрофотометрическим методом) ¹¹ ; -1,1 (по H_0 шкале методом ЯМР ¹³); -0,9 ± 0,1 (по H_0 шкале спектрофотометрическим методом) ¹⁴ ; -0,8 (по H_A шкале спектрофотометрическим методом) ¹⁰ .

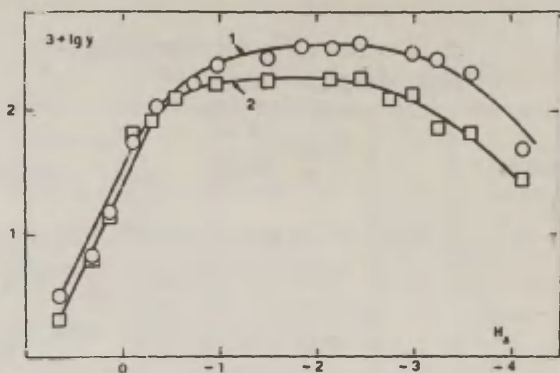


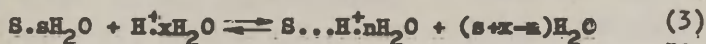
Рис.2. Зависимость $\lg Y$ (2) от функции кислотности H_A в случае бензамида (1) и пропионамида (2).

зависимости $\lg Y$ от функции кислотности H_0^2 или H_A^3 (в случае амидов). В таблице I представлены значения pK полученные по (2). Выбор функции кислотности в данном случае не оказывает сколько-нибудь значительного влияния на численные значения pK , так как в разбавленных растворах кислоты, где проводились вычисления pK , значения всех функций кислотности практически совпадают^{4,5}.

Обсуждение результатов

Фенол. Из табл. I видно, что полученное в настоящей работе значение pK Фенола хорошо совпадает с соответствующим значением, определенным т.н. индикаторным методом⁷. Однако в работе¹⁵ показано, что к значениям pK_a , полученным этим методом следует относиться с осторожностью. Так, в случае прибавления ацетона к водному раствору HCl , обнаружено, что изменение соотношения V / mH^+ присутствующего гамметтовского индикатора может быть полностью объяснено также уменьшением коэффициента f_B в этих условиях¹⁵.

Значения pK_a фенола (см. табл. I), полученные спектрофотометрическим методом и методом распределения, отличаются от соответствующих вышеупомянутых значений на шесть логарифмических единиц (по H_0 шкале). В этом смысле фенол ведет себя аналогично кетонам^{16,17} и спиртам¹⁸. Поэтому можно допустить, что полученные в настоящей работе значения pK характеризуют равновесие



при условии практического постоянства активности воды¹⁹. Тогда мы имеем¹⁹:

$$pK = pK_a = \frac{n_s [S \cdot sH_2O]}{[S \dots H^+ \cdot nH_2O]} \quad (4)$$

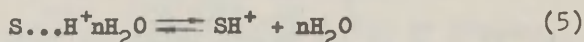
Значение $pK_a = -6,74$ для фенола относится, повидимому, к дегидратационным равновесиям частиц типа $S \dots H^+ \cdot nH_2O$ (как и аналогичные значения pK_a в случае спиртов¹⁸ и ацетона^{16,17}).

Этиленхлоргидрин. Имея в виду аналогичные результаты, полученные при исследовании основности спиртов¹⁸, следует допустить, что значение $pK = -0,48 \pm 0,11$ для этиленхлоргидрина также относится к равновесию (3) и может быть интерпретировано согласно (4).

Бензамид и пропионамид. Кислотный гидролиз изученных амидов идет настолько медленно, что в условиях наших экспериментов (20 мин.) его влиянием можно пренебречь при любых концентрациях серной кислоты. Это согласуется также с данными других авторов^{9,14}.

Полученные кондуктометрическим методом значения pK для бензамида ($-0,4 \pm 0,3$) и пропионамида ($-0,2 \pm 0,17$) существенно менее отрицательны по сравнению с соответствующими значениями, полученными спектроскопическими методами (см. табл. I). Поскольку амиды протонируются главным образом на карбонильный атом кислорода^{5,20}, то этого и

следовало бы ожидать по аналогии с кетонами^{16,21,22}, тоже присоединяющимся протон к карбонильному атому кислорода. Но это значит, что к амидам, по-видимому; применима схема, предложенная для объяснения особенностей протонизации кетонов^{16,21,22}. Согласно этой схеме, при небольших концентрациях серной кислоты, образуются комплексы типа $S...H^+nH_2O$ согласно (3). Следовательно, для изученных амидов определенные нами значения $pK = pK_{\beta}$ (4) (см. табл. I). Но тогда более отрицательные значения pK амидов, полученные спектрофотометрическим методом (см. табл. I), не имеют присваиваемого им физического смысла и указывают лишь на область концентрации серной кислоты где равновесие^{16,21,22}



сдвигается вправо в результате уменьшения активности воды в этих условиях.

Равновесие (5) характеризуется константой

$$K_{h(n)} = \frac{a_{S...H^+nH_2O}}{a_{SH^+} \cdot a_{H_2O}^n} \quad (6)$$

С другой стороны в случае бензамида равновесие (5) хорошо описывается эмпирической функцией $H_A^{3,10}$, что с нашей точки зрения дается выражением:

$$H_A = pK_{AH^+} + \lg \frac{[S...H^+nH_2O]}{[SH^+]} \quad (7)$$

где pK_{AH^+} - эмпирическая константа "основности". Комбинируя (6) и (7) и пренебрегая соотношением коэффициентов активности $f_{SH^+}/f_{S...H^+nH_2O}$ мы имеем:

$$H_A = pK_{AH^+} + \lg K_h + n \lg a_{H_2O} \quad (8)$$

На рис. 3 показана зависимость между H_A^3 и $\lg a_{H_2O}^{23}$.

Отсутствие прямолинейности между этими величинами говорит о том, что в водных растворах серной кислоты имеет место

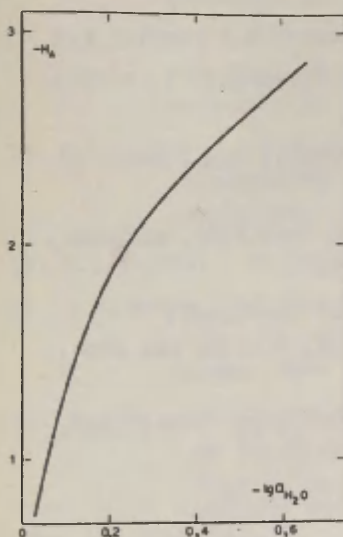


Рис.3. Зависимость между n (7) и $10^3 H_2SO_4$ в водных растворах серной кислоты.

ряд равновесий (5) с различным значением n . В области $16 + 23\% H_2SO_4$ кажущееся значение $n \approx 10$, а в $50 + 56\% H_2SO_4$ оно приобретает значение $n \approx 1,7$. Естественно, в таких условиях характеризовать равновесие (5) с одним значением константы $K_n(n)$ (6) невозможно.

В Н В О Д Н

1. Кондуктометрическим методом в водной серной кислоте изучено комплексобразование между гидратированными протонами и следующими слабыми основаниями: фенол, этиленхлоргидрин, бензамид, пиопонамид. Вычислены соответствующие константы равновесия (pK_p).

2. В случае бензамида показано, что число молекул воды (n), входящих в комплекс $S \dots nH^+ \cdot nH_2O$ (5), зависит от концентрации серной кислоты.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Ж.физ.химии (в печати).
2. А.И.Гельбштейн, Г.Г.Щеглова, И.М.Темкин, Ж.неорганической химии I, 282, 1956.
3. К.Yates, J.B.Stevens, A.R.Katritzky, Can.J.Chem. 42, 1957, 1964.
4. N.C.Deno, Survey of Progress in Chemistry, Academic, Press, N.Y. 2, 155, 1964.
5. E.M.Arnett, Progress in Physical Chemistry, Interscience Publishers, J.Wiley and Sons, 1, 223, 1963.
6. E.M.Arnett, C.Y.Wu, J.Am.Chem.Soc., 82, 5660, 1960, J.Am.Chem., 84, 1680, 1962.
7. C.F.Wells, Trans.Faraday Soc. (in print).
8. R.B.Moodie, P.O.Wale, T.J.Whaito, J.Chem.Soc., 1963, 4273.
9. J.T.Edward, H.S.Chang, K.Yates, R.Stewart, Can.J.Chem., 38, 1518, 1960.
10. K.Yates, J.B.Stevens, Can.J.Chem., 43, 529, 1965.
11. J.T.Edward, S.C.R.Meacock, J.Chem.Soc., 1957, 2000.
12. N.C.Deno, T.Edwards, C.Ferizzolo, J.Am.Chem.Soc., 79, 2108, 1957.
13. J.T.Edward, J.B.Leane, I.C.Wang, Can.J.Chem., 40, 1521, 1962.
14. J.T.Edward, I.C.Wang, Can.J.Chem., 40, 966, 1962.
15. Ю.Халдна, Л.Плоом, А.Маароос, Ученые записки Тартуского государственного университета I27, 65, 1962.

16. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакционная способность органических соединений, Изд.Тартуского госуниверситета 3, вып.2(8), 187, 1966.
17. Ю.Л.Халдна, Х.Э.Лаанесте, Реакционная способность органических соединений. Изд.Тартуского госуниверситета 3, вып.1, 143, 1966.
18. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакционная способность органических соединений, Изд.Тартуского госуниверситета, 3, вып.1, 199, 1966.
19. Ю.Л.Халдна, Р.К.Пюсс, Журнал физ.химии 38, 2807, 1964.
20. C.A.Bunton, B.N.Feggis, B.Nayak, *Advances in Molecular Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 1209, 1962.
21. V.A.Palm, U.L.Haldna, A.J.Talvik, *The Chemistry of the Carbonyl Group*, Edited by S.Patai, Interscience Publishers, London, New York, Sydney, 421, 1966.
22. Ю.Л.Халдна, Реакционная способность органических соединений I, вып.1, 184, 1964.
23. E.B.Robertson, H.B.Dunford, *J.Am.Chem.Soc.*, 86, 5080, 1964.

Basicity Studies of Organic Compounds by Conductometric Method. IV. The Protonation of Phenol, 2-Chloroethanol, Benzamide and Propionamide.

Ü.Haldna, H.Kuura
Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R.

Received, November 2, 1966.

S u m m a r y

The conductometric method described previously has been used for the estimation of the basicity of phenol, 2-chloroethanol, benzamide and propionamide. The respective pK values are listed in Table 1 (column 3). It appears very likely that these pK -s are the equilibrium constants for reaction (3). This means that all bases studied behave themselves in the system $H_2O - H_2SO_4$ quite similarly to the carbonyl^{16,21} and hydroxy¹⁸ compounds. The basicity constants for phenol, benzamide and propionamide, determined by the spectrophotometric method^{6,8-14} are probably due to desolvation of the complexes $S...H^+nH_2O$ as it was suggested for some other weak bases^{21,22}.

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОТОНИЗАЦИИ
ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ. У. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ.

Д.Халдна, Х.Куура
Тартуский государственный университет,
лаборатория химической кинетики и катализа
г.Тарту, Эст. СССР

Поступило 10 ноября 1966г.

Использованная аппаратура и кондуктометрическая методика исследования протонизации электронейтральных органических оснований в водных растворах минеральных кислот были описаны в первом сообщении этой серии¹.

Чистые образцы использованных в настоящей работе эфиров были нам любезно предоставлены А.И.Шатенштейном (Физико-химический институт им.Л.Я.Карпова) и характеризовались константами, хорошо согласующимися с соответствующими литературными данными. Все кондуктометрические эксперименты проводились при 20,0°C в водных растворах серной кислоты (х.ч.), концентрации которых устанавливались по буре методом весового титрования. Исследуемые эфиры прибавлялись в количестве до 0,4% (по весу).

Влияние эфира на электропроводность раствора кислоты характеризовалось величиной

$$\gamma = \frac{1}{[s]_0} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (1)$$

где $[s]_0$ - концентрация прибавленного эфира (моль/л); α_1 - ожидаемое значение удельной электропроводности раствора, если разбавление эфиром S равносильно разбавлению эквивалентным количеством воды; α_2 - экспериментально полученное значение удельной электропроводности раствора.

В сообщении^I показано, что

$$y = \frac{h_0}{h_0 + K} (\lambda_{H_3O^+} - \lambda_{SH^+}) \quad (2)$$

где h_0 - кислотность раствора; K - константа основности исследуемого основания S , $\lambda_{H_3O^+}$ и λ_{SH^+} - эквивалентные электропроводности H_3O^+ и SH^+ соответственно. На рис.1 и 2 приведены зависимости $\lg y$ от функций кислотности H_0^2 . В табл.1 даны значения pK , полученные из (2).

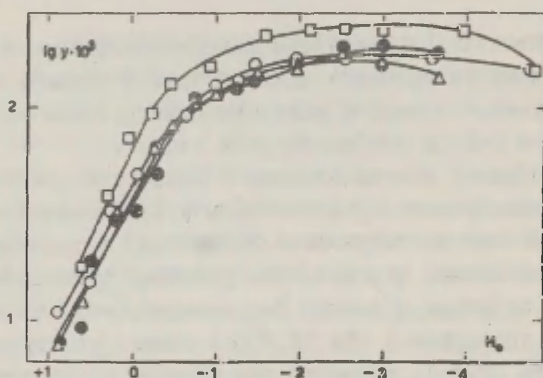


Рис.1. Зависимость $\lg y$ от функции кислотности H_0

- - 1,2 - диметоксиэтан
- - 1,3 - диоксолан
- - 1,4 - диоксан
- △ - диметоксиметан

Выбор функции кислотности в данном случае не оказывает сколько-нибудь значительного влияния на численные значе-

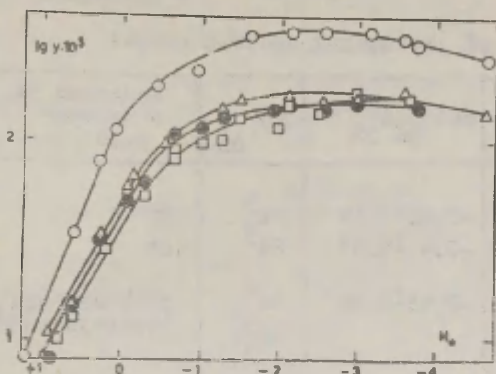


Рис.2. Зависимость $\log y$ от функции кислотности H_0

- — 1,5 - диметоксипентан
- △ — тетрагидропирин
- — тетрагидрофуран
- — диэтиловый эфир

ния pK , так как в разбавленных растворах кислоты, где проводились вычисления pK , значения всех функций кислотности практически совпадают^{3,4}.

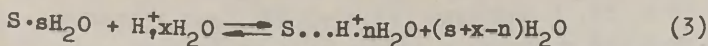
Обсуждение результатов

До сих пор основность эфиров исследовалась в основном методом распределения (см.табл.1). Бросается в глаза, что согласно данным, полученным этим методом эфиры являются значительно более слабыми основаниями, чем это вытекает из наших результатов (см.табл.1). Это расхождение может быть объяснено, если допустить, что эфиры образуют в водных растворах минеральных кислот комплексы с гидратированными протонами согласно¹⁵

Таблица I

Значение рК некоторых простых эфиров

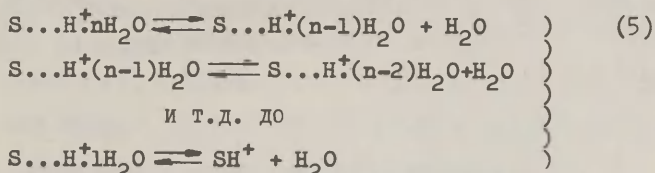
Эфир	$\Delta\lambda$ ¹	$pK \pm \frac{\sigma}{pK} (n-1)$ pK 5%	ΔV OD	Значения рК _a в литературе
I,3-диоксо- лан	195	-0,63 \pm 0,14	76 ⁵	нет
Метилаль	158	-0,43 \pm 0,03	84 ⁵	нет
I,2-димето- ксиэтан	236	-0,43 \pm 0,06	92 ⁶ 93 ⁵ II0 ^{3,7}	-3,27 методом распределения ¹⁰ ;
I,4-диоксан	167	-0,43 \pm 0,11	97 ⁷ I00 ⁵ III ^{3,8}	-3,22 методом распределения ¹⁰ ;
I,5-димето- ксипентан	380	-0,41 \pm 0,09	I04 ⁵	нет
Диэтиловый эфир	172	-0,47 \pm 0,14	95 ⁶ 96 ⁹ I06 ⁵ I30 ⁷	-0,30 индикатор- ным методом ¹¹ ; -3,59 методом распределения ¹⁰ ; -4,14 методом распределения ¹² ; -5,7 косвен- ные данные ¹³ ; - 6,2 методом ЯМР ¹⁴ ;
Тетрагид- ропиран	173	-0,39 \pm 0,08	II2 ⁵ II5 ^{3,8}	-2,79 методом распределения ¹⁰ ;
Тетрагид- рофуран	155	-0,37 \pm 0,20	II5 ⁵ II7 ^{3,8}	- 2,08 методом распределения ¹⁰ .



В работах^{1,12,16,17} высказана точка зрения, согласно которой использованной нами методикой измеряется константа равновесия (3) в условиях практического постоянства активности воды^{1,17,18}

$$pK = pK_f = - \lg \frac{n \cdot [S \cdot sH_2O]}{[S \dots n^+H_2O]} \quad (4)$$

В экспериментах распределения $S \dots n^+H_2O$ форма по-видимому не отличается от $S \cdot sH_2O$ формы если только число молекул воды в комплексе $S \dots n^+H_2O$ достаточно велико. Однако по мере увеличения концентрации серной кислоты активность воды в среде понижается и происходит постепенная дегидратация указанных комплексов:



В ходе этого процесса постепенно увеличивается заряд на молекуле S , чем обуславливается и рост растворимости комплексов $S \dots n^+(n-j)H_2O$ в водных растворах серной кислоты параллельно с уменьшением $(n-j)$. Но если это так, то полученные методом распределения¹⁰ значения pK_{a3} эфиров не имеют присваиваемого им физического смысла^{3,10}. Это становится еще более вероятным, если иметь в виду, что как правило эти значения pK_a получены с использованием значений функции кислотности $H_0 < -3$, которые по-видимому практически не отражают протонодонорных свойств среды¹⁹. То же относится и к значению $pK_a = -6,2$ ¹⁴ для диэтилового эфира. Следует еще добавить, что результаты исследования основности диэтилового эфира методом ЯМР¹⁴ весьма плохо описываются функцией кислотности H_0 и скорее всего говорят в пользу существования равновесий

типов (3) и (5). К значению $pK_a = -0,30^{II}$ для диэтилового эфира, хотя оно и близко к нашему соответствующему значению pK_a , следовало бы также относиться с осторожностью^{16,20}.

Иногда для оценки основности органических соединений пользуются величиной смещения инфракрасной полосы поглощения -OD группы ($\Delta\nu_{OD}$) в дейтерометаноле (т.н. метод Горди⁷). В табл. I приведены значения $\Delta\nu_{OD}$ для изученных нами простых эфиров, взятые из литературы. Можно сказать, что практически нет корреляции между pK_β и $\Delta\nu_{OD}$ (корреляционный коэффициент $r = 0,37$). Прежде всего это по-видимому связано с узким интервалом изменения обеих величин и их относительно небольшой точностью. Измеренные нами значения pK_β (как и взятые из литературы значения $\Delta\nu_{OD}$ см. табл. I) не коррелируются с сольватационной способностью соответствующих эфиров по отношению к иону Na^+ ²¹.

В Ы В О Д Ы

1. Кондуктометрическим методом в водной серной кислоте изучено комплексообразование между некоторыми эфирами и гидратированными протонами при 20°C. Вычислены соответствующие константы равновесия (pK_β).

2. Полученные константы равновесия (pK_β) сопоставлены с имеющимися литературными данными об основности рассматриваемых эфиров. Обнаруженные при этом расхождения могут быть объяснены с точки зрения комплексообразования между эфирами и гидратированными протонами.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Ж.физ.химии (в печати).
2. А.И.Гельбштейн, Г.Г.Щеглова, И.М.Темкин, Журнал неорганической химии I, 282, 1956.

3. E.M.Arnett, *Progress in Physical Organic Chemistry*, Interscience Publishers. J.Wiley and Sons, N.Y., London, Vol. 1, 223, 1963.
4. N.C.Deno, *Survey of Progress in Chemistry*, Academic Press, N.Y., Vol. 2, 155, 1964.
5. И.М.Гинзбург, Э.С.Петров, А.И.Шатенштейн, *Журнал общей химии*, 34, 2294, 1964.
6. J.L.Down, J.Lewis, B.Moore, G.Wilkinson, *J.Chem. Soc.*, 1959, 3767.
7. W.Gordy, S.C.Stanford, *J.Chem.Phys.*, 8, 170, 1940; 9, 204, 1941.
8. S.Searles, E.F.Lutz, M.Tamres, *J.Am.Chem.Soc.*, 82, 2932, 1960.
9. S.Searles, M.Tamres, *J.Am.Chem.Soc.*, 73, 3704, 1951.
10. E.M.Arnett, C.Y.Wu, *J.Am.Chem.Soc.*, 84, 1684, 1962.
11. C.F.Wells, *Trans.Faraday Soc.* (in print).
12. Ю.Л.Халдна, Х.Э.Лаанесте, Реакционная способность органических соединений, Изд.Тартуского государственного университета, 3, вып. I (7), 143, 1966.
13. J.T.Edward, *Chem. and Ind.* 1963, 489.
14. J.T.Edward, J.B.Leane, I.C.Wang, *Can.J.Chem.*, 40, 1521, 1962.
15. Ю.Л.Халдна, Реакционная способность органических соединений, Изд.Тартуского государственного университета, Тарту, I, вып. I, 184, 1964.
16. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакционная способность органических соединений, Изд.Тартуского государственного университета, Тарту, 3, вып. I (7), 199, 1966.
17. V.A.Palm, Ü.L.Haldna, A.I.Talvik, *The Chemistry of the Carbonyl Group*. Editor S.Patai, Interscience publishers, London, N.Y.Sydney, 421, 1966.

18. Ю.Л.Халдна, Р.К.Пюсс, Ж.физ.химии, 38, - 2807, 1964.
19. Ю.Л.Халдна, Т.К.Родима, Реакционная способность органических соединений, Изд.Тартуского госуниверситета, Тарту, 3, вып.2(8), 169, 1966.
20. Ю.Л.Халдна, Л.Плоом, А.Маарооз, Ученые записки Тартуского госуниверситета, Тарту, 127, 65,1962.
21. Е.А.Яковлева, Э.С.Петров, С.П.Солодников, В.В.Воеводский, А.И.Шатенштейн, ДАН СССР, 133, 645, 1960.

Basicity Studies of Organic Compounds by
Conductometric Method. V. The Protonation of Some
Ethers.

Ü.Haldna, H.Kuura
Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R.

Received November 10, 1966.

S u m m a r y

The conductometric method described previously¹ has been used for the estimation of the basicity of following compounds: diethyl ether, tetrahydrofuran, tetrahydropyran, 1,4-dioxane, 1,3-dioxolane, 1,1-dimethoxy methane, 1,2-dimethoxy ethane and 1,5-dimethoxy pentane. The respective pK values are listed in Table 1 (column 3). It appears very likely that these pK-s are the equilibrium constants for reaction (3). This means, that the ethers behave in the system $H_2O-H_2SO_4$, quite similarly to the carbonyl compounds^{17,18}, alcohols¹⁶ and nitrocompounds¹⁸. The basicity constants for ethers determined by the distribution method¹⁰ are probably due to desolvation of the complexes $S...H^+.nH_2O$ as it was suggested for carbonyl compounds¹² and alcohols¹⁶.

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОТОНИЗАЦИИ
ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ В ВОДНЫХ РАСТ-
ВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ. ПРОВЕРКА МЕТОДИКИ

Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура
Тартуский гос.университет, лаборатория химической
кинетики и катализа
г.Тарту, ЭССР

Поступило 13 декабря 1966

Кондуктометрия является одним из классических методов определения констант диссоциации слабых кислот и оснований как в воде, так и в неводных средах^{1,2,3,4}. Она применялась при условии, что исследуемое соединение диссоциирует в данной среде с образованием ионов. Однако в принципе эта методика должна быть применима во всех случаях, когда прибавление к данной среде соединения, константа диссоциации которого подлежит определению, ведет к сдвигу ионных равновесий, связанному с изменением электропроводности изучаемой системы. Так, например, в ряде случаев, прибавление электронейтрального органического основания к водному раствору минеральной кислоты связано с протонизацией этого основания, что приведет к изменению ионного состава среды. Последнее может быть зафиксировано кондуктометрически, по уменьшению удельной электропроводности изучаемой системы благодаря тому, что гидратированные протоны обладают аномально высокой электропроводностью, обусловленной т.н. "крокетным" или "эстафетным" механизмом передачи протона в водных растворах кислот^{2,3,5}. Если протон переходит к молекуле органического соединения, то он становится неспособным к участию в указанном "крокетном" механизме и, следовательно можно ожидать, что эквивалентная электропроводность ионов

BH^+ значительно ниже эквивалентной электропроводности гидратированных протонов, т.е.

$$\lambda_{\text{BH}^+} < \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

Удельная электропроводность раствора, полученного путем разбавления водой N молей сильной кислоты AH до объема V_1 , дается уравнением:

$$\kappa_1 \cdot 10^3 = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+]_1 + \lambda_{\text{A}^-} [\text{A}^-]_1 \quad (1)$$

Если при приготовлении вышеуказанного раствора из N молей кислоты AH некоторое небольшое количество воды заменить органическим основанием B так, что общий объем полученного раствора равнялся бы как и раньше V_1 , то удельная электропроводность такого раствора дается выражением:

$$\kappa_2 \cdot 10^3 = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+]_2 + \lambda_{\text{BH}^+} [\text{BH}^+] + \lambda_{\text{A}^-} [\text{A}^-]_2 \quad (2)$$

Полуская, что степень диссоциации кислоты AH ($\alpha = I$ в случае сильных кислот) не меняется под влиянием небольшой добавки основания B , мы имеем:

$$[\text{A}^-]_I = [\text{A}^-]_2 \quad (3)$$

$$[\text{BH}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_I - [\text{H}_3\text{O}^+]_2 \quad (4)$$

Предполагая, что вышеуказанное добавление к раствору вместо небольшого объема воды соответствующего количества основания B не приводит к сколько-нибудь значительным изменениям величин $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$ и λ_{A^-} мы получим из (1), (2), (3) и (4):

$$(\kappa_I - \kappa_2) 10^3 = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} - \lambda_{\text{BH}^+}) [\text{BH}^+] = \Delta\lambda [\text{BH}^+] \quad (5)$$

Если протонизация основания B списывается классической схемой Бренстеда и Лоури^{6,7}, то уравнение (5) может быть переписано в виде:

$$\gamma = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)}{[B]_0} = \frac{10^{-3} \Delta \lambda \cdot h_0}{h_0 + K_{aB}} \quad (6)$$

где $[B]_0$ - стехиометрическая концентрация основания В в растворе, h_0 - кислотность среды⁸ и K_{aB} - константа основности основания В⁸.

Следовательно, влияние, оказываемое небольшими добавками основания В на электропроводность водного раствора сильной кислоты (γ), зависит от кислотности среды (h_0) и основности соединения В (K_{aB}). Из уравнения (6) можно вычислить численные значения K_{aB} если определены значения h_0 , γ и $\Delta \lambda$. Экспериментальное определение значений h_0 и γ не связано с большими трудностями, чего нельзя сказать относительно $\Delta \lambda$. В первом приближении необходимо допустить, что величина $\Delta \lambda = \lambda_{H_3O^+} - \lambda_{BH^+}$ остается практически постоянной при изменении концентрации кислоты АН. Справедливость этого допущения может быть до некоторой степени проверена экспериментально: при $h_0 \gg K_{aB}$, $\gamma = \Delta \lambda$ и если значения γ в этих условиях не зависят от h_0 , то действительно там $\Delta \lambda = \text{const}$. Измеряя величину γ при разных кислотностях среды, в таком случае легко определить значение K_{aB} из уравнения

$$K_{aB} = h_0 \left(\frac{\Delta \lambda}{\gamma} - 1 \right) \quad (7)$$

Экспериментальная часть

Экспериментальная часть работы сводилась к измерению сопротивлений хорошо термостатированных ($\pm 0,001^\circ\text{C}$) водных растворов H_2SO_4 и HCl до и после прибавления к ним небольших количеств (0,005 ± 0,5% по весу) исследуемого основания В на общую электропроводность водных растворов кислот весьма мало, что вызвало необходимость

зафиксировать фон проводимости строгим термостатированием раствора. Для этих целей использовался ультратермостат У-8 с синхронизованным перегревом ртутного контактного термометра⁹. Термостатированная вода ($\pm 0,001^{\circ}$) из ультратермостата подавалась нагнетательным насосом У-8 в контур термостатирования фарфорового сосуда с термоизоляцией входящего в комплект ультратермостата У-8 (см.рис.1).

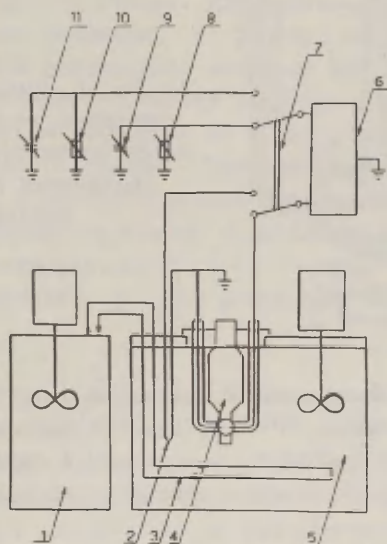


Рис.1. Принципиальная схема установки для измерения электропроводности растворов.

1 - ультратермостат У-8, 2 - термистор ММТ-6, 3 - контур термостатированной воды из ультратермостата, 4 - ячейка для измерения электропроводности, 5 - фарфоровый сосуд с дистиллированной водой, 6 - процентметр, 7 - переключатель, 8 - магазин сопротивлений для измерения электропроводности, 9 - магазин ёмкости для измерения электропроводности, 10 - магазин сопротивлений для измерения температуры, 11 - магазин ёмкости для измерения температуры.

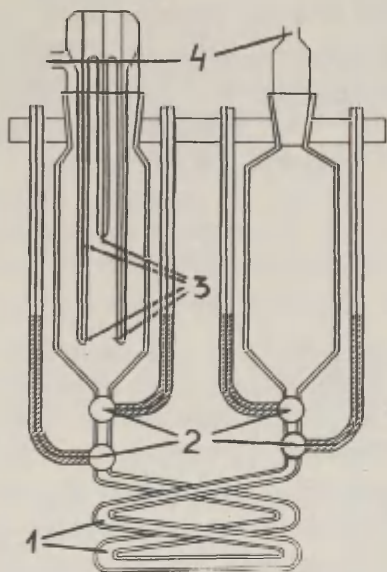


Рис.2. Ячейка для измерения электропроводности растворов с разными значениями констант сосуда.

1 - стеклянный капилляр, 2 - платиновые электроды, 3 - датчики для системы перекачки раствора, 4 - отводы в систему перекачки раствора путем изменения давления.

Этот сосуд был наполнен водой (8 литров), снабжен пластмассовой крышкой и электродвигателем с мешалкой. В этом сосуде находилась ячейка для измерения электропроводности раствора. Электродвигатели как на сосуде, так и на ультратермостате питались стабилизированным (УСН-350) напряжением. Флуктуации температуры в фарфоровом сосуде были ниже $\pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}$, однако дрейф температуры в течение 10 часов доходил до $\pm 5 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}$. Для учета дрейфа в том же сосуде находился термистор ММТ-6, который включился в измерительную схему поочередно с ячейкой (см.рис.1). Сопротивления как ячейки, так и

термистора измерялись процентметром¹⁰ в комплекте с магазинами сопротивления (Р-517) и емкости (Р-513). Чувствительность измерительной схемы была около $1 \cdot 10^{-3}\%$ от измеряемого сопротивления. Сосуд для измерения сопротивления растворов имел конструкцию (см.рис.2), позволяющую работать со следующими значениями констант ячейки: $19,80 \text{ см}^{-1}$; $205,2 \text{ см}^{-1}$ и 3008 см^{-1} , в зависимости от электропроводности измеряемого раствора. Для растворения прибавленного органического основания В раствор кислоты нагнетался под действием пониженного давления (на 120+130 мм ртути) из одного резервуара ячейки в другую и обратно. Нормально эту операцию повторяли от 6 до 12 раз для растворения прибавленного основания. Перекачкой раствора в ячейке управлялось сконструированное и построенное нами специальное программное устройство с датчиками на электропроводность раствора (см.рис.2).

Величина y (6) может быть вычислена по уравнению^{11,12}

$$y = \frac{10^3}{[B]} \left(\frac{k}{R_0 + \Delta R} - \frac{k}{R_2} \right) \quad (8)$$

где k - постоянная ячейки (в см^{-1}); R_0 и R_2 сопротивления электролита до и после прибавления основания В, приведенные к одной и той же температуре; ΔR - изменение сопротивления электролита за счет разбавления раствора. При вычислении ΔR учитывалось только изменение объема раствора, обусловленное прибавлением основания В. Следовательно, величина $k/(R_0 + \Delta R) = \alpha_1$ равна ожидаемому значению удельной электропроводности раствора, если разбавление его основанием В равносильно разбавлению соответствующим объемом воды. Экспериментально измеряемые значения удельной электропроводности раствора $k/R_2 = \alpha_2$ оказались меньшими, чем что по нашему мнению обусловлено протонизацией основания В.

Результаты проверки методики. Для проверки вышеописанной методики определения констант основности определялись значения pK_{aB} м-, п- и о-нитроанилинов. Значения pK_{aB} для этих оснований определены также путем использования спектрофотометрической методики.

Зависимость значений y (8) для указанных веществ от кислотности среды (см. рис. 3, 4) позволяет сделать два вывода. Во-первых, при больших кислотностях среды ($h_o \gg K_{aB}$), наблюдаемое значение $\Delta\lambda = y$ слабо зависит от дальнейшего изменения состава среды, что может служить подтверждением справедливости сделанного выше допущения о том, что в интервале значений h_o , где вычисляется константа основности (7) $\Delta\lambda$ не меняется. Так как $\Delta\lambda$ обнаруживает некоторую тенденцию к уменьшению при увеличении h_o , при вычислении K_{aB} по (7) использовались максимальные значения $\Delta\lambda$ (см. таблицу I). Во-вторых, при небольших кислотностях среды ($h_o \ll K_{aB}$) из уравнения (7) вытекает линейная зависимость между $lg y$ и H_o с наклоном, равным -1 :

$$lg y = -H_o + pK_{aB} + lg \Delta\lambda = -H_o + const. \quad (9)$$

Экспериментальная зависимость между H_o и $lg y$ имеет действительно линейный характер с наклоном, близким к -1 (см. табл. I).

Из табл. I видно, что значения pK_{aB} для м-, п- и о-нитроанилинов, полученные спектрофотометрическим методом и вышеописанным кондуктометрическим методом, достаточно хорошо совпадают между собой. Этот факт является весьма важным аргументом в пользу того, что предложенная кондуктометрическая методика на самом деле позволяет определять значения константы основности (K_{aB}) электро-нейтральных оснований. Тем не менее представляет интерес

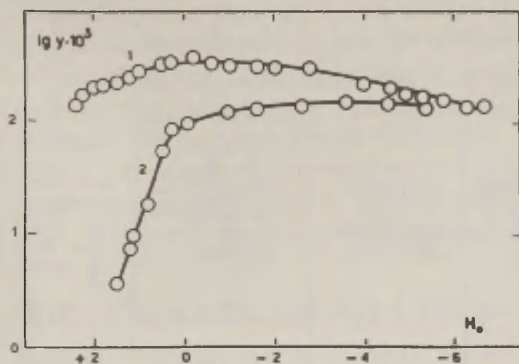


Рис.3. Зависимость $\log y$ от функции кислотности H_0
 1 - м - нитроанилин, 2 - м- нитрофенол

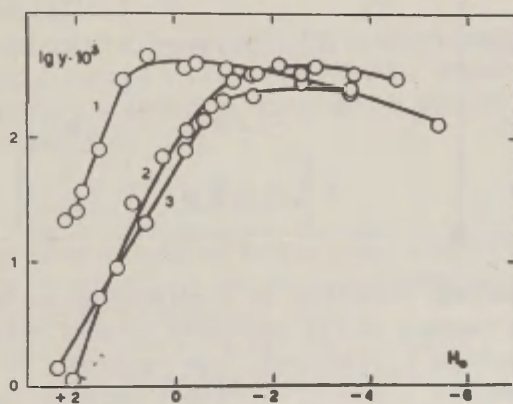


Рис.4. Зависимость $\log y$ от функции кислотности H_0

- 1 - п - нитроанилин
- 2 - о - нитроанилин
- 3 - п - нитрофенол

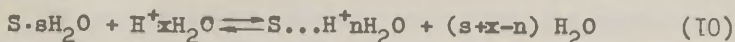
Таблица I

Сопоставление значений pK_{aB} , полученных спектрофотометрическим и кондуктометрическим методом

Исследуемое основание и раствор кислоты	Темп °C	Значения pK_{aB}		Значение $\Delta\lambda$ использованное при вычислении pK_{aB}	Наклон (9)
		Спектрофотометрическим методом	Кондуктометрическим методом		
м-нитроанилин $H_2SO_4 - H_2O$	35	$+2,26 \pm 0,02$ I3	$+2,24 \pm 0,11$	350	-
п-нитроанилин $HCl - H_2O$	40	$+0,91 \pm 0,14$	$+0,90 \pm 0,13$	420	-1,09
о-нитроанилин $H_2SO_4 - H_2O$	60	$-0,43 \pm 0,14$	$-0,49 \pm 0,20$	390	-0,83
м-нитрофенол $H_2SO_4 - H_2O$	35	-	$-0,2 \pm 0,2$	240	-0,85
п-нитрофенол $H_2SO_4 - H_2O$	35	-	$-0,4 \pm 0,2$	270	-0,80

выявить, какое влияние оказывают на электропроводность водных растворов сильных кислот небольшие добавки веществ, по имеющимся данным на протонирующих при умеренных кислотностях, но имеющих строение, близкое к строению указанных выше оснований. В связи с этим были измерены зависимости $y = f(H_0)$ для м- и п-нитрофенолов (см. рис.3, 4). Их кислотной диссоциацией можно пренебречь, если измерения выполняются при значениях $H_0 < +2^{15,16}$. Оказывается, что в случае м- и п-нитрофенолов зависимости $y = f(H_0)$ имеют такой же принципиальный характер,

как в случае соответствующих нитроанилинов. Однако по сравнению с соответствующими нитроанилинами нитрофенолы ведут себя как более слабые основания (см. табл. I). Такое, на первый взгляд неожиданное повеление м- и п-нитрофенолов легко объясняется, если допустить, что эти соединения уже в умеренно кислых растворах ($H_0 \geq -1$) образуют продукты присоединения с гидратированными протонами, выводя их из т.н. "кrocketного" механизма электропроводности^{2,3,5}:



Такое объяснение на наш взгляд весьма приемлемо, поскольку атомы кислорода гидроксильных (и нитро-) групп имеют свободные электронные пары и могут поэтому образовывать такие же сильные водородные связи с гидратированными протонами, какие отмечены в случае карбоксильных соединений^{11,17,18}.

Авторы выражают глубокую благодарность В.А.Пальму за предложение заняться разработкой вышеописанной кондуктометрической методики и оказанную им помощь в ходе выполнения работы.

ВЫВОДЫ

1. Предложена кондуктометрическая методика для исследования протонизации электронейтральных оснований в водных растворах минеральных кислот.
2. Зависимость $y = f(H_0)$ чувствительна к изменениям строения исследуемого основания и вычисленные из их значения pK_{aB} нитроанилинов совпадают со соответствующими значениями, измеренными спектрофотометрическим методом.
3. Ещё раз подтверждено, что предложенная кондуктометрическая методика позволяет обнаружить также образование продукта присоединения между исследуемым основанием и гидратированным протоном.

4. Предложенная кондуктометрическая методика применима к основаниям, обладающим растворимостью не менее 0,1-0,2 г/л в широком интервале концентраций минеральной кислоты.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н.А.Измайлов, Электрохимия растворов, Изд.Харьковского университета, Харьков (1959).
2. Р.Робинсон, Р.Стокс, Растворы электролитов, ИЛ, Москва (1963).
3. В.В.Скорчеллетти, Теоретическая электрохимия, Госхимиздат, (1959).
4. M.Kilpatrick, F.E.Luborsky, J.Am.Chem. Soc., 75, 577, (1953).
5. О.Я.Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд.АН СССР, Москва (1957).
6. J.N.Brönsted, Rec.trav.chim. Pay - Bas, 42, 718, (1923).
7. T.M.Lowry, Chem. and Ind. 42, 43, (1923).
8. А.И.Шатенштейн, Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях, Изд.АН СССР, Москва (1960).
9. Ю.Л.Халдна, Ж.физ.химии, 37, 1644 (1963).
10. В.А.Реебен, Ж.физ.химии, 35, 934 (1961).
11. Ю.Л.Халдна, Исследование основности ацетона. Кандидатская диссертация, Тартуский госуниверситет, Тарту (1962).
12. Ю.Л.Халдна, В.А.Пальм, ДАН СССР, 135, 667 (1960).
13. Ю.Л.Халдна, Изв.высших учебных заведений, Химия и хим.технология 6, 233 (1963).

14. А.И.Гельбштейн, Г.Г.Щеглова, М.И.Темкин, Ж.неорг. химии, I, 282 (1956).
15. G.Allen, J.Phys. Chem. 66, 171 (1962).
16. L.P.Fernandez, L.G.Helper, J.Am.Chem.Soc., 81, 1783, (1959).
17. В.А.Пальм, Ю.Л.Халдна, А.И.Тальвик, А.Э.Мей, Ж.физ.химии, 36, 2499 (1962).
18. Ю.Л.Халдна, А.И.Тальвик, Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии. I, 283, Тарту (1962).

Basicity Studies of Organic Compounds by Conductometric Method. I Verification of the Method.

Ü.L.Haldna , H.J.Kuura

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

Received December 13, 1966

Summary

If a equilibrium $B + H_3O^+ \rightleftharpoons BH^+ + H_2O$ (11) occurs, one type of charged particles (H_3O^+) will be substituted for those of another type (BH^+). The equivalent conductance $\lambda_{(H_3O^+)} > \lambda_{(BH^+)}$, because hydrogen ions migrate largely by proton jumps. The change in the conductivity of water-mineral acid mixture should be proportional to the difference $\lambda_{(H_3O^+)} - \lambda_{(BH^+)}$ if the equilibrium (11) occurs. Therefore, on addition of base B to an aqueous solution of a mineral acid the change in conductivity should be proportional to the total concentration of the base B and to the degree of its protonation, and could be used for determination of the $[B]/[BH^+]$ ratio. The conductometric values of y were calculated from equation (6), where $[B]_0$ is the concentration of the base added, α_1 is the conductivity calculated on the assumption that the only effect of the base is the dilution of the solution (as with water), α_2 is the measured value of conductivity after the base is added, $\Delta\lambda = \lambda_{(H_3O^+)} - \lambda_{(BH^+)}$ is the extreme value of $y \cdot 10^3$ reached at high acidities when base is completely protonated ($[BH^+] \gg [B]$), h_0 is the acidity of the given acid solution and K_{aB} is the basicity constant of the base B. The highest experimentally observed value of $y \cdot 10^3$ was chosen for $\Delta\lambda$, because the increase of

viscosity at high acid concentrations has an adverse influence on the γ value. The pK_{aB} value of the base B can be calculated by substituting the values obtained from equation (6) into equation (7). Plots of $\lg \gamma$ versus H_0 for p-nitroaniline, m-nitroaniline, m-nitrophenol and p-nitrophenol are shown in Fig. 3 and 4. The first three of these bases are common indicators and their pK_a values are determined from spectral data, so that the "conductometric" pK_a values can be compared with the "spectrophotometric" ones in order to verify the method described above. This has been done in Table 1. For m-, p- and o-nitroaniline the agreement between the conductometric and spectrophotometric values is excellent. This is taken as a proof that the conductometric phenomena are really related to the protonation of these bases, and this should be also true in the case of m- and p-nitrophenol. These two bases probably form complexes with hydrated protons according to equation (10).

Conductometric apparatus (Fig.1) with a sensitivity of 0.001 % and means of thermostating the conductivity cell (Fig.2) to $\pm 0.002^\circ$ has been used to achieve the necessary precision of the measurements.

Тартуский государственный университет
ЭССР, г. Тарту, ул. Вяиксоли, 18

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Том II, вып. А (Ю), декабрь 1966 г.
На русском и английском языках

Ответственный редактор В.А.Чахым
Корректор М.В.Кушнина

Ротапринт ТГУ. 1966. Печ. л. 7,75 (условных 7,05).
Учет.-клад. л. 6,69 Тираж 800 экз. Бумага 30x42, I/4.
Сдано в печать 21/ХП 1966 г. МВ - II852.
Заказ № 555.

Цена I руб.

Цена I руб.