



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XIII

ВЫП. 3(47)

Ноябрь 1976

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XIII

ВЫП. 3(47)

Ноябрь 1976

ТАРТУ

Редакционная коллегия:

В.Пальм (отв. редактор), Ю.Халдна, И.Коппель

От редакции

В предыдущем сборнике XIIIт. 2(46) в сообщении "Изучение строения и реакционной способности алкан-сульфониллидов методом ИК-спектроскопии" была допущена опечатка:

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
257	I2 снизу	...связи <b>S-N</b> <u>более</u> затруд- нено...	...связи <b>S-N</b> <u>менее</u> затруд- нено...

Аш.



4070

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

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

8. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящего сборника, вышедшие до 1974 года, название сборника следует писать в виде "Reakts. sposobn. organ. soedin.", после 1974 года - "Organic Reactivity".
9. Авторы, испытывающие затруднение при переводе на английский язык, могут обратиться за консультацией в редакцию.

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

О. И. Качурин, Н. А. Дереза, Эффекты среды в реакциях электрофильного ароматического замещения. I. Алкилирование толуола изопропилметилатом в системе нитробензол-метансульфокислота.....	309
В. К. Паршиков, Б. В. Пассет, Н. В. Копейни-на, Сульфатирование алифатических спиртов комплексом серного ангидрида с трибутиламином в среде спирта. Кинетика и механизм.....	318
В. А. Козлов, А. Н. Иванов, В. А. Пальм, О соотношении мета- и пара-изомеров в равновесных смесях дизамещенных бензола.....	323
В. Махачек, В. Штерба, Реакция метилпропана-ла со спиртами. Часть I.....	337
И. Кавалек, В. Махачек, В. Штерба, Реак-ция метилпропана-ла со спиртами. Часть II. Влияние воды на скорость образования ацеталей.....	343
У. Кирсо, И. Шевчук, А. Туулметс, М. Губергриц, Ю. Лилле, Исследование кинетики инициированного окисления замещенных фенолов в этиловом спирте.....	352
Б. Л. Финкельштейн, Ю. И. Сухорукоев, С. А. Пивоваров, В. И. Донских, Б. И. Истомин, К вопросу о выборе стратегии многофакторных экспериментов.....	358
Б. И. Истомин, М. Ф. Полубенцева, В. В. И. Соркина, В. Г. Липович, В. И. Дон-ских, Количественные закономерности в реакциях каталитического алкилирования бензола олефинами в присутствии $AlCl_3$ .....	371
И. Н. Зацепина, И. Ф. Тупицын, ПМР-спектро-скопическое изучение электронных взаимодействий в метильных производных олефинов и их азотсодержащих гетероаналогов.....	380

- И. Ф. Тупицын, Н. Н. Зацепина, Квантовохимическое исследование химических сдвигов протонов метильной группы в замещенных пропенах и изобутенах..... 396
- В. С. Шкляев, Б. Б. Александров, Реакционная способность соединений с диарилметилольной группой. XXX. Электронные спектры и константы ионизации I, I'-диарил-2 (N-бензиламино)этанолов и N-бензил-амидов диарилгликолевых кислот..... 407
- Р. X. Зачеславская, Л. Я. Раппопорт, Б. А. Трофимов, Г. Н. Петров, Квантовохимическое исследование виниловых эфиров и сульфидов. I. Конформационное и электронное строение метилвинилового и некоторых дивиниловых эфиров по данным CNDO/2 ..... 416

## ЭФФЕКТЫ СРЕДЫ В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО АРОМАТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ.

## I. АЛКИЛИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА ИЗОПРОПИЛМЕЗИЛАТОМ В СИСТЕМЕ НИТРОБЕНЗОЛ-МЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТА.

О.И. Качурик, Н.А. Дереза.

Институт физико-органической химии и углей химии АН УССР, г. Донецк.

Поступило 20 сентября 1976г.

Изучено алкилирование толуола изопропилмезилатом в системе нитробензол-метансульфокислота (I - 8,6 моль/кг второго компонента) при 25°C. Начальное соотношение изомерных цимолов в пределах концентраций метансульфокислоты I-8 моль/кг остается постоянным: 44,4% о-, 20,2% м-, 35,4% п-изомера; в более кислых средах намечается тенденция к снижению содержания пара-изомера и повышению орто-. В тех же пределах составов относительная (по бензолу) скорость изопропилирования толуола сохраняет в пределах ошибок определения постоянное значение  $k_r/k_s = 2,2 \pm 0,2$ . Факторы парциальных скоростей замещения в орто-, мета- и пара-положения равны соответственно  $2,94 \pm 0,34$ ;  $1,34 \pm 0,14$ ;  $4,95 \pm 0,80$ . Реакция характеризуется нормальной ароматической специфичностью. Практически полное отсутствие влияния среды на факторы парциальных скоростей, отличающее изученную реакцию от сульфирования толуола в системе  $PhNO_2-H_2SO_4$ , объяснено существенно меньшей ролью резонансных и стерических факторов в первой реакции по сравнению со второй.

Оценки электрофильной ароматической реакционной способности с использованием теоретических индексов<sup>1,2</sup> не учитывают влияния факторов реакционной среды. Последние в явном виде не рассматриваются также при эмпирическом подходе, основанном на применении корреляционных уравнений типа Гаммета-Брауна, Дкава-Пуно и т.п. Между тем, в последнее время стали известны факты чрезвычайно сильного влияния состава реакционной среды на относительные скорости и на ориентацию в реакции сульфирования<sup>3-5</sup>. В ряде случаев доказано, что подобные эффекты среды не сопровождаются изменениями кинетического закона, а значит, и механизма реакции, и поэтому в их основе лежат лишь сольватационные влияния<sup>4,5</sup>.

Применение методов корреляционного анализа позволило заключить, что при сульфировании монозамещенных бензола в системе серная кислота - нитробензол вариации факторов парциальных скоростей с составом системы обусловлены: а) электрофильной сольватацией, затрудняющей передачу эффектов сопряжения заместителя с реакционным центром, б) нуклеофильной сольватацией, повышающей пространственные требования при замещении в орто-положения, в) неспецифической сольватацией (влиянием среды, как диэлектрического континуума)<sup>5</sup>.

Нам казалось интересным проследить влияние среды в других реакциях электрофильного ароматического замещения, измеряя относительные скорости и определяя начальную ориентацию в различных по составу системах кислота - слабoproтофильный растворитель. В настоящем первом сообщении этой серии приводятся результаты изучения алкилирования толуола изопропиловым эфиром метансульфокислоты (изопропилметилатом) в системе метансульфокислота (МСК) - нитробензол.

#### Результаты и их обсуждение

Ориентация при изопропилировании толуола изучалась в гомогенных условиях в системах с содержанием МСК от 1,0 до 8,3 моль/кг при 25°C (см. табл. I). По ходу реакции отбиралось несколько проб, причем максимальная глубина превращения не превышала 35%. Как видно из данных табл. I, даже в системах с максимальной кислотностью в

пределах ошибок анализа не обнаружено временного хода изомерного состава, что указывает на отсутствие помех со стороны повторного алкилирования, изомеризации и других побочных процессов.

Таблица I

Ориентация при изопропилировании толуола в системе  $\text{PhNO}_2 - \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $25^\circ$ .

Начальная концентрация моль/кг			Время реакции, мин.	Изомерный состав цимолов, %*)		
МСК	$\text{C}_7\text{H}_8$	$\mu\text{-Pr-Mes}$		орто-	мета-	пара-
1,0	0,23	0,40	400-6900	$43,6 \pm 1,5$	$20,4 \pm 0,4$	$35,9 \pm 1,2$
2,7	0,19	0,21	235-600	$44,6 \pm 0,7$	$20,1 \pm 0,3$	$35,4 \pm 0,6$
5,1	0,17	0,17	170-390	$44,7 \pm 1,0$	$20,2 \pm 0,4$	$34,8 \pm 0,8$
7,95	0,17	0,17	170	$45,0 \pm 2,4$	$19,8 \pm 1,0$	$36,2 \pm 1,9$
			240	$44,3 \pm 2,8$	$20,6 \pm 1,3$	$35,1 \pm 2,2$
			300	$44,8 \pm 2,4$	$19,6 \pm 1,0$	$35,5 \pm 1,9$
			Среднее	$44,7 \pm 1,1$	$20,0 \pm 0,5$	$35,6 \pm 0,9$
8,25	0,15	0,10	60	$48,6 \pm 6,1$	$18,9 \pm 2,4$	$32,8 \pm 4,1$
			120	$45,8 \pm 3,6$	$19,7 \pm 1,6$	$34,4 \pm 2,7$
			197	$46,8 \pm 2,9$	$19,3 \pm 1,2$	$34,0 \pm 2,1$
			300	$49,6 \pm 3,9$	$18,0 \pm 1,4$	$32,4 \pm 2,6$
			Среднее	$47,7 \pm 1,3$	$19,0 \pm 0,5$	$33,4 \pm 0,9$

\*) Приведены доверительные интервалы при надежности 0,95

Рассматривая данные табл. I, можно обнаружить тенденцию к увеличению содержания орто-изомера и снижению пара- с ростом кислотности системы. Однако, в пределах концентраций МСК 1-8 моль/кг изменения изомерного состава оказываются статистически не значимыми. Напротив, при переходе к системе с 8,25 моль/кг МСК концентрационный ход содержания орто- и пара-изомеров с надежностью 0,95-0,99 не является случайным и имеет то же направление, что и при сульфировании толуола в системе серная кислота-нитробензол<sup>4</sup>. В этой же связи интересно отметить, что средний изомерный состав

Изопропилирование толуола Таблица 2

Реагент	катализатор	растворитель	t°C	$\frac{k_1}{k_2}$	Изомерный состав орто-мета-пара-	фактор переноса вых. окоростей орто-мета-пара-	Литература					
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	70%NiClO <sub>4</sub> 0,05мол.	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	25	2,7	45,7	38,6	3,70	1,27	6,25	0,6	6	
O <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	100%Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 мбл.	SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	25	3,27	47,2	17,0	35,8	4,63	1,67	7,02	1,3	6
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	BF <sub>3</sub> ·Н <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 10 мол.-%	гетерог. уловия	25		44	21	35					7
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	BF <sub>3</sub> ·Н <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	в орде катализ.	30		73,2	11,1	15,7					7
i-PrF	BF <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	25	2,18	43,2	22,3	34,5	2,82	1,46	4,51	1,2	8
i-PrCl	AlCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>			43	19	38					9
i-PrBr	CaBr <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	25	1,68	46,9	17,4	38,6	2,36	0,88	3,89	-0,3	6
-i-PrOSOCI	AlOI <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	30	2,4	42,3	20,3	37,4	3,05	1,46	5,38	1,1	10
i-PrOTs	AlCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	30	2,5	46,4	21,8	31,8	3,48	1,64	4,77	1,7	10
i-Pr-OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	25	2,9	46,5	19,1	34,4	4,04	1,66	5,98	1,4	10
i-Pr-OCOCF <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	30	2,6	45,1	22,0	33,0	3,52	1,72	5,15	1,8	10
i-Pr-OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	25	2,2 <sup>+</sup> ±0,2	44,4 <sup>+</sup> ±1,1	20,2 <sup>+</sup> ±0,4	35,4 <sup>+</sup> ±0,9	2,94 <sup>+</sup> ±0,34	1,34 <sup>+</sup> ±0,14	4,95 <sup>+</sup> ±0,80	0,9 <sup>+</sup> ±0,3	**)

\*\*\*) См. текст. Данная работа.

цимолов в системах с I-8 моль/кг МСК, а именно, 44,4% о-, 20,2% м- и 35,4% п-, близок к найденным ранее другими авторами для различных условий изопропилирования (см. табл. 2). Однако, в литературе имеется по крайней мере один ряд данных, резко отличающихся высоким значением содержания орто-изомера и низким - пара<sup>7</sup>. Эти данные получены для гомогенного алкилирования в системе  $\text{VF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ , вероятно, обладающей весьма высокой кислотностью. Таким образом, становится весьма вероятным, что намечающаяся тенденция к изменению изомерного соотношения в системах, содержащих более 8 моль/кг МСК, обусловлена повышением электрофильной активности среды и (или) уменьшением степени нуклеофильной сольватации, как и при реакции сульфирования.

Относительные скорости алкилирования толуола по отношению к бензолу измерены методом конкурирующих реакций при 25° в системах с содержанием от 3,0 до 8,6 моль/кг МСК. Полученные данные приведены в таблице 3, из которой следует, что в пределах экспериментальных погрешностей величины  $k_T/k_B$  в области 4,6-8,3 моль/кг постоянны и равны  $2,2 \pm 0,2$ .

Таблица 3

Относительные скорости изопропилирования толуола изопропилмезилатом в системе  $\text{PhNO}_2 - \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  при 25°С.

Начальная концентрация МСК, моль/кг	$k_T/k_B$ *)	Число опытов	Начальная концентрация МСК, моль/кг	$k_T/k_B$ *)	Число опытов
$3,0 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,3$	5	$7,0 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$	7
$4,6 \pm 0,1$	$2,2 \pm 1,0$	3	$7,7 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,6$	5
$5,0 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,3$	4	8,3	$1,8 \pm 0,5$	3
$6,0 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,3$	5	8,6	$1,6 \pm 0,2$	4
$6,3 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,6$	3			

\*у Доверительные интервалы при надежности 0,95

Что же касается заметного уменьшения  $k_T/k_B$  для систем с 3,0 и 8,6 моль/кг МСК, то вывод о статистической значимости этих изменений должен приниматься с осторожностью ввиду малого объема соответствующих выборок (5 и 4 опыта

соотв.). Таким образом, можно считать, что факторы парциальных скоростей сохраняют постоянство в системах с содержанием от I до 8 моль/кг МСК. Их значения приведены в табл.2.

Применительно к реакциям с низкой субстратной селективностью (к числу которых можно отнести и изучаемую) высказывалось предположение, что скорости замещения лимитируются стадией  $\pi$ -связывания<sup>6</sup>. В тех случаях, когда это справедливо, оценки реакционной способности отдельных положений ароматической системы, основанные на данных скоростей, будут неосостоятельными. Поэтому при проведении подобного анализа необходим четкий критерий для отнесения изучаемой реакции к одной из двух групп в соответствии со структурой переходного состояния лимитирующей скоростью стадии: с локализацией электрофила у определенного углеродного атома или же с  $\pi$ -комплексной. Только для реакции первого типа имеет смысл вводить понятие фактора парциальной скорости; в дальнейшем они будут именоваться реакциями с нормальной ароматической специфичностью. Таким критерием, по нашему мнению, не может быть само по себе субстратное отношение  $k/k_B$ , поскольку для различных реагентов изменяется не только энергетический уровень переходного состояния, но и величина разности энергий переходных состояний для двух субстратов (принцип Белла, Эванса, Поляни<sup>I</sup>). Ранее одним из нас<sup>II</sup> было предложено использовать для указанной классификации признак равенства позиционной и субстратной селективности, т.е. равенства величин  $\rho$ , вычисляемых по данным ориентации

$$\rho_{op} = \frac{\lg(2 \cdot \%n / \%m)}{\sigma_n^+ - \sigma_m^+}$$

и из относительных скоростей

$$\rho_{ск} = \frac{\lg f_m}{\sigma_m^+} = \frac{\lg(3 \cdot k/k_B \cdot \%m / 100)}{\sigma_m^+}$$

Привлечение данных для мета-замещения к вычислению  $\rho_{ск}$  имеет тот смысл, что, если принцип линейности свободных энергий соблюдается, то именно для мета-замещения во всех случаях справедливо простейшее корреляционное соотношение типа Гамметовского.

Удобно ввести критерий

$$\chi = \rho_{\text{сх}} / \rho_{\text{ор}} = \frac{\sigma_n^+ - \sigma_m^+}{\sigma_m^+} \cdot \frac{\lg f_m}{\lg 2\%n / \%m},$$

который имеет значение, равное единице для реакций с нормальной ароматической специфичностью и меньшее (до  $-\infty$ ) для реакций с пониженной специфичностью. Если вычисленная величина значительно превышает единицу, можно подозревать неточность исходных экспериментальных данных. Учитывая, что по экспериментальным данным средней точности величина  $f$  может быть вычислена с точностью до 0,3-0,4 (если только  $\lg f_m$  не близок к нулю), большинство реакций изопропилирования, приведенных в табл.2, в том числе и изучаемая, относятся к группе с нормальной специфичностью.

Таким образом, на основе полученных результатов можно констатировать, что при изопропилировании толуола изопропилдмезидатом в системе нитробензол - метансульфокионота (1-8 моль/кг второго компонента) как относительные скорости реакции, так и изомерный состав монозамещенных в пределах экспериментальных погрешностей не зависят от состава системы. В этом отношении изучаемая реакция существенно отличается от реакции сульфирования толуола в системе  $\text{PhNO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$ . Для объяснения этого факта надо принять во внимание следующее. Во-первых, абсолютная величина  $\rho$  для изопропилирования намного ниже, чем для сульфирования (-2,4 и -10,2 соответственно), а это, как известно <sup>12</sup>, указывает на соответственно пониженный вклад резонансных взаимодействий в акте замещения. Во-вторых, поскольку величина о-/п-отношения при изопропилировании толуола равна 1,25, а при его сульфировании в указанной системе находится в пределах 0,04-0,76 <sup>4</sup>, т.е. значительно ниже, можно думать, что пространственные требования при замещении орто-положений для изопропилирования меньше, чем для сульфирования. Обе эти причины и обуславливают малую чувствительность реакции изопропилирования к эффектам специфической сольватации, о которых говорилось в начале статьи.

## Экспериментальная часть

Методика постановки опытов по измерению относительных скоростей была следующей. В цилиндрический реакционный сосуд, снабженный термостатирующей рубашкой и притертой пробкой, вносилось определенное количество раствора 99,7%-ной метансульфокислоты в сухом нитробензоле<sup>4</sup>. После установления теплового равновесия в раствор впрыскивалась смесь бензола, толуола и изопрропилмезилата (ароматические субстраты обычно в равномолекулярных количествах), после чего содержимое сосуда перемешивалось встряхиванием и выдерживалось при 25° в течение времени, необходимого для прохождения реакции на 30-50% (по толуолу). Непосредственно перед остановкой реакции в реакционную массу впрыскивался нитробензолный раствор п-ксилола, использовавшегося в качестве внутреннего стандарта для количественного определения бензола и толуола. Реакция останавливалась добавлением 20%-ного раствора едкого натра до нейтральной реакции при перемешивании и охлаждении льдом. Органический слой отделялся от водного, сушился хлористым кальцием и анализировался методом ГХХ (3-м набивная колонка с 2% полидизтиленгликоль-глутарата на хромосорбе Р, 78°, детектор пламенно-ионизационный). Содержание бензола и толуола в смеси определялось методом внутренней нормировки по высотам пиков с калибровочными коэффициентами. Точность отдельного определения % отн. Каждая смесь анализировалась 4-6 раз. Расчет субстратного отношения производился по формуле:

$$k_r/k_s = \lg(C_{rr}/C_{r0})/\lg(C_{sr}/C_{s0})$$

где  $C_{r0}$  и  $C_{s0}$  - начальные концентрации толуола и бензола соответственно;  $C_{rr}$  и  $C_{sr}$  - конечные их концентрации.

Аналогично ставились опыты для определения изомерного состава цимолов (понятно, что в качестве субстрата брался лишь один толуол, а внутренний стандарт не вносился). ГХХ-анализ производился с использованием капиллярной колонки 50м/0,3мм со скваланом при 90°, газ-носитель-гелий, давление на входе колонки 1,3 атм. По результатам анализа искусственных смесей изомерных цимолов точность отдельного определения составила % отн.

Для получения 99,7%-ной метансульфокислоты препарат, синтезированный по методике<sup>I3</sup>, перегонялся в вакууме при 2 мм рт.ст. Состав препарата контролировался кондуктометрически ( $\kappa_{25} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ).

Изопропилмезилат получен по методике<sup>I4</sup>, очищался фракционным вымораживанием  $n_D^{20} 1,4172$ ,  $T_{пл} 5-6^\circ\text{C}$ .

### Л и т е р а т у р а .

1. Дьвар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии, "Мир", М., 1972, гл.8.
  2. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков - органиков, "Мир", М., 1965, гл.8.
  3. Cerfontain H., Sixma F.L.J., Vollbracht L., Rec.Trav.Chim., 82, 659 (1963); Frinaen A.J., Cerfontain H., *ibid*, 88, 833 (1969)
  4. Качурин О.И., Зарайский А.П., Укр.хим.ж., 39, 12 (1973).
  5. Зарайский А.П., Качурин О.И. Этот журнал, 10 вып. I/35/, 57 (1973).
  6. Olah G.A., Flood S.H., Kuhn S.J., Moffatt M.E., Overchuck N.A., J. Am. Chem. Soc., 86, 1046, (1964).
  7. Волков Р.Н., Попова Г.И., Гадебский Г.А., Нефтехимия, 12, 524 (1972).
  8. R. Nakane, O. Kurihara, A. Takema, J. Org. Chem. 36, 2753, (1971).
  9. Kovacic P. and Hiller J.J., J. Org. Chem., 30, 4581, (1965).
  10. Olah G., Nishimura J., J. Am. Chem. Soc., 96, 2214, (1974).
- II. Качурин О.И. Докторская диссертация, Донецк, 1975.
12. Norman R.O.S., Radda G.K., Tetrahedron Letters. 1962, 125.
  13. Качурин О.И., авт. свид. СССР № 335240. Бюллетень, 13, 1972.
  14. Reesor J.W. and Wright G.F., J. Org. Chem., 22, 380, (1957).

СУЛЬФАТИРОВАНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ  
КОМПЛЕКСОМ СЕРНОГО АНГИДРИДА С ТРИБУТИЛАМИНОМ В  
СРЕДЕ СПИРТА. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ.

В.К.Паршиков, Б.В.Пассет, Н.В.Копейна  
Ленинградский химико-фармацевтический институт  
Поступило 21 сентября 1976г.

Исследована кинетика сульфатирования али-  
фатических спиртов комплексом  $SO_3 \cdot NBu_3$  в  
среде спирта. Установлена корреляционная  
зависимость между константами скоростей  
сульфатирования и индукционными константа-  
ми (при  $20^\circ C$ ) заместителей. На основании  
результатов исследования предложен  $SN_2$  ме-  
ханизм реакции сульфатирования.

Несмотря на широкое применение комплексов сер-  
ного ангидрида с третичными аминами для сульфатирова-  
ния различных гидроксилсодержащих соединений <sup>1</sup> в лите-  
ратуре отсутствуют количественные характеристики это-  
го процесса. Целью данной работы было исследование  
сульфатирования алифатических спиртов комплексом  
 $SO_3 \cdot NBu_3$ . В условиях избытка спирта взаимодействие  
описывалось кинетическим уравнением первого порядка  
по комплексу  $SO_3 \cdot NBu_3$  для псевдомономолекулярных реак-  
ций <sup>2</sup>. При рассмотрении близких по возможному меха-  
низму реакций было отмечено, что значения термодина-  
мических и кинетических параметров щелочного гидроли-  
за в водной среде комплексов серного ангидрида с тре-  
тичными аминами (энергия активации  $17+19 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ , энтро-  
пия  $-15+16 \text{ э.с.}$ , первый порядок по комплексу, первый  
по иону гидроксила) <sup>3,4,5</sup> весьма близки к полученным  
нами (табл. I).

Щелочной гидролиз комплексов серного ангидрида с  
третичными аминами рассматривается авторами <sup>3</sup>, как би-  
молекулярный, протекающий по  $SN_2$  механизму, где в ка-

честве нуклеофильного реагента выступает ион гидроксила.

Полученные нами значения констант скоростей сульфатирования алифатических спиртов нормального строения подчиняются корреляционному уравнению Тафта <sup>6</sup> :

$$\lg k = (-4,369 \pm 0,041) + (-4,248 \pm 0,036) \sigma^*$$

где:  $k$  - константа скорости сульфатирования соответствующего спирта при 20°C;

$\sigma^*$  - индукционная константа алифатического радикала.

Таблица I

Кинетические и термодинамические параметры реакции сульфатирования алифатических спиртов комплексом  $SO_3 \cdot NBu_3$

Спирты	$k^{10^\circ C}$	$k^{20^\circ C}$	$k^{30^\circ C}$	E ккал моль	$-\Delta S^\ddagger$ э. е.
	$г \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot 10^5$				
1. Метанол	-	4,21±0,08	-	-	-
2. Этанол	-	11,3±0,1	-	-	-
3. 1-Пропанол	4,85±0,02	13,1±0,4	24,4±0,3	15,5±0,3	19,1±0,9
4. 2-Пропанол	1,94±0,01	5,55±0,08	15,1±0,1	17,9±0,2	18,8±0,7
5. 1-Бутанол	4,78±0,06	15,3±0,2	40,4±0,4	16,4±0,2	14,4±0,6
6. 2-Метил-1-пропанол	2,76±0,04	8,03±0,15	21,9±0,2	18,1±0,4	17,5±1,1
7. 2-Бутанол	1,18±0,01	4,07±0,09	11,5±0,1	19,6±0,3	13,7±1,0
8. 1-Пентанол	7,08±0,08	21,1±0,4	59,1±0,6	18,5±0,2	17,9±0,7
9. 3-Метил-1-бутанол	-	21,6±0,7	-	-	-
10. 3-Метил-2-бутанол	-	5,08±0,9	-	-	-
11. 1-Гексанол	-	35,5±0,9	-	-	-

(Значение индукционной константы для  $R=C_6H_{13}$  вычисляли по формуле  $\sigma^*_{CH_2R} = -0,100 + \frac{1}{4,90} \sigma^*R$ ).

Найден коэффициент корреляции  $r = 0,988$  со стандартной величиной отклонения  $S = 0,045$  при  $\rho^* = -4,248 \pm 0,036$ . Отрицательный знак  $\rho^*$  в нашем случае, где за субстрат принят спирт, свидетельствует о электрофильной атаке комплексом

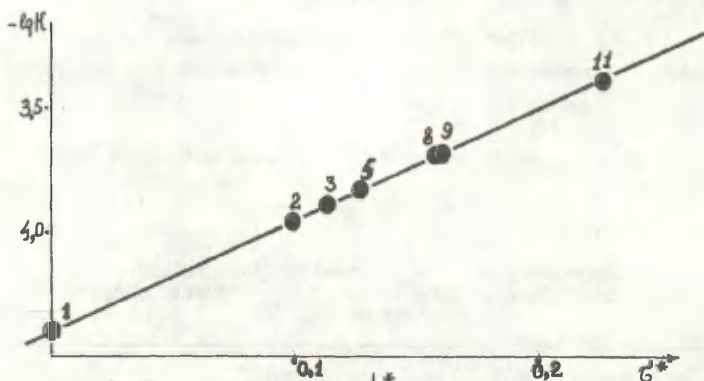
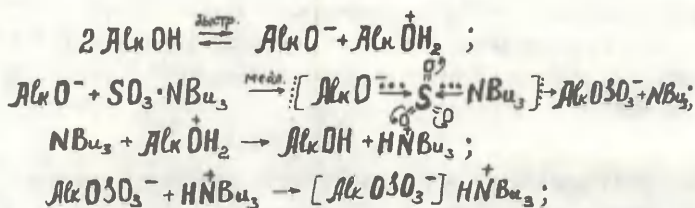


Рис.2. Корреляция между  $C^*$  и логарифмами констант скоростей реакций соответствующих спиртов (номера точек соответствуют порядковому номеру спирта в табл. I)

или при рассмотрении комплекса как субстрата - нуклеофильной атаке спиртом. Известно <sup>6</sup>, что абсолютная величина  $\rho^*$  зависит от степени ионности переходного состояния, которая определяется изменением электронной структуры в области реакционного центра (в данном случае - кислород спиртового гидроксила). Значение  $\rho^* = 1,241$  характерное для довольно значительной степени ионности переходного состояния <sup>7</sup> (для гомолитических реакций  $\rho^* = 0,1,5$ , для чисто ионных  $\rho^* = -1,0 \div 1,2$ ) свидетельствует о возможности участия спирта в переходном состоянии в форме алкоксианиона, который образуется вследствие автопротолиза <sup>8</sup>. Единственным конечным продуктом сульфатирования в исследованных условиях является четвертичная триалкиламмонийная соль алкилсульфозфира <sup>9</sup>.

На основании приведенных данных можно предположить, что реакция сульфатирования алифатических спиртов комплексом  $SO_3 \cdot NBu_3$  в среде спирта протекает по следующему механизму:



Лимитирующей стадией, очевидно, является нуклеофильная атака алкоксианионом, имеющего „ $\delta^+$ ” заряд атома серы комплекса по SN2 механизму.

Следует отметить, что спирты изо-строения, имеющие заместитель в  $\alpha$ -положении относительно спиртового гидроксидного, и вторичные спирты сульфатируются несколько медленнее (табл. I), что можно объяснить стерическими препятствиями при образовании переходного состояния. Полученные термодинамические параметры свидетельствуют в пользу общности предлагаемого механизма для всех исследованных спиртов.

#### Экспериментальная часть

Кинетику сульфатирования в интервале температур 10–30°C контролировали по увеличению содержания алкилсульфозифира в реакционной массе, которое определяли неводным потенциометрическим титрованием в ацетоне спиртовым раствором NaOH, с электродами AgCl–Pt. Точность определения  $\pm 0,5\%$ . Исходная концентрация комплекса  $\text{SO}_3 \cdot \text{NBu}_3$  составляла 0,1 г-моль/литр. Температуру поддерживали в пределах  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ . Очистку спиртов проводили по известной методике II до соответствия литературным данным. Комплекс  $\text{SO}_3 \cdot \text{NBu}_3$  получали аналогично<sup>5</sup>. Комплекс  $\text{SO}_3 \cdot \text{NBu}_3$  и выделяемые из реакционной массы четвертичные трибутиламмониийные соли алкилсульфозифиров характеризовали элементарным анализом, ИК спектрами, а комплекс  $\text{SO}_3 \cdot \text{NBu}_3$  еще и температурой плавления<sup>10</sup>. Расчет термодинамических и кинетических параметров

ров и коэффициентов корреляционного уравнения проводился по методу наименьших квадратов. Погрешность определения энтропии и энергии активации рассчитывали по формуле, приведенной в монографии <sup>12</sup>.

#### Литература

1. Э.Е.Джилберт, "Сульфирование органических соединений", изд."Химия", М., 1969, стр.295.
2. "Спр.химика", том Ш, изд."Химия", М., 1964, стр.844.
3. И.Г.Рысс, Д.П.Богданова, Кинетика и катализ, 1970, II(4), 1057.
4. И.Г.Рысс, Л.П.Богданова, С.Л.Ильдес, Т.Н.Котляр, Ж.Н.Х., I4, 2991 (1969).
5. И.Г.Рысс, Л.П.Богданова, Ж.Н.Х., IO, 172 (1965).
6. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин, "Корреляционный анализ в органической химии", изд.Ростовского гос.у-та, 1966, стр.307, 317.
7. *J. Streitwieser, Chem. Revs.*, 56, 571 (1956).
8. А.П.Корешков, Н.Ш.Алдарова, Б.Б.Танганов, М.В.Славгородская, Ж.Физ.хим., 1970, 44, №1, 241.
9. P. Baumgarten, *Verz.*, 63B, 1330 (1930).
10. J. A. Moede, C. Surran, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 852 (1949).
11. А.Вайсбергер, Э.Проскауэр, Дж.Риддик, Э.Тупс, "Органические растворители", изд."ИЛ", М., 1958.
12. Л.Гаммет, "Основы физической органической химии", изд."Мир", М., 1972, стр.45.

О СООТНОШЕНИИ мета- И пара-ИЗОМЕРОВ В РАВНОВЕСНЫХ  
СМЕСЯХ ДИЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА

В. А. Козлов, А. Н. Иванов, В. А. Пальм

Ивановский химико-технологический институт,  
Иваново - 460, ул. Ф. Энгельса - 7.  
Тартуский государственный университет,  
Тарту, ул. Кликкооли - 18.

Поступило 28 сентября 1976 г.

Рассмотрено равновесие мета- и пара-изомеров диза-  
мещенных бензола в газовой фазе и слабосольватирующих  
средах.

Обработка экспериментальных данных показала, что  
соотношение мета- и пара-изомеров в равновесии опреде-  
ляется в пределах погрешности только эффектом прямого  
полярного сопряжения пара-заместителей. В случаях от-  
сутствия такого сопряжения равновесие определяется ста-  
тистическим фактором ( $K_{M/P} = 1$ ,  $[M]_P/[P]_P = 2$ ). От  
указанной общей закономерности отклоняются точки фтор-  
толуолов и фторэтилбензолов по неустановленным причи-  
нам.

Осуществлена оценка константы резонансного взаимо-  
действия через п-фениленовую группировку. Используя в  
качестве резонансных постоянных заместителей шкалы  
 $-0,1 \int_{M-X}^{P-X}$  и  $\epsilon_R^{(+)}$ ,  $\epsilon_R^{(-)}$ , для этой величины получено  
значение около 1,4 ккал/моль и 7,0 ккал/моль, соответ-  
ственно. Оценена резонансная проводимость п-фенилено-  
вого фрагмента, равная  $\sim 0,035$ .

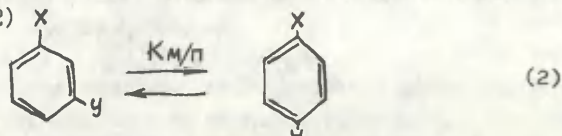
Классические правила ориентации<sup>1</sup>, как известно справедливы только при кинетическом контроле реакции. Для случая термодинамического контроля А.А.Спрысковым было сформулировано второе правило ориентации<sup>2</sup>, согласно которому в равновесных смесях дизамещенных бензола преобладает мета-изомер. Однако это обобщение является качественным и, кроме того, не может, например, объяснить аномально низкое содержание мета-изомера (до 40%) в равновесных смесях фторбензолсульфокислот<sup>3</sup>.

В связи с этим целью настоящей работы явилась попытка выявить возможную количественную форму зависимости соотношения мета- и пара-изомеров в равновесных смесях дизамещенных бензола от параметров, характеризующих заместители.

Указанная проблема уже обсуждалась в литературе. Так, например, в работе Хайна<sup>4</sup> предложено уравнение, связывающее константу равновесия  $K_{M/P}$  с  $\sigma$ -константами заместителей.

$$\lg 0,5 K_{M/P} = \tau_m \cdot \sigma_m^x \cdot \sigma_m^y - \tau_p (\sigma_p^x \cdot \sigma_p^y + \sigma_R^x \cdot \sigma_R^y) \quad (1)$$

При выводе этого уравнения автор допускал, что часть свободной энергии мета-изомера (энергия ароматического кольца, четырех C-H связей, энергии заместителей и их взаимодействия с бензольным кольцом) такая же как у пара-изомера (сокращение аддитивных составляющих). Изменение свободной энергии реакции (2)



должно включать тогда только различие в свободной энергии полярного взаимодействия заместителей у мета- и пара-изомеров. Величины  $\sigma_m$  и  $\sigma_p$  были вычислены Хайном вновь и несколько отличаются от гамметовских  $\sigma$ ,  $\sigma_R$  - новые параметры, введенные им.

Экспериментальной проверки уравнения (1) до сих пор не последовало. Наши попытки обработать литературные данные по равновесным составам дизамещенных бензолов, используя уравнение (1), показали, что установленная Хайном зависимость не

соблюдается в рассматриваемой реакционной серии (2). Это и не удивительно, поскольку уравнение (I) основано на предположениях, соблюдение которых заведомо маловероятно. Во-первых, введение произведений  $\sigma_m^x \sigma_m^y$  и  $\sigma_p^x \sigma_p^y$  логически противоречиво, поскольку величины  $\sigma_m$  и  $\sigma_p$  характеризуют не сами заместители X и Y, а соответствующие м- или п-замещенные фенилы. Поэтому указанные произведения были бы справедливы в случае рассмотрения равновесия между м, м'- и п, п'-дизамещенными бифенильными производными. Во-вторых, коэффициенты перед произведениями  $\sigma_p^x \sigma_p^y$  и  $\sigma_R^x \sigma_R^y$  предполагаются идентичными, что также ничем не обосновано. Этим, например, заранее исключается возможность, что равновесие определяется только членом, пропорциональным произведению  $\sigma_R^x \sigma_R^y$ .

В действительности полярное взаимодействие заместителей через бензольное кольцо может быть представлено как сумма следующих независимых составляющих: чисто - индукционный вклад, влияние полярного резонанса заместителя X с фенильным ядром на индукционное взаимодействие заместителя Y с X-замещенным фенилом и наоборот; и полярный резонанс между заместителями X и Y, опосредованный п-фениленовой группировкой. Для м-дизамещенных фенилов последний вклад должен равняться нулю. В случае свободной энергии X, Y -дизамещенного бензола это приводит к следующему уравнению для неаддитивной составляющей:

$$\begin{aligned} \Delta F_{x,y}^i(\text{вз}) &= \alpha^* z_i^* \sigma_{(x)}^* \sigma_{(y)}^* + \\ &+ \alpha^* z_i^R (\sigma_{R(x)}^0 \sigma_{(y)}^* + \sigma_{R(y)}^0 \sigma_{(x)}^*) + \\ &+ \alpha^R z_i^{R(\pm)} (\sigma_{R(x)}^{(+)} \sigma_{R(y)}^{(-)} + \sigma_{R(x)}^{(-)} \sigma_{R(y)}^{(+)}) \end{aligned} \quad (3)$$

где:  $F_{x,y}^i(\text{вз})$  - суммарная свободная энергия взаимодействия заместителей X и Y через фениленовый фрагмент; i - индекс взаимного положения заместителей X и Y (м- или

п-);  $Z_i^*$  - индукционная проводимость соответствующего фениленового фрагмента;  $Z_i^R$  - коэффициент трансформации резонанса заместителя с бензольным кольцом в соответствующий вклад в величину  $\epsilon_0$ ;  $Z_i^{R(\pm)}$  - резонансная проводимость фениленовой группировки;  $\alpha^*$  - универсальная постоянная индукционного взаимодействия;  $\alpha^R$  - универсальная постоянная резонансного взаимодействия между резонансными донорами и акцепторами, непосредственно примыкающими друг к другу;  $\epsilon^*$  - индукционные постоянные заместителей;  $\epsilon_R^0$  - резонансные постоянные заместителей, отражающие их способность изменять индукционные постоянные замещенных фенилов в результате полярного резонанса между заместителем и бензольным кольцом;  $\epsilon_R^{(+)}$ ,  $\epsilon_R^{(-)}$  - постоянные, характеризующие заместители в качестве резонансных доноров и акцепторов, соответственно, в случае прямого полярного резонанса между ними.

Исходя из уравнения (3) свободная энергия пара-мета-превращения для дизамещенных бензолов равна:

$$\begin{aligned} \Delta F_{x,y}^{p,m} &= F_{x,y}^m(\text{вз}) - F_{x,y}^p(\text{вз}) = \\ &= \alpha^* (Z_M^* - Z_P^*) \epsilon_{(x)}^* \epsilon_{(y)}^* + \\ &+ \alpha^* (Z_M^R - Z_P^R) (\epsilon_{R(x)}^0 \epsilon_{(y)}^* + \epsilon_{R(y)}^0 \epsilon_{(x)}^*) + \\ &+ \alpha^R (Z_M^{R(\pm)} - Z_P^{R(\pm)}) (\epsilon_{R(x)}^{(+)} \epsilon_{(y)}^{(-)} + \epsilon_{R(x)}^{(-)} \epsilon_{R(y)}^{(+)}) \end{aligned} \quad (4)$$

С учетом статистического фактора 2 в пользу м-изомера для констант равновесия  $K_{m/p}$  должно соблюдаться следующее соотношение:

$$\lg K_{m/p} = \lg 2 - \Delta F_{x,y}^{p,m} / 2,3RT \quad (5)$$

В таблице I приведены экспериментальные данные по соотношению мета- и пара-изомеров в равновесных смесях дизамещенных бензола. Следует отметить, что здесь учтены лишь те составы равновесных смесей, которые были достигнуты в газо-

Равновесное соотношение мета- и пара-изомеров некоторых дисзамещенных бензола.

№ Заместитель	м/п соотношение	lg K <sub>оп</sub> (±0,03)	lg K <sub>оп</sub> (±0,03)	Условия достижения равновесия			Темп. Работоритель Катализатор	Литература	
				lg K <sub>оп</sub>	Темп.	Работоритель Катализатор			
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	CH <sub>3</sub>	F	56/13	0,33	+0,330	30	углеводород	0,1 м AlCl <sub>3</sub>	5
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	52/12	0,33	+0,330	25	"	0,2 м AlCl <sub>3</sub>	6
3	CH <sub>3</sub>	Cl	44/25	-0,06	-0,060	30	"	0,1 м AlCl <sub>3</sub>	5
4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	59,6/23,7	0,10	-0,100	25	паровая фаза	"	7
5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	64/25	0,11	+0,110	100	углеводород	5% AlCl <sub>3</sub>	8
6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	69/28	0,09	+0,090	25	углеводород	0,2 м AlCl <sub>3</sub>	9
7	Cl	Cl	60/31	-0,010	-0,010	200	3 м хлорбензол	0,18 м AlCl <sub>3</sub>	10
8	Cl	Cl	59,6/30,8			200	3 м 1,2,4-три-хлорбензол	"	10
9	Cl	Cl	59/31			200	3 в.ч. NaCl-AlCl <sub>3</sub>	"	10
10	Br	Br	62/33	-0,03	-0,030	30	углеводород	0,1 м AlBr <sub>3</sub>	11
11	Cl	Br	62/33	-0,03	-0,030	30	"	"	11
12	Br	F	63/32	-0,01	-0,010	30	"	"	11
13	Cl	F	65/31,4	0,01	+0,010	180-120	"	0,1 м AlCl <sub>3</sub>	12
14	Cl	Ph	64/33	-0,01	-0,010	160	"	1,5% мол AlCl <sub>3</sub>	13

продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
15	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	64,8/26,2	0,09	+0,090	20	углеводород	0,1 м AlCl <sub>3</sub>	14
16	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	68,7/29,8	0,06	+0,060	0	"	0,1 м AlCl <sub>3</sub>	15
17	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>				100-120	"	0,007 м AlCl <sub>3</sub>	16
18	CH <sub>3</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	64/36	-0,05	-0,050	25	"	0,2 м AlCl <sub>3</sub>	17
19	CH <sub>3</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	64/36	-0,05	-	25	нитрометан равная в.ч.	0,2 м AlCl <sub>3</sub>	17
20	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	66/33	0	0	25	углеводород	"	18
21	CH <sub>3</sub>	Br	44/19	0,06	+0,060	30	"	0,1 м AlCl <sub>3</sub>	5
22	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	52/20	0,11	+0,110	25	"	0,2 м AlCl <sub>3</sub>	6
23	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	56/20	0,15	+0,150	25	"	"	6
24	F	S <sub>2</sub> H	40/57,5	-0,46	-0,016	200-220	10 м 84% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	3
25	Br	S <sub>2</sub> H	52/48	-0,27	-0,050	220-240	8 м 84,8% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	19
26	Cl	S <sub>2</sub> H	55/44	-0,20	+0,026	185-220	3,5 м 79% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	20
27	CH <sub>3</sub>	S <sub>2</sub> H	56/40	-0,15	+0,052	120-180	5 м 84% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	21
28	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S <sub>2</sub> H	57,9/40,9	-0,15	+0,057	120-180	3 м 85% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	22
29	S <sub>2</sub> H	S <sub>2</sub> H	66,3/33,7	-0,01	-0,01	235	6 м 90% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	23

\*) В таблице указаны статистические поправленные значения  $K_{M/P}$

вой фазе или слабосольватирующих средах, где влиянием эффектов сольватации на изменение свободной энергии реакции (2) можно пренебречь. Приведены также данные по равновесным составам сульфокислот (№ 24-29), достигнутых в 80-90% серной кислоте. Несмотря на то, что концентрированная серная кислота обладает сильными протонодонорными свойствами, по отношению к слабоосновным ароматическим сульфокислотам она ведет себя как слабосольватирующая среда. Сульфокислоты находятся в 80-90% серной кислоте в недиссоциированном<sup>24</sup> и в непротонированном<sup>25</sup> виде.

В случае образования донорноакцепторных комплексов компонентов среды с  $\pi$ -электронной системой бензольного ядра<sup>26</sup> или с заместителями, стоящими в бензольном ядре, равновесный состав продуктов изомеризации определяется термодинамическими характеристиками комплексов, а не свободных молекул. Эти случаи следует отнести к другой реакционной серии, и в настоящей работе они не рассматриваются.

Анализируя данные таблицы I, можно заключить, что равновесное соотношение мета- и пара-изомеров мало зависит от температуры. Так, например, при изменении температуры от 300°K до 1500°K равновесный состав ксилолов в газовой фазе<sup>7</sup> изменяется от (орто - 16,4%, мета - 59,8%, пара - 23,80) до (орто - 30,4%, мета - 48,4%, пара - 21,3%), а соотношение мета/пара до 2,3. Аналогичное положение наблюдается и в слабосольватирующих средах, например, в случае диалкилбензолов<sup>15-17</sup>, дигбензолов<sup>18</sup>, а также сульфокислот<sup>3, 19-23</sup>. Для них величины  $K_{M/P}$  остаются в пределах погрешности практически постоянными в исследуемом интервале температур и в различных растворителях. Это позволило нам использовать для построения корреляционной зависимости экспериментальные данные, полученные в разных условиях.

Проверка соблюдения уравнения (4) для приведенной в таблице I совокупности данных осуществлялась в форме:

$$\lg K_{M/P} = \alpha_1 \epsilon_{R(x)}^* \epsilon_{R(y)}^* + \alpha_2 (\epsilon_{R(x)}^0 \epsilon_{R(y)}^* + \epsilon_{R(y)}^0 \epsilon_{R(x)}^*) + \alpha_3 (\epsilon_{R(x)}^{(+)} \epsilon_{R(y)}^{(-)} + \epsilon_{R(x)}^{(-)} \epsilon_{R(y)}^{(+)}) \quad (6)$$

Таблица 2

Постоянные заместителей.

Заместитель	$\sigma^*$	$\sigma_R$	$\sigma_R^{(+)}$	$\sigma_R^{(-)}$	$-\sigma_1 \int_{M-X}^{N-X}$	$\sigma_M$	$\sigma_N$
0	$\text{CH}_3$	(0)	(-0,12)	-0,22	0	-0,45	-0,170
1	$\text{C}_2\text{H}_5$	(0)	(-0,12)	-0,19	0	(-0,45)	-0,151
2	$\text{C}_3\text{H}_7$	(0)	(-0,12)	-0,15	0	(-0,45)	-0,197
3	$\text{C}_4\text{H}_9$	(0)	(-0,12)	-0,12	0	(-0,45)	-0,197
4	Cl	2,89	-0,18	-0,19	0	-0,50	+0,227
5	Br	2,80	-0,18	-0,16	0	-0,47	+0,232
6	F	3,21	-0,26	-0,26	0	-0,96	+0,062
7	Ph	0,66	+0,09	-0,26	0	-0,27	-0,010
8	$\text{SO}_3\text{H}^*$	(4,6)	+0,10	0	+0,32	+0,60 <sup>жж</sup>	+0,56

\*) постоянные  $\text{SO}_3\text{H}$  группы приравнены таковым для  $\text{SO}_2\text{-OH}_3$  группы;

жж) значение  $-\sigma_1 \int_{M-X}^{N-X}$  для  $\text{SO}_3\text{H}$  группы принято равным этой величине для  $\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ -группы.

Используемые значения постоянных заместителей приведены в таблице 2. В качестве величин  $\sigma_R^\circ$  использовались значения  $\sigma_R^\circ = -0,1 \int_{m-x}^{p-x}$ , где  $\int_{m-x}^{p-x}$  - разность химических сдвигов *p*- и *m*-замещенных фторбензолов<sup>27</sup>. В качестве  $\sigma_R^{(+)}$  и  $\sigma_R^{(-)}$  использовались величины  $\sigma_R^{(+)} = \sigma^+ - \sigma^\circ$  и  $\sigma_R^{(-)} = \sigma^- - \sigma^\circ$ , так и величины  $-0,1 \int_{m-x}^{p-x}$ . Для  $\sigma^*$  использовались значения, вычисленные из  $pK_a$  замещенных уксусных кислот<sup>28</sup>. Для алкильных заместителей принимали  $\sigma^* = 0$ <sup>29</sup>.

Данные обрабатывались на ЭВМ "Наири-2" с использованием специально составленной программы для множественного регрессионного анализа с автоматическим исключением как статистически незначимых точек, так и шкал аргументов. Параметры уравнения (6), полученные в результате обработки, приведены в таблице 3.

Установлена неотличимость от нуля коэффициентов  $a_1$  и  $a_2$ . При этом на уровне  $t = 0,95$  критерия Стьюдента оказались исключенными точки ( $X = F$ ,  $Y = CH_3$ ), ( $X = F$ ,  $Y = C_2H_5$ ), ( $X = CH_3$ ,  $Y = CH_3$ ), ( $X = C_2H_5$ ,  $Y = Br$ ) и ( $X = C_2H_5$ ,  $Y = Cl$ ). Следует отметить, что отклонение  $K_{M/\Pi}$  фтортолуолов и фторэтилбензолов значительно превышает оценку погрешностей, вызванных ошибкой в определении изомерного состава, наложением деструктивных процессов, влиянием температуры, а также неидеальностью реакционных систем.

Статистически значимым оказался только член

$$a_3 (\sigma_{R(X)}^{(+)} \sigma_{R(Y)}^{(-)} + \sigma_{R(X)}^{(-)} \sigma_{R(Y)}^{(+)})$$

Поскольку из числа резонансных акцепторов в имеющейся выборке заместителей присутствует только один ( $-SO_3H$ ), то уравнение (6) фактически редуцируется к следующему виду:

$$\lg K_{M/\Pi} = a_3 \sigma_{R(SO_3H)}^{(-)} \sigma_{R(X)}^{(+)} \equiv \rho_R^{(+)} \sigma_{R(X)}^{(+)} \quad (7)$$

Уравнение (7) означает, что для *X*-замещенных сульфокислот должна соблюдаться простая пропорциональность между величинами  $\lg K_{M/\Pi}$  и величинами резонансных постоянных заместителей *X*, а в случае всех других пар *X* и *Y* статистически поправленные значения  $K_{M/\Pi}$  неотличимы от единицы. Как видно из таблицы I, последнее действительно верно для подавляющего

Таблица 3

Параметры уравнения (4) \*

№ пп	Пхали звмботителей	$a_1$	$a_2$	$a_3$	S	S/СКД	r	Номера ис- ключенных точек
1	$\sigma^*, \sigma_r, \sigma_r$ ( $\pm$ )	0	0	$3,1883 \pm$ $\pm 0,4377$	0,0617	1,2784	0,8387	1, 2, 5, 22, 23, 24
2	$\sigma^*, \sigma_r, -\sigma_1 \int_{m-x}^{n-x}$	0	0	$0,7683 \pm$ $\pm 0,0580$	0,0488	0,8013	0,9370	1, 2, 5, 22, 23

\*) При машинной обработке данных таблицы I исключены точки (8, 9, 17, 19) как повторные, поскольку программа допускает максимальное использование 25 точек. S - Среднеквадратичное отклонение коррелируемой величины; S/СКД - отношение среднеквадратичного отклонения к среднеквадратичному диапазону (СКД =  $= 2 \sqrt{\sum (y_k - \bar{y}_g)^2} / N$ , где N - число точек); r - коэффициент корреляции.

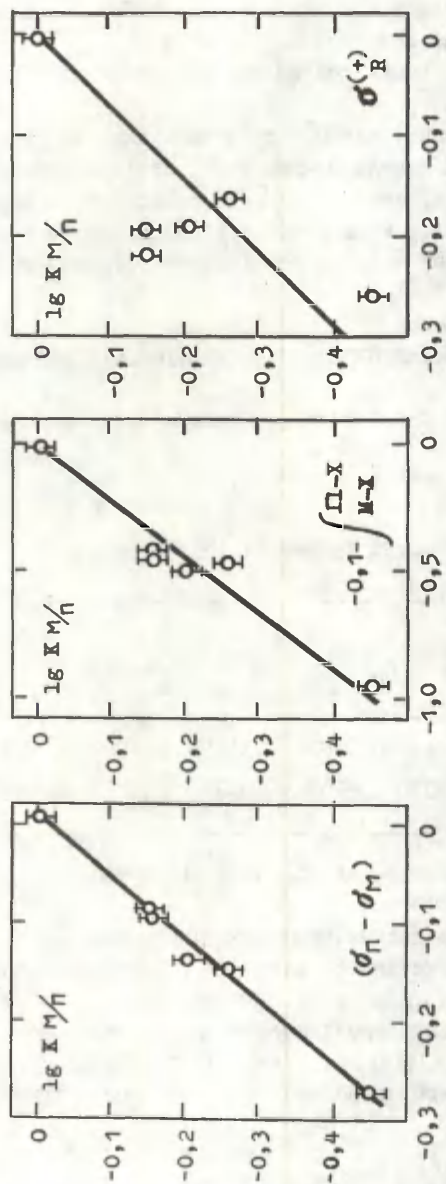


рис. I Зависимость  $\lg K M / n$  X-замещенных сульфонислатов от резонансных постоянных заместителей X.

большинства соединений, в которых как X, так и Y являются резонансными донорами.

Графическая иллюстрация соблюдения уравнения (5) представлена на рис. 1.

Из рис. 1 и таблицы 4 видно, что лучшая линейная корреляция наблюдается при использовании в качестве резонансных постоянных заместителей шкалы  $-0,1 \int_{M-X}^{n-x}$ . Соответствующая величина  $a_3$  позволяет оценить константу резонансного взаимодействия заместителей через п-фениленовую группировку (принимая  $T = 400^\circ K$ )

$$\alpha^R Z_i^{R(\pm)} = 2,3 RT \cdot a_3$$

$$\alpha^R Z_i^{R(\pm)} = 2,3 RT \cdot 3,8338 \approx 7,0 \text{ (ккал/моль) (в шкале } -0,1 \int_{M-X}^{n-x} \text{)}$$

$$\alpha^R Z_i^{R(\pm)} = 2,3 RT \cdot 0,7450 \approx 1,4 \text{ (ккал/моль) (в шкале } -0,1 \int_{M-X}^{n-x} \text{)}$$

Таблица 4

Параметры уравнения (5) \*

№ пп	Шкалы замести- телей	$a_3$	S	S/СКД	r
1	$-0,1 \int_{M-X}^{n-x}$	$0,7450 \pm 0,0567$	0,0456	0,4069	0,9528
2	$G_R^{(\pm)}$	$3,8338 \pm 0,6607$	0,0977	0,8713	0,7604

\* Машинной обработке подвергались точки 24-29 табл. 1.

Используя приближенную величину константы резонансного взаимодействия непосредственно связанных резонансных доноров и акцепторов ( $\sim 40$  ккал/моль в шкале  $-0,1 \int_{M-X}^{n-x}$  <sup>30</sup>) можно оценить резонансную проводимость пара-фениленового фрагмента  $Z_i^{R(\pm)} \sim 0,035$ . Эта величина, примерно, в три раза меньше индукционной проводимостью указанного структурного фрагмента <sup>31</sup>.

К сожалению, оценка величины  $Z_i^{R(\pm)}$  носит ориентировочный характер, вызванный ограниченным набором резонирующих пар заместителей. В качестве акцепторного заместителя в используемой совокупности данных встречается только сульфогруппы. Расширение набора резонирующих пар заместителей в бензольном ряду за счет увеличения как доноров, так и акцепторов встречает в настоящее время значительные трудности экспериментального характера<sup>26</sup>.

#### Л и т е р а т у р а .

- I. К.Ингольд, Теоретические основы органической химии, изд. "Мир", М., 1973, 228-244.
2. А.А.Спрысков, Изв. Выш. Учебн. Завед., (хим.), II, 1349 (1968).
3. Б.И.Караваев, А.А.Спрысков, А.Г.Захаров, Изв. Выш. Учебн. Завед. (хим.), I5, 1356 (1972).
4. J.Hine, J.Amer.Chem.Soc., 82, 4880 (1960).
5. G.A.Olah, M.W.Meyer, J.Org.Chem., 27, 3464 (1962).
6. G.A.Olah, J.C.Lapierre, G.G.Carelson, J.Org.Chem., 30, 541 (1964).
7. А.А.Введенский, Термодинамические расчеты нефтехимических процессов, Л., 1960, 320.
8. Н.И.Шуйкин, Е.Д.Тулупова, З.П.Полякова, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 181.
9. G.A.Olah, M.W.Meyer, N.A.Overchuk, J.Org.Chem., 29, 2313 (1964).
10. Ю.Г.Ерыкалов, Докт. дисс., ИХТИ, Иваново, 1973.
11. G.A.Olah, W.S.Tolgyesi, R.E.A.Dear, J.Org.Chem., 27, 3455 (1962).
12. G.A.Olah, W.S.Tolgyesi, R.E.A.Dear, J.Org.Chem., 27, 3449 (1962).
13. H.Weingarten, J.Org.Chem., 27, 2024 (1962).
14. R.H.Allen, L.D.Jats, D.S.Erley, J.Amer.Chem.Soc., 82, 4853 (1960).
15. R.H.Allen, T.Alfrey, L.D.Jats, J.Amer.Chem.Soc., 81, 42 (1959).

16. Пат. США 2744149; РЖХим, 1958, 68369.
17. G.A.Olah, M.W.Meyer, J.Org.Chem., 29, 2310 (1964).
18. G.A.Olah, M.W.Meyer, N.A.Overchuk, J.Org.Chem., 29, 2313 (1964).
19. Т.И.Потапова, А.А.Спрысков, Е.П.Кукушкин, Изв. Высш. Учебн. Завед. (хим.), 14, 552 (1971).
20. А.А.Спрысков, О.И.Качурин, ЖОХ, 28, 2215 (1958).
21. А.А.Спрысков, ЖОХ, 30, 2449 (1960).  
А.А.Спрысков, В.А.Козлов, Изв. Высш. Учебн. Завед. (хим.), 12, 166 (1966).
22. Е.Н.Крылов, В.А.Козлов, А.А.Спрысков, Изв. Высш. Учебн. Завед. (хим.), 18, 58 (1975).
23. С.П.Сташков, А.А.Спрысков, ЖОХ, 27, 3067 (1957).
24. Справочник химика, т.3, изд. "Химия", М., Л., 1964, 85-98.
25. R.J.Gillespie, J.Chem.Soc., 1950, 2542;  
J.Barr, R.J.Gillespie, E.A.Robinson, Can.J.Chem., 39, 1266 (1961);  
S.K.Hall, E.A.Robinson, Can.J.Chem., 42, 1113 (1964);  
A.Koeberg-Telder, H.Gerfontain, J.Chem.Soc., Perkin Trans., 1975, 226-229.
26. В.А.Коптяг, Изомеризация ароматических соединений, Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1963.
27. R.W.Taft, E.Price, I.R.Fox, et al.,  
J. Amer. Chem. Soc., 85, 3146 (1963)
28. Т.Д.Юридо, В.А.Пальм, Реакц. способн. орган. соедин., 12, I(43), 123 (1975)
29. Б.И.Истомин, В.А.Пальм, Реакц. способн. орган. соедин., 10, 2(36), 583 (1973)
30. В.А.Пальм, Б.И.Истомин, Р.Я.Хиоб, ВНИИЦ, № гос. рег. 73071877, инв. № Б473059



Целый ряд конденсационных реакций альдегидов, например, с аминами, проводится в спиртовых растворах и на их ход влияет одновременно протекающее образование ацеталей. Несмотря на это, изучению кинетики<sup>3,4</sup> и равновесий<sup>5</sup> при образовании полуацеталей уделялось мало внимания.

Поэтому мы определили константы скорости и равновесия реакций изобутиральдегида со спиртами с повышающимися стерическими требованиями на  $\alpha$ -углероде: метанол, этанол, 2-пропанол, трет. бутиловый спирт и 1-бутанол.

#### Экспериментальная часть.

Технический метилпропанал дважды ректифицировался в атмосфере аргона. Фракция, кипящая между 61,0 - 61,5°C хранилась в автоматической бюретке в атмосфере аргона.

Метанол и 2-пропанол ч.д.а. больше не очищались. 96%-ный этанол сушился дистилляцией с натрием и хранился над молекулярными ситами Налсит 4. Трет. бутиловый спирт, продажный преп., очищался и сушился сперва вымораживанием, потом дистилляцией средней фракции с натрием. 1-бутанол (химически чистый) дистиллировался и собиралась средняя фракция.

Метанольные ацетатные и хлорацетатные буфера были получены смешиванием свежих 1 М растворов кислот в метаноле с 0,5 М  $\text{CH}_3\text{ONa}$ . Подобным образом были получены ацетатные буфера в этаноле. Ионная сила реакционных растворов приводилась к величине 0,05 прибавлением раствора  $\text{LiCl}$  в соответствующем растворителе. В остальных спиртах реакции исследовались лишь в присутствии уксусной или хлоруксусной кислоты без прибавления солей и дополнения ионной силы.

Кинетические измерения проводились при 20°C на приборе ВСУ-2П Цейсс. К 10 мл буфера или раствора кислоты прибавляли из автоматической бюретки 1 каплю метилпропанала. Часть раствора перевели в 1 см-кварцевую кювету в термостатированном блоке спектрофотометра. Убыль альдегида наблюдалась при 300 нм. Константы скорости псевдомономолекулярных реакций вычислялись из зависимости  $\log(D_t - D_\infty)$  от времени.

Константы равновесия  $K$  образования полуацеталей были вычислены из уравнения (I)

$$K = \frac{\left[ (\text{CH}_3)_2\text{CHCH} \begin{array}{l} \text{OR} \\ \text{OH} \end{array} \right]}{\left[ (\text{CH}_3)_2\text{CHCH=O} \right]} = \frac{D_0 - D}{D - D_s} \quad (1)$$

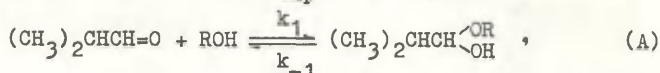
где  $D_s$  — оптическая плотность соответствующего раствора буфера без прибавления метилпропаналя, а  $D_0$  получена экстраполяцией зависимости  $\log(D_t - D_\infty)$  к нулю времени.

Отношение концентраций метилпропаналя и полуацетала в метаноле и его зависимость от температуры определялись также посредством протонного ядерного магнитного резонанса. Измерялись спектры 10%-ного раствора метилпропаналя в метаноле с гексаметилдисилоксаном в качестве внутреннего стандарта на приборе Тесла БС 487 А при 80 Мгц. Отношение концентраций было получено интегрированием сигналов метильных групп альдегида и полуацетала. Измерения проводились при 25, 35 и 45°C.  $\Delta H$  реакции образования полуацетала была вычислена обычным способом согласно уравнению Вант-Гоффа. Экстраполяцией была получена величина  $K$  для 20°C и пересчитана для разбавленных растворов на основании зависимости  $K$  от концентрации метилпропаналя, определенной при 25°C.

#### Результаты и обсуждение.

Зависимость  $\log(D_t - D_\infty)$  от времени при реакциях метилпропаналя в водных и спиртовых буферах и спиртовых растворах кислот была во всех случаях линейна до глупбин реакции не менее 80–90%. Величина  $D_\infty$  установленная по истечении 7–8 полупериодов в ходе нескольких следующих полупериодов не изменялась или незначительно понижалась. Из этого очевидно, что реакция имеет I порядок по альдегиду и что при использованных кинетических условиях на вычисленные величины констант скорости и равновесия не влияют побочные или последующие реакции. В конечной смеси всегда содержались как исходный метилпропаналь, так

и полуацеталь. Измеряемая константа скорости  $k_{\text{exp}}$  является, следовательно, суммой констант скорости образования и распада полуацетала  $k_{\text{exp}} = k_1 + k_{-1}$  (А)



где R —  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  или  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ .

Константы скорости  $k_{\text{exp}}$  возрастают линейно с концентрацией буфера и его отдельных составных частей, иногда и с концентрацией литиевого или литатного иона растворителя. Это значит, что, как и у изученных до сих пор гидратаций альдегидов<sup>I</sup>, образование и распад полуацеталей метилпропанаала подвержены общему кислотному и основному катализу. Экспериментальная константа скорости  $k_{\text{exp}}$  является, таким образом, суммой каталитических констант скорости, умноженных на концентрации отдельных катализаторов (2),  $k_0$  — константа скорости реакции, катализованной растворителем; концентрация растворителя включена в  $k_0$ :

$$k_{\text{exp}} = k_0 + k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_{\text{HA}}[\text{HA}] + k_{\text{RO}^-}[\text{RO}^-] + k_{\text{A}^-}[\text{A}^-] \quad (2)$$

В метаноле и этаноле, где кинетические опыты проводились в буферах, были получены отдельные константы скорости для разных катализаторов способом, описанным в литературе<sup>6</sup>. В 2-пропаноле, 1-бутаноле и трет. бутиловом спирте, где растворимость солей очень мала, реакция изучалась только в присутствии кислот, и были получены константы  $k_{\text{HA}}$ . В трет. бутиловом спирте нельзя было проводить кинетические измерения, поскольку в этом растворителе переходит в полуацеталь максимально 3% метилпропанаала.

Относительно надёжные величины  $k_0$  были получены лишь в метаноле экстраполяцией к нулевой концентрации буфера и ионов  $\text{H}^+$ . В этаноле нельзя было этим способом получить  $k_0$ , ввиду слишком большой разницы между экспериментальными константами скорости и  $k_0$ . В этаноле, 2-пропаноле и 1-бутаноле были получены весьма приближенные оценки  $k_0$  исследованием реакции в чистых растворителях. Эти величины

представляют верхний предел, поскольку малейшее количество любого основного или кислотного загрязнения существенным образом ускоряет реакцию.

В таблице I приводятся также величины констант равновесия  $K$ , полученные из кинетических испытаний в предположении, что абсорбция полуацеталей при 300 нм пренебрежимо мала. Оправданность этой предпосылки подтвердилась определением константы  $K$  из ЯМР спектров для метанольных растворов. Константы, определенные обоими методами, в рамках экспериментальных ошибок совпадают.

Величина  $\Delta H$  для образования полуацетала в метаноле, полученная при помощи ЯМР, составляет  $5,6 \pm 0,7$  ккал/моль. Это практически совпадает с тем, что получено таким же методом для реакции метилпропаналя с водой<sup>7</sup>, хотя величина  $K$  для воды в 10 раз меньше.

Таблица I

Константы равновесия  $K$  и скорости  $k_{HA1}$ ,  $k_{HA2}$ ,  $k_{A1}$  ( $1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) и  $k_0$  ( $\text{s}^{-1}$ ) для реакции метилпропаналя со спиртами, катализованной уксусной (1) и хлоруксусной (2) кислотами, ацетатными ионами и некатализованной реакции при 20°C.

R	$k_{HA1} \cdot 10^2$	$k_{HA2} \cdot 10$	$k_{A1} \cdot 10^2$	$k_0 \cdot 10^4$	$K^a$
$\text{CH}_3^{\sigma, \text{B}}$	$8,2 \pm 0,6$	$7,3 \pm 0,4$	$28 \pm 2$	$1,8 \pm 0,4$	$11 \pm 1^{\Gamma}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2$	$5,0 \pm 0,4$		$4,3 \pm 0,5$	0,25	$4,95 \pm 0,15$
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	$2,5 \pm 0,1$	$7,8 \pm 0,1$		0,03	$1,14 \pm 0,04$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$	$12,5 \pm 1,0$	$7,0 \pm 0,3$		0,2	$5,1 \pm 0,3$

<sup>a</sup>  $K$  для трет. бутилового спирта при 25°C равно  $(2,7 \pm 0,6) 10^{-2}$

<sup>б</sup>  $k_{\text{H}} = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;

<sup>в</sup>  $k_{\text{OCH}_3} = (5,0 \pm 1,5) \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;

<sup>г</sup>  $K$ , вычисленное из спектров ЯМР равно  $9,5 \pm 1,5$ .

Величины констант равновесия  $K$  понижаются в ряду растворителей: метанол, этанол, 2-пропанол, трет. бутиловый спирт, что, видимо, вызвано повышающимися стерическими требованиями алкилов, так как константы  $K$  для этанола и I-бутанола практически одинаковы. В той же серии понижаются также константы скорости  $k_0$ , что можно опять объяснить повышением стерических требований при образовании циклического активированного комплекса. В сравнении с этим, константы скорости  $k_{\text{HA}}$  для реакций, катализированных уксусной и хлоруксусной кислотами, для всех изучаемых сред сравнимы - разница меньше I порядка.

Величины коэффициента Бренстеда  $\alpha$ , вычисляемые из  $k_{\text{HA}}$  для уксусной и хлоруксусной кислот, а в метаноле также из  $k_{\text{H}}$  и  $k_0$  (после деления на концентрацию метанола), для метанола, 2-пропанола и I-бутанола получаются практически одинаковыми: 0,54 - 0,57. Сравнимые величины можно оценить также для этанола. Найденные величины  $\alpha$  такие же, как и для кислотно-каталитических реакций пропиональдегида<sup>8</sup> и ацетальдегида с водой.

#### Л и т е р а т у р а .

1. R.P.Bell, в книге : *Advances in Physical Organic Chemistry* (V.Gold Ed.) Vol.4, page 1; Academic Press, London 1966.
2. M.Eigen: *Discuss. Faraday Soc.*, 39, 7 (1965).
3. G.W.Meadows, B.de B.Darwent: *Trans.Faraday Soc.*, 48, 1015 (1952).
4. R.P.Bell, D.G.Horne: *J.Chem.Soc., Perkin Trans.2* 1972. 1371.
5. Cantacuzéne J.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1962. 762.
6. W.P.Jencks, в книге : *Catalysis in Chemistry and Enzymology*, page 163. Mc Graw-Hill, New York 1969.
7. J.Hine, J.G.Houston, J.H.Jensen: *J.Org.Chem.*, 30, 1184 (1965).
8. L.C.Gruen, P.T.McTigue: *J.Chem.Soc.*, 1963. 5217.
9. R.P.Bell, M.H.Rand, K.M.A.Wynne-Jones: *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1093 (1956).

РЕАКЦИЯ МЕТИЛПРОПАНАЛА СО СПИРТАМИ. ЧАСТЬ II.  
ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА СКОРОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ АЦЕТАЛЕЙ.

Кавалек И., Махачек В., Штерба В.

Кафедра органической химии

Химико-технологический институт

532 10 г.Пардубице, ЧССР

Поступило 7 октября 1976 г.

Изучена ацетализация метилпропаналя метанолом, этанолом и 2-пропанолом при катализе хлористым водородом в присутствии различных количеств воды. Найдены константы скоростей и равновесия образования ацеталей. Скорость этого процесса сильно понижается с возрастанием концентрации воды в спиртах; решающим фактором является протонирование полуацетала. В то время как отношение концентраций ацетала и полуацетала или альдегида сильно понижается с повышением концентрации воды, эффективные константы равновесия  $K$ , включающие в себя концентрацию воды, от последней не зависят.

Кинетика и механизм гидролиза ацеталей были изучены в последнее время очень подробно, варьируя при этом структуру как альдегида, так и спирта<sup>1</sup>. Однако, в литературе имеется очень мало данных о кинетике образования ацеталей<sup>2</sup>. Одной из причин можно считать использование полуацеталей в качестве исходных продуктов, вследствие чего работа часто осложнена весьма нелегкой задачей определения концентрации исходного вещества<sup>3</sup>. Самым подробным исследованием является работа Х.Адкинса и Е.В.Адамса, которые измеряли кинетику ацетализации ацетальдегида с разными спиртами при молярном отношении I:II и при катализе хлористым водородом. Вода, возникающая при реакции, значительно замедляет ацетализацию<sup>5</sup>, поэтому, приводимые величины констант скоростей нельзя считать

безупречными. Ацетализация метилпропанала пока не изучена.

Целью данной работы является определение влияния воды на скорости и равновесия катализованной хлористым водородом реакции метилпропанала с метанолом, этанолом и 2-пропанолом.

#### Экспериментальная часть.

Очистка метилпропанала и использованных спиртов была описана в части I<sup>6</sup>. 4-Аминоацетофенон кристаллизовался из 50%-ного этанола (точ. пл. 104,5–106°C; лит.<sup>7</sup> 106°C).

Исходные спиртовые растворы HCl получались пропусканием сухого водорода через соответствующий спирт. Концентрация HCl определялась титрованием 1 M NaOH (индикатор фенолфталеин). Разбавлением этих растворов были получены рабочие растворы для кинетических измерений, концентрации которых через каждые несколько дней контролировалась титрованием 0,1 M NaOH.

Кинетические измерения проводились на спектрофотометре Цейсс ВСУ-2П при 20°C. Реакция инициировалась впрыскиванием спиртового раствора хлористого водорода в раствор метилпропанала в смесь соответствующего спирта с водой. Абсорбция измерялась на  $\lambda_{\text{макс}}$  метилпропанала (290 нм).

Константы скорости определялись из зависимости  $\log(D_t - D_\infty)$  от времени.  $D_\infty$  — величина оптической плотности, измеренная после истечения 7–8 полупериодов. Экстраполяцией зависимости  $\log(D_t - D_\infty)$  к нулевому времени была определена величина  $D_0 - D_\infty$ , пропорциональная количеству образовавшегося ацетала. Количество нереагировавшего альдегида в равновесной смеси было пропорционально величине  $D_\infty - \Delta D$ , где  $\Delta D$  — разность в оптических плотностях кюветы, содержащей реакционную смесь без альдегида и в кювете сравнения при 290 нм. В метанольных растворах величина  $D_\infty - \Delta D$  оказалась столь низкой, что ее определение было сопряжено с относительно большой ошибкой. Поэтому количество нереагировавшего альдегида определялось другим способом: к смеси метилпропанала, метанола и HCl, полученной как и в описан-

ных опытах, спустя прибл. 8-10 полупериодов реакции образования ацетала добавлялось необходимое количество воды и измерялось увеличение абсорбции альдегида. Экстраполяцией этой зависимости к нулевому времени была более точно определена величина  $D_0 - D_0'$ , пропорциональная концентрации альдегида в равновесной смеси. Данным способом в этаноле и в 2-пропанолe исследовалась кинетика гидролиза ацетала метилпропаналя.

Определение степени протонирования 4-аминоацетофенона в 0,01 M HCl в метаноле в зависимости от содержания воды: 0,25 мл  $10^{-3}$  M раствора 4-аминоацетофенона в метаноле смешивали с 0,5 мл 0,1 M раствора HCl. К полученному раствору добавляли 0,5 мл воды и метанол до достижения конечного объема 5 мл. В 1 см кварцевой кювете измерялась абсорбция этих растворов при 316 нм (максимум погашения непротонированной формы). Отношение  $[BH^+]/[B]$  вычислялось из соотношения (1).  $D_B$  - оптическая плотность свободного основания при 316 нм, определенная в отсутствие HCl,  $A_{BH^+}$  измерена в 0,1 M растворе HCl в метаноле.

$$\frac{[BH^+]}{[B]} = \frac{D_B - D}{D - D_{BH^+}} \quad (1)$$

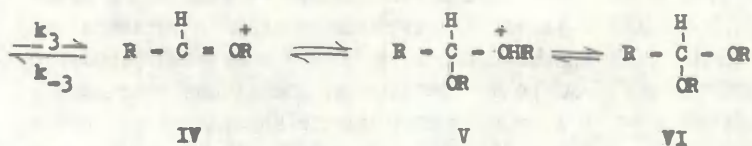
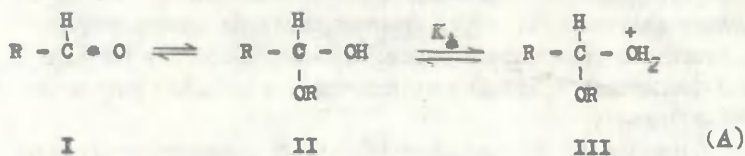
Поскольку при концентрациях воды в метаноле, не превышающих 1% (по объему), отношение  $[BH^+]/[B]$  становится слишком высоким, измерения проводились с раствором HCl, разбавленным в 2,5 раза.

#### Обсуждение результатов.

Образование ацеталей является обратной реакцией по отношению к их гидролизу, так что для них можно писать общую реакцию схему (A)<sup>ж</sup>. В то время как гидролиз ацеталей протекает в водных средах и скорость лимитируется стадией разложения протонированного ацетала III, образование

<sup>ж</sup> Кроме полуацетала в реакционной схеме надо было бы рассмотреть также гидрат  $RCH(OH)_2$ , однако с учетом малой концентрации воды в реакционной смеси концентрация последнего настолько низка, что им можно пренебречь.

ацеталей проходит в спиртовых средах, содержащих только небольшое количество воды и скорость лимитируется стадией разложения протонированного полуацетала V.



Скорости образования полуацетала и обратной реакции значительно больше скорости образования ацетала. Поэтому вещества I и II находятся в ходе реакции постоянно в равновесии. Скорость образования ацетала Y дана уравнением (2), а его распад – уравнением (3).

$$\bar{v} = k_3 [\text{III}] = k_3 K_A [\text{H}^+] [\text{II}] = k ([\text{I}] + [\text{II}]) \quad (2)$$

$$\bar{v} = \bar{k} [\text{VI}] \quad (3)$$

Поскольку при реакции образуется равновесная смесь, экспериментальная константа скорости  $k_{\text{exp}}$  равняется сумме констант скорости образования и распада ацетала (4), а константа равновесия K определена уравнением (5).

$$k_{\text{exp}} = \bar{k} + \bar{k} \quad (4)$$

$$K' = \frac{[\text{VI}]}{[\text{I}] + [\text{II}]} = \frac{D_0 - D_\infty}{D_\infty - \Delta D} \quad (5)$$

Первые кинетические опыты проводились в безводной метанольной хлористоводородной кислоте с концентрацией альдегида 0,2–0,6 М. При этих условиях зависимости  $\log(D_t - D_\infty)$  от времени не были линейны. Полу период реакции возрастал с уве-

личением глубины реакции, поскольку возрастающая концентрация воды в ходе опыта понижала скорость образования ацетала. Если в реакционную смесь предварительно прибавить воду, искривление зависимости для данной концентрации альдегида было меньшим. При использовании более высокой концентрации воды в метаноле (10% по объему) зависимости почти для всех изучаемых концентраций альдегида были линейны. Если константы скорости вычислялись только из начальной скорости реакции (как касательные в точке  $t = 0$ ), то они в пределах ошибок оставались постоянными для всех концентраций альдегида. Следовательно, согласно схеме реакции и кинетическому уравнению (2), реакция имеет по отношению к метилпропаналу первый порядок. Следующие опыты проводились при концентрации альдегида 0,05 М. При этой концентрации зависимости  $\log(D_t - D_\infty)$  были линейными по времени.

В безводном метаноле экспериментальные константы скорости  $k_{\text{exp}}$  возрастают линейно с ростом концентрации хлористого водорода, и экстраполированная зависимость проходит через начало координат. В метаноле с добавкой 4% (по объему) воды угловой коэффициент зависимости возрастает до концентрации HCl, приблизительно равной 0,04; при более высоких концентрациях HCl эта зависимость уже практически линейна. Одинаковая зависимость и одинаковые величины  $k_{\text{exp}}$  были получены также при повторении опытов с тройной концентрацией метилпропанала. Следовательно, нелинейность вызвана не влиянием альдегида или полуацетала. Подобная зависимость была обнаружена также при наблюдении ацетализации метилпропанала в этаноле с добавкой 4% воды. Возможным объяснением является то, что при низких концентрациях HCl протоны сольватированы преимущественно водой и таким образом сильно дезактивированы. На долю последующих добавок протонов (в форме HCl) приходится все меньше воды, и они менее сольватированы (спиртом) и, поэтому, обладают более высокой активностью.

В таблицах I-3 приведены величины экспериментальных констант скорости  $k_{\text{exp}}$ , определенных при постоянной концентрации HCl.

Таблица I

Константы скорости и равновесия образования диметилацетата метилпропаналя в метаноле и его смесях с водой при катализе HCl (0,01 M) при 20°C

$C_{H_2O}$ % объема	$K'$	$K$ моль/л	$k_{\text{exp}} \cdot 10^4$ сек <sup>-1</sup>	$k \cdot 10^4$ сек <sup>-1</sup>	$[BH^+]/[B]^a$
0			113		25
1			33		5,35
2			17		2,83
3			8,7		1,95
4	14	32,5	6,3	5,9	1,39
6	10,2	36,5	3,8	3,5	1,00
8	7,8	38,0	3,2	2,8	0,70
10	6,2	39,0	2,4	2,1	0,60

<sup>a</sup> Отношение концентраций протонированного и непротонированного 4-аминоацетофенона.

Средняя величина  $K = (36,5 \pm 3,0)$  моль/л .

Для более высоких концентраций воды приведены также константы равновесия  $K'$  и константы скорости  $k$  образования диметилацетата, вычисленные из уравнения (6). При более низких концентрациях воды обратная реакция идет в столь малой степени, что нельзя получить надежные величины  $K'$  и  $k_{\text{exp}}$  практически равна  $k$  .

$$k = k_{\text{exp}} \frac{K'}{K' + 1} \quad (6)$$

С возрастанием концентрации воды  $K'$  быстро понижается. Главной причиной этого является все увеличивающаяся доля обратной реакции. Константы равновесия  $K$ , определенные уравнением (7) (активность безводного метанола принята за единицу), имеют

для всех концентраций воды практически одинаковые значения.

$$K = K' [\text{H}_2\text{O}] / a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \quad (7)$$

(Таблицы I-3). Из этого вытекает, что изменение среды имеет одинаковое влияние на константы скоростей образования и гидролиза ацеталей, влияния компенсируются и константа равновесия  $K$ , следовательно, от среды не зависит.

Таблица 2

Константы скорости и равновесия образования диэтилацетата метилпропаналя в водном этаноле при катализе HCl (0,033 M) при 20°C.

$\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$ % объема	$K'$	$K^a$ моль/л	$k_{\text{exp}} \cdot 10^4$ сек <sup>-1</sup>	$k \cdot 10^4$ сек <sup>-1</sup>
I	14,5	3,1	42	40
2	8,4	9,6	22	19
3	6,4	11,1	13	11
4	4,2	9,8	8,8	7,8
6	2,6	9,5	6,0	4,3
8	1,8	8,8	4,7	3,0

<sup>a</sup> Средняя величина  $K = (9,5 \pm 1,5)$  моль/л.

Константа скорости образования ацетала  $k$  определена уравнением (8), выведенным на основании уравнения (2). Величина отношения концентраций протонированного полуацетала и непротонированных веществ I и II неизвестна, однако можно предполагать, что с возрастанием концентрации воды в спирте эта величина будет изменяться так же, как величина отношения  $[\text{Bn}^+] / [\text{B}]$  основания Гамметта.

$$k = k_3 \frac{[\text{III}]}{[\text{I}] + [\text{II}]} \quad (8)$$

В качестве последней был избран 4-аминоацетофенон. Зависимость  $\bar{k}$  от среды можно определить уравнением (9) с использованием равновесия протонирования основания Гамметта:

$$\log \bar{k} = \log k_3 + \log \frac{[\text{III}]}{[\text{I}] + [\text{II}]} = \text{конст.} + \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} \quad (9)$$

Зависимость  $\log k$  реакции в метаноле от  $\log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$  (таб-

лица I) линейна с угловым коэффициентом 1,2 и коэффициентом корреляции  $r = 0,996$ . Значение углового коэффициента (1,2) больше, чем 1, может быть объяснено тем, что при изменении среды наступает систематическое изменение константы  $k_3$ , или, что для полуацетала, не являющегося настоящим гамметтовским основанием, действительна другая кислотная функция, с более крутым подъемом, чем для первичного амина. Зависимости констант скорости  $\bar{k}$  от концентрации воды в этаноле и 2-пропаноле сходны, как это было установлено и для реакции в водном метаноле.

Константы равновесия  $K_0$  образования полуацеталей в метаноле, этаноле и 2-пропаноле имеют величины 11,0, 4,95 и 1,14 (лит.<sup>6</sup>). Для сравнения влияния первой и второй алкоксигрупп при образовании полуацетала и ацетала необходимо знать константу равновесия реакции полуацеталь  $\rightleftharpoons$  ацеталь. Эти константы равновесия  $K_1$  можно получить из констант  $K$  и констант  $K_0$ . Величины  $K_0$  определялись в безводных спиртах, тогда как  $K$  были получены из измерения в водных спиртах. (Надежные величины  $K_0$  нельзя получить в водных спиртах, поскольку нельзя определить концентрации полуацетала и гидрата альдегида, напротив, величины  $K$  нельзя надежно определить измерением в безводных спиртах). Поскольку было установлено, что в изучаемых средах величины  $K$  не зависят от содержания воды, мы использовали их для вычисления  $K_1$  в безводных спиртах. Константы  $K_1$ , вычисленные по уравнению (10), имеют для метанола, этанола и 2-пропанола величины 39,8, 11,4, 1,1 моль/л.

$$K_1 = K \frac{K_0 + 1}{K_0} \quad (10)$$

Таблица 3

Константы скорости и равновесия образования дмиспро-  
илацетата метилпропаналя в 2-пропаноле и его сме-  
сях с водой при катализе HCl (0,02 M) при 20°C.

% H <sub>2</sub> O (по объему)	K'	K <sub>a</sub> моль/л	к.10 <sup>4</sup> сек <sup>-1</sup>	к.10 <sup>4</sup> сек <sup>-1</sup>
I	1,00	0,565	55	27
2	0,53	0,610	23	8,0
3	0,34	0,590	16	4,2
4	0,25	0,580	11	2,2

<sup>a</sup> Средняя величина K = (0,585±0,0025) моль/л.

Различия в константах равновесия в случае K<sub>I</sub> больше, чем для K<sub>O</sub>. Интересно, что отношение констант K<sub>I</sub> для 2-пропанола, этанола и метанола равно отношению констант K<sub>O</sub>, возведенному в степень 1,6. На основании экспоненциальной зависимости (хотя и определенной лишь для 3-х спиртов) можно предполагать, что решающим влияющим фактором следует считать стерические эффекты.

#### Литература.

1. Cordes E.H., Progress in Physical Organic Chemistry (A.Streitwieser and R.Witft, Eds.) Vol. 4, p. 1, Interscience Publishers, New York 1967.
2. Schmitz E., Eichhorn I., The Chemistry of the Ether Linkage (S.Patai, Ed.), page 309, J.Wiley and Sons, London 1967.
3. Bell J.M., Kubler D.G., Sarteell P., Zepp R.G., J.Org. Chem., 30, 4284 (1965).
4. Adkins H., Adams E.W., J.Am.Chem.Soc., 47, 1368 (1925).
5. Bell R.P., Norris A.D., J.Chem.Soc., 1941, 118.
6. Махачек В., Итерба В., Реакц. способн. орг. соед., 13, 3(47), 339 (1976)
7. Drewsen V.N., Ann., 212, 162 (1882).

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИНИЦИИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ  
ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ В ЭТИЛОВОМ СПИРТЕ

У.Кирсо, И.Шевчук, А.Туулметс, М.Губергриц, Ю.Лилле  
Институт химии Академии Наук Эст. ССР, г.Таллин, Эст. ССР

Поступило 8 октября 1976г.

Исследована кинетика фотоинициированного окисления алкилзамещенных фенолов в смесях этанол-вода. Константы скорости мета- и пара-замещенных фенолов коррелируются с суммой  $\sigma^\circ$  констант, причем чувствительность скорости реакции к эффектам заместителей растет с повышением содержания этилового спирта в реакционной смеси.

Ранее мы исследовали реакционную способность алкилзамещенных фенолов в процессе их автоокисления<sup>1,2</sup> и инициированного окисления<sup>3</sup> в водном растворе.

Окисление фенолов в органических растворителях изучено мало. В связи с тем мы провели исследование кинетики окисления ряда алкилзамещенных фенолов, инициированного УФ-излучением в растворе 96% водного этилового спирта.

Исследованию подвергались 44 фенола. Продажные образцы марки "чда" и "ч" были в случае необходимости дополнительно очищены, 2-алкилрезорцины были синтезированы нами по опубликованной ранее<sup>4</sup> методике. Методика кинетических измерений и расчета констант скоростей окисления фенолов дана в нашем предыдущем сообщении<sup>3</sup>. Результаты эксперимента представлены в табл. I.

В нашем эксперименте наблюдаемая константа скорости исчезновения фенола из раствора определяется с размерностью квантового выхода облучения (см. нашу работу<sup>3</sup>), а процесс

окисления сопряжен с образованием большого количества продуктов, которые могут влиять на протекание процесса или же мешать аналитическим определениям. В связи с тем кинетика инициированного окисления фенолов исследовалась параллельно при концентрациях фенола  $10^{-3}$  и  $10^{-4}$  моль/л, а константы скоростей для разных концентраций сопоставлялись между собой. В логарифмической шкале точки для разных фенолов ложились на прямую со стандартным отклонением 0,05 лог. ед. (коэф. коррел. 0,985), что мало отличается от средней точности нашего эксперимента. Наклон прямой близок единице ( $0,90 \pm 0,02$ ). Следовательно, можно считать, что определенные нами константы скорости относятся к одной и той же стадии процесса и являются функциями одних и тех же факторов строения фенола. Поскольку измерения при концентрации фенола  $10^{-3}$  моль/л привели к более воспроизводимым результатам, в дальнейшем мы пользуемся только константами скорости для этих растворов.

Аналогично процессу в водном растворе<sup>3</sup>, в случае спиртового раствора можно ожидать в качестве лимитирующей стадии процесса электрофильную атаку на гидроксильную группу фенола и определяющим фактором строения индукционного эффекта заместителей. Действительно, логарифмы констант скорости мета- и пара-замещенных фенолов удовлетворительно коррелируются с суммой констант  $\sigma^{\circ}$  заместителей<sup>2</sup>:

$$\lg k = -3,81 \pm 0,08 - (4,58 \pm 0,48) \sum \sigma^{\circ}, \quad r=0,935, \\ s=0,16$$

По неизвестным нам причинам из корреляции выпадают точки для фенолов № 6, 13, 31 и 43 (по табл. I). В отличие от водных растворов в этиловом спирте обнаруживается явный орто-эффект фенолов. Все точки для орто-замещенных фенолов

<sup>2</sup> В случае полифенолов введены соответствующие статистические поправки. В корреляцию включены данные для фенолов с заместителями, для которых известны константы  $\sigma^{\circ}$ .

Таблица I

Константы скорости реакции фотоокисления фенолов в 96% водном этаноле при 25°C (размерность к молек/квант).

№	Заместители	lg k + 5		ε G°
		при концентрации фенола		
		10 <sup>-3</sup> M	10 <sup>-4</sup> M	
I	H	1,26	0,74	0
2	3-CH <sub>3</sub>	1,50	0,93	-0,07
3	3-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,94	1,27	-0,10
4	3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,69	1,16	-0,14
5	3-CH <sub>3</sub> -5-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,74	1,12	-0,14
6	4-CH <sub>3</sub>	1,49	0,89	-0,15
7	4-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,91	1,27	...
8	4-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1,92	1,33	...
9	4-CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	1,89	1,27	...
10	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,99	1,38	-0,18
11	4-C(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	1,59	1,01	...
12	4-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,63	1,12	...
13	3,4,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,79	1,08	-0,29
14	2-CH <sub>3</sub>	1,63	1,03	-0,19
15	2-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	1,78	1,16	...
16	2-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1,70	1,10	...
17	2-CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	1,82	1,19	...
18	2-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,73	1,10	...
19	2,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,58	0,96	-0,26
20	2,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,63	0,99	-0,26
21	2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,56	0,93	-0,38
22	2,3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,11	0,34	-0,33
23	2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,02	0,37	-0,53
24	2,3,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,89	1,46	-0,41
25	2,4-[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	2,09	1,33	...
26	2,6-[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> -4-CH <sub>3</sub>	2,11	1,56	...
27	2,4,6-[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>	2,01	1,42	...
28	2,6-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,24	1,63	...

Продолжение таблицы I

№	Заместители	lgk + 5		
		при концентрации фенола		
		$10^{-3}M$	$10^{-4}M$	
29	2-OCH <sub>3</sub> -4-CH <sub>3</sub>	1,94	1,32	...
30	2-OH	1,38	0,78	...
31	3-OH	1,33	0,81	0,13
32	3-OH-5-CH <sub>3</sub>	1,10	0,62	0,06
33	3-OH-5-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	1,20	0,64	...
34	3-OH-5-(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>	1,20	0,70	...
35	3-OH-2-CH <sub>3</sub>	1,41	0,76	-0,06
36	3-OH-2-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1,50	0,95	...
37	3-OH-2-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	1,45	0,97	...
38	3-OH-2-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	1,42	0,89	...
39	3-OH-2-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	1,27	0,73	...
40	3-OH-2-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> -5-CH <sub>3</sub>	1,36	0,78	...
41	3-OH-2-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub> -5-CH <sub>3</sub>	1,27	0,72	...
42	3-OH-4,6-[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	1,83	1,27	...
43	3-OH-5-OH	1,03	0,50	0,26
44	2-OH-6-OH	2,05	1,35	...

отклоняются от корреляционной прямой, причем значения наблюдаемых констант скорости меньше ожидаемых на основании корреляции. Повидимому, природа орто-эффекта в данном случае заключается в стерическом препятствии заместителей, так как отклонения точек, как правило, больше в случае фенолов, замещенных в обоих орто-положениях.

Наряду с заниженной реакционной способностью фенолов в этиловом спирте по сравнению с водным раствором заслуживает внимания высокая чувствительность скорости процесса в этаноле к индукционному влиянию заместителей (в воде  $\rho^{\circ} = -1,27$ ). В связи с обнаруженным фактом мы провели дополнительное кинетическое изучение реакции в смесях этанол-во-

да разного состава. Для определения констант чувствительности  $\rho^\circ$  были измерены константы скорости для фенолов № 1, 2, 4, 5, 10 и 32 (по табл. 1). Результаты корреляций констант скоростей с константами  $\sigma^\circ$  приведены в таблице 2. На рис 1 изображена зависимость константы чувствительности реакции от мольной доли этанола в смеси.

Таблица 2

Результаты корреляции констант скоростей окисления фенолов в смесях вода-этанол с константами  $\sigma^\circ$ .

Содержание этанола % по объему	$\rho^\circ$	r	s
0 <sup>a</sup>	-1,3 ± 0,2	0,921	0,09
27	-2,4 ± 0,3	0,983	0,06
50	-3,4 ± 0,3	0,991	0,05
70	-4,2 ± 0,4	0,981	0,09
96	-4,6 ± 0,5	0,935	0,16

<sup>a</sup> Из нашей работы<sup>3</sup>.

Детальный механизм окисления фенолов как в водной среде так и в спиртовых растворах недостаточно изучен. На наш взгляд, наиболее вероятным окисляющим агентом в водных растворах является кислород в триплетном состоянии. В пользу такого предположения свидетельствует факт, что производные бензола обнаруживают относительно низкую структурную чувствительность<sup>5</sup> ( $\rho = -1,15$ ) в реакции окисления триплетным кислородом. Чувствительность такого же порядка была нами найдена<sup>3</sup> для иницированного окисления фенолов в воде. При окислении фенолов в растворах спиртов в результате взаимодействия возбужденных фенола или кислорода с растворителем возникают дополнительные окислители - перекисные радикалы  $RO_2^\cdot$ , для которых обнаружена более высокая чувствительность к эффектам строения субстрата<sup>6,7</sup> ( $\rho$  в пределах от -1,6 до -1,9). Еще большей селективностью относительно строения окисляемого реагента обладают оксиперекисные радикалы<sup>6,7</sup>.

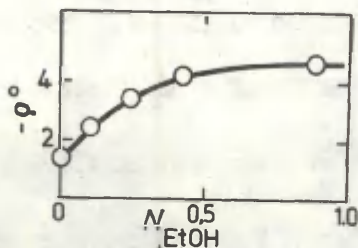


Рис. 1. Зависимость константы чувствительности  $\phi$  реакции фотоокисления фенолов от молярной доли этанола в системе вода-этанол.

Следовательно, можно предположить, что на рис. 1 мы имеем налицо пример постепенного перехода реакции окисления фенолов без участия оксиперекисных радикалов (чистая вода) в реакцию, протекающего, повидимому, посредством более селективных ( $\phi \approx -4,6$ ) оксиперекисных радикалов по мере роста содержания этилового спирта в реакционной смеси.

#### Л и т е р а т у р а

1. У.Кирсо, М.Губергриц, К.Куйв, Реакц.способн.орг.соед., 3, 33 (1966).
2. У.Э.Кирсо, М.Я.Губергриц, Ж.прикл.химии, 45, 835 (1972).
3. У.Кирсо, Х.Уйбопуу, А.Туулметс, М.Губергриц, Ю.Лилле, Реакц.способн.орг.соед., 10, 625 (1973).
4. Ю.Э.Лилле, Л.А.Биттер, Авт.свид. СССР № 292944. Открытия, изобрет.пром. образцы, товарн. знаки, 48, 93 (1971).
5. Н.А.Высоцкая, Усп. химии, 42, 1843 (1973).
6. Е.Т.Денисов, Усп. химии, 42, 361 (1973).
7. Д.И.Метелица, Усп. химии, 40, 1175 (1971), 41, 1737 (1972).

К ВОПРОСУ О ВЫБОРЕ СТРАТЕГИИ МНОГОФАКТОРНЫХ  
ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Б.Л.Финкельштейн, Ю.И.Сухоруков, С.А.Пивоваров,  
В.И.Донских, Б.И.Истомин

Химический факультет, Иркутский государствен-  
ный университет им.А.А.Жданова, Иркутск, 664003

Поступило 12 октября 1976г.

На примере кинетических данных по сольволизу оснований Манниха обсуждена проблема выбора оптимальной стратегии при постановке многофакторных экспериментов, ставящих целью получение основанных на аксиоматике корреляционного анализа математических моделей исследуемых процессов. Рекомендовано использование для таких исследований планов полных факторных экспериментов типа  $3^n$ , где  $n$  - число контролируемых(варьируемых) в условиях эксперимента факторов.

Кинетические исследования- необходимое условие для построения моделей механизмов реакций. Однако многие авторы предпочитают выполнять эти исследования по схеме однофакторного эксперимента (т.е. варьируя только один параметр: заместитель, растворитель и т.д.). При этом знаку и абсолютной величине углового коэффициента, полученным при обработке данных в рамках корреляционного анализа, придаётся решающее значение при выборе модели механизма реакции (см., например, <sup>1,2</sup>).

Подобный подход к моделированию механизмов реакций, основанный на величине и знаке, например, постоянной  $\rho$  в уравнениях типа Гаммета-Тафта, принципиально неверен<sup>3</sup>. Действительно, показано (например, см. <sup>4-10</sup>), что величина и знак  $\rho$  могут меняться в широких пределах (вплоть до обращения знака) в зависимости от растворителя и температуры. Таким образом, константа чувствительности корреляционного уравнения (напри-

мер,  $\rho$ ) не несёт прямой информации о механизме реакции и тем более не является его критерием.

В связи с этим, для поиска в рамках корреляционного анализа новых критериев механизмов реакций, на первый план выдвигается необходимость постановки многофакторных кинетических экспериментов и построения многопараметровых перекрёстных соотношений.

Многофакторным кинетическим экспериментам посвящается большое число работ (например, см. II-34). Однако основной тенденцией при постановке таких исследований является охват возможно большего числа уровней варьирования всех факторов при выполнении полного факторного эксперимента<sup>35,36</sup>. Такой тип экспериментирования является далеко не оптимальным и связан с колоссальными затратами средств и времени. В этой статье мы излагаем некоторые соображения о выборе более оптимальной, с нашей точки зрения, стратегии многофакторных кинетических экспериментов, предполагающей сведение к разумному минимуму числа кинетических измерений, необходимых для получения истинного многопараметрового корреляционного уравнения. Анализ различных способов сокращения числа измерений (планирование эксперимента) сделан нами на кинетических данных<sup>I4-I9</sup> по сольволизу оснований Манниха  $R_1C_6H_4NHCH_2C(NO_2)_2-C_6H_4R_2$ . Эти работы являются классическим примером многофакторного многоуровневого эксперимента, использующего все возможные комбинации уровней исследованных факторов.

Авторами<sup>I4-I9</sup> исследовано влияние на кинетику сольволиза четырёх факторов:  $R_1$  (6 уровней, постоянные  $\sigma^-$ ),  $R_2$  (7 уровней, постоянные  $\sigma^d$ ), растворителя (смесь  $H_2O - MeOH$ , 6 уровней, шкала констант  $Y$ ) и температуры (5 уровней). Таким образом, матрица результатов измерений должна состоять из 1260 элементов. В действительности измерено<sup>I5ж</sup> 1190 констант  $k_1$ . Обработкой полученной информации методом последователь-

<sup>ж</sup>Остальные значения  $k_1$  не могли быть измерены в рамках использованного экспериментального метода (см. I5).

ных однофакторных корреляций найдены<sup>I5</sup> (корр.№1, см.табл.)  
оценки коэффициентов уравнения

$$\begin{aligned} \log k_I = \log k_0 + a_1 \delta^- + a_2 \delta^0 + a_3 X + a_4 (10^3/T) + a_5 \delta^- \delta^0 \\ + a_6 \delta^- Y + a_7 \delta^- (10^3/T) + a_8 \delta^0 Y + a_9 \delta^0 (10^3/T) + a_{10} Y (10^3/T) \\ + a_{11} \delta^0 \delta^- Y + a_{12} \delta^- Y (10^3/T) + a_{13} \delta^0 Y (10^3/T) + \\ + a_{14} \delta^- \delta^0 (10^3/T) + a_{15} \delta^- \delta^0 Y (10^3/T) \end{aligned} \quad (I)$$

адекватно описывающего процесс. При этом использована следующая последовательность включения факторов: Т,  $\delta^-$ ,  $\delta^0$  и Y. Обработывая все величины  $k_I$  таким же методом, но с использованием другой последовательности включения факторов (Y,  $\delta^-$ ,  $\delta^0$ , Т), мы получили корр.№2, все коэффициенты которой не отличаются значимо от таковых для корр.№1, что свидетельствует о несмещённости (истинности) получаемых таким методом оценок коэффициентов уравнения(I).

Но необходимо ли для получения достоверных оценок коэффициентов уравнения располагать всеми (I260!) или почти всеми (II90) элементами матрицы эксперимента?

Обработка<sup>ж</sup> по программе многомерного регрессионного анализа "РЕГРАН-4" на ЭВМ "БЭСМ-4" двух полностью рандомизованных выборок по 64<sup>жж</sup> элемента из экспериментальной матрицы<sup>I5</sup> привела к совпадающим с корр.№1 и №2 корреляциям №3 и №4, имеющим хорошие статистические показатели (S<sub>0</sub> существенно меньше экспериментальной неопределённости<sup>жжж</sup> в величинах  $\log k_I$ ).

Две другие выборки, рандомизованные с ограничением<sup>жжжж</sup>,

<sup>ж</sup>Использован уровень риска 5%.

<sup>жж</sup>Из расчёта по 3 степени свободы на оценку каждого коэффициента.

<sup>жжж</sup>Согласно закону накопления ошибок, экспериментальная неопределённость величин  $\log k_I$  работы<sup>I5</sup> не меньше  $\sqrt{0,03-0,05}$  при точности величин  $k_I$  3 - 5% (см. I5).

<sup>жжжж</sup>Матрица данных<sup>I5</sup> разделена на 36 блоков, в каждом из которых изменяются только два фактора: R<sub>I</sub> и Т. Далее с помощью таблиц случайных чисел<sup>42</sup> выбирались по 2 элемента из блока.

также дают совпадающие с корр. №1 и №2 оценки коэффициентов модели (I) при хороших статистических показателях (корр. №5 и №6).

Таким образом, необходимую для оценки истинных коэффициентов модели информацию, можно получить располагая 60 - 70 экспериментальными значениями  $k_I$ , которые измерены при совершенно случайных комбинациях 4 факторов или при их случайных комбинациях с определёнными ограничениями, т.е. сократить объём эксперимента в 15 раз по сравнению с работой<sup>15</sup> при тех же числах уровней факторов  $R_1(6)$ ,  $R_2(7)$ ,  $Y(6)$ ,  $T(5)$ .

Наиболее рациональным нам представляется однако не просто сокращение числа измерений, но также уменьшение числа уровней каждого из факторов. Так, если применить план<sup>35,36</sup> полного факторного эксперимента  $3^4$ , т.е. для каждого из факторов использовать по три уровня (граничные\* и средний между ними), то количество элементов матрицы измерений сократится до  $3^4=81$ . Согласно этому плану, из результатов<sup>15</sup> выбраны 72 значения  $k_I$ . В 9 оставшихся точках константы не измерены (ситуация, часто встречающаяся в реальных экспериментах). Обработка этих значений  $k_I$  методом многомерного регрессионного анализа привела к корр. №7, коэффициенты которой великолепно совпадают с таковыми для корр. №№1-6. Сокращение числа уровней до 2 (только граничные уровни факторов) и, соответственно, числа необходимых данных<sup>\*\*\*</sup> до  $2^4+1=17$  привело к оценкам (корр. №8) коэффициентов, совпадающим в пределах ошибок с оценками для корр. №№1-7. Согласно таблице, корр. №7, отвечающая плану  $3^4$ , даже при отсутствии 9 экспериментальных точек, имеет наиболее близкие с корр. №1 и №2, полученными при обработке всей экспериментальной информации<sup>15</sup>, оценки коэффициентов модели, минимальные в сравнении со всеми остальными корреляциями (кроме корр. №10, включающей эту выборку)

\* Для фактора  $R_1$ : заместители  $p\text{-CH}_3$ ,  $m\text{-NO}_2$  и  $p\text{-Br}$ ; для фактора  $R_2$ : заместители  $p\text{-CH}_3$ ,  $p\text{-NO}_2$  и  $p\text{-Br}$ ; для фактора  $Y$ :  $vqda (V=3,56)$ , метанол ( $V=-1,05$ ) и 70%-(по объёму)водный метанол ( $V=1,04$ ); температуры 283, 328, 298°K.

\*\*\* Вместо недостающих экспериментальных значений  $k_I$  при этом использовались их оценки, рассчитанные по корр. №1.

стандарты коэффициентов  $S_a$  и минимальный стандарт регрессии  $S_o$ , что подчёркивает преимущество такого плана.

Увеличение объёма выборки: совместная обработка 4 случайных выборок (корр. №9) и 4 случайных выборок + выборка типа  $3^4$  (корр. №10) не приводит к улучшению показателей корреляций. Обработка эксперимента типа  $3^4$  методом последовательных однофакторных корреляций (корр. №11) приводит к значительно худшим результатам, что указывает на преимущество многомерного регрессионного анализа при сокращении числа уровней факторов.

#### К выбору стратегии многофакторных экспериментов

Многофакторные математические модели корреляционного анализа, подчиняющиеся<sup>37,38</sup> или неподчиняющиеся<sup>14,39,40</sup> ограничениям ППД, являются, как правило, линейными относительно каждого из факторов. Таким образом, если конечной целью планируемого многофакторного кинетического (или любого другого) эксперимента является получение основанной на аксиоматике корреляционного анализа математической модели процесса, описывающей влияние каждого фактора и их взаимодействие, и если влияние каждого из факторов может быть описано в рамках одной шкалы соответствующих количественных мер (постоянных), т.е. если не происходит расщепления факторов<sup>35,56</sup>, то для постановки такого эксперимента нужно, по-видимому, использовать следующую, на наш взгляд оптимальную, стратегию.

На первом этапе проводится серия однофакторных экспериментов (сечений), когда один из факторов варьируется на возможно большем числе уровней\* (от максимального до минимально возможного) при закреплении остальных факторов на некоторых произвольных, удобных для экспериментатора уровнях. Последующий корреляционный анализ этих результатов даёт возможность выяснить механизм влияния соответствующего фактора

\*Достаточном для надёжного установления зависимости функции отклика от какого-либо параметра, описывающего влияние данного фактора.

и описать его какой-либо из соответствующих шкал постоянных (заместителей, растворителей, катализаторов и т.д.). Кроме того, этими же сечениями устанавливается область определения модели. После того, как для описания влияния каждого фактора найдены соответствующие количественные меры, переходим ко второму этапу.

Для каждого фактора выбираем по три уровня варьирования: минимальный, максимальный и средний между ними (например, заместители  $p\text{-CH}_3$ ,  $p\text{-NO}_2$  и  $p\text{-Br}$ , если влияние данного фактора адекватно описывается одной из шкал постоянных  $\sigma$ ,  $\sigma^-$ ,  $\sigma^+$  или  $\sigma^0$ ) из соответствующих сечений и ставим полный факторный эксперимент по плану <sup>35,36</sup>  $3^n$ , где  $n$  — число факторов, с последующей обработкой матрицы измерений методом многомерного регрессионного анализа. При этом  $3^n$  элементов (или часть их) матрицы измерений полного факторного эксперимента  $3^n$  могут оказаться уже найденными при выполнении сечений. Остальные кинетические измерения, выполнявшиеся для сечений, служат дополнительными степенями свободы для проверки математической модели.

Основным преимуществом любого полного факторного эксперимента является <sup>35,36</sup> полная ортогональность факторов при минимальных дисперсиях оценок коэффициентов модели и регрессии в целом (см. таблицу). Использование планов типа  $3^n$  позволяет, кроме этого, свести к минимальной размерности матрицы измерений по сравнению с многоуровневыми полными факторными экспериментами типа II-<sup>34</sup>, требует меньших затрат времени и средств и меньшего числа необходимых соединений, по сравнению, например, с постановкой эксперимента при совершенно случайных комбинациях уровней факторов или комбинациях, случайных с ограничениями, требующих наличия всех возможных соединений, растворителей и т. д. Другими словами, использование планов типа  $3^n$  при отсутствии априорной информации о математической модели (в рамках аксиоматики корреляционного анализа) процесса позволяет провести эксперимент действительно оптимально при наличии достаточного числа степеней свободы для искомых коэффициентов модели. Очевидно, что получен-

ные таким образом математические модели будут обладать реальной предсказательной<sup>35</sup> силой, т.е. могут использоваться для интерполяционного расчёта значений функции отклика (например,  $\log k$ ) при любых комбинациях уровней факторов, лежащих между выбранными для эксперимента и построения модели.

Отсутствие некоторых элементов матрицы измерений, например, в связи с невозможностью измерить в рамках используемой методики функцию отклика при некоторых комбинациях уровней факторов, как мы видели выше, не приводит к значительному отличию получаемых оценок коэффициентов регрессионной модели от истинных. Это даёт основания для дальнейшего сокращения числа экспериментов.<sup>35</sup> Например, для постановки эксперимента в случайно выбранных из плана  $3^n$  точках при условии достаточного числа степеней свободы для искомым коэффициентов.

Особенностью использованной программы "РЕГРАН-4", основанной как и наши предыдущие программы многомерного регрессионного анализа, на алгоритмах руководства<sup>41</sup>, но осуществляющей исключение незначимых коэффициентов и значимо отклоняющихся точек, является наличие процедуры перемножения мер факторов . Следует заметить, что накопление большого

<sup>35</sup>При использовании подобной схемы в эксперименте<sup>14-19</sup> нужно было бы измерить лишь 93 константы скорости ( $3^4+6+6+7+5-3\cdot 4$ ) Остальные 1167 констант можно было бы вычислить по полученной модели. Таким образом, общее число необходимых измерений при таком подходе не больше ( $3^n + kn$ ), где  $k$  - число уровней варьируемых факторов в сечениях; при этом интерполяционная предсказательная сила моделей (при их адекватности) не меньше ( $r^n - 3^n - kn$ ), где  $r$  - теоретически возможное число уровней факторов между максимальным и минимальным их значениями, использованными в эксперименте.

<sup>35</sup>Нижней границей необходимого числа измерений, при отсутствии априорной информации о значимости отдельных коэффициентов (вкладов) модели, является насыщенный план  $2^n$ . В этом случае мы можем<sup>35,36</sup>, в принципе, получить надёжные оценки всех коэффициентов, но не имеем степеней свободы для расчёта любых статистик.

Таблица  
15-19

Оценки коэффициентов уравнения(I) для кинетики  
реакции сольволиза оснований Манниха

Коэфф. и показате- ли корр.	Корр. №1 <sup>а</sup>	Корр. №2 <sup>б</sup>	Корр. №3 <sup>в</sup>
	1	2	3
$Igk_0$	12.476	12.479	12.473 $\mp$ 0.016
$a_1$	3.861	3.870	3.891 $\mp$ 0.036
$a_2$	-3.411	-3.412	-3.402 $\mp$ 0.030
$a_3$	0.216	0.233	0.222 $\mp$ 0.009
$a_4$	-4.587	-4.587	-4.586 $\mp$ 0.005
$a_5$	1.339	1,324	1.304 $\mp$ 0.072
$a_6$	0.642	0.611	0.632 $\mp$ 0.018
$a_7$	-1.885	-1.887	-1.893 $\mp$ 0.011
$a_8$	-2.476	-2.525	-2.476 $\mp$ 0.028
$a_9$	1.660	1.660	1.657 $\mp$ 0.009
$a_{10}$	0.088	0.082	0.086 $\mp$ 0.003
$a_{11}$	-1.335	-1.240	-1.345 $\mp$ 0.051
$a_{12}$	-0.271	-0.261	-0.268 $\mp$ 0.005
$a_{13}$	0.610	0.625	0.610 $\mp$ 0.008
$a_{14}$	-0.601	-0.598	-0.591 $\mp$ 0.021
$a_{15}$	0.601	0.572	0.605 $\mp$ 0.015
$n$	1191	1191	64
$R$	-	-	0.9999992
$S_0$	-	-	0.00174

<sup>а</sup> Коэффициенты из работы 15.

<sup>б</sup> Результат обработки всей матрицы измерений методом последовательного включения факторов на ЭВМ "Наири-С".

<sup>в</sup> Рандомизованная выборка.

Корр. №4 <sup>Г</sup>	Корр. №5 <sup>Д</sup>	Корр. №6 <sup>Е</sup>	Корр. №7 <sup>Ж</sup>
4	5	6	7
12.496 ± 0.012	12.497 ± 0.011	12.494 ± 0.015	12.474 ± 0.004
3.853 ± 0.024	3.852 ± 0.031	3.869 ± 0.028	3.868 ± 0.010
-3.489 ± 0.041	-3.433 ± 0.023	-3.430 ± 0.028	-3.414 ± 0.010
0.201 ± 0.006	0.206 ± 0.007	0.216 ± 0.007	0.213 ± 0.002
-4.592 ± 0.004	-4.593 ± 0.003	-4.593 ± 0.003	-4.586 ± 0.001
1.407 ± 0.065	1.421 ± 0.067	1.314 ± 0.055	1.333 ± 0.022
0.655 ± 0.009	0.648 ± 0.017	0.635 ± 0.013	0.644 ± 0.005
-1.882 ± 0.006	-1.882 ± 0.009	-1.887 ± 0.008	-1.887 ± 0.003
-2.425 ± 0.024	-2.465 ± 0.014	-2.471 ± 0.014	-2.475 ± 0.005
1.683 ± 0.012	1.666 ± 0.007	1.666 ± 0.009	1.661 ± 0.003
0.092 ± 0.002	0.091 ± 0.002	0.088 ± 0.002	0.088 ± 0.001
-1.383 ± 0.031	-1.367 ± 0.039	-1.338 ± 0.039	-1.331 ± 0.010
-0.274 ± 0.003	-0.273 ± 0.005	-0.269 ± 0.005	-0.271 ± 0.002
0.595 ± 0.006	0.607 ± 0.004	0.609 ± 0.004	0.610 ± 0.002
-0.620 ± 0.019	-0.625 ± 0.019	-0.594 ± 0.005	-0.599 ± 0.007
0.615 ± 0.009	0.611 ± 0.011	0.602 ± 0.012	0.600 ± 0.003
64	64 <sup>М</sup>	66 <sup>М</sup>	72
0.9999997	0.9999997	00.999995	0.9999997
0.00109	0.00120	0.00125	0.00109

<sup>Г</sup>Рандомизованная выборка.

<sup>Д, Е</sup>Выборки, рандомизованные с ограничением.

<sup>Ж</sup>Выборка по плану 3<sup>4</sup>.

Корр. №8 <sup>В</sup>	Корр. №9 <sup>И</sup>	Корр. №10 <sup>К</sup>	Корр. №11 <sup>Л</sup>
8	9	10	11
12.521 ± 0.170	12.488 ± 0.005	12.481 ± 0.004	1289
4.164 ± 0.318	3.867 ± 0.011	3.871 ± 0.008	3.378
-3.840 ± 0.279	-3.419 ± 0.009	-3.413 ± 0.008	-2.843
0.263 ± 0.063	0.211 ± 0.003	0.214 ± 0.002	0.242
-4.599 ± 0.052	-4.590 ± 0.002	-4.588 ± 0.001	-4.615
3.152 ± 0.743	1.329 ± 0.021	1.317 ± 0.017	2.450
0.897 ± 0.152	0.638 ± 0.005	0.641 ± 0.004	0.618
-1.964 ± 0.097	-1.886 ± 0.003	-1.887 ± 0.002	-1.768
-2.185 ± 0.140	-2.466 ± 0.005	-2.474 ± 0.004	-2.513
1.668 ± 0.085	1.662 ± 0.003	1.661 ± 0.002	1.489
0.074 ± 0.019	0.089 ± 0.001	0.088 ± 0.001	0.079
-0.459 ± 0.074	-1.332 ± 0.011	-1.329 ± 0.009	-1.228
-0.343 ± 0.046	-0.269 ± 0.002	-0.270 ± 0.001	-0.264
0.528 ± 0.042	0.607 ± 0.002	0.609 ± 0.001	0.621
-1.114 ± 0.220	-0.598 ± 0.006	-0.594 ± 0.005	-0.973
0.093 ± 0.018	0.600 ± 0.003	0.599 ± 0.003	0.570
17	260	332	72
0.9999993	0.9999996	0.9999995	-
0.0306	0.00118	0.00137	-

<sup>В</sup>Выборка по плану  $2^4+I$ .

<sup>И</sup>Совместная обработка 4 случайных выборок.

<sup>К</sup>Совместная обработка 4 случайных выборок + выборка  $3^4$ .

<sup>Л</sup>Обработка выборки типа  $3^4$  методом последовательных однофакторных корреляций на ЭВМ "Наири-С".

<sup>М</sup>Выборки должны содержать по 72 точки. Однако в некоторых из выбранных точек эксперимент<sup>15</sup> не был сделан (см. текст).

числа небольших ошибок в произведениях факторов, например, при их ручном счёте, может привести к существенному искажению<sup>ж</sup> коэффициентов регрессии. Так, например, для 4 случайных выборок из матрицы измерений<sup>15</sup>, описанных корр. №3-6, нами были получены при обработке данных по программе "РЕ-ГРАН-Г", не предусматривающей автоматического умножения факторов, 4 уравнения<sup>жж</sup> со значимо различающимися коэффициентами.

<sup>ж</sup>Из-за такого искажения в работе<sup>15</sup> сделано неверное заключение о невозможности получения несмещённых оценок коэффициентов уравнения(I) обработкой экспериментальных данных методом многомерного регрессионного анализа.

<sup>жж</sup>Коэффициенты каждого из них отличались от таковых в корр. №1.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- I. Jaffe H.H., Chem. Rev., 53, 191 (1953)
2. Жданов Ю.А., Минкин В.И., Корреляционный анализ в органической химии, Изд. Ростовского университета, Ростов-на-Дону, 1966.
3. Палы В.А., Истомина Б.И., Реакц. способн. орг. соед., 6, 427, (1969)
4. Идлис Г.С., Гинзбург О.Ф., Реакц. способн. орг. соед., 2, 46 (1965), 3, 162 (1966)
5. Синёв В.В., Реакц. способн. орг. соед., 10, 31 (1973)
6. Синёв В.В., Гинзбург О.Ф., Реакц. способн. орг. соед., 10, 23 (1973)
7. Шпанько И.В., Тицкий Г.Ф., Литвиненко Л.М., Еремеев М.А., Реакц. способн. орг. соед., 10, 187 (1973)
8. Тицкий Г.Д., Шпанько И.В., Литвиненко Л.М., Шулико В.М., Реакц. способн. орг. соед., 8, 39 (1971)
9. Ette S.I., Hirst J., J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1974, 76
10. Веселов В.Я., Исследование реакционной способности в ряду моно- и дизамещённых гидразина, Автореферат канд. диссертации, Киев, 1974
11. Тимотхеус Х.Р., Тальвик А.И., Реакц. способн. орг. соед.,

12. Гидаспов Б.В., Иванов П.А., Поваров Ю.А., Селиванов В.Ф., Реакц. способн. орг. соед., 8, 49 (1971)
13. Гидаспов Б.В., Иванов П.А., Щербинин М.А., Селиванов В.Ф. Реакц. способн. орг. соед., 8, 71 (1971)
14. Селиванов В.Ф., Пивоваров С.А., Гидаспов Б.В., Всесоюз. совещание по проблеме механизмов гетеролитических реакций, 22-25 апреля 1974 года, Краткие тезисы, Л, 1974, стр.95
15. Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.В., Реакц. способн. орг. соед., 12, 307 (1975)
16. Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.В., Реакц. способн. орг. соед., 12, 329 (1975)
17. Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Истомин Б.И., Гидаспов Б.В., Реакц. способн. орг. соед., 12, 367 (1975)
18. Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Истомин Б.И., Гидаспов Б.В., Реакц. способн. орг. соед., 12, 347 (1975)
19. Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Истомин Б.В., Гидаспов Б.В., Реакц. способн. орг. соед., 12, 383 (1975)
20. Истомин Б.И., Палыч В.А., Реакц. способн. орг. соед., 9, 1225 (1972)
21. Курицын Л.В., Тр. Ивановского хим.-технол. ин-та, 1973, вып.6, 137
22. Курицын Л.В., Изв. высш. учебн. заведений Химия и хим. технол., 17, 401, 685 (1974); 18, 193 (1975)
23. Курицын Л.В., Курицына В.М., "Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.", 16, 857 (1973)
24. Курицын Л.В., Курицына В.М., В сб. "Докл. науч.-техн. конф. Ивановского хим.-технол. ин-та", Иваново, 1973, 141.
25. Курицын Л.В., Нечаева В.Б., Изв. высш. учебн. заведений, Химия и хим. технол., 17, 1143 (1974)
26. Rogné O., J.Chem. Soc., (B), 1971, 1855
27. Clotman D., Muller J.P., Zeegers-Huyskens Th., Bull. Soc. Chim., Belg., 79, 689 (1970)
28. Lichtfus G., Lemair F., Zeegers-Huyskens Th., Spectrochim. Acta., 28A, 2069 (1972)

29. Cockrill F., J. Chem. Soc.(B), 1971, 498
30. Дементьева Л.П., Семёнова С.Н., Темникова Т.И., Всесоюз. совещание по проблеме мех-мов гетеролитических реакций, 22-25 апреля 1974 года Краткие тезисы, Л, 1974, стр.102
31. Греков А.П., Сухорукова С.А., Отрошко Г.В., ЖОрХ, 10, 526, (1974)
32. Литвиненко Л.Т., Попов А.Ф., Костенко Л.И., Носовская Т.Д., ЖОрХ, 9, 552(1973)
33. Блинова В.М., Гончаров А.Н., Шпанько И.В., Литвиненко Л.М., Всесоюзн. совещание по проблеме механизмов гетеролитических реакций, 22-25 апреля 1974 года, Краткие тезисы, Л, 1974, стр.182
34. Визгерт Р.В., Тунчанский И.М., Скрыпник Ю.Г., Реакц. способн. орг. соед., 11, 783(1975)
35. а) Финни Д., Введение в теорию планирования эксперимента, "Наука", М, 1970  
б) Налимов В.В., Теория эксперимента, "Наука", М, 1971
36. Хикс Ч., Основные принципы планирования эксперимента, "Мир", М, 1967
37. Палъм В.А., Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л, 1967
38. Истомина Б.И., Палъм В.А., Реакц. способн. орг. соед., 106, 537(1973)
39. Miller J., Multiple Variation and Linear Correlation, Preprint, Department of Chemistry, Illinis Institute of Technology, Chicago, 1962
40. Истомина Б.И., Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаслов Б.В., Истомина С.Н., Реакц. способн. орг. соед., 12, 289(1976)
41. Дрейпер Н., Смит Г., Прикладной регрессионный анализ, "Статистика", М, 1973
42. Лакин Г.Ф., Биометрия, "Высшая школа", М, 1973
43. Ивин Б.А., Рутковский Г.В., Русавская Т.Н., Сочилин Е.Г., Е.Г., Реакц. способн. орг. соед., 13, 41(1976)

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В РЕАКЦИЯХ  
КАТАЛИТИЧЕСКОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА  
ОЛЕФИНАМИ В ПРИСУТСТВИИ  $AlCl_3$

Б.И.Истомин, М.Ф.Полубенцева, В.И.Соркина,  
В.Г.Липович, В.И.Донских.

Химический факультет, Иркутский государственный  
университет, Иркутск, 664003

Поступило 12 октября 1976г.

В рамках аксиоматики корреляционного анализа построена математическая модель, адекватно описывающая влияние структуры олефина, растворителя и температуры на изотопный эффект  $\log C_H/C_D$  в реакции каталитического алкилирования дейтерированного бензола различными олефинами в присутствии  $AlCl_3$ ;  $C_H$  и  $C_D$  — выходы недейтерированного и дейтерированного по алкильной части алкилбензолов соответственно.

Каталитическое алкилирование бензола различными агентами в условиях реакции Фриделя-Крафтса систематически исследуется в нашей лаборатории <sup>1-8</sup> на протяжении ряда лет. В работах <sup>6,8</sup> по алкилированию дейтерированного бензола в присутствии  $AlCl_3$  изучено влияние на процесс структуры олефина, растворителя и температуры. Результаты эксперимента представлены в табл. I. Очевидно, что изотопный эффект реакции, т.е. соотношение  $C_H/C_D$  выходов недейтерированного и дейтерированного по алкильной части продуктов реакции сильно зависит от строения алкилирующего агента и условий алкилирования, определяющих реакционную способность атакующих молекулу бензола частиц, а следовательно и преимущественное замещение атомов D или H. Целью настоящей работы является попытка количественного описания, в рамках аксиоматики корреляционного анализа, влияния строения олефина, температуры и растворителя на процесс. Принципиальная возможность применимости корреляционных уравнений к

разнообразным гетерогенным каталитическим реакциям показана в обзоре<sup>9</sup> М.Крауса. Корреляционный анализ успешно использован также для количественного описания влияния строения, температуры и типа катализатора на процесс каталитического dealкилирования алкилбензолов.<sup>10-12</sup>

### Эксперимент и статистическая обработка результатов.

Техника эксперимента по алкилированию бензола, способы получения и очистки реагентов подробно описаны ранее<sup>6,8</sup>. Изотопное замещение в бензоле - 67,5%, т.е. соотношение атомов Н и D в молекуле бензола ~ 1:2. Продукты реакции после разделения на препаративном хроматографе анализировали методами ИК-, масс- и ПМР-спектроскопии. Методы и условия анализов также описаны<sup>6,8</sup>.

Для статистического анализа использована основанная на алгоритмах руководства<sup>13</sup> программа многомерного регрессионного анализа "Регран" для ЭЦВМ "БЭСМ-4". Принят уровень риска 5 %.

### Корреляционный анализ

Допустим, при алкилировании дейтерированного бензола олефинами:

1. Протекают 2 конкурирующие, однотипные по механизму и формальной кинетике, реакции первого порядка по реагентам: замещение Н- и D-атомов соответственно.
2. атом D или Н, замещаемый атакующей частицей (олефином, его комплексом с катализатором и т.д.), переносится только на эту частицу.
3. все миграции атомов D или Н, перенесенных в замещаемую группу, происходят после определяющей скорости стадии.

При справедливости этих допущений для исследованного процесса должно выполняться соотношение  $k_H/k_D \approx C_H/C_D$ , где  $k_H$  и  $k_D$  - константы скорости реакций замещения Н и D-атомов соответственно. В таком случае к величинам  $^{13}C_H/C_D$  будет применим принцип<sup>14</sup> ЛСЭ и вся аксиоматика<sup>15-17</sup> корреляционного анализа, а температурная зависимость величин  $\log C_H/C_D + \log 2$ , где  $\log 2$  - статистический фактор<sup>17</sup>, по крайней мере

Таблица I

Выходы дейтерированного ( $C_D, \%$ ) и недейтерированного ( $C_H, \%$ ) по алкильной части продуктов реакции алкилирования дейтерированного бензола олефинами в присутствии  $AlCl_3$

олефин	продукт реакции	$T^\circ K$	растворитель	$C_H, \%$	$C_D, \%$
этен	этилбензол	283 <sup>б</sup>	бензол <sup>а</sup>	75	25
		298 <sup>б</sup>		75	25
		323 <sup>б</sup>		74	26
		348 <sup>б</sup>		75	25
		348 <sup>в</sup>	о- $C_6H_{12}$	61	39
пропен	i-пропилбензол	286 <sup>б</sup>	бензол <sup>а</sup>	72	28
		298 <sup>б</sup>		68	32
		323 <sup>б</sup>		60	40
		348 <sup>б</sup>	49	51	
		283 <sup>в</sup>	$CH_3NO_2$	59	41
		298 <sup>б</sup>		64	36
		323 <sup>в</sup>		58	42
348 <sup>в</sup>	60	40			
348 <sup>в</sup>	о- $C_6H_{12}$	46	54		
бутен-I	s-бутилбензол	283 <sup>б</sup>	бензол <sup>а</sup>	57	43
		298 <sup>б</sup>		44	56
		283 <sup>в</sup>	$CH_3NO_2$	22	78
		298 <sup>в</sup>		13	87
		348 <sup>в</sup>	о- $C_6H_{12}$	60	40
метилпропен <sup>б</sup>	t-бутилбензол	283	бензол <sup>а</sup>	50	50

а) Избыток меченого бензола как растворитель.

б) Впервые публикуется в этой работе.

для отдельных соединений должна описываться аналогичным по форме уравнением Аррениуса соотношением

$$\log 2C_H/C_D = \log 2A_H/A_D - \Delta E_a/2.3RT \quad (1)$$

где  $A_H, A_D$  — предэкспоненциальные факторы,  $\Delta E_a = E_{a,H} - E_{a,D}$ ,  $E_{a,H}$  и  $E_{a,D}$  — энергии активации конкурентных реакций. Действительно, для алкилирования пропеном в растворе меченого бензола (см. табл. I) в исследованном температурном интервале существует хорошая корреляция

$$\lg 2C_H/C_D = (-1.543 \pm 0.188) + (0.643 \pm 0.068) (10^3/T) \quad (2)$$

$n = 4 \quad r = 0.9919 \quad s_0 = 0.029$

Тогда как для этена в бензоле и пропена в  $CH_3NO_2$  (см. табл. I) температурная зависимость отсутствует, причиной чего может быть, например, реализация изопараметрического <sup>18-20</sup> значения по олефину (см. ниже), т.е. равенство  $E_{a,H} \approx E_{a,D}$  для этих олефинов.

Для введения количественных мер влияния на данный процесс строения олефина и растворителя воспользуемся операционным определением мер факторов, широко используемым <sup>13-17, 21</sup> в корреляционном анализе и заложенным, например, в ПШЛ <sup>15</sup>. Количественная мера  $X_I^i$  влияния фактора  $X_I$ , например, на некоторое свойство  $f(X_1, X_2, X_3)$  исследуемой физико-химической системы может быть определена как

$$X_I^i = f(x_I^1, x_2^0, x_3^0) - f(x_I^0, x_2^0, x_3^0) \quad (3)$$

где  $f(x_I^1, x_2^0, x_3^0)$  — значение свойства  $f$  при некоторых произвольных, выбранных за стандартные, уровнях  $x_I^1, x_2^0, x_3^0$  соответствующих факторов  $X_I + X_3$ ;  $f(x_I^0, x_2^0, x_3^0)$  — значения свойства  $f$  при различных уровнях  $i$  фактора  $X_I$  и стандартных уровнях факторов  $X_2$  и  $X_3$ . Введенные таким образом на основе данных табл. I меры влияния строения олефина  $Y$  и растворителя  $S$  на исследуемый процесс приведены в табл. 2.

Обработка данных табл. I по ур. (4)

$$\log 2C_H/C_D = a_0 + a_1(10^3/T) + a_2Y + a_3S + a_4Y(10^3/T) + a_5S(10^3/T) + a_6YS + a_7YS(10^3/T) \quad (4)$$

Таблица 2

Количественные меры  $Y^a$  влияния строения олефина и  $S^b$  влияния растворителя на процесс алкилирования меченного бензола в присутствии  $AlCl_3$

олефин	Y	растворитель	S
этен	0,242	бензол <sup>b</sup>	0,000
пропен	0,176	нитрометан	-0,722
бутен-I	0,000	циклогексан	0,280
метилпропен	-0,234		

$^a Y = \log 2C_H/C_D$  (1-тый олефин, 283°K, бензол) -  $\log 2C_H/C_D$  (бутен-I, 283°K, бензол).  $^b S = \log 2C_H/C_D$  (бутен-I, 298°K, j-тый растворитель) -  $\log 2C_H/C_D$  (бутен-I, 298°K, бензол).

Выбор различных стандартных температур при вычислении Y и S продиктован необходимостью охвата всех олефинов в одном растворителе в первом случае и всех растворителей при одном олефине во втором случае, располагая только данными табл. I.

Избыток меченного бензола как среда.

привела к хорошей\* корреляции (корр. № I, табл. 3) со значимыми коэффициентами  $a_0 + a_7$  ( $t_{0,05}(12) = 2,18$ ; см. <sup>24</sup>), которые удовлетворяют все экспериментальные данные из табл. I.

Между мерами Y влияния строения олефина  $CH = C(R_1)R_2$  на процесс алкилирования бензола и суммами констант  $E_B$  или  $E_B(E_0)$  заместителей  $R_1$  и  $R_2$  отсутствуют линейные корреляции. Однако между величинами Y и константами  $E_B(R)$  алкильных групп в продуктах PhR существует удовлетворительная линейная корреляция, следствием которой является, например, наличие такой корреляции как

$$\log 2C_H/C_D = (0,834 \pm 0,052) + (0,315 \pm 0,053) E_B \quad (5)$$

$$n = 4 \quad r = 0,9724 \quad s_0 = 0,061$$

\* Критерий  $\psi = 0,102$  свидетельствует о превосходном качестве корреляции, критерий  $\psi$  составляет 2,6%.

Таблица 3

Результаты статистической обработки данных табл. I  
по уравнению (4)

параметры и показатели корреляции	корр. № 1	корр. № 2 <sup>a</sup>
$a_0$	$-5.646 \pm 0.587$	$0.835 \pm 0.023$
$a_1$	$1.741 \pm 0.172$	— б
$a_2$	$25.245 \pm 2.455$	$4.939 \pm 0.388$
$a_3$	$-1.351 \pm 0.430$	$-2.448 \pm 0.461$
$a_4$	$-6.842 \pm 0.706$	$-1.310 \pm 0.110$
$a_5$	$0.693 \pm 0.127$	— б
$a_6$	$-4.850 \pm 0.285$	$0.586 \pm 0.151$
$a_7$	$0.286 \pm 0.129$	$-0.376 \pm 0.030$
$n$	20	20
$s_0$	0.034	0.051
$R$	0.9967	0.9916
$\Psi^{22}$	0.102	0.15

б Вклады исключены по причине их статистической незначимости.

a Получено при замене величин  $Y$  (см. табл. 2) константами  $E_s(R)$  алкильных заместителей  $R$  в продуктах алкилирования  $PhR$ .

для алкилирования в среде меченного бензола при 298°K. Использование существующих величин  $E_s$  вместо  $Y$  при обработке данных табл. I по ур. (4) привело после исключения незначимых вкладов  $a_1(10^3/T)$  и  $a_4 E_s(10^3/T)$  к корр. № 2 табл. 3. Эти статистические показатели ( $s_0$ ,  $R$ ,  $\Psi$  и  $S\% = 3.8$ ) несколько хуже таковых для корр. № 1 этой таблицы.

#### Обсуждение результатов и некоторые выводы

I. Адекватное описание (корр. № 1 и табл. 3) единым корреляционным уравнением типа (4) всех экспериментальных данных табл. I свидетельствует об единстве механизма процесса алкилирования для всех изученных олефинов во всех исследованных средах и при всех экспериментальных температурах.

2. Контролируемые в условиях эксперимента факторы и все взаимодействия между ними оказывают значимое влияние на исследуемый процесс, при этом интенсивность аддитивных влияний факторов и их взаимодействий на реакции замещения Н и D-атомов неодинакова\*. Тот факт, что коэффициенты ур. (4) в действительности есть разности соответствующих коэффициентов уравнений для  $\log k_H$  и  $\log k_D$  не позволяет нам делать в рамках корр. № I табл.3, в отличие, например, от работы<sup>25</sup>, каких либо выводов о преимущественном влиянии одного из факторов (например, У) или взаимодействий (например,  $\gamma (10^3/T)$ ) между факторами на исследуемый процесс.

3. Ур. (4), а следовательно и корр. № I табл.3 можно разделить на энтропийную  $\log 2A_H/A_D$  и энергетическую  $\Delta E_a/2.3RT$  составляющие. Очевидно, последние зависят как от строения олефина и растворителя, так и от взаимодействия между этими факторами.

4. Наличие корреляции между величинами У и  $E_a(R)$  и, как следствие, существование корр. (5) и корр. № 2 табл.3 можно, по-видимому, рассматривать как свидетельство продуктоподобия переходного состояния исследуемого процесса. Этот факт, как и корр. № I табл.3 могут оказаться полезными для моделирования механизма процесса алкилирования.

5. Из корр. № I табл.3 очевидно, что независимость величин  $C_H$  и  $C_D$  для этена (см. табл. I) в среде меченного бензола от температуры есть результат реализации в этих условиях изопараметрического<sup>18-20</sup> значения по структуре олефина. Действительно, для этой среды ур. (4) имеет вид

$$\log (2C_H/C_D) = -5.646 + 1.741 (10^3/T) + 25.245U + 6.842U (10^3/T) \quad (6)$$

и величина<sup>18</sup>  $\hat{U} = 0.254$  практически совпадает со значением (см. табл.2) для этена. Аналогично<sup>20</sup> объясняется независимость для пропена в нитрометане (см. табл. I).

\* Если справедливо соотношение  $\lg C_H/C_D \approx \lg k_H/k_D$ , то коэффициенты  $a_0 + a_7$  есть разности соответствующих коэффициентов уравнений типа (4) для  $I_g k_H$  и  $I_g k_D$  соответственно.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Липович В.Г., Ченец В.В. *ЖОрХ*, I, 2151, (1965)
2. Липович В.Г., Ченец В.В., Казанцева В.М., Калечиц И.В.  
в сб. "Применение меченных атомов для нефтехимических  
процессов", ВНИИЭИГ, М., 64 (1965)
3. Липович В.Г., Ченец В.В., Высоцкий А.В., Полубенцева М.Ф.  
*ЖОрХ*, 5, 581 (1969)
4. Липович В.Г., Полубенцева М.Ф., Дуганова В.В., Выкованец В.А.,  
Елшина Л.Г. *ЖОрХ*, 8, 317 (1972)
5. Липович В.Г., Полубенцева М.Ф., Дуганова В.В., Пугалкина Г.Н.  
*ЖОрХ*, 8, 1458 (1972)
6. Полубенцева М.Ф., Николаева В.И., Калабин Г.А., Глухих В.И.,  
Баженов Б.А., Липович В.Г. *ЖОрХ*, II, 773, (1975)
7. Липович В.Г., Полубенцева М.Ф., Дуганова В.В., Калабин Г.А.,  
Баженов Б.А. *ЖОХ*, 45, 2507 (1975)
8. Полубенцева М.Ф., Соркина В.И., Калабин Г.А., Девятко Н.Г.,  
Баженов Б.А., Липович В.Г., *ЖОрХ*, 12, 1893 (1976)
9. Kraus M., *Advances in Catalysis*, Vol.17, Academic Press, Inc.,  
N.Y., 1967
10. Mochida I., Yoneda Y., *J.Catalysis*, 7, 386 (1967)
11. Mochida I., Yoneda Y., *J.Catalysis*, 7, 393 (1967)
12. Mochida I., Yoneda Y., *J.Catalysis*, 8, 223 (1968)
13. Дрейпер Т., Смит М., Прикладной регрессионный анализ,  
"Статистика", М., 1973
14. Тафт Р.У., гл.13 в кн. "Пространственные эффекты в органи-  
ческой химии", под ред. Б.Ньюмена, ИЛ, М., 1961
15. Пальм В.А., Основы количественной теории органических  
реакций, "Химия", Л., 1967
16. *Advances in Linear Energy Relationships*, Ed. by N.B. Chapman  
& J. Shorter, Plenum Press, London, 1972
17. Leffler J.E., Grunwald E., *Rates and Equilibria of Organic  
Reactions*, Chap.7, J. Wiley & Sons, Inc., N.Y., 1963
18. Пальм В.А., Истомин Б.И., *Реакц. способн. орг. соед.*, 6, 427  
(1969)
19. Истомин Б.И., Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.В.,  
Истомина С.Н., *Реакц. способн. орг. соед.*, 12, 289 (1975)

20. Истомин В.И., Палым В.А., Реакц.способ.орг.соед., 9, 1225 (1972)
21. Яданов Ю.А., Минкин В.И., Корреляционный анализ в органической химии, изд. Ростовского ун-та, Ростов-на-Дону, 1966
22. Exner O., Coll.Czech.Chem.Communs., 31, 3222 (1966)
23. Коппель И.А., Карельсон М.М., Палым В.А., Реакц.способн. орг. соед., 10, 497 (1973)
24. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А., Математическая обработка физико-химических данных, МГУ, М., 1970
25. Справочник химика, т.3, "Химия", М., 1965
26. Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаспов В.В., Реакц. способ. орг.соед., 12, 307 (1975)

ПМР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ОЛЕФИНОВ И ИХ  
АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОАНАЛОГАХ

Н. Н. Зацепина, И. Ф. Тупицын

Государственный институт прикладной химии, Ленинград

Поступило 15 октября 1976г.

Установлены соотношения, определяющие положение сигнала протонов метильной группы в ПМР-спектрах широкого круга метильных производных олефинов и гетероэтиленов в зависимости от природы и положения заместителя, непосредственно связанного с винильной (азометиновой) группировкой, или отделенного от нее фенильным кольцом. Параметры полученных корреляционных зависимостей обсуждаются в связи с особенностями механизма передачи влияния заместителя через  $sp^3$  и  $sp^2$  гибридизованный атом углерода, а также через мостиковые группировки  $-HC=CH-$ ,  $-HC=N-$ ,  $-C_6H_4-CH=CH-$ ,  $-C_6H_4-CH=N-$ ,  $-C_6H_4-CH=CH-NH-$  и  $-C_6H_4-CH=N-NH-$ .

В настоящее время описаны спектры протонного магнитного резонанса большого числа функционально замещенных олефинов /1-26/ и гетероэтиленов, содержащих связь  $C=N-$  /27-35/. В ряде случаев обнаружена высокая чувствительность констант экранирования олефиновых протонов ( $\delta^H$ ) к влиянию заместителей и показана возможность интерпретации полученных данных в рамках корреляционного и квантово-химического подходов /1,7-12/. Что же касается химических сдвигов протонов метильной группы ( $\delta^{CH_3}$ ), связанной с  $sp^2$  гибридным атомом углерода в таких системах, то последние изучались до сих пор главным образом в связи с установлением конформационной зависимости параметров ПМР-спектров. Вопросы механизма передачи электронных влияний на протоны метильной группы пока не

Таблица 1

Химический сдвиг протонов ( $\delta^{\text{CH}_3}$ ) в метильных производных олефинов (м.д.)

№№	R	$\delta^{\text{CH}_3}$		ссыл-ка	№№	R	$\delta^{\text{CH}_3}$		ссыл-ка
		цис	транс				цис	транс	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CHR} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$									
1	H	1,70	1,70	/2/	11	CH <sub>2</sub> CN	1,75	1,67	/2/
2	Cl	1,77	1,77	/3/	12	CH <sub>2</sub> Br	1,72	1,77	/3/
3	Br	1,75	1,75	/2/	13	CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1,69	1,61	/3/
4	F	1,59	1,50	/2/	14	OCOCH <sub>3</sub>	1,65	1,65	/2/
5	CH <sub>3</sub>	1,63	1,63	/2/	15	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,62	1,68	/2/
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,80	1,87	/37/	16	CH <sub>2</sub> OH	1,74	1,67	/3/
7	CN	1,95	1,81	/4/	17	COCH <sub>3</sub>	2,06	1,86	/2/
8	NO <sub>2</sub>	2,18	1,90	/5/	18	COOCH <sub>3</sub>	2,12	1,84	/2/
9	CHO	2,11	1,91	/2/	19	COOH	2,18	1,93	/3/
10	COCl	2,12	1,97	/2/	20	BCl <sub>2</sub>	2,17	1,98	/6/
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CHR} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$									
21	H	1,72	1,72	/2/	32	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	1,67	1,67	/2/
22	F	1,59	1,50	/3/	33	CH <sub>3</sub> S	1,80	1,70	/14/
23	CH <sub>3</sub>	-	1,74	/8/	34	CH <sub>3</sub> SO	2,0	1,90	/14/
24	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(1,88)	(1,88)	/8/	35	CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub>	2,2	1,90	/14/
25	Br	-	1,84	/8/	36	COOH	(2,15)	(1,90)	/2/
26	CN	1,94	1,85	/3,4/	37	COOCH <sub>3</sub>	2,10	1,86	/3/
27	CHO	-	2,02	/2/	38	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub>	2,14	1,90	/16/
28	COCl	-	2,01	/8/	39	SO <sub>2</sub> Cl	-	1,94	/16/
29	NO <sub>2</sub>	2,25 <sub>ср</sub>	1,98 <sub>ср</sub>	/13/	40	POCl <sub>2</sub>	2,12	2,09	/17/
30	BCl <sub>2</sub>	2,15	1,97	/6/	41	PO(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2,04	1,62	/17/
31	POF <sub>2</sub>	2,15	2,02	/17/	42	PO(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2,08	1,95	/17/

нашли в литературе достаточно ясного отражения.

Данное исследование предпринято с целью установления количественных соотношений, определяющих положение сигнала протонов метильной группы в ПМР-спектрах широкого круга метильных производных олефинов и гетероатриленов в зависимости от природы и положения заместителя, непосредственно связанного с винильной (азометиновой) группировкой, или отделенного от нее фенольным кольцом, а также для оценки проводящей способности этих группировок. Для удобства изложения при обзоре экспериментального материала все исследованные верны соединений разбиты на две группы: первая включает разнообразные олефиновые производные типа  $\text{>C}=\text{C}-\text{CH}_3$ , вторая - системы с азометиновым фрагментом  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-$ .

#### Метильные производные олефинов.

Пропенильные производные ( $\sigma_{\text{R}}$ -анализ). Как видно из рис.1, при использовании шкалы индукционных ( $\sigma_{\text{I}}$ ) и резонансных ( $\sigma_{\text{R}}^0$ ) постоянных заместителей, ход изменения химических сдвигов протонов в 1-замещенных пропенах и изобутенах (табл.1) за немногими исключениями, удовлетворительно передается однотипными корреляционными соотношениями (табл.2)<sup>x)</sup>. Наличие указанных зависимостей свидетельствует в пользу того, что внутримолекулярные электронные эффекты играют значительную роль в изменении химического сдвига соединений рассматриваемого типа<sup>xx)</sup>.

В большинстве случаев интенсивность передачи электронных влияний  $\beta$ -заместителя в существенной степени зависит от геометрической конфигурации молекулы. В механизме транс-влияния преобладающую роль играет резонансный эффект ( $\rho_{\text{R}}^0 > \rho_{\text{I}}$ ), что возможно лишь при условии включения метильной группы в общую сопряженную систему

x) При незначительном ухудшении качества корреляций сходные результаты получены при противопоставлении величин  $\delta$  константам F и D. Свена и Лептона /36/.

xx) Это заключение не исключает, однако, возможности существования вклада в величину  $\delta$  от эффектов нелокального экранирования в тех случаях, когда последние изменяются пропорционально электронным эффектам.

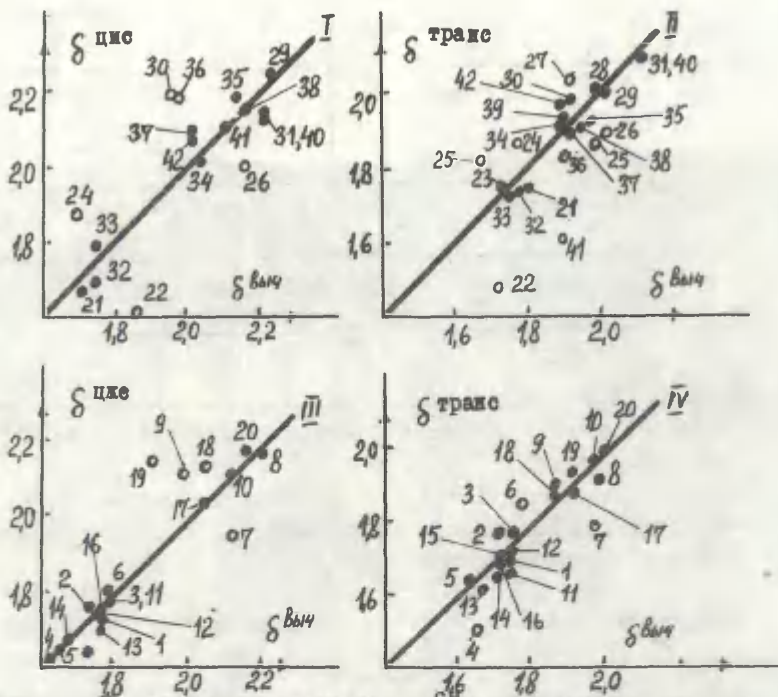


Рис.1. Ход изменения величины  $\delta_{\text{цис}}$  в 1-замещенных пропенах и изобутенах.

Нумерация точек соответствует табл.1; параметры уравнений для  $\delta_{\text{выч}}$  даны в табл.2.

○ -Соединения, не включенные в корреляционную обработку.

молекулы за счет эффекта гиперконъюгации. Для цис-конфигурации наблюдается некоторое повышение чувствительности как к резонансному, так и, в особенности, к индукционному эффектам. последнее, видимо, является следствием того, что в цис-форме "индикаторная" метильная группа близка к заместителю, и эффект поля становится при этом более существенным.

Как и в серии ПМР-спектров олефиновых протонов [8], линейность между химическим сдвигом протонов метильной группы и характеристиками индукционного и мезомерного

Параметры корреляционных соотношений  
 $\delta = a + b\delta_{\gamma} + c\delta_{\beta}$

Таблица 2

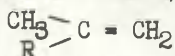
№ ур-я	Реакц. серия	Изомер	a	b	c	R <sup>1)</sup>	n <sup>2)</sup>	s <sup>3)</sup>
I	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{matrix} \text{C}=\text{CHR}$	цис	1,75	0,57	0,58	0,930	12	0,08
II	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{matrix} \text{C}=\text{CHR}$	транс	1,79	0,16	0,47	0,930	15	0,05
III	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C}=\text{CHR}$	цис	1,76	0,41	1,00	0,983	15	0,04
IV	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C}=\text{CHR}$	транс	1,72	0,19	0,63	0,952	15	0,04
V	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{R} \end{matrix} \text{C}=\text{CH}_2$	-	1,82	0,32	0,34	0,918	11	0,05
VI	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C}=\text{N}-\text{R}$	цис	1,88	0,66	0,56	0,827	6	0,07
VII	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C}=\text{N}-\text{R}$	транс	2,06	0,25	0,57	0,881	8	0,06

1) Коэффициент корреляции 2) Число соединений 3) Стандартное отклонение.

эффекта гем-заместителя в 2-замещенных пропенах (табл.2) является приближенной и прослеживается лишь для ограниченного круга соединений (рис.2).

Таблица 3

Химический сдвиг протонов в 2-замещенных пропенах(м.д.)



№№	R	$\delta^{\text{CH}_3}$	Ссыл-ка	№№	R	$\delta^{\text{CH}_3}$	Ссыл-ка
1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,71	/3/	11	CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	1,82	/5 /
2	Br	2,30	/2/	12	-CH=CH <sub>2</sub>	1,84	/2/
3	Cl	2,15	/2/	13	-CH <sub>2</sub> CN	1,85	/4/
4	CN	2,03	/2/	14	-COCH <sub>3</sub>	1,88	/18/
5	COCl	2,03	/2/	15	-C≡CH	1,89	/2/
6	CHO	2,10	/2/	16	-н-C <sub>7</sub> F <sub>15</sub>	1,94	/2/
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2,14	/2/	17	-COOCH <sub>3</sub>	1,95	/2,4/
8	NO <sub>2</sub>	2,21	/15/	18	-COOH	1,97	/3/
9	CONH <sub>2</sub>	1,94	/2/	19	-PO(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2,00	/19/
10	CH <sub>2</sub> Cl	1,87	/2/	20	-OCOCH <sub>3</sub>	1,91	/2/

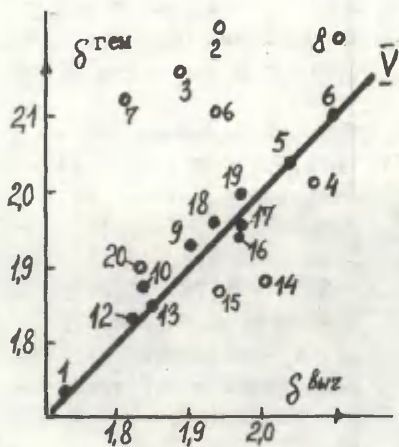


Рис.2. Ход изменения  $\delta^{\text{CH}_3}$  в 2-замещенных пропенах. Нумерация точек соответствует табл.3; параметры уравнения для  $\delta^{\text{CH}_2}$  даны в табл.2.   
 o -Соединения, не включенные в корреляционную обработку.

Следует указать на две основные причины, определяющие нерегулярность хода величины  $\delta^{\text{CH}_3}$  в 2-замещенных пропенах: а)стерические (невалентные) взаимодействия; б)комплекс факторов, связанных с магнитной анизотропией и эффектом электрического поля, создаваемого дипольными моментами связей и орбиталями неподеленных пар близко расположенного заместителя. Видимо, действием тех же причин, хотя и в менее ярко выраженной форме, обусловлено большее число исключений и некоторое ухудшение качества корреляций при цис-расположении заместителя и метильной группы по сравнению с транс-конфигурацией.

**Мостиговый эффект.** Для выяснения особенностей передачи электронного влияния заместителей через  $sp^3$  гибридный атом углерода в исследуемой серии пропенов и изобутиенов представляет интерес сопоставить значения  $\delta^{\text{CH}_3}$  со значениями  $\delta^{\text{H}}$  для олефиновых протонов в аналогичных монозамещенных этиленах ( $\delta^{\text{H}} = \delta^{\text{H}} - \delta^{\text{O}}$ , где  $\delta^{\text{O}}$  -химический сдвиг протонов в этилене /1,25,26/).

Иллюстрируемая рис.3 зависимость между указанными величинами - свидетельство того, что, во-первых, влияния заместителя на константы  $\delta^{\text{CH}_3}$  и  $\delta^{\text{H}}$  в сравниваемых сериях соединений являются, по существу, однотипными

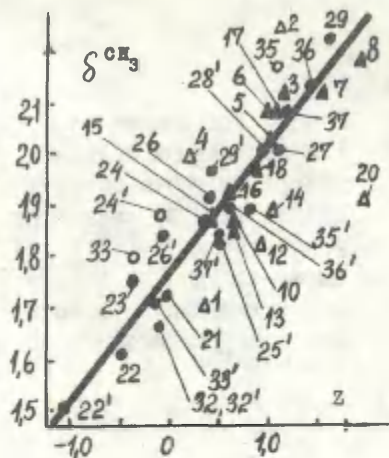


Рис.3. Зависимость между химическими сдвигами олефиновых и метильных протонов.

Нумерация соответствует табл.1 (●) и табл.3 (▲). Значения Z взяты из /25,26/.

Уравнение прямой  
 $\delta^{CH_3} = 1,76 + 0,25 Z$   
 $(r=0,949; n=23; s=0,06)$   
 o, Δ -соединения, не включенные в корреляционную обработку.

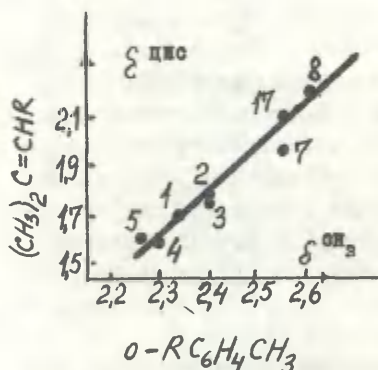


Рис.4. Зависимость между  $\delta^{CH_3}$  в изобутенах и о-замещенных толуолах/38/ Нумерация точек соответствует табл.1.

Уравнение прямой  
 $\delta^{ЦИС} = -2,02 + 1,6 \delta^{CH_3}$   
 $(r=0,963; n=8; s=0,06)$

и, во-вторых, что  $\beta$ -заместитель влияет на экранирование протонов при двойной связи примерно в четыре раза сильнее, чем на протоны метильной группы. Отмеченное сходство подтверждается и тем, что регулярное соответствие, которое установлено во влиянии заместителя на химический сдвиг протона в цис-положении монозамещенных этиленов и на сдвиг о-протонов в монозамещенных бензолах /37/, прослеживается и для констант экранирования протонов метильных групп изобутиленов и о-замещенных толуолов (рис.4).

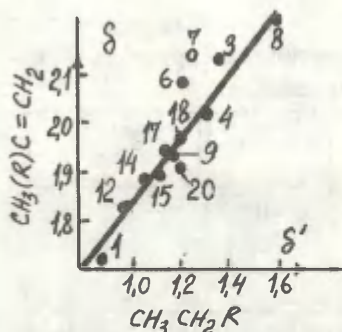


Рис.5. Зависимость между величинами  $\delta^{\text{CH}_3}$  в 2-замещенных пропенах и этанах /1,2/.

Нумерация точек соответствует табл.2.

Уравнение прямой  
 $\delta = 1,18 + 0,67 \delta'$   
 ( $r=0,882$ ;  $n=12$ ;  $s=0,08$ )

Применительно к гем-замещенным соединениям заслуживает быть отмеченным факт существования линейной зависимости между химическим сдвигом протонов метильной группы в 2-замещенных пропенах и этильных производных типа  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{R}$  /1,2/, которые в первом приближении могут рассматриваться как насыщенные аналоги соответствующих непредельных соединений. Судя по наклону прямой рис.5, взаимодействие между заместителем и метильной группой при передаче влияния через тригональный атом углерода осуществляется менее интенсивно, чем в случае, когда оба они присоединены к тетраэдрическому атому углерода ( $\rho \approx 0,7$ ). В основе наблюдаемых различий, по-видимому, лежит геометрический фактор: вследствие изменения валентного угла C-C-R от близкого к  $109^\circ$  в алканах до близкого к  $120^\circ$  в алкенах расстояние между гем-заместителем и метильной группой в первом случае меньше, а, следовательно, интенсивность их электростатического взаимодействия через пространство больше, чем во втором случае.

Относительно высокая чувствительность констант экранирования протонов метильных групп к электронным влияниям создает предпосылку их использования при оценке трансмиссионной способности мостиковых группировок с кратными  $\text{C}=\text{C}$  связями. В указанной связи представляют интерес результаты корреляционной обработки сдвигов протонов метильных групп, занимающих  $\beta$ -положение виниленовой группировки в производных стирола (табл.4,5 и рис.6).

Таблица 4

Химический сдвиг протонов метильных групп в  $\beta$ -метил- и  $\beta,\beta$ -диметилстиролах

№№	R	$\delta^{CH_3}$		№№	R	$\delta^{CH_3}$	
		цис	транс			цис	транс
$R-C_6H_4-C(H)=C(CH_3)$							
1	H	-	1,88	5	<i>n</i> -Cl	-	1,87
2	<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	-	1,85	6	<i>m</i> -Br	-	1,88
3	<i>m</i> -CH <sub>3</sub>		1,86	7	<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	-	1,95
4	<i>n</i> -OCH <sub>3</sub>		1,82				
$R-C_6H_4-C(H)=C(CH_3)_2$							
8	H	1,82 (1,80)	1,88 (1,87)	11	<i>n</i> -OCH <sub>3</sub>	1,80 (1,78)	1,85 (1,84)
9	<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	1,82 (1,79)	1,88 (1,84)	12	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub>	1,85	1,90
				13	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	1,90	1,95
10	<i>n</i> -Cl	(1,81)	(1,87)	14	<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	1,88	1,95

1) Взято из /22/. 2) Взято из /23/ и в скобках - из /24/.

Уменьшение чувствительности величины  $\delta^{CH_3}$  к влиянию заместителя R, которое имеет место при переходе от  $\beta$ -метильных производных стирола к *m*- и *n*-замещенным толуолам (ср. параметры уравнений УШ и 1X-XI в табл. 5) характеризует трансмиссионную способность виниленового мостика. Полученный коэффициент ( $\pi' = 0,5$ ) практически совпадает со значением, найденным для этой группировки по различным химическим и спектроскопическим данным ( $\pi' = 0,50 \pm 0,02$  /40/).

Таким образом, характер ослабляющего действия указанной мостиковой группировки подтверждает, что в изменении констант экранирования  $\delta^{CH_3}$  исследуемых серий соединений доминируют те же полярные эффекты замести-

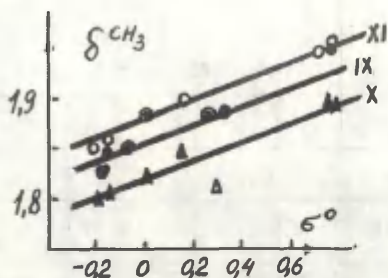


Рис. 6. Корреляции величины  $\delta^{CH_3}$  в стиролах  $\sigma^0$ -постоянными.

телей, которыми определяется их относительная реакционная способность.

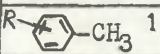
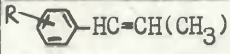
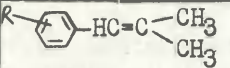
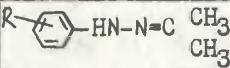
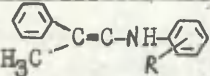
### П Системы с мостиковыми азотсодержащими группировками.

Гетерозтилены типа  $(CH_3)_2C=N-R$ . Хотя точность корреляций, передающих влияние заместителя R на химический сдвиг метильных протонов в соединениях указанного типа (табл. 6) невысока, в них отчетливо прослеживается сходство с аналогичными зависимостями для 1-замещенных пропенов и изобутонов (ср. параметры уравнений 1-1У и У1, УП в табл. 3). Сравнимые соотношения характеризуются близкими значениями угловых коэффициентов, но заметно различаются свободными членами. Таким образом, гетероатом азота, встроенный в этиленовый мостик, вызывает существенное смещение сигнала протонов метильных групп в низкое поле, но почти не влияет на проводимость электронных эффектов связанного с ним полярного заместителя. Небольшое превышение констант чувствительности в рассматриваемой серии гетерозтиленов по сравнению с олефинами, вероятно, может быть отнесено за счет некоторого укорочения связи  $-C=N-$  по сравнению со связью  $-C=C-$  /31/.

Обусловленный наличием гетероатома азота сдвиг сигнала протонов метильных групп в иминах, гидразонах, оксимах и других классах органических соединений, к которым применимы соотношения У1 и УП, составляет 0,2-0,1 м.д. Полученный инкремент близко совпадает со значением  $\Delta\delta=0,21$ , характеризующим влияние азота на химический

Таблица 5

Параметры корреляционных соотношений  $\delta = a + b\epsilon^\circ$

№ ур-я	Реакционная серия	Изомер	a	b	z	n	s
УШ	 1)	-	2,30	0,204	0,965	31	0,02
1X		транс	1,86	0,10	0,910	7	0,02
X		цис	1,82	0,10	0,955	6	0,01
X1		транс	1,88	0,10	0,986	6	0,01
XII		цис	1,83	0,21	0,953	8	0,04
XIII		транс	2,00	0,11	0,965	8	0,02
X1У		цис	1,74	-0,18	0,943	10	0,02
XV		транс	1,95	-0,15	0,965	10	0,01

1) Взято из /39/; растворитель  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ .

сдвиг протонов орто-метильной группы в пяти- и шестичленных ароматических гетероциклах /38/, свидетельствуя в пользу заключения о том, что эффект  $sp^2$ -гибризованного гетероатома азота на величину  $\delta^{\text{CH}_3}$  сравнительно мало зависит от типа молекулярного окружения, в которое встроена группировка  $-\text{N}=\text{C} < \text{CH}_3$ .

Сходный вывод следует и из сопоставления значений  $\delta^{\text{CH}_3}$  в диметилгидразоне ацетона (№ 2 в табл.6) и 3,5-диметил-4-этил- $\Delta^2$ -пиразолине (для протонов 3- $\text{CH}_3$ -группы  $\delta^{\text{цис}} = 1,89$  м.д. и  $\delta^{\text{транс}} = 1,83$  м.д. /41/), который в данном случае может рассматриваться как циклический аналог соответствующего гетероэтилена. Видно, что эффект циклизации почти не влияет на экранирование протонов "индикаторной" метильной группы.

Фенилгидразоны и енаminy. В табл.5,7 и на рис.7 прежде всего обращает на себя внимание противоположный ход изменения величин  $\delta^{\text{CH}_3}$  под влиянием заместителя в фенильном кольце гидразонов и енаminy.

Основная причина этого кроется, вероятно, в различной гибридизации аминного атома азота и, соответственно,

Таблица 6

Химический сдвиг протонов метильной группы в гетероэтиленах типа  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{R}$ .

№№	R	$\delta^{\text{CH}_3}$		Ссыл-ка	№№	R	$\delta^{\text{CH}_3}$		Ссыл-ка
		цис	транс				цис	транс	
1	$\text{NH}_2$	1,67	1,82	/3/	5	$\text{CH}_3$	1,80	1,94	/32/
2	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	1,88	1,84	/30/	6	$\text{C}_6\text{H}_5$	1,67	2,06	/33/
3	OH	1,89	1,88	/31/	7	$\text{NHCONH}_2$	1,85	2,00	/34/
4	$\text{CH}_3\text{O}$	1,75	1,79	/3/	8	$\text{NHCSNH}_2$	1,95	2,04	/34/

в различной ориентации орбитали его неподеленной пары относительно плоскости  $\pi$ -системы двойной связи.

В рассматриваемой серии фенилгидразонов аминный атом азота, как и иминный, по-видимому, имеет  $sp^2$  гибридизацию /35/. В этом случае неподеленная пара электронов находится на  $2p$  орбитали, расположенной примерно перпендикулярно плоскости молекулы, и может наилучшим образом перекрываться как с  $\pi$ -системой фенильного кольца, так и с двойной связью углерод-азот. В результате характер и интенсивность передачи электронного влияния через мостиковую группировку  $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-$  оказываются

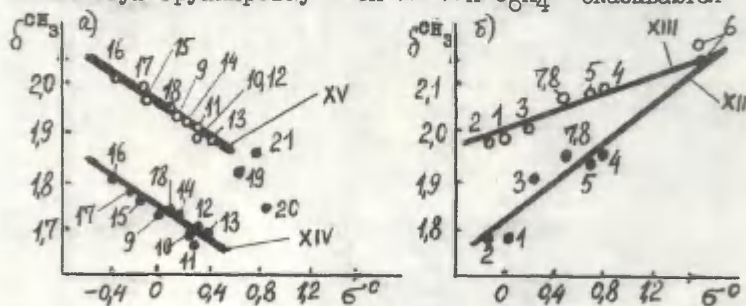


Рис.7. Ход изменения величин  $\delta^{\text{CH}_3}$  в енаминах (а) и фенилгидразонах (б).

• - цис-изомеры; ○ - транс-изомеры. Нумерация соответствует табл.7.

Таблица 7

Химический сдвиг протонов ( $\delta^{\text{CH}_3}$ ) в фенилгидразонах /33/ и енаминах /42/.

№№	R	$\delta^{\text{CH}_3}$		№№	R	$\delta^{\text{CH}_3}$	
		цис	транс			цис	транс
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{R} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$							
1	H	1,78	1,98	5	$\mu\text{-NO}_2$	1,93	2,07
2	$n\text{-CH}_3$	1,78	1,98	6	$o,n\text{-(NO}_2)_2$	2,15	2,18
3	$n\text{-Cl}$	1,93	2,00	7	$n\text{-COOH}$	1,95	2,07
4	$n\text{-NO}_2$	1,95	2,08	8	$o\text{-COOH}$	1,95	2,08
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{R} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$							
9	H	1,73	1,95	16	$n\text{-(CH}_3)_2\text{N}$	1,82 <sup>1)</sup>	2,01 <sup>1)</sup>
10	$n\text{-Cl}$	1,69	1,91	17	$n\text{-OCH}_3$	1,79	1,99
11	$n\text{-Bz}$	1,68	1,92	18	$\mu\text{-OCH}_3$	1,74	1,95
12	$n\text{-J}$	1,70	1,91	19	$n\text{-CN}$	1,83	-
13	$\mu\text{-Bz}$	1,69	1,89	20	$\mu\text{-NO}_2$	1,87	-
14	$n\text{-F}$	1,74	1,94	21	$n\text{-NO}_2$	1,76	-
15	$n\text{-CH}_3$	1,76	1,97				

1) дублет

сходными с теми, которые имеют место при наличии в молекуле мостковой группировки  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-$  (ср. параметры уравнений IX-XI и XII-XIII в табл.5).

В енаминах, содержащих в фенильном кольце электронодонорный заместитель, атом азота находится в пирамидальной форме с гибридизацией, близкой к тетрагональной /35/. Орбиталь неподеленной пары расположена при этом в плоскости молекулы (или близко к ней) и ортогональна к  $\pi$ -орбиталям двойной связи. Аномальный с точки зрения

обычных представлений о механизме электронных влияний характер изменения величины  $\delta^{\text{CH}_3}$  в енаминах, по-видимому, может рассматриваться как отражение прогрессирующего, по мере усиления электронодонорных свойств заместителя, разворота молекулы вокруг связи углерод-азот, который затрудняет участие неподеленной пары аминного азота в сопряжении и определяет тем самым увеличение индукционного влияния эффекта электрического поля на величину  $\delta^{\text{CH}_3}$ . Введение в кольцо сильного электроноакцептора ( $\text{NO}_2, \text{CN}$ ) резко меняет ситуацию, вызывая смещение сигнала протонов метильной группы в область слабого поля (PP 19-21 в табл.7 и на рис.7).

Аналогичное явление обращения знака зависимости величины химического сдвига протона азометинового мостика от электронного влияния заместителя в анилиновом ядре ( $a < 0$ ) по сравнению с обычно наблюдаемым ( $a > 0$ ) обнаружено недавно при исследовании ЯМР-спектров замещенных бензиланилинов /43/.

#### Л и т е р а т у р а.

1. Z.M.Jackman, S.Sternhell, Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, Oxford, 1969.
2. Дж.Эмсли, Дж.Финей, Л.Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, т.2, Изд. "Мир", М., 1969.
3. F.A.Bovey, NMR data tables for organic compounds, vol 1, New York, Interscience publication.
4. G.Descotes, P.Lacorche, Bull.Soc. Chem.France, 1968, 2149.
5. G.Hess, R.Holz, H.König, Ann., 709, 83(1967).
6. M.Simonnin, J.Braun, Bull.Soc.Chim.France, 1968, 4919.
7. J.Niwa, Bull.Chem.Soc.Japan, 40, 1512(1976).
8. J.Niwa, Bull.Chem.Soc.Japan, 36, 405, 410, 1414(1963).
9. J.Niwa, Bull.Chem.Soc.Japan, 48, 118(1975).
10. A.R.Katritzky, F.I.Swinbourne, J.Chem.Soc., 1965. 6707.

11. J.E.Dubois, J.A.Miller, J.P.Doucet, J.chim.phys., 63, 1283(1966).
12. H.Güsten, M.Salzwedel, Tetrahedron, 23, 173(1967).
13. Yu.Baskov, T.Urbanski, M.Witanowski, L.Stefaniak, Tetrahedron, 20, 1519(1964).
14. D.E.O'Connor, W.J.Lyness, J.Am.Chem.Soc., 86, 3840(1964).
15. G.Descouttes, Y.Bahurel, M.Bourillot, G.Pingeon, R.Rostaing, Bull.Soc.Chim.France, 1970, 282.
16. C.Y.Meyers, I.Sabaty, Tetrah.Lett., 1972, 4323.
17. В.М.Тимофеева, Б.И.Ионин, А.А.Петров, ЖОХ, 39, 2446, (1969).
18. A.Raphalen, G.Sturtz, Bull.Soc.Chim.France, 1971, 2962.
19. F.J.Welch, H.J.Paxton, J.Polym.Science, 3A, 3439(1965).
20. J.Chanet-Ray, R.Vessiere, Bull.Soc.Chim.France, 1974, 1661.
21. P.Rivet-le-Guellec, F.Tonnard, J.Meinzel, J.chim.phys., 70, 1268(1973).
22. R.Benassi, P.Lasseretti, I.Moretti, F.Taddei, G.Torre, Org.Magn.Res., 5, 391(1973).
23. H.Rottendorf, S.Sternhell, J.R.Wilshurst, Austral. J.Chem., 18, 1759 (1965).
24. E.R.Curry, D.J.Sardella, J.Am.Chem.Soc., 96, 1822(1974).
25. C.Pascual, G.Meier, W.Simon, Helv.Chim.Acta, 49, 164(1966).
26. U.E.Matter, C.Pascual, E.Pretsch, A.Pross, W.Simon, S.Sternhell, Tetrahedron, 25, 691(1969).
27. H.A.Staab, A.Mannshreck, Tetrah.Lett., 1965, 697.
28. D.Warmb-Gerlich, F.Vögtle, A.Mannschreck, H.A.Staab, Ann.Chem., 708, 36(1967).
29. F.Venien, M.M.Lefevre, Org.Magn.Res., 5, 113(1973).
30. G.J.Karabatsos, K.L.Krumel, Tetrahedron, 23, 1079(1967).
31. G.J.Karabatsos, S.S.Lande, Tetrahedron, 24, 3907(1968).
32. G.L.Karabatsos, R.Taller, Tetrahedron, 24, 3923(1968).
33. G.L.Karabatsos, F.M.Vane, R.A.Taller, N.Hsi, J.Am.Chem.Soc., 86, 3353(1964).
34. D.Y.Curtin, E.J.Grubbs, C.Gordon, Mc.Carty, J.Am.Chem.Soc., 88, 2775(1966).

35. Ю.П.Китаев, Б.И.Бузыкин, Гидразоны, Изд.Наука, М., 1974.
36. C.G.Swain, E.C.Lupton, J.Am.Chem.Soc., 90, 4328(1968).
37. J.Beeby, L.Dranke, R.Duffin, S.Sternhell, E.Protsch, W.Simon, Org.Magn.Res., 5, 163 (1973).
38. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, Н.С.Колодина, Реакц.способи.орг.соед., 9, 207(1972).
39. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, Реакц.способи.орг.соед., 7, 682(1970).
40. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд.Ростовского Университета, 1966.
41. J.Elguero, C.Marzin, Bull.Soc.chim.France, 1973, 3405.
42. H.Ahlbrecht, J.Blecher, F.Kröhnke, Tetrahedron, 27, 2169 (1971).
43. N.Inamoto, S.Masuda, K.Tokumara, K.Tōri, M.Yoshida, Tetrah. Lett., 1975, 3701.

УДК 547.541

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ  
ПРОТОНОВ МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ В ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОПЕНАХ И ИЗО-  
БУТЕНАХ.

И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина

Государственный институт прикладной химии, Ленинград

Поступило 15 октября 1976г.

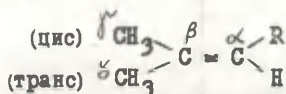
Установлены корреляционные соотношения между химическим сдвигом протонов метильных групп в замещенных пропенах и изобутенах и рассчитанными по методу СМДО/2 зарядами на атомах Н и С метильной группы, а также на атоме углерода двойной связи, к которому присоединена метильная группа.

В предыдущей работе /I/ нами была исследована применимость соотношений ЛСЭ для описания влияния заместителей на константы экранирования протонов метильной группы ( $\delta^{CH_3}$ ) в ПМР-спектрах нескольких серий пропенильных производных. С целью получения дополнительной информации об особенностях взаимных влияний атомов в молекулах соединений такого типа в настоящем сообщении предпринята попытка проанализировать изменения величины  $\delta^{CH_3}$  в рамках квантовохимического подхода. Успешное использование последнего для интерпретации химических сдвигов протонов в соединениях различных классов показано во многих работах (см., например, /2-9/). В таблицах 1-3 значения химических сдвигов протонов метильных групп сопоставлены с данными, характеризующими распределение электронной плотности в ряде замещенных пропенов и изобутиенов, в также в некоторых их метилированных аналогах.

Расчеты выполнены методом СМДО/2 при использовании стандартных значений углов и длин связей, рекомендованных Поплом и Гордоном /10/. Для сравнения в табл.3 приведены также взятые из литературы /II/ результаты расчета олефиновых производных, полученные "расширенным методом Хюккеля" с само-

Таблица I.

Химические сдвиги (м.д.) и электронные заряды у атомов в изобутенах (метод CNDO/2)<sup>1)</sup>



№	R	$\delta^{\text{CH}_3}$ 2)		$\Delta q_{\beta-\text{C}}^{\sigma+\pi}$	$\Delta q_{\beta-\text{C}}^{\pi}$	$\Delta q_{\beta-\text{C}}^{\sigma+\pi}$	$\Delta q_{\beta-\text{H}}$	$\Delta q_{\delta-\text{C}}^{\sigma+\pi}$	$\Delta q_{\delta-\text{H}}$
		цис	транс						
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	CN	1,95	1,81	0,0754	0,0769	-0,0250	0,0136	-0,0227	0,0156
2	NO <sub>2</sub>	2,18	1,90	0,1010	0,1320	-0,0230	0,0297	-0,0300	0,0250
3	BrC <sub>2</sub>	2,17	1,98	0,1611 (0,1553)	0,2158 (0,2079)	-0,0279 (-0,0343)	0,0276 (0,0354)	-0,0417 (-0,0419)	0,0250 (0,0359)
4	COCl	2,12	1,97	0,1147 (0,1147)	0,1439 (0,1439)	-0,0283 (-0,0283)	0,0256 (0,0256)	-0,0300 (-0,0300)	0,0220 (0,0220)
5	SOCH <sub>3</sub>	2,00	1,90	0,0709	0,0713	-0,0238	0,0178	-0,0169	0,0143
6	POF <sub>2</sub>	2,15	-	0,1186	0,1358	-0,0451	0,0295	-	-
7	Cl	1,77	1,77	0,0319	0,0266	-0,0076	0,0507	-0,0080	0,0096
8	F	1,59	1,50	0,0010	0,0090	0	0,0094	-0,0027	0,0086

1) Значения  $\Delta q$ , приведенные в скобках, рассчитаны в *spd* базисе.

2) Сводку экспериментальных данных по  $\delta^{\text{CH}_3}$  см. в /1/.

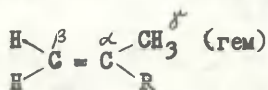
согласованием по зарядам (*и*) -техника).

Из данных табл. I, 2, 3 и рис. I видно, что константы экранирования  $\delta_{\text{CH}_3}^{\text{транс}}$ ,  $\delta_{\text{CH}_3}^{\text{цис}}$ ,  $\delta_{\text{CH}_3}^{\text{геом}}$  в замещенных пропенах и изобутенах в целом хорошо коррелируют с изменениями общего электронного заряда на атомах C и H метильной группы. Как и в исследованных ранее сериях метильных производных ароматических и гетероароматических соединений /3, 6/ обусловленное введением полярного заместителя изменение электронной плотности на протонах метильной группы ( $\Delta q_{\text{H}}$ ) вносит основной вклад в ход изменения величины  $\delta^{\text{CH}_3}$  в олефинах.

При сопоставлении химических сдвигов с  $\sigma$ - и  $\pi$ -зарядами на  $\beta$ -углеродном атоме двойной связи обнаруживается (см. рис. 2

Таблица 2.

Химический сдвиг ( $\mu, \delta$ ) и заряды у атомов в 2-замещенных пропенах.



№ I)	R	$\delta_{\text{CH}_3}$	$\Delta \rho_{\text{H-C}}^{\sigma+\pi}$	$\Delta \rho_{\text{H-C}}^{\pi}$	$\Delta \rho_{\text{H-C}}^{\sigma+\pi}$	$\Delta \rho_{\text{H-C}}$
I	2	3	4	5	6	7
9	H	1,73	-0,0542	0,0537	-0,0093	0,0070
10	CF <sub>3</sub>	1,94	-0,0281	-0,0110	-0,0063	0,0195
11	COOH	1,97	-0,0074	0,0047	-0,0067	0,0127
12	CN	2,03	0,0582	0,0411	-0,0087	0,0147
13	COCl	2,03	-0,0052	0,0009	-0,0069	0,0162
			(0,0097) <sup>2</sup>	(0,0062) <sup>2</sup>	(-0,0092) <sup>2</sup>	(0,0170) <sup>2</sup>
14	CNO	2,10	0,0068	0,0223	-0,0091	0,0126
15	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2,14	0,0406	0,0461	-0,0217	0,0089
16	NO <sub>2</sub>	2,21	-0,0630	-0,0130	-0,0260	0,0290

1) В табл. I и 2 принята сквозная нумерация соединений.

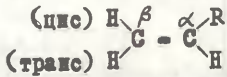
2) В *spd* базисе.

и табл. 1,3,4), что независимо от выбранного метода расчета CNDO/2 или самосогласованная процедура расширенного метода Хюккеля - выполняется удовлетворительная линейная зависимость между изменениями величин  $\delta_{\text{цис}}$  и  $\delta_{\text{транс}}$  и  $\Delta \rho_{\text{H-C}}^{\pi}$ , но отсутствует даже приближенное соответствие между  $\delta$  и  $\Delta \rho_{\text{H-C}}^{\sigma}$ . Как видно из данных табл. 2 и 4 заряды на атомах углерода двойной связи плохо передают эффект гем-заместителя в 2-замещенных пропенах.

Повышенная чувствительность величин  $\delta_{\text{цис}}$  и  $\delta_{\text{транс}}$  к изменениям  $\pi$ -электронной плотности подтверждает сделанное ранее заключение [1], что сверхсопряжение между орбиталями метильной группы и  $\pi$ -орбиталями двойной связи является одним из основных факторов, определяющих ход изменения констант экранирования протонов метильной группы в олефиновых системах.

Таблица 3.

Химические сдвиги oleфиновых протонов ( $\mu.д.$ ) и заряды на атомах углерода в замещенных этиленах<sup>1)</sup>.



№	R	$\Delta \delta$ 2)		$\Delta \rho_{\alpha-c}^{\sigma+\pi}$	$\Delta \rho_{\alpha-c}^{\pi}$	$\Delta \rho_{\beta-c}^{\sigma+\pi}$	$\Delta \rho_{\beta-c}^{\pi}$
		цис	транс				
I	2	3	4	5	6	7	8
I	H	0	0	(-0,0682)	(0)	(-0,0682)	(0)
2	C	0,75	0,75	0,0170	0,0110	-0,015	0,0060
				(-0,0265)	(-0,0040)	(-0,0129)	(0,0510)
3	COOH	1,41	0,71	-0,0350	-0,0480	-0,0020	0,0770
				(-0,0068)	(-0,0074)	(0,0316)	(0,0934)
4	OCOCCH <sub>3</sub>	-0,35	-0,64	0,1520	0,0260	-0,1060	-0,087
				(0,1076)	(-0,0069)	(-0,1058)	(-0,0547)
5	COCl <sup>3)</sup>	1,46	1,01	-0,0350	0,0280	0,0171	0,0245
6	SOCH <sub>3</sub>	-	-	-0,0280	-0,0186	-0,0296	0,0270
	3)			-0,0660	0,0232	-0,0060	0,0670
7	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1,16	0,93	-0,0963	-0,0582	0,0001	0,0476
8	Cl	0,18	0,13	0,0999	0,0038	-0,0712	-0,0390
				(0,1003)	(-0,0021)	(-0,1199)	(-0,0677)
9	F	-0,40	-1,02	0,2249	0,0316	-0,1125	-0,0819
				(0,1479)	(-0,0151)	(-0,0700)	(-0,0235)
10	Bz	0,45	0,55	(0,0509)	(0,0066)	(-0,1594)	(-0,1017)
11	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,36	-0,07	0,0264	0,0112	-0,1183	-0,1032
				(-0,0409)	(-0,0036)	(-0,0601)	(0,0052)
12	CH <sub>3</sub>	-0,22	-0,28	0,0251	0,0297	-0,0542	0,0537
				(-0,0483)	(-0,0034)	(-0,0626)	(0,0034)
13	COCH <sub>3</sub>	1,12	0,87	-0,0506	-0,0040	0,0037	0,0450
				(-0,0262)	(-0,0039)	(0,0310)	(0,095)
14	NO <sub>2</sub>	1,67	0,46	0,0010	-0,0600	0,0050	0,0800
				(0,0603)	(-0,003)	(0,0061)	(0,0619)
15	ONO	0,95	1,17	-0,0370	-0,008	0	0,0470
				(-0,0282)	(-0,0039)	(0,0309)	(0,095)

I	2	3	4	5	6	7	8
I6	CH <sub>2</sub> Cl	0, II	-0,04	(-0,0356)	(-0,0056)	(-0,0591)	(0,0055)
I7	CH <sub>2</sub> Br	0, II	-0,04	(-0,0398)	(-0,0047)	(-0,0604)	(0,0047)

1) Расчет по методу CNDO/2; в скобках приведены значения  $\Delta q$ , полученные по расширенному методу Хюккеля с самосогласованием /II/. 2) Взято из /2/. 3) Расчет в spd базисе.

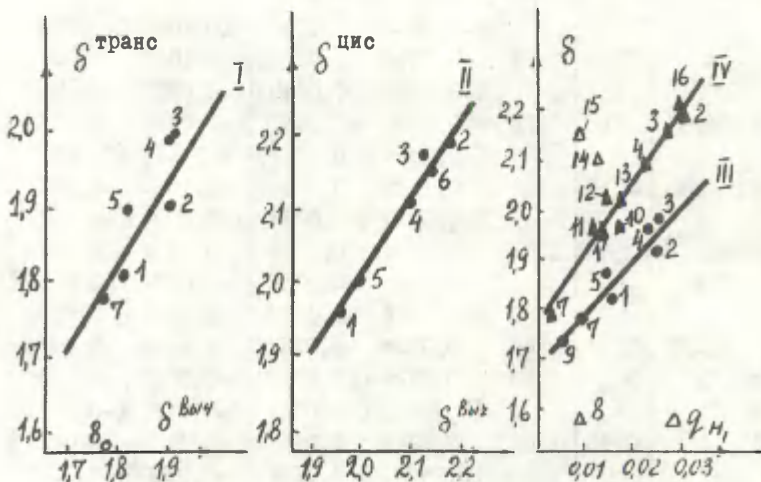


Рис. I. Зависимость между  $\delta^{\text{CH}_3}$  в пропанах и изобутенах и электронными зарядами на атомах H и C метильной группы.

Нумерация точек соответствует табл. I и 2. Значения  $\delta^{\text{внч}}$  получены из соотношений, параметры которых даны в табл. 4,

$\Delta, \sigma$  - Соединения, не включенные в корреляционную обработку.

Таблица 4  
 Параметры зависимостей  $\delta^{\text{CH}_3}$  от электронных зарядов  
 на атомах Н и С метильной группы

$$A = a + b\Delta q_H + d\Delta q_C$$

№ зависи- мости	Тип сое- динения	A	a	b	d	R 1)	2) n	3) s
I III	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHR}$	$\delta$ транс	1,66	11,8	1,2	0,992	6	0,01
			1,66	10,6	-	0,983	6	0,02
II	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHR}$	$\delta$ цис	1,77	13,9	0,7	0,986	6	0,02
IV	$(\text{CH}_3)\text{RC}=\text{CH}_2$	$\delta$ гем	1,77	14,4	-	0,984	6	0,02
			1,75	14,3	-	0,864	6	0,06

1) Коэффициент множественной корреляции. 2) Число соединений, включенных в корреляционную обработку. 3) Стандартное отклонение.

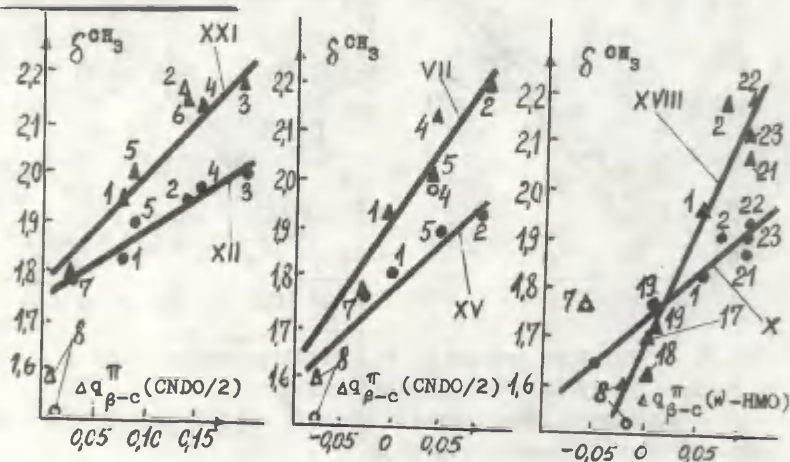


Рис. 2. Зависимость между  $\delta^{\text{CH}_3}$  изобутиенов и  $\pi$ -зарядами у  $\beta$ -атома углерода в изобутенах и их неметилированных аналогах.

Нумерация точек соответствует табл. I, при этом значения  $\delta$  сопоставлены с величинами  $\Delta q$  из табл. I и 3, соответственно.

$\delta^{\text{CH}_3}$  для №17-Н, №18-СН<sub>3</sub>, №19-СН<sub>2</sub>Вз, №20-ОСООН<sub>3</sub>, №21-СОСН<sub>3</sub>, №22-СООН, №23-СНО взяты из /1/.

o, Δ - Соединения, не включенные в корреляционную обработку.

Из данных табл. 3,5 и рис.3 следует, что влияние заместителей на химический сдвиг олефиновых протонов подчиняется общей для соединений с  $sp^2$  гибридным атомом углерода закономерности, выражаемой соотношением /13-15/:

$$\Delta \delta^H \approx 10 \Delta q_{\beta-c}^{\pi}$$

В согласии с результатами корреляционного анализа /1/ отношение коэффициентов регрессии в уравнениях УП-XXX и ХУ-XXXII (табл.5) указывает на в 4-5 раз большую чувствительность олефиновых протонов к электронным влияниям по сравнению с протонами метильных групп.

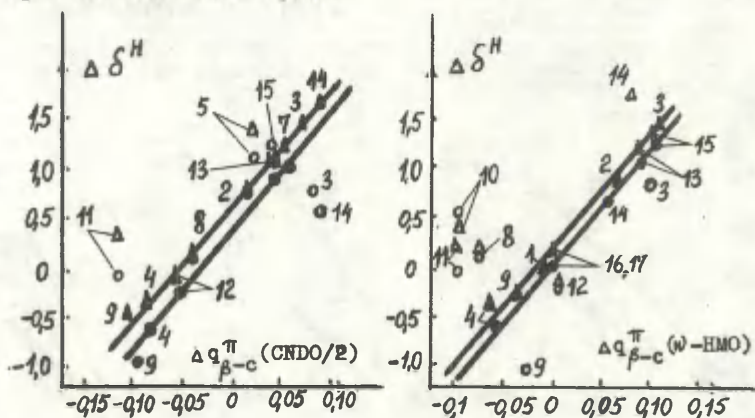


Рис.3. Зависимость между  $\Delta \delta^H$  и  $\pi$ -электронным зарядом у  $\beta$ -атома углерода в замещенных этиленах.

Нумерация соответствует табл.3; параметры корреляционных прямых приведены в табл.5.

○ - цис-производные

△ - транс-производные

□, Δ - соединения, не включенные в корреляционную обработку.

Таблица 5  
 Параметры корреляционных зависимостей между химическим сдвигом и изоботочными значениями на  $\beta$ -атоме углерода в олефинах и их метильных производных

$$A = a + b\Delta q_{\beta-c}^{\pi} + d\Delta q_{\beta-c}^{\sigma} \quad (A = \delta_{CH_2} \text{ или } \delta_H)$$

№ зависимости	Тип соединений	Метод расчета	A	a	b	d	R <sup>1)</sup>	n <sup>2)</sup>	s <sup>3)</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
У1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CHR	СМДО/2 <sup>4)</sup>	$\delta$ транс	1,79	2,6	1,9	0,936	5	0,06
УП				1,77	2,0	-	0,921	5	0,06
УШ				(1,60)	-	(-4,4)	(0,670)	5	(0,12)
1X		w-НМО <sup>4)</sup>		1,98	1,9	4,2	0,944	8	0,04
X				1,73	1,8	-	0,921	8	0,04
X1		СМДО/2 <sup>5)</sup>		1,74	1,7	1,8	0,893	6	0,08
XП				1,77	1,1	-	0,880	6	0,09
XШ				(1,8)	-	(-3,1)	(0,778)	6	(0,11)
XУ	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CHR	ОМДО/2 <sup>4)</sup>	$\delta$ цис	1,98	3,8	1,6	0,993	4	0,02
XУ				1,91	3,3	-	0,989	4	0,02
XУП		w-НМО <sup>4)</sup>		1,84	4,9	2,7	0,981	8	0,05
XУШ				1,67	4,8	-	0,979	8	0,05
X1X				(1,5)	-	(-6,5)	(0,160)	8	(0,25)
XX		СМДО/2 <sup>5)</sup>		1,70	4,1	7,0	0,977	7	0,04
XX1				1,79	2,1	-	0,905	7	0,07
XXП				(1,9)	-	(-5,1)	(0,697)	7	(0,12)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
XXVIII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	C <sub>1</sub> ДО/2 <sup>4</sup> )	δ цис	0,54	11,6	-1,3	0,993	10	0,11
XXIX				0,60	12,0	-	0,993	10	0,10
XXV	ω-НМО <sup>4</sup> )			(-0,3)	-	(-20)	(0,694)	10	(0,62)
XXVI				0,0	11,6	-0,3	0,981	8	0,13
XXVII				0,0	11,5	-	0,981	8	0,12
XXVIII				(0,9)	-	(9,6)	(0,27)	8	(0,60)
XXIX	C <sub>1</sub> ДО/2 <sup>4</sup> )		δ транс	0,24	10,5	-4,1	0,999	6	0,04
XXX				0,4	11,3	-	0,990	6	0,11
XXXI	ω-НМО <sup>4</sup> )			-0,6	13,4	-7,1	0,986	8	0,13
XXXII				-0,1	12,1	-	0,971	8	0,16
XXXIII				(1,0)	-	(12,6)	(0,356)	8	(0,62)

- 1) Коэффициент корреляции. 2) Число соединений, включенных в корреляционную обработку.  
3) Стандартное отклонение. 4) Для корреляции использованы значения  $\Delta q_{\beta-\text{с}}$  в соответствующих олефинах (табл.3). 5) Для корреляции использованы значения  $\Delta q_{\beta-\text{с}}$  в изобутенах (табл.1).

Расчет указывает на неоднородный характер взаимодействия между протонами метильной группы в транс-изомерах изобуленов, с одной стороны, и в цис- и гем-изомерах, с другой. Не учитываемый расчетом сдвиг между прямыми УП и ХУ на рис.3 несомненно является следствием большего вклада магнитной анизотропии и эффекта электрического поля цис- и гем-заместителей в значения  $\delta^{CH_3}$ . Эти же эффекты, видимо, ответственны за отклонения отдельных точек от корреляционных прямых.

Сопоставление вариантов расчета соединений, содержащих атомы элементов III-IV периодов (S, P, Cl), в базисе sp и spd орбиталей, свидетельствует о том, что учет d-орбиталей в большинстве рассмотренных случаев не улучшает согласия теории с экспериментом. Это может быть интерпретировано как результат отсутствия в oleфиновых производных существенного вклада d-орбитального эффекта в измеряемые величины  $\delta^{CH_3}$ .

#### Л и т е р а т у р а.

1. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Реакц.способн.орг.соед., 13, 3(47), 385 (1976)
2. H.Sterk, H.Holzer, Org.Magn.Res., 6, 133 (1974).
3. J.Niwa, Bull.Chem.Soc.Japan, 48, 118, 1637(1975).
4. O.Kajimoto, T.Fueno, Chem.Lett., 1972, 103.
5. G.K.Hamer, I.R.Peat, W.F.Reynolds, Can.J.Chem., 51, 897, 915 (1973).
6. D.A.Dawson, G.K.Hamer, W.F.Reynolds, Can.J.Chem., 52, 41 (1974).
7. D.A.Dawson, W.F.Reynolds, Can.J.Chem., 53, 373 (1975).
8. B.Lynch, B.Macdonald, Tetrahedron, 24, 3595 (1968).
9. G.Barbceri, R.Benassi, P.Lazzeretti, L.Schenetti, F.Taddei, Org.Magn.Res., 7, 451(1975).
10. J.A.Pople, M.Gordon, J.Am.Chem.Soc., 89, 4253(1967).
11. G.Miyajima, K.Takahashi, K.Nishimoto, Org.Magn.Res., 6, 413 (1974).
12. L.M.Jackman, S.Sternhell, Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, N.Y., 1969.

13. H. Kloastersiel, Res. Trav. Chim., 94, 119(1975).
14. R.G. Lawler, C.V. Ristagno, L. Am. Chem. Soc., 91, 1534(1969).
15. Г.Г. Дворянцева, В.П. Лекина, В.Ф. Быстров, Т.Н. Удьянова, Г.П. Сырова, Ю.Н. Шейнкер, Изв. АН СССР (сер. хим.), 994 (1968).

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ С ДИАРИЛМЕТИЛОЛЬНОЙ ГРУППОЙ. ХХХ. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ I, I'-ДИАРИЛ-2(N-БЕНЗИЛАМИНО)ЭТАНОЛОВ И N-БЕНЗИЛАМИДОВ ДИАРИЛГЛИКОЛЕВЫХ КИСЛОТ.

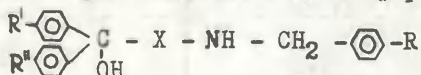
В.С.Шкляев, Б.Б.Александров.

Пермский фармацевтический институт.

Поступило 18 октября 1976г.

Изучены электронные спектры молекулярной и ионной форм I, I'-диарил-2(M-бензиламино)этанолов и N-бензилами́дов диарилгликолевых кислот, а также константы ионизации этих соединений в серной кислоте. Показано, что характеристики электронных спектров ионной формы, существенно зависят от характера примыкающей к карбокатионному центру группы. Проведена корреляция  $(\Delta\nu) = \nu_M - \nu_I$  с  $pK_R^+$  и с  $\sigma^+$ -константами заместителей.

При изучении ионизации соединений с диарилметилольными группами в серной кислоте были обнаружены некоторые различия в характеристиках электронных спектров ионизированных форм аминоспиртов, содержащих диарилметилольные группы и амидов диарилгликолевых кислот I-7. Представляло интерес более подробно рассмотреть влияние природы третьего заместителя при карбинольном углероде в аминоспиртах и амидах диарилгликолевых кислот на их спектральные свойства. С этой целью были взяты три реакционные серии соединений общей формулы:



Значения X, R, R' и R'' приведены в таблицах I и 2.

Экспериментальная часть

Исходные соединения XIV-XXIII были получены из этило-

Электронные спектры и константы ионизации соединений I-IV реакционной серии

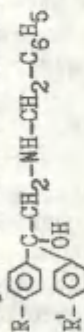


Таблица I

№№ соед	R	R'	$\lambda_{\text{мол}}$	$I_{\text{гб}}$	$\lambda_{\text{ион}}$	$I_{\text{гб}}$	$\Delta\nu$	$-\text{pK}_{\text{R}}^{\dagger}$	$\text{pK}_{\text{a}}^*$
I	H	H	258	3,110	468	4,040	17980	17,47	21,63
II	H	CH <sub>3</sub>	255	3,070	475	4,276	17858	16,44	21,73
III	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	257	3,025	480	4,021	17629	16,38	21,27
IV	H	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	260	3,300	485	4,125	17117	12,20	24,38
V	H	OCH <sub>3</sub>	265	3,250	480	4,090	17190	12,20	24,47
VI	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	263						
VII	H	Cl	263						
VIII	H	Br	266						
IX	Br	CH <sub>3</sub>	267	3,260	508	4,236	17768	16,57	21,33
X	Br	OCH <sub>3</sub>	270	3,500	498	3,955	16957	12,12	24,05
XI	Br	Cl	267						
XII	Br	Br	268						
XIII	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	277	3,630	520	4,108	16870	11,18	24,82

Примечание. Для соединений I  $\Delta\nu$  и  $\text{pK}_{\text{R}}^{\dagger}$  вычислены из уравнений (I) - (6).

Электронные спектры и константы ионизации соединений 2 и 3-й реакционных серий

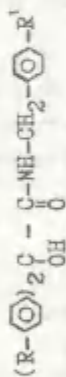


Таблица 2

№ соед	R	R'	$\lambda$ мол	$I_{\text{гб}}$	$\lambda_{\text{ион}}$	$I_{\text{гб}}$	$\Delta$	$-pK_{\text{R}}^+$	$pK_{\text{a}}^*$
XIV	H	H	255		505	3,150	19849	15,78	
XV	CH <sub>3</sub>	H	257				19109	11,67	29,09
XVI	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	259		510	3,098	19002	11,73	28,80
XVII	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	261		520	3,080	19083	11,71	28,99
XVIII	OCH <sub>3</sub>	H	273		535	3,390	17938	6,06	32,20
XIX	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	275		545	3,370	18015	6,00	32,45
XX	F	H	253		500	3,050	19526	15,59	26,06
XXI	Cl	H	261		545	2,925	19965	16,50	26,08
XXII	Br	H	266		575	2,900	20203	16,59	26,50
XXIII	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	256				19721	14,78	
XXIV	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	258		530	3,585	19892	11,18	29,53
XXV	OCH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	271		540	3,725	18391	5,88	32,73
XXVI	F	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	253		500	3,562	19526	15,30	26,34
XXVII	Cl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	262		550	3,540	19966	15,99	26,64
XXVIII	Br	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	268		580	3,510	20072	16,05	26,72

2-я серия

3-я серия

Примечание. Для соединений XIV и XXIII  $\Delta$  и  $pK_{\text{R}}^+$  вычислены из уравнений (1) - (6).

вых эфиров соответствующих оксаминных кислот по реакции Гриньяра<sup>8</sup>. В таблице 3 приведены строение, выходы, т.пл. и результаты анализа ранее не описанных соединений. Перед спектрофотометрическими измерениями вещества очищали двукратной кристаллизацией из подходящих растворителей.

Электронные спектры измеряли на спектрофотометре СФ-4; для молекулярной формы - в спиртовом растворе, для ионной - в системе  $H_2SO_4 - CH_3COOH$ <sup>9</sup>, содержащей, в зависимости от строения соединений 10-30% или 70-90%  $H_2SO_4$ .  $\lambda_{max}$  ионных форм с неустойчивой окраской раствора определяли путём многократных измерений оптической плотности в области максимума с последующей экстраполяцией оптической плотности к нулевому времени<sup>10</sup>. Равновесные и максимальные значения оптической плотности определяли при  $\lambda_{max}$  аналогичным образом. В работе использовали растворы соединений  $10^{-4} - 10^{-5}$  мол.

#### Обсуждение результатов

Были измерены электронные спектры молекулярных и ионных форм соединений реакционных серий I-3 соответственно в спирте и серной кислоте (таблицы 1 и 2). Регистрацию изменений  $\lambda_{max}$  и  $I_{9\xi}$ , происходящих при варьировании заместителей R, R' и X, производили по положению центра  $\alpha$ -полосы для молекулярной формы и длинноволнового максимума для ионной.

Сравнение значений  $\lambda_{max}$  и  $I_{9\xi}$  для соответствующих соединений I-3 реакционных серий показывает, что в молекулярной форме различия в значениях  $\lambda_{max}$  невелики (I-3 нм.). Несколько больше они у таких пар соединений как У-ХУШ, У-ХХУ, УI-XIX, содержащих алкоксильные группы. Более высокие значения  $I_{9\xi}$  у соединений 3-й серии, тогда как для I и 2-й серий они практически одинаковы. Возможно это объясняется наличием в соединениях 3-й серии  $N(CH_3)_2$ -группы.

Различия в спектрах ионных форм соединений I-й серии, с одной стороны, и 2 и 3-й серий с другой, более существенны. Так, у последних  $\lambda_{max}$  смещены в длинноволно-

N-бензиламида дидипглицоловых кислот

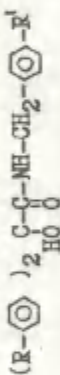


Таблица 3

№ соед.	R	R'	Выход в %		Т.пл. (градС)			Найдено %			Брутто-формула	Вычислено %		
			С	Н	С	Н	Н	С	Н	С		Н	Н	
XLV	H	H	90	85-87	80,27	7,33	4,05				80,05	7,22	3,75	
XLVI	CH <sub>3</sub>	H	89	117-119	80,20	7,90	3,68				80,06	7,72	3,49	
XLVII	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	74	74-76										
XLVIII	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	85	136-138										
XLIX	OCH <sub>3</sub>	H	92	124-126										
L	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	95	152-154										
XLI	F	H	78	144-145	76,50	6,71	7,77				76,30	6,49	7,89	
XLII	Cl	H	75	147-148										
XLIII	Br	H	62	178-179										
XLIV	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	82	115-117	70,01	5,56	6,67				70,25	5,41	6,31	
XLV	OCH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	85	140-142										
XLVI	F	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	80	152-153										
XLVII	Cl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N												
XLVIII	Br	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N												

Примечание. Соединения XLV, XLVI и XLVII описаны в Б.

Соединения XLII, XLIII перекристаллизованы из бензола, XLIV из нет.эф., XLV из ацетона. Остальные перекристаллизованы из бензина.

вуд область на 35-50 нм., а  $I_{\text{гб}}$  имеют более высокие значения по сравнению с соответствующими соединениями I-й реакционной серии.

Известно значительное число работ, в которых получена достаточно тесная зависимость между сдвигом волнового числа  $\Delta\nu$  и  $\sigma^+$ -параметрами заместителей<sup>11-21</sup>. Эта зависимость интерпретируется как существование аналогии между влиянием заместителей на разность энергий основного и возбуждённого электронных состояний молекулы и влиянием их на разность энергий исходного и переходного состояний<sup>11-13</sup>. Однако, допустимость такого подхода к вопросу некоторыми авторами ставится под сомнение<sup>22, 23</sup>.

Используя принципы оценки корреляции спектральных характеристик с постоянными реакционной способности заместителей, развитые в работах<sup>12, 13, 17</sup>, мы попытались сопоставить разности ( $\Delta\nu$ ) между волновыми числами молекулярной ( $\nu_M$ ) и ионной ( $\nu_I$ ) форм и  $pK_R^+$  соединений I-3 реакционных серий.

С этой целью спектрофотометрическим методом в системе (96%  $H_2SO_4$  + 4%  $H_2O$ ) -  $CH_3COOH$ <sup>9</sup> была изучена ионизация соединений 2 и 3-й реакционных серий. Значения  $pK_R^+$  приведены в таблице 2. В таблице 1  $pK_R^+$  для соединений I-й реакционной серии взяты из<sup>7</sup>.

Зависимости  $pK_R^+$  от констант заместителей  $\sigma^+$  линейны с коэффициентами корреляции 0,992 и 0,972 и выражаются уравнениями (1) и (2) соответственно для 2 и 3 реакционных серий.

$$pK_R^+ = -6,00\sigma^+ - 15,78 \quad (s=0,50) \quad (1)$$

$$pK_R^+ = -5,46\sigma^+ - 14,78 \quad (s=0,93) \quad (2)$$

В сравнении с ранее описанным уравнением ионизации соединений I-й реакционной серии [ $pK_R^+ = -4,02\sigma^+ - 17,47$  (3)]<sup>7</sup>, ионизация соединений 2 и 3-й серий характеризуется более высокими значениями реакционной константы  $\rho^+$  (-6,00 и -5,46 соответственно). Здесь также как и в случае электронных спектров ионных форм, различия в значениях  $\rho^+$  наиболее значительны между I и 2, I и 3 реакционными сериями. Замена метиленовой группы на карбониль-

ную приводит к существенному повышению восприимчивости реакционного центра к изменению заместителей в диарилметилольной группе. Эти наблюдения согласуются с данными по ионизации других серий аналогичных соединений<sup>1-6</sup>.

Для каждой из трёх реакционных серий была проведена корреляция разностей между волновыми числами максимумов поглощения молекулярной ( $\nu_{\text{мол}}$ ) и ионной ( $\nu_{\text{ион}}$ ) форм ( $\Delta\nu = \nu_{\text{мол}} - \nu_{\text{ион}}$ ) — со значениями  $\text{pK}_{\text{R}}^+$ . Ниже приведены уравнения линий регрессии (уравнения 4-6). Коэффициенты корреляции — "r" свидетельствуют об удовлетворительной связи между величинами  $\Delta\nu$  и  $\text{pK}_{\text{R}}^+$ .

$$\text{pK}_{\text{R}}^+ = -5,77 \cdot 10^{-3} \Delta\nu + 86,28 \quad (r=0,976, s=0,50) \quad (4)$$

$$\text{pK}_{\text{R}}^+ = -5,11 \cdot 10^{-3} \Delta\nu + 85,65 \quad (r=0,986, s=0,66) \quad (5)$$

$$\text{pK}_{\text{R}}^+ = -5,37 \cdot 10^{-3} \Delta\nu + 91,12 \quad (r=0,981, s=0,76) \quad (6)$$

Джаффе показал, что разность между частотами максимумов поглощения кислоты и сопряжённого основания ( $\nu_{\text{B}} - \nu_{\text{BH}^+} = \Delta\nu$ ) в ряде случаев может коррелировать с  $\sigma$ -константами Гаммета. Это связано с тем, что  $\Delta\nu$  представляет собой эквивалент разности  $\text{pK}_{\text{a}}^* - \text{pK}_{\text{a}} = \Delta\text{pK}_{\text{a}}$  для возбуждённого и основного состояний<sup>11,12</sup>. Зависимость (7)

$$\frac{(\nu_{\text{B}} - \nu_{\text{BH}^+}) \text{chN}}{2,303 \text{ R T}} = \text{pK}_{\text{a}}^* - \text{pK}_{\text{a}} \quad (7)$$

позволяет вычислить  $\text{pK}_{\text{a}}^*$  кислотно-основного равновесия в возбуждённом состоянии. В таблицах 1 и 2 приведены значения  $\text{pK}_{\text{a}}^*$  для соединений 1-3 реакционных серий.

При сравнении значений  $\text{pK}_{\text{a}}^*$  аналогичных соединений видно, что для 2 и 3-й серий они между собой близки и на несколько ед.  $\text{pK}_{\text{a}}^*$  больше, чем у соединений 1-й реакционной серии. В то же время  $\text{pK}_{\text{a}}^*$  всех рассматриваемых соединений на 30-40 ед. больше, чем их  $\text{pK}_{\text{R}}^+$ . Это можно рассматривать как показатель сильного снижения реакционной способности карбокатиона в возбуждённом электронном состоянии, в результате переноса электрона с ароматического ядра на карбокатионный центр<sup>24</sup>.

Корреляция между ( $\nu_{\text{M}} - \nu_{\text{H}}$ ) и  $\text{pK}_{\text{R}}^+$  предполагает, что аналогичная связь должна быть между разностью ( $\Delta\nu_{\text{X}} - \Delta\nu_{\text{H}}$ ) и  $\sigma^{+17}$  ( $\Delta\nu_{\text{X}}$  — разность волновых чисел максимумов полос пог-

лощения молекулярной и ионной форм соединений с заместителями X в бензольных кольцах при карбинольном углероде,  $\Delta\nu_{\text{H}}$  — то же для соединения, не имеющего заместителей). Поскольку для всех трёх серий  $\Delta\nu_{\text{H}}$  из-за экспериментальных трудностей не были определены, значения их были вычислены с использованием уравнений I-6. Зависимость  $(\Delta\nu_{\text{X}} - \Delta\nu_{\text{H}})$  от  $\sigma^+$  выполняется с удовлетворительными коэффициентами корреляции (уравнения 8-10).

$$\Delta\nu_{\text{X}} - \Delta\nu_{\text{H}} = 710\sigma^+ - 16,44 \quad (r=0,973, S=85 \text{ см}^{-1}) \quad (8)$$

$$\Delta\nu_{\text{X}} - \Delta\nu_{\text{H}} = 1121\sigma^+ - 55,19 \quad (r=0,991, S=101 \text{ см}^{-1}) \quad (9)$$

$$\Delta\nu_{\text{X}} - \Delta\nu_{\text{H}} = 1067\sigma^+ - 19,53 \quad (r=0,996, S=71 \text{ см}^{-1}) \quad (10)$$

Это свидетельствует о том, что существует параллелизм во влиянии заместителей как на спектральные сдвиги при переходе от молекулярной формы к ионной, так и на константы ионизации соединений I-3 реакционных серий в серной кислоте.

В преобразованном виде (уравнение II) уравнения (8-9) позволяют оценить чувствительность разности спектральных смещений  $(\Delta\nu_{\text{X}} - \Delta\nu_{\text{H}})$  к влиянию заместителей, выраженную параметром  $\rho^+$  уравнения типа Гаммета-Тафта

$$\frac{(\Delta\nu_{\text{X}} - \Delta\nu_{\text{H}}) \text{ chN}}{2,303 R T} = \rho^+ \sigma^+ \quad (II)$$

Для I-3 реакционных серий эти параметры составляют 1,49  $\pm$  0,04, 2,39 и 2,28  $\pm$  0,01 соответственно. Положительные значения  $\rho^+$  указывают на то, что для соединений, содержащих электроноакцепторные заместители  $\Delta\nu_{\text{X}}$  больше, чем  $\Delta\nu_{\text{H}}$ , тогда как с электронодонорными заместителями соотношение обратное.

Полученные результаты показывают, что характер третьего заместителя при карбинольном углероде в соединениях, содержащих диарилметилольные группы существенно сказывается на величинах разности между волновыми числами максимумов поглощения в электронных спектрах молекулярных и ионных форм, а также на значениях параметра  $\rho$ , отражающем чувствительность реакции к замещениям в диарилметилольных группах. Это отчетливо проявляется на примере рассмотренных выше реакционных серий I-3.

### Литература

1. В.С.Шкляев, З.Г.Калугина, PCOC, 6, 669 (1969).
2. В.С.Шкляев, Ю.С.Чекрышкин, А.З.Коблова, В.И.Пандуркин, ЖОХ, 6, 1055 (1970)
3. В.С.Шкляев, З.Г.Калугина, В.И.Пандуркин, Изв.ВУЗ, сер.Химия и хим.технол., 15, 1351 (1972).
4. В.С.Шкляев, К.Д.Потёмкин, "Материалы IV областной научно-технической конференции по химии и хим.технологии. Часть 2, Пермь, 1973, 48.
5. В.С.Шкляев, А.В.Милютин, Изв.ВУЗ, сер.Химия и хим.технол., 16, 257 (1973).
6. В.С.Шкляев, Ю.М.Чупина, PCOC, 11, 197 (1974).
7. В.С.Шкляев, Б.Б.Александров, PCOC, 563, 11 (1975).
8. П.А.Петюнин, Н.Г.Панфёрова, ХГС, 5, 734 (1966).
9. В.С.Шкляев, Ю.С.Чекрышкин, Ю.М.Чупина, ЖОХ, 43, 1867 (1969).
10. О.Ф.Гинзбург, Н.С.Мельникова, ЖОХ, 25, 1156 (1955).
11. H.N.Jaffe, H.L.Jones, M.J.Saks, J. Am. Chem. Soc., 86, 2934 (1964).
12. H.N.Jaffe, D.L.Beveridge, H.L.Jones, J. Am. Chem. Soc., 86, 2932 (1964).
13. M.Rapoport, C.K.Hancock, E.M.Meyers, J. Am. Chem. Soc., 83, 3489 (1961).
14. L.A.Jones, C.K.Hancock, J. Org. Chem., 25, 226 (1960).
15. А.Б.Томчин, Л.С.Эфрос, PCOC, 1, 59 (1964).
16. Л.М.Ягупольский, Л.З.Гандельсман, ЖОХ, 35, 1252 (1965).
17. С.В.Цукерман, А.А.Кутуля, В.Ф.Лаврушин, Нгуен Минь Тау, ЖОХ, 42, 1930 (1968).
18. Д.А.Кереселидзе, С.В.Богатков, Л.А.Кундрюцкова, Е.М.Черкасова, PCOC, 9, 331 (1972).
19. H.N.Jaffe, H.L.Jones, J. Organ. Chem., 30, 964 (1965).
20. L.A.Jones, M.Z.Mueffler, J. Organ. Chem., 27, 2356 (1962).
21. В.С.Шкляев, К.Д.Потёмкин, "Материалы IV областной научно-технической конференции по химии и хим.технологии. Часть I, Пермь, 1973, 95.
22. Г.В.Сайдов, Н.Г.Бахшиев, ДАН СССР, 175, 1090 (1967).
23. Н.Г.Бахшиев, Г.В.Сайдов, ДАН СССР, 168, 120 (1966).
24. G.Porter, P.Suppan, Trans. Faraday Soc., 61, 1664 (1965).

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ И СУЛЬФИДОВ.

I. КОНФОРМАЦИОННОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ МЕТИЛВИНИЛОВОГО И НЕКОТОРЫХ ДИВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПО ДАННЫМ CNDO/2.

Р.Х.Эзечеславская, Л.Я.Раппопорт, Б.А.Трофимов, Г.Н.Петров.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им.С.В.Лебедева, Ленинград  
Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступило 4 ноября 1976г.

В рамках полуэмпирического приближения CNDO/2 рассчитаны электронное и конформационное строение метилвинилового и некоторых дивиниловых эфиров. Показано, что вид потенциальной функции вращения выбранной модели молекулы метилвинилового эфира относительно связей C-O существенно зависит от величины угла COS и мало чувствителен к изменению длины связи при постоянном угле COS.

Установлено, что устойчивые структуры исследуемых дивиниловых эфиров имеют неплоскую форму во всех случаях.

Сделана попытка интерпретации результатов расчета зарядовых плотностей в дивиниловых эфирах и в некоторых винилтиосоединениях в сравнении с реакционной способностью этих соединений.

Простые виниловые эфиры являются весьма реакционноспособными веществами, уже длительное время используемыми в органическом синтезе полимеров.<sup>1</sup> Одной из наиболее интересных и практически важных реакций виниловых эфи-

ров является присоединение к ним гидроксилосодержащих соединений, приводящее к образованию эстетелей.<sup>2</sup>

Целью настоящей работы было исследование методами квантовой химии электронного и конформационного строения специально подобранного ряда виниловых эфиров (таблица I), что составляет необходимый этап на пути к количественному описанию реакционной способности этих соединений, в первую очередь - в реакции образования полимерных эстетелей.

Таблица I  
Исследованные виниловые эфиры

№	Наименование	Структурная формула
1	Метилвиниловый эфир (МВЭ)	$\text{CH}_2 = \text{CHOCCH}_3$
2	Дивиниловый эфир (ДВЭ)	$\text{CH}_2 = \text{CHOCCH} = \text{CH}_2$
3	Дивиниловый эфир этиленгликоля (ДВЭГ)	$\text{CH}_2 = \text{CHOC}(\text{CH}_2)_2\text{OCH} = \text{CH}_2$
4	Дивиниловый эфир гидрохинона (ДВЭГР)	$\text{CH}_2 = \text{CHOC} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{OCH} = \text{CH}_2$

#### Расчет и обсуждение результатов

Так как работе ставит своей целью сравнительное изучение ряда соединений, важным является получение результатов в рамках одного метода при постоянной системе параметров.

Расчеты проводились методом ССП МО ЛКАО в приближении CNDO/2.<sup>3,4</sup> Этот метод учитывает взаимодействие всех валентных электронов без априорного подразделение на  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронные оболочки и позволяет получить реалистичное представление о распределении зарядов в органических соединениях<sup>5,6</sup> и их геометрии, хотя энергетические характеристики оцениваются при этом лишь ориентировочно.

В качестве базиса при расчетах использовались след-

теровке орбитали: 1s для атомов H; 2s и 2p для атомов C и O. Значения полуэмпирических параметров взяты из 3,4.

Поскольку в приведенных литературных данных по геометрии МВЗ есть расхождения ( $R_{C(sp^2)-O} = 1.36-1.42 \text{ \AA}$ ,  $R_{C(sp^3)-O} = 1.42-1.44 \text{ \AA}$ ,  $\angle COC = 110-120.7^\circ$ , 7,8,9,10,11, сделана попытка установить оптимальную геометрию выбранной модели молекулы расчетом полной энергии при вращении относительно связей C-O для различных возможных значений угла COC и длины связи C-O (рис. 1).

Рассчитывалось изменение полной энергии молекулы при вращении винильной группы относительно связи C-O с углом  $15^\circ$ ; метильная группа при этом „подстраивалась“ в каждой точке с углом  $5^\circ$  до получения минимума. Видно (рис. 1), что оптимальной является структура со следующими геометрическими параметрами:  $\angle COC = 110^\circ$ ,  $R_{C-O} = 1.37 \text{ \AA}$ . Положение минимумов и величины потенциального барьера мало чувствительны к изменению длины связи C-O при постоянном значении  $\angle COC$ . Этот результат (таблица 2) совпадает с данными расчетов *ab initio* в которых варьировалось значение длины связи C-O при одном и том же угле COC, равном  $120.7^\circ$ .<sup>12</sup>

Полученная оптимальная геометрия для  $\angle COC = 110^\circ$  (позволяющего предполагать  $sp^3$ -гибридизацию атома кислорода) со стабильным гомконформером не согласуется с экспериментальными данными о наибольшей устойчивости цис-конформера,<sup>7</sup> а также с уточненными электрографическими измерениями,<sup>9</sup> указывающими на то, что вторым, менее устойчивым конформером, по-видимому, все-таки является плоская транс-форма. В расчетах *ab initio*<sup>12</sup> о углом COC, равным  $120^\circ$ , также получено две плоских конформера (цис и транс).

Поэтому мы не склонны абсолютизировать полученные результаты и основную их ценность видим в том, что они указывают на драматические изменения потенциальной функ-

ции в интервале угла  $\text{COC}$   $110^\circ$ – $120^\circ$ . В самом деле, как видно из рисунка I (кривая I), при  $\angle \text{COC} = 120^\circ$  расчет дает уже два стабильных конформера (плоские диск и транс-формы ( $\varphi = 0$ )). Отсюда следует, что в дальнейшем полезно будет оптимизировать и сам угол  $\text{COC}$ , скажем, с шагом  $2^\circ$ . Не исключено, во-первых, что  $110^\circ$  не есть оптимальная величина и, во-вторых, что при оптимальном  $\angle \text{COC}$  (в интервале  $110^\circ$ – $120^\circ$ ) потенциальная кривая будет иметь иную форму, качественно отличную от кривой 4, как эта последняя качественно отличается от кривой I.

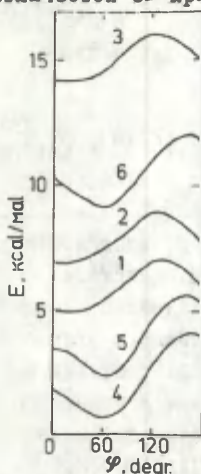


Рис. I. Зависимость энергии МВЭ от угла вращения при следующих геометрических параметрах:

1 - $\angle \text{COC} = 120^\circ$ ,	$R_{\text{C-O}} = 1,37 \text{ \AA}$
2 - $\angle \text{COC} = 120^\circ$ ,	$R_{\text{C-O}} = 1,39 \text{ \AA}$
3 - $\angle \text{COC} = 120^\circ$ ,	$R_{\text{C-O}} = 1,42 \text{ \AA}$
4 - $\angle \text{COC} = 110^\circ$ ,	$R_{\text{C-O}} = 1,37 \text{ \AA}$
5 - $\angle \text{COC} = 110^\circ$ ,	$R_{\text{C-O}} = 1,39 \text{ \AA}$
6 - $\angle \text{COC} = 110^\circ$ ,	$R_{\text{C-O}} = 1,42 \text{ \AA}$

Таблица 2

Зависимость характера внутреннего вращения  
в молекуле МВЭ от геометрических параметров

Геометрические параметры $\angle \text{COC}$ , град.	$R_{\text{C-O}}$ , Å	Стабильные конформеры	Разность энергий ств. конформеров (ккал/моль) <sup>x</sup>
110	1.42	гош и цис	2.6
110	1.39	гош и цис	3.3
110	1.37	гош и цис	3.4
120	1.42	транс и цис	0.8
120	1.39	транс и цис	0.9
120	1.17	транс и цис	1.0

x) Экспериментальное значение разности энергий в  
газовой фазе - 1.2 ккал/моль,<sup>7,18</sup> в жидкости - 1.4 ккал/  
моль,<sup>14</sup> рассчитанное<sup>12</sup> - 2 ккал/моль.

Отметим, что вопрос о возможности улучшения согла-  
сия с опытом при проведении вычислений с оптимизированной  
геометрией, то есть с оптимизацией энергии по длинам свя-  
зей и валентным углам для каждого угла вращения практиче-  
ски не исследовался.<sup>6</sup> Проведенные нами расчеты структур  
МВЭ в другом полуэмпирическом приближении MINDO/2<sup>15</sup> с  
оптимизацией геометрии методом переменной метрики<sup>16</sup> при-  
вели к величине угла COC, равной 112.1° и 114.1° для кон-  
формеров с углами поворота 60° (гош-форма) и 0° (транс-  
форма), соответственно. В качестве начального приближе-  
ния был взят угол COC, равный 107°. Параметризация метода  
MINDO/2 позволяет получить геометрию молекулы с высокой  
точностью.<sup>6</sup> Поэтому можно предположить, что некоторое ра-  
схождение расчетных и экспериментальных данных вызвано  
неизменностью геометрических параметров модели при враще-  
нии.

Вычисленные по схеме MINDO/2 дипольные моменты

(таблица 3) хорошо согласуются с имеющимися литературными данными <sup>17-20</sup>.

Таблица 3

Дипольные моменты МВЭ

СОС, град.	Длина связи С-О, Å	Дипольный момент конформера МВЭ пои различных углах, Д.						
		0	30	60	90	120	150	180
110	1.37	1.91	1.88	1.79	1.67	1.48	1.26	1.16
120	1.40	1.88	1.83	1.72	1.61	1.46	1.27	1.16

Значение дипольного момента цис-формы ( $\varphi = 180$ ) 1.16<sup>20</sup> близко к экспериментальному 1.11<sup>20</sup> и рассчитанному 1.37<sup>18</sup> для  $\angle \text{СОС} = 120.7^\circ$  и  $r_{\text{С-О}} = 1.40$  Å. Рассчитанное тем же значение дипольного момента транс-формы (2.12<sup>18</sup>) также близко к полученному нами значению 1.91. Дипольный момент второй устойчивой конформации этилвинилового эфира (1.72), рассчитанный по температурной зависимости общего дипольного момента,<sup>19</sup> хорошо согласуется с данными таблицы 3.

Конформационный анализ дивиниловых эфиров проводился аналогично МВЭ расчетом полной энергии как функции вращения винильных групп относительно связей С-О (таблица 4). Учет всех возможных вращений в ДВЭГ и ДВЭГР требует больших затрат машинного времени.

В ДВЭГ плоскости ССО лежат под углом  $74^\circ$  относительно друг друга.<sup>21</sup>

Для дивинилового эфира наиболее стабильным оказывается гаус-конформер с углами вращения ( $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ )  $60^\circ$  и  $55^\circ$ , второй конформер имеет  $\varphi_1 = -10^\circ$  и  $\varphi_2 = 65^\circ$  (в таблице 4 -  $170^\circ$  и  $65^\circ$ ) и на 0.43 ккал/моль менее выгоден, чем первый. Экспериментальное значение разностей

Таблица 4

Изменение полной энергии дивиниловых эфиров  
при внутреннем вращении молекул

Соединение	Углы поворота		Изменение величины полной энергии конформера с углами $\varphi_1$ и $\varphi_2$ по сравнению с величиной полной энергии I-го стабильного конформера А (ккал/моль)
ДВЭ	0	60	1.7
	15	65	0.6
	30	65	0.2
	45	60	0.1
	60	-55	0.3
	60	55(A)	0.
	75	50	0.2
	120	55	1.6
	185	55	1.5
	150	55	0.9
	165	60	0.5
	170	65(B)	0.4
	180	70	0.6
	ДВЭГ	0	70
15		70	73.4
30		70	45.3
45		70	19.7
60		70	6.4
75		70(B)	2.7
90		70	5.9
105		70	14.1
120		65	24.1
150		70	71.4
180		70	около 800
30		-70	182.4
60		-70	34.1

	90	-70	10.0
	120	-70(A)	0.
	150	-70	19.4
	180	-70	72.9
ДВЭГР	0	-70	17.2
	30	-70	8.1
	60	-70(A)	0.
	90	-70	1.1
	120	-70	6.4
	150	-70	50.8
	180	-70	около 2000

энергий стабильных конформеров ДВЭ-0.6 ккал/моль.<sup>22</sup>  
 Предпочтительность неплоских конформаций ДВЭ объясняется, по-видимому, стерическими факторами и согласуется с экспериментальными данными.<sup>23</sup> Преобладание стерических эффектов над эффектами сопряжения для ДВЭ подтверждается и расчетом плоских форм: реализация транс-транс-конфигурации на 12 ккал/моль (на 14 ккал/моль<sup>22</sup>) выгоднее реализации цис-транс-конфигурации и на ~1600 ккал/моль (на ~1500 ккал/моль<sup>22</sup>) выгоднее реализации цис-цис-формы, т.е. последние стерически невозможны. И в этом случае полученными разностями полных энергий ДВЭГ и ДВЭГР, разумеется, нельзя придавать много смысла на-за неучета всех возможных внутренних вращений; однако знаменательно, что устойчивые структуры имеют неплоскую форму в обоих случаях, что согласуется с выводами, полученными при анализе ИК-спектров дивиниловых эфиров.<sup>24,25</sup>

Реакционная способность простых виниловых эфиров определяется взаимным влиянием атома кислорода и двойной связи и зависит от строения радикалов.<sup>24</sup> Хотя для понимания реакционной способности основное значение имеют геометрия и электронное строение переходных состояний, знание распределения зарядовых плотностей в нерезгирущих

молекулах все же позволяет предвидеть некоторые тенденции в изменении общей электронной ситуации при атаке активной частицей, особенно в случае «реагентоподобных» переходных состояний.

Поэтому вторым этапом работы явилось сравнительное изучение электронного строения исследуемых молекул (таблица 5). Для обсуждения привлечены данные для некоторых аналогичных винилтиосоединений, рассчитанные по той же схеме CNDO/2 с включением в базис 3d-орбиталей. Следует заметить, что в литературе нет единого мнения о том, надо ли включать в базисный набор вакантные d-орбитали серы. Указывается,<sup>10</sup> что spd-приближение при расчетах винилтиосоединений приводит к изменению донорного характера атома серы на акцепторный в противоположность sp-набору. Авторы настаивают на spd-базисе, как на более правильном. В то же время показано<sup>26,27</sup> что результаты квантовохимических расчетов на sp-базисе лучше объясняют значения химсдвигов<sup>13</sup>  $\alpha$  и  $\beta$ -углеродных атомов дивинилсульфида. Тем не менее, для исследования молекул со связью S-O считается корректным использовать расширенный валентный набор.<sup>28</sup>

**Таблица 5**

Электронные плотности на атомах соединений, имеющих структуру  $C_2H_2 = C_2H-X-R$  (X=O или S) в случае конформеров с наименьшей энергией (в  $10^{-3}$  ат. ед. заряда)

Соединение	Полный атомный заряд			П-электронная плотность		
	X	Ca	C $\beta$	X	Ca	C $\beta$
ДВЭ	-199	157	-107	1943	989	1016
ДВЭГ	-237	158	-197	1792	933	823
ДВЭГР	-215	166	-119	1493	941	1108
Дивинилсульфид	-69	-24	-6	2057	985	981
Дивинилсульфоксид	195	-64	23	1551	1005	936
Дивинилсульфон	354	-40	17	1594	1023	941

Анализ данных таблицы 5 свидетельствует о том, что заряд гетероатома падает в ряду ДВЭГ, ДВЭГР, ДВЭ, дивинилсульфид, дивинилсульфон, дивинилсульфоксид, причем у дивинилсульфоксиде происходит инверсия знака, что, конечно, может быть следствием избранной параметризации. Во всех тиосоединениях  $\alpha$ -С имеет большую электронную плотность чем  $\beta$ -С в противоположность характеру распределения заряда на этиленовой связи виниловых эфиров. Это совпадает с опытными данными в том смысле, что в электрофильных реакциях с гидроксилоодержащими соединениями виниловые эфиры значительно более активны, чем виниловые сульфиды, а активность дивиниловых эфиров в этих реакциях падает именно в той последовательности, которая вытекает из таблицы 5.

Во всех рассмотренных моделях атом кислорода ведет себя как  $\pi$ -донор,  $\sigma$ -акцептор, а атом серы - как  $\pi$ -,  $\sigma$ -акцептор в дивинилсульфиде и  $\pi$ -донор,  $\sigma$ -акцептор в дивинилсульфоксиде и дивинилсульфоне. В неплоских конформациях  $\pi$ -донорная способность гетероатома ослабляется и относительно увеличивается акцепторная роль вакантных  $d$ -орбиталей серы (в рамках принятой расчетной схемы).

Однако, если мы попытаемся предсказать направление атаки электрофила на основании этих данных, то в случае дивинилсульфида будет совершена ошибка, поскольку, несмотря на более высокую электронную плотность в  $\alpha$ -положении (согласно расчету), электрофильная атака в действительности направляется на  $\beta$ -положение (например, в случае кислого гидролиза, дивинилсульфид дает ацетальдегид, а не  $\beta$ -оксиэтилвинилсульфид). Хотя это могло быть следствием стабилизирующего эффекта неподеленных электронных пар атома серы в переходном состоянии, тем не менее, обращаясь к спектрам  $^{13}\text{C}$ , можно заключить, что истинное распределение зарядов как дивинилсульфида, так и дивинилсульфоксиде таково, что избыточная электронная плотность все-таки находится на  $\beta$ -углеродном атоме ви-

нильных групп.

Таким образом,  $\nu_{\text{sp}}-\text{бвзис}$ , как уже указывалось 26,27, приводит к принципиальным искажениям в расчетах зарядовых плотностей S-винильных соединений.

Авторы благодарны Ю.Д.Фролову за критическое прочтение рукописи и ценные замечания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М.Ф.Шостаковский, Простые винильные эфиры. М., 1962.
2. Л.А.Яновская, С.С.Юфит, В.Ф.Кучеров, Химия ацеталей, М., 1975.
3. J.A.Pople, D.F.Santry, G.A.Segal, J. Chem.Phys., 43 729 (1965).
4. J.A.Pople, G.A.Segal, J.Chem.Phys., 43, 3136 (1965).
5. D.F.Santry, G.A.Segal, J.Chem.Phys., 47, 158 (1967).
6. В.Г.Даневский, Усн.химии, X/II, I2 (1973).
7. H.L.Owen, H.M.Seip, Chem.Phys.Let., 5, 162 (1970).
8. P.Cahill, L.P.Gold, H.L.Owen, J.Chem.Phys., 48, 1620 (1968).
9. S.Samdal, H.M.Seip, J.Mol.Structure, 28, 193 (1975).
10. O.Kayimoto, M.Kobayashi, T.Fueno, Bull.Chem.Soc.Jap., 46, 8, 2136 (1973).
11. D.G.Lister, P.Palmieri, J.Mol.Structure, 32, 2 (1976)
12. B.Cadioli, U.Pincelli, J.Chem.Soc.Paraday II, 68,991 (1972).
13. N.L.Owen, N.Sheppard, Proc.Chem.Soc., 264 (1963).  
Trans.Faraday Soc., 60, 634 (1964).
14. M.Sakakibara, F.Inagaki, I.Narada, T.Schimanouchi, Bull.Chem.Soc.Jap., 49, 1, 46 (1976).
15. M.J.S.Dewar, E.Haselbach, J.Am.Chem.Soc., 92, 590 (1970).
16. J.McIver, A.Komornicki, Chem.Phys.Let., 10, 303(1971)
17. Б.А.Трофимов, Н.С.Емельянов, М.Э.Ясельман, А.С.Атв-вин, Б.В.Прокопьев, А.В.Гусаров, Г.Н.Вендлин, М.М.Ов-

чиникова, Реакц.способн.орг.соедин., 6, 4 (22),  
934 (1969).

18. Б.А.Трофимов, В.Э.Модонов, М.Г.Воронков, ДАН СССР, 211, 3, 608 (1973).
19. O.N.Vulegjanin, V.V.Modonov and B.A.Trefimov, Tetrahedron Letters, 22, 2243 (1972).
20. Б.А.Трофимов, В.Б.Модонов, Г.Н.Бакенова, Н.А.Недоля, В.В.Кейко, Реакц.способн.орг.соединений, II, 3(41), 745 (1975).
21. L.E.Sutton, "Tables of Interatom Distances and Configuration in Molecules and Ions", The Chem.Soc., London, Spec.Publ., 11 (1958).
22. V.Gadioli, B.Fortunato, Gazz.Chim.Ital., 104, 3/4, 369 (1974).
23. C.Hirose, R.F.Cure, J.Mol.Spectr., 38, 358 (1971).
24. Б.А.Трофимов, Докт.диссертация, Ленинград, 1970.
25. Б.А.Трофимов, Н.И.Шергина, А.С.Атавин, Э.И.Косицына, А.В.Гусаров, Г.М.Гаврилова, Курн.прикл.спект., 14 (2), 282 (1971).
26. Б.А.Трофимов, М.Г.Воронков, Эффекты сопряжения в ненасыщенных сульфидех. Доклад на XIII научной сессии совета по проблеме "Химия и технология органических соединений серы", Душанбе, 1974.
27. Г.А.Калабин, Б.А.Трофимов, В.М.Беззавский, Д.Ф.Куннарев, С.В.Амосова, Н.Н.Гусарова, М.Д.Альперт, Изв. АН СССР, сер.хим. 576 (1975).
28. Ф.Коттон, Дж.Уиндминсон, Совр.неорган.химия, "Мир", М., 1969.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.  
Том XIII. Вып. 3(47). Ноябрь 1976. На русском языке.  
Тартуский государственный университет. ЭССР,  
г. Тарту, ул. Кликкооли, 18. Ответственный редак-  
тор В. Пальм. Сдано в печать 29/XI 1976 г. Бума-  
га печатная 30x42 1/4. Печ. листов 7,75 (услов-  
ных 7,2). Учетно-изд. листов 6,61. МВ 09177. Ти-  
раж 400. Типография ТГУ, ЭССР, г.Тарту, ул. Пял-  
сопи, 14. Зак. № 1384. Цена 44 коп.