



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
TARTU STATE UNIVERSITY

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ III VOL.

ВЫП. 1 (7) ISSUE

Апрель 1966 April

ТАРТУ ★ ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
TARTU STATE UNIVERSITY

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ III VOL.
ВЫП. 1 (7) ISSUE
Апрель 1966 April

ТАРТУ ★ ТАРТУ

СОДЕРЖАНИЕ

стр.

I. Эффекты строения

- А.Ф. Попов, Н.М. Олейник,
Л.М. Литвиненко. К вопросу о строении промежуточного продукта в реакциях ацилирования аминов в неполярной среде..... II
- Б.А. Порай-Кошиц, Л.М. Крюкова. Исследования в области аминокэфиров. У. Влияние структуры нуклеофильного центра на скорость внутримолекулярного N-алкилирования аминокэфиров..... 20
- А.В. Финкельштейн. Спектры поглощения и реакционная способность некоторых ароматических соединений. I. О связи некоторых спектральных данных с σ -параметрами заместителей..... 29
- В.Ф. Одяков. Определение pK_{RCOON} и констант σ^* для некоторых электроотрицательных заместителей..... 36
- В.В. Синёв. Об "орто-эффекте" в ряду красителей с антипиринскими ядрами. 44
- Т.В. Лёшина, Ю.Н. Молин,
В.П. Мамаев. О некоторых отклонениях от корреляции протонных хи-

мических сдвигов и постоянных $I_{C^{13}N}$ с индукционными σ^* -кон- стантами Тафта.....	52
Э.С. П е р е в а л о в а, С.П. Г у б и н, А.Н. Н е с м е я н о в. Применение корреляционных уравнений для выясне- ния характера взаимодействия заме- стителей с ферроценильным ядром....	68
И.Л. Б а г а л, Б.А. П о р а й - К о ш и ц. к вопросу о строении и превращениях ароматических диазосоединений. XXXVШ. Расчет кратности связи NN .	89
И.Л. Б о г а л, Б.А. П о р а й - к о ш и ц. К вопросу о строении и превращени- ях ароматических диазосоединений. XXXIX. Влияние заместителей на крат- ность связи NN в солях диазония...	102
В.В. С и н ё в, Э.И. К в я т. Изучение влия- ния температуры на константу равнове- сия реакции образования диантипирил- карбинолов.....	116
А.В. Ф и н к е л ь ш т е й н, Э.М. К у з ь - м и н а. Спектры поглощения и реак- ционная способность некоторых аромати- ческих соединений. П. Гидрирование за- мещенных производных нитробензола на родиевом катализаторе.....	126
В.П. П е т р о в, В.А. К о п т ю г. Аддитив- ность влияния атомов фтора в пента- фторзамещенных производных бензола...	135

П. Эффекты среды

- Ю.Л. Халдна, Х.Э. Лаанесте. Об исследовании основности органических соединений методом распределения.... 143
- Х.Р. Тимотхеус, А.И. Тальвик. Исследование роли специфической сольватации в реакции переноса протона от нитроэфира к амину. Диполярные апротонные растворители и их смеси с метиловым спиртом..... 158
- Х.Р. Тимотхеус, А.И. Тальвик. Исследование роли специфической сольватации в реакции переноса протона от нитроэфира к амину. Алифатические спирты..... 174
- В.Б. Синёв. Влияние полярности среды на кинетику образования диантипирилкарбинола..... 191
- Ю.Л. Халдна, Х.И. Куура. Кондуктометрический метод исследования протонизации электронейтральных органических оснований в водных растворах минеральных кислот. П. Алифатические спирты. 199

Ш. Механизмы реакции

- Н.Н. Михайлова, Б.Б. Карпухин. Кинетические исследования реакции хромирования O, O' - диоксиазокрасителей. Сообщение I. 207

Л.М. Литвиненко, А.Ф. Попов, Л.И. Сорокина. Кинетика реакций π - толуолсульfoxлорида н-бутилами- ном в бензоле.....	211
К.А. Макаров, А.Ф. Николаев. О приложимости уравнения Гамметта к ре- акции гидроперекиси кумола с замещенны- ми анилинами при полимеризации стирола. П. Эффективности инициирования.....	226
И.В. Тальвик. О механизме спонтанного гидролиза сложных эфиров.....	233
И.В. Тальвик, М.Х. Хейблоо. О спон- танном гидролизе некоторых алкиловых эфиров трихлоруксусной кислоты в воде...	244

C O N T E N T S

pp.
(Summa-
ries)

1. Structural effects

<p>A.F. P o p o v, N.M. O l e i n i k L.M. L i t v i n e n k o. To the problem of the structure of inter- mediate in akylation reactions in nonpolar media.....</p>	18
<p>B.A. P o r a i - K o s h i t s, L.M. K r y u - k o v a. Investigation of amino- esters. V. The influence of the nu- cleofilic centres structure on the rate of aminoesters intramolecu- lar N-alkylation.....</p>	27
<p>A.V. F i n k e I s t e i n. Absorption spectra and reactivity of some aro- matic compounds. I. On the rela- tionship between some spectral data and Hammett's σ - parameters...</p>	35
<p>V.P. O d y a k o v. Determination of pK pK_{RCOOH} and σ^* constants for some electronegative substituents R.</p>	43
<p>V.V. S i n e v. On the "ortho-effect" in the series of diantipyrylarylmethane dyes.....</p>	51
<p>T.V. L e s h i n a, Y.N. M o l i n, V.P. M a m a y e v. On some devia- tions from the correlation of pro- ton chemical shift and $I_C I_3-H$ cons- tant with Taft's induction σ^* cons- tants.....</p>	66

E.G. Perevalova, S.P. Gubin A.N. Nesmeyanov. The use of correlation equations for describing the interaction of the substituents with the ferrocenyl nucleus.....	87
I.L. Bagal, B.A. Porai-Koshits. On the structure and reactions of aromatic diazo compounds. XXXVIII. Esti- mation of the bond order.....	100
I.L. Bagal, B.A. Porai-Koshits. On the structure and reactions of aro- matic diazo compounds. XXXIX. The in- fluence of the substituents on the NN bond order in the diazonium salt series.....	114
V.V. Sinev, E.I. Kvist. Investiga- tion of temperature influence upon the diantipyrilarylcannabinol formation equilibrium constants.....	125
A.V. Finkelstein, Z.M. Kuzmina. Absorption spectra and reactivi- ty of some aromatic compounds. II. Hydrogenization of substituted derivatives of nitrobenzene on rhodium catalyst.....	134
V.P. Petrov, V.A. Koptuyug. Addi- tivity of the influence of fluorine atoms in pentasubstituted derivati- ves of benzene.....	142

II. Solvent Effects.

- Ü. H a l d n a, H. L a a n e s t e. A Study of base strengths of some substituted anilines, acetone and diethyl ether by the distribution method..... 156
- H. T i m o t h e u s, A. T a l v i k. The effect of the specific solvation on the proton transfer equilibrium between ethyl nitroacetate and aliphatic amines. Protic polar aprotic solvent mixtures..... 171
- H. T i m o t h e u s, A. T a l v i k. The effect of specific solvation on the proton transfer equilibrium between ethyl nitroacetate and aliphatic amines. Aliphatic alcohols..... 188
- V.V. S i n e v. Medium effect upon the rate constants of diantipyrylphenylcarbinol formation..... 198
- Ü. H a l d n a, H. K u u r a. Basicity studies of organic compounds by conductometric method. II. The protonation of some alcohols..... 206
- N.N. M i c h a y l o v a, P.P. K a r p u c h i n. The kinetic investigation of the chromation reaction of O,O'-dihydroxyazodyes..... 210
- L.M. L i t v i n e n k o, A.F. P o p o v, L.I. S o r o k i n a. The kinetics of the reactions of p-toluenesulfonyl

chloride with n-butylamine in benzene.	224
K.A. M a k a r o v, A.F. N i k o l a y e v. On application of Hammett's equation to describing the influence of the substituents on the rate of reaction hydroperoxide cumene with substitu- ted anilines. II. Efféiciency of initiation.....	224
I. T a l v i k. About the mechanism of the neutral hydrolysis of esters.....	233
I. T a l v i k, M. H e i n l o o . About the neutral hydrolysis of some trichloroacetic acid alkyl asters....	247

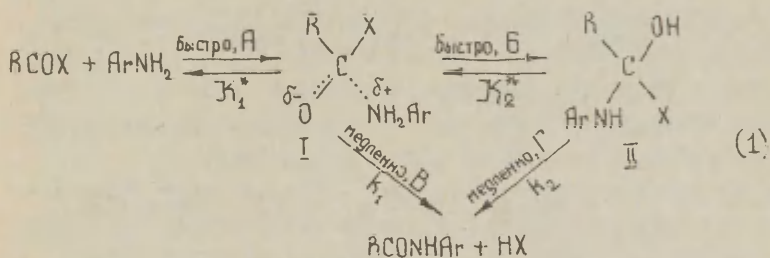
К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ПРОДУКТА В РЕАКЦИЯХ АЦИЛИРОВАНИЯ АМИНОВ В НЕПОЛЯРНОЙ СРЕДЕ.

А.Ф.Попов, Н.М.Олейник, Л.М.Литвиненко.

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

Поступило 2 декабря 1965 г.

Ранее [1,2] была предложена следующая схема некаталитического ацилирования ароматических аминов ангидридами и галоидангидридами карбоновых кислот:

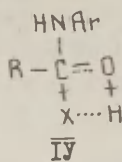
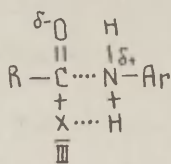


Вопрос о том, образуются ли конечные вещества одновременно по стадиям В и Г, или преимущественно через одну из них, остается пока открытым. Наблюдаемая константа скорости k в соответствии со схемой (I) в общем случае должна определяться уравнением:

$$k = K_1^* k_1 + K_1^* K_2^* k_2 \quad (2)$$

Поскольку нет прямых доказательств того, какое строение имеет промежуточный продукт присоединения в указанных реакциях, представляется интересным получить какие-либо дополнительные сведения в данном направлении. Так как в этом

продукте в отличие от исходных веществ двойная связь C=O полностью (II) или, возможно, частично (I) исчезает, то на скорость рассматриваемых реакций, помимо индукционного эффекта заместителей В в RCOX, может оказывать влияние и эффект сопряжения заместителя R с двойной связью C=O [3,4] (естественно, эффект гиперконъюгации также должен иметь место). При этом, с одной стороны, сопряжение заместителей R с C=O способствует стабилизации исходных продуктов реакции, а, значит, и уменьшению констант равновесия K_1^* и K_2^* . С другой стороны, стабилизируя в медленной стадии переходные комплексы III и IY, близкие по своему строению к



конечным продуктам реакции [5], этот эффект должен благоприятствовать увеличению констант скорости k_1 и k_2 , как это имеет место при гидролизе ацеталей и кеталей [4]. Суммарное влияние на величину k будет зависеть от того, где влияние эффекта сопряжения будет доминирующим.

Цель настоящей работы состоит в проверке того, как сказывается влияние эффекта сопряжения заместителей R с двойной связью C=O в RCOX на скорости реакции ацилирования. Существенное проявление этого эффекта в данном случае подтвердило бы наличие тетраэдрической структуры (или близкой к ней) у промежуточного продукта присоединения в исследуемых реакциях. Для указанной цели нами использованы экспериментальные данные, полученные ранее Венкатараманом и Хиншельвудом [6] для реакции ацилирования *m*-нитроанилина различными ацилхлоридами (табл. I) в бензоле при 20°.

Известно, что скорость реакции в общем случае (с учетом влияния всех возможных в данной реакции эффектов) согласно принципу ланейной зависимости между изменениями свободной энергии определяется уравнением [3,7] :

Таблица I.
Константы скорости ацилирования м-нитроанилина различными хлорангидридами в бензоле при 20° [6].

№	R в RCOCl ^{*/}	k · 10 ²
1	Cl ₃ C-	27,69
2	ClH ₂ C-	41,64
3	C ₆ H ₅ CH ₂ -	2,079
4	CH ₃ -	1,231
5	CH ₃ CH ₂ -	0,945
6	C ₂ H ₅ CH ₂ -	0,683
7	(CH ₃) ₂ CH-	0,378
8	C ₆ H ₅ -	0,0324

*/ Из [6] выбраны данные только для таких R, для которых известны индукционные и стерические константы.

Таблица 2.
Результаты обработки данных табл. I по уравнениям (5) и (6).

Параметры	Уравнение (5)	Уравнение (6)
lg k ₀	- 0,573	0,057
ρ*	1,31	1,42
δ	1,09	1,45
h _n	- 0,366	- 0,609
ψ _{C₆H₅}	- 3,98	- 4,86
ΔΔ E _ψ	- 5,43	- 6,63

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \sigma^* + \delta E_s^0 + \Delta n_H h_H + \Delta n_C h_C + \Psi \quad (3)$$

где σ^* и E_s^0 - соответственно индукционные и стерические константы заместителей, ρ^* и δ - константы чувствительности реакции к индукционному и стерическому влиянию; h_H и h_C - гиперконъюгационные параметры, характеризующие данную серию реакций соответственно для связей С-Н и С-С; Δn_H и Δn_C - изменение числа связей С-Н и С-С, участвующих в гиперконъюгации при переходе от стандартного заместителя к данному; Ψ - эффект сопряжения.

Для вычисления неизвестных коэффициентов уравнения (3), за исключением Ψ , нами были использованы данные для первых семи представленных в табл. I хлорангидридов, в случае которых эффект сопряжения должен отсутствовать (т.е. $\Psi = 0$). Поскольку имеется недостаточное количество экспериментальных результатов для того, чтобы вычислить все неизвестные коэффициенты при помощи метода наименьших квадратов [8], мы с целью уменьшения количества последних использовали некоторые ниже следующие упрощения.

Если принять, что гиперконъюгационные параметры связаны [3] между собой соотношением

$$h_C = \frac{1}{2,5} h_H \quad (4)$$

то уравнение (3) превратится в (5) :

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \sigma^* + \delta E_s^0 + \left(\Delta n_H + \frac{1}{2,5} \Delta n_C \right) h_H \quad (5)$$

Можно также для расчетов вместо E_s^0 воспользоваться величинами E_s^c , включающими в себя гиперконъюгационную составляющую, обусловленную связями С-С [7]. Тогда (3) сведется к (6) :

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \sigma^* + \delta E_s^c + \Delta n_H h_H \quad (6)$$

Так как уравнения (5) и (6) являются приближенными и нельзя отдать предпочтения какому-либо одному из них перед

другим, то для расчетов применялись они оба. Коэффициенты этих уравнений, рассчитанные методом наименьших квадратов, представлены в табл. 2. На рисунке приведены зависимости логарифмов констант (исправлены на соответствующие стерические и гиперконъюгационные эффекты) от σ^* . В случае же реакций бензоилхлорида в правых частях (5) и (6) в соответствии с (3) необходимо учитывать член Ψ . Его значения (в логарифмических единицах), определенные в обоих случаях путем подстановки в (5) и (6) соответствующих параметров для группы C_6H_5 , не сильно отличаются друг от друга (табл. 2). Изменение энергии сопряжения $\Delta\Delta E_{\psi}$ для группы

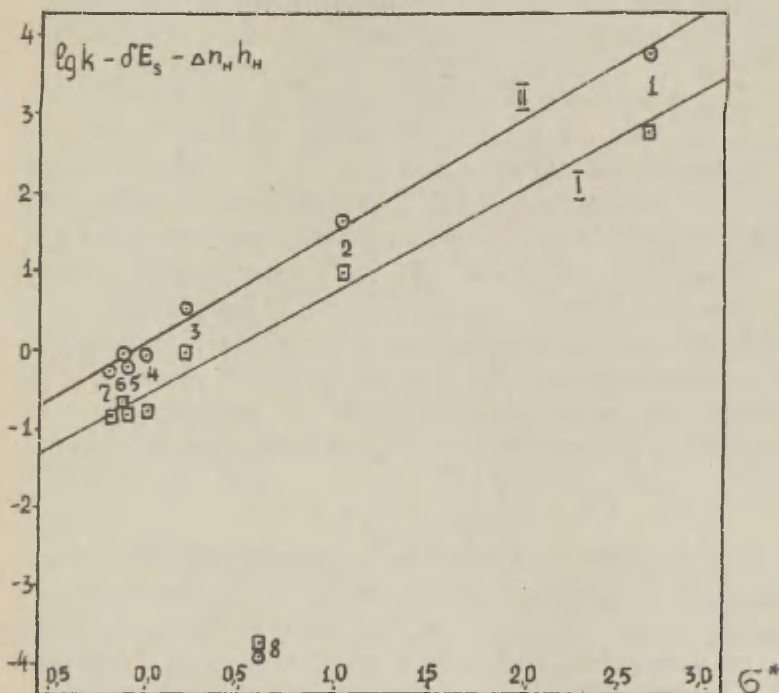
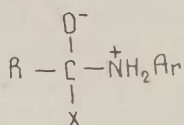


Рисунок. Зависимость $\lg k - \delta E_s^0 - \Delta n_n h_n$ (I) и $\lg k - \delta E_s^c - \Delta n_n h_n$ (II) от σ^* . Обозначения точек такие же, как и в табл. I.

C_6H_5 с $C=O$ в бензоилхлориде (равное $2.303 RT \Psi_{C_6H_5}$) составляет в среднем 6 ккал/моль, т.е. практически совпадает с энергией сопряжения двойной связи с системой π -связей [3]. Последнее свидетельствует о том, что, по-видимому, в промежуточном продукте сопряжение отсутствует, и, следовательно, этот продукт имеет тетраэдрическое (или близкое к этому) строение с простыми связями у центрального атома углерода. Последнее хорошо согласуется со структурой \bar{II} . Что же касается структуры \bar{I} , то она, если реакция протекает преимущественно по пути В, вероятно, приближается к следующему биполярному типу:



Отрицательное значение величины $\Psi_{C_6H_5}$ свидетельствует о том, что эффект сопряжения, стабилизируя исходные продукты, затрудняет образование промежуточных продуктов \bar{I} и \bar{II} в равновесных стадиях А и Б, чем и объясняется значительное понижение реакционной способности бензоилхлорида по сравнению с ацетилхлоридом. Ввиду этого можно допустить, что влияние эффекта сопряжения на медленные стадии В и Г, которое, как уже указывалось, должно бы ускорять их, по-видимому, или несущественно, или полностью отсутствует.

ВЫВОДЫ.

1. При помощи корреляционных уравнений вычислена величина эффекта сопряжения фенильной группы со связью $C=O$ в бензоилхлориде. Найдено, что сопряжение в ацилирующем агенте, стабилизируя исходное состояние, затрудняет протекание реакции ацилирования аминов галоидангидридами карбоновых кислот.

2. Полученные результаты подтверждают идею о том, что промежуточный продукт присоединения в реакциях ацилирования

имеет тетраэдрическое строение с одинарными связями у центрального атома углерода.

Л И Т Е Р А Т У Р А.

1. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, *ЖОХ*, 32, 2290(1962).
2. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, *ЖОрХ* (в печати).
3. В.А.Палы, *Успехи химии*, 30, 1069(1961).
4. Р.У.Тафт, в кн. "Пространственные эффекты в органической химии", ИЛ, М., гл. 13(1960).
5. М.Бендер, "Механизм катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот", "Мир", М., 74(1964).
6. N Venkataraman, C. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, 4977(1960).
7. В.А.Палы, в сб. "Корреляционные уравнения в органической химии", г. Тарту, том I, 3 (1962).
8. Ю.В.Линник, Методы наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений, Гос.изд. физ.-мат.лит., М., 167(1962).

To the Problem of the Structure of Intermediate in
Acylation Reactions of Amines in Nonpolar Media.

A.F.Popov, N.M.Oleinik, L.M.Litvinenko
Donetzk Physic and Technology Institute,
Donetzk State University, Donetzk, U.S.S.R.

Received December 2, 1965.

S u m m a r y

I,2

We have continued our previous studies in order to explain the mechanism of the acylation reaction of arylamines with halideanhydrides of the carboxylic acids. In this paper experimental data⁶ (see Table I) of the acylation reaction of m-nitroaniline with several acylchlorides (in benzene solution) are treated in terms of constraints (5) or (6) of a more general Taft's equation (3).

The results of these calculations are presented in Table 2 (see also Figure in the Russian text).

PhCOCl deviates from good linear relationships which were found to be present for other compounds.

On the basis of the extent of this deviation the energy of the $\pi-\pi^*$ resonance interaction between the phenyl-group and C = O double bond was calculated. $\Delta\Delta E_{\psi}$ was found to be equal - 5.4 and - 6.6 kcal/mole using constraints (5) and (6) respectively. An inference was made that the π -resonance effect in the PhCOCl molecule lowers the reactivity of the latter in the acylation reaction of amines (due to the initial-state resonance stabilization).

It was also concluded that the intermediate (adduct of amine and halideanhydride) in these reactions

has a tetrahedral structure (with ordinary bonds at the central carbon atom).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОЭФИРОВ

У. Влияние структуры нуклеофильного центра на скорость внутримолекулярного N-алкилирования аминоэфиров.

Б.А.Порай-Кошиц, Л.М.Крюкова

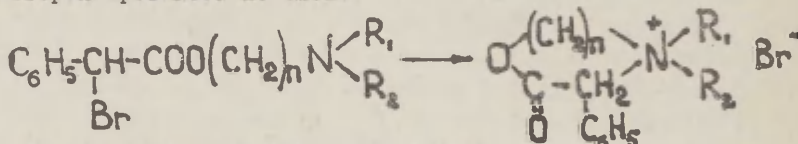
Ленинградский технологический институт им.Ленсовета

Поступило 4 января 1965 г.

В предыдущем сообщении было показано, что аминоэфиры, производные диалкиламиноэтанола и некоторых α -замещенных фенилуксусных кислот, в виде оснований неустойчивы. Они подвергаются реакции внутримолекулярного N-алкилирования с образованием соответствующих производных морфолония^{I/}.

Целью предлагаемой работы было изучение зависимости скорости циклизации в ряду диалкиламиноалкиловых эфиров фенилбромуксусной кислоты от строения аминспирта.

Реакцию внутримолекулярного N-алкилирования, которая протекает по схеме:



можно рассматривать как частный случай алкилирования аминов.

В некоторых работах, посвященных исследованию влияния строения аминов на скорость алкилирования, есть данные о наличии корреляции между нуклеофильной реакционной способностью аминов и их основностью.

Так, установлена линейная зависимость логарифма константы скорости реакций от значений pK_a для *p*- и *m*-замещенных диметиланилинов, пиридинов и имидазолов^{2,3,4/}

Однако, многочисленные попытки вскрыть корреляцию между основностью и нуклеофильной реакционной способностью аминов, отличающихся углеводородными радикалами при атоме азота, были безуспешными^{5,6,7/}. В ряде работ отмечается влияние стерических факторов на нуклеофильность аминов^{8,9,10/}.

Известно, что основность аминов коррелируется индукционными константами Тафта^{II/}. Поэтому, логично, ожидать, что реакционная способность аминов будет линейно зависеть от полярных констант Тафта, а, следовательно, и от основности в тех случаях, когда меняется заместитель далеко от центра основности или когда рассматривается ряд аминов с разными заместителями, обладающими одинаковыми пространственными эффектами. В этих случаях изменение структуры в пределах ряда аминов выражается, главным образом, в полярном влиянии.

В рассматриваемом нами ряду аминоэфиров меняются заместители у центра основности от метильной до изобутильной группы. Эти группы обладают близкими по значению полярными константами σ^* и различными стерическими константами E_s . (см.табл. I).

Таблица I.

Полярные и стерические константы заместителей^{I2/}.

R	σ^*	E_s
CH ₃	0	0
C ₂ H ₅	-0,1	-0,07
C ₃ H ₇	-0,115	-0,36
изо C ₃ H ₇	-0,19	-0,47
C ₄ H ₉	-0,13	-0,39
изо C ₄ H ₉	-0,125	-0,93

Следовательно, скорость реакции внутримолекулярного N-алкилирования в изучаемом ряду должна определяться в большей мере стерическими эффектами заместителей, чем основностью нуклеофильного реакционного центра.

Экспериментальные данные подтверждают это предположение. Определенные нами константы скорости реакции циклизации показывают, что циклизация аминокэфиров замедляется при увеличении объема и разветвления радикалов у атома азота, независимо от степени основности соответствующего аминок спирта (см. табл. 2 и 3).

Таблица 2.

Константы скорости циклизации аминокэфиров
 $C_8H_5 - \underset{\delta_2}{CH} - COO(KH_2)_n N \overset{\delta_1}{\underset{R_2}{|}}$ в этиловом спирте при 25°C.

№ соедин.	R_1	R_2	n	$K \cdot 10^{-2} \text{мин}^{-1}$	Метод измерения
I	CH ₃	CH ₃	2	2,14 ± 0,04	А, Б
II	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2	0,32 ± 0,01	Б
III	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	2	0,14 ± 0,01	А
IV	CH ₃	C ₄ H ₉	2	1,00 ± 0,05	А
V	CH ₃	изоC ₃ H ₇	2	0,67 ± 0,07	А
VI	CH ₃	изоC ₄ H ₉	2	0,2 ± 0,03	А
VII	CH ₃	CH ₃	3	0,4 ± 0,01	Б
VIII	CH ₃	CH ₃	4	0,1 ± 0,02	Б

На рисунке I видно, что наблюдается корреляция

$$\lg \frac{K}{K_0}, \text{ где } K_0 - \text{ константа скорости циклизации}$$

соединения I, со стерическими константами заместителей E_s .

Более строгая корреляция, очевидно, наблюдалась бы при введении поправок на полярные влияния, т.е. при применении уравнения: $\lg \frac{K}{K_0} = \delta E_s + \rho \sigma^*$

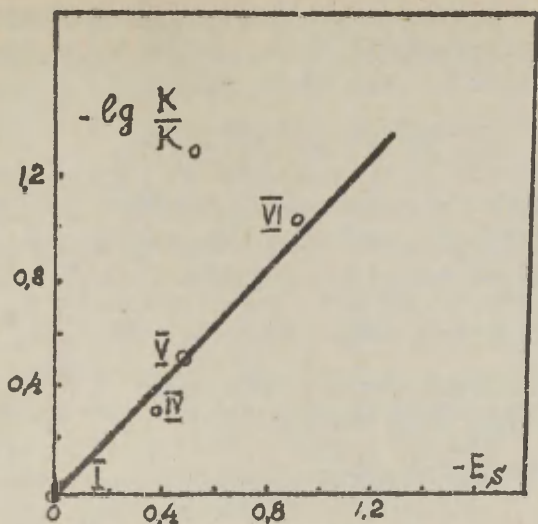


Рис. I. Зависимость $lg K/K_0$ от стерических констант заместителей E_S .

Соединения УП и УШ циклизуются с образованием семи- и восьмичленных лактоновых колец. Из таблицы 2 видно, что скорость образования лактоновых циклов уменьшается при увеличении длины углеводородной цепи в аминокислотной части молекулы.

Константы скорости циклизации определялись титриметрически по увеличению концентрации ионного брома в спиртовых растворах аминоэфиров, а также, в некоторых случаях спектрофотометрическим методом.

Полученные по обоим методам константы согласуются между собой в пределах 3%.

Реакция в изучаемых условиях необратима и описывается уравнением первого порядка.

Внутримолекулярное N -алкилирование в спиртовых растворах аминоэфиров сопровождается побочным процессом, не связанным с выделением ионного галоида. Возможно, идет

взаимодействие с растворителем по сложной связи.

Основность аминоспиртов не определялась экспериментально, а рассчитывалась по уравнению:

$$pK_a = 9,61 - 3,3 \sum \sigma^{*II} \quad (1)$$

Для сравнения значения pK_a аминоспиртов были вычислены также другим методом по уравнению, предложенному для расчета основности третичных аминов общей формулы $N(R_1)(R_2)(R_3)^{I3/}$.

$$pK_a = P_R + P_{R_2} + P_{R_3} + 3X_R + 3X_{R_2} + 3X_{R_3} \quad (2)$$

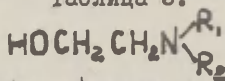
где P_R - полярный параметр заместителя

X_R - структурный параметр

(значения P_R и X_R см. I3)

Таблица 3.

Основность аминоспиртов



R_1	R_2	n	$\sum \sigma^{*}$	pK_a по уравн. (1)	pK_a по уравн. (2)	pK_a из лит. I5/
CH_3	CH_3	2	0,20	8,95	9,13	9,15
C_2H_5	C_2H_5	2	0	9,61	9,73	9,6
C_3H_7	C_3H_7	2	-0,03	9,71	9,67	-
CH_3	C_4H_9	2	0,07	9,38	9,48	-
CH_3	изо C_3H_7	2	0,01	9,58	9,48	-
CH_3	изо C_4H_9	2	0,075	9,36	9,30	-
CH_3	CH_3	3	0,072	9,37	-	9,3
CH_3	CH_3	4	0,0259	9,53	-	9,55

а) σ^{*} для R CH_2 группы приблизительно равны 0,36
для группы R I4/. Для CH_2OH $\sigma^{*} = 0,555$ I4/

Для CH_2CH_2OH $\sigma^{*} = 0,36 \cdot 0,555 = 0,2$

Для $CH_2CH_2CH_2OH$ $\sigma^{*} = 0,36 \cdot 0,2 = 0,072$

Рассчитанные по обоим методам значения рКа аминокислот согласуются между собой и литературными значениями с ошибкой 0,1-0,2 рКа.

Экспериментальная часть

Аминоэфиры I-III были получены из бромангидрида фенилбромуксусной кислоты и соответствующих аминокислот по общей методике, приведенной в предыдущем сообщении^{1/}.

Методика определения констант скорости реакций циклизации

Метод А. $2 \cdot 10^{-4}$ г-м бромистоводородной соли аминокислоты растворяют в 96% этиловом спирте в мерной колбе на 200 мл, доводят объем до метки, помещают в термостат, добавляют эквимолекулярное количество спиртового раствора этилата натрия /5 мл 0,04N раствора/.

Через определенные промежутки времени отбирают пробы по 15 мл, смешивают с 1 мл 0,5N HNO_3 и титруют 0,06N раствором азотнокислой ртути по индикатору дифенилкарбазону. Измерения проводят при температуре 25° в реакционном растворе.

Метод Б. $1 \cdot 10^{-5}$ г-м вещества растворяют в 96% спирте в мерной колбе на 50 мл, добавляют эквимолекулярное количество спиртового раствора этилата натрия, доводят объем до метки и измеряют оптические плотности раствора во времени. Измерения проводят в термостатированных кюветах при 25° при двух длинах волн (245 и 264 м/г).

Литература

1. Б. А. Порай-Кошиц, Л. М. Крюкова, И. Я. Квитко, ЖОХ, 35, 1098 (1965).
2. W. C. Davies, H. W. Addis, J. Chem. Soc., 1937, 1622.
3. D. P. Evans, H. B. Watson, R. Williams, J. Chem. Soc., 1939, 1345.
4. R. F. Hudson, Chimie, 16, N 6, 173 (1962).
5. W. V. Drake, S. M. Mc Elvain, J. Amer. Chem. Soc., 56, 1810, (1934)

6. S. Hünig, M. Kiesel, J. prakt. Chem.,/4/, 5, 224 (1958).
7. С.Г.Кузнецов, Е.В.Рогинская, ЖОХ, 33, 5, 1570 (1963).
8. D.P. Evans, J. Chem. Soc., 1944, 422.
9. H.C. Brown, W.H. Bonner, J. Am. Chem. Soc., 75, 14 (1953).
10. С.Г.Кузнецов, Д.В.Иоффе, ЖОХ, 31, 7, 2289 (1961).
11. H.K. Hall, Jr., J. Am. Chem. Soc., 79, 5441 (1957)
12. Р.У.Тафт мл., Пространственные эффекты в органической химии, гл.13, М., ИЛ., 1960.
13. G. Chremola, H. Zimmermann, Chimia, 18, 265 (1964).
14. J. Clerk, D.D. Perrin, Quart. Rev. 13, XVIII, 295.
15. Е.А.Гусева, Б.А.Порай-Кошиц, Этот сборник, т.П, № 4, 29 (1965).

Investigation of Aminoesters.

V. The Influence of the Nucleophilic Centres Structure on the Rate of Aminoesters Intramolecular N-Alkylation.

B.A.Porai-Koshits, L.M.Kryukova.

Chair of Dyes, Leningrad Institute of Technology,
Leningrad.

Received January 4, 1966.

Summary

Aminoester-derivatives of some α -substituted phenyl - acetic acids and dialkylaminoethanol were shown previously [1] to be unstable as the bases. They were cyclized to form morpholin derivatives.

In this study the influence of the nucleophilic centres structure of the Aminoesters with the general formula $C_6H_5 - \underset{\text{Br}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{COO}(\text{CH}_2)_n - \text{N} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix}$ on the rate of the

cyclization has been investigated.

In the series of Aminoester under consideration N-alkyl-substituents range from methyl- to i-butylradicals.

Since σ^* constants for these N-alkyl substituents are similar and E_s constants are different (Table 1), one may infer, that the rate of Aminoester cyclization depends upon the steric hindrance effects rather than on the basicity of the nucleophilic centre.

The results obtained from the kinetic study confirm this assumption.

The first-order rate constants of Aminoesters intramolecular N-alkylation are found to decrease with the increase of N-alkyl substituents volume regardless of the corresponding aminoalcohols basicity (Table 2,3). The correlation of the $\lg \frac{k}{k_0}$ VS. E_s - constants for the N-alkyl substituents is observed (Fig.1).

The aminoalcohols basicity was calculated by two methods according to Eq.(1) and (2). The data obtained are

presented in Table 3.

Dimethylaminopropyl- and dimethylaminobutylesters of phenylbromoacetic acid are cyclized to form seven- and eight-lactone cycles.

The data in Table 2 show that the rate of cyclization is decreased with the extension of hydrocarbon chain in the aminoalcohols part of a molecule.

Experimental.

The titrometric and spectrophotometric techniques for the rate measurements were used.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕКОТОРЫХ
АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. I. О СВЯЗИ НЕКОТОРЫХ СПЕКТРАЛЬ-
НЫХ ДАННЫХ С σ -ПАРАМЕТРАМИ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ.

А.В. Финкельштейн
Сибирский технологический институт
Красноярск

Поступило 7 февраля 1966 г.

Обнаружение связи между рядом физических свойств ароматических соединений и σ - параметрами заместителей естественно вызвало многочисленные попытки отыскания возможности применения уравнения Гаммета для корреляции спектральных данных. В частности значительные усилия были направлены на обнаружение зависимости между частотами максимумов полос электронных спектров поглощения замещенных бензола и константами заместителей.

Не останавливаясь на анализе работ этого плана, так как они уже рассматривались на страницах настоящего журнала [1], заметим лишь, что для дизамещенных производных бензола хорошую линейную корреляцию между частотами максимумов K - полос электронных спектров поглощения и σ -параметрами удалось получить только для случая инвариантных электрон-донорных и варьруемых электроакцепторных заместителей.

Затруднения в отыскании единой корреляционной схемы в обсуждаемом случае определяются, вероятно, следующим.

Если молекула данного вещества может находиться в двух энергетических электронных состояниях - основном, характеризуемом энергией E^0 и возбужденном E^* , то

характеристики может быть самым разнообразным, то для широкого круга заместителей трудно ожидать наличия единой простой зависимости между константами Гаммета и положением максимумов K - полос поглощения в спектрах растворенных веществ.

Вместе с тем, как уже было показано нами [3], существует некоторая характеристика, легко определяемая по электронным спектрам поглощения, но не зависящая от положения электронных уровней возбужденного и основного состояния молекулы в парах. Такой характеристикой является величина сольватохромного эффекта ($\Delta \bar{\nu}_{4,2}$), т.е. смещение полос спектра поглощения, обусловленное заменой растворителя.

Действительно согласно (1) и рис. I

$$\Delta \bar{\nu}_{4,2} = \bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2 = \frac{\sum W_i}{hc} \quad (2)$$

Как видно из (2) величина сольватохромного эффекта определяется совокупностью однотипных характеристик, зависящих от свойств и структуры молекул растворенного вещества и молекул растворителей. Если для группы соединений типа $R_j C_6 H_4 X_k$ при $k = const.$ определить величину сольватохромного эффекта, используя для всех веществ этого ряда одну пару растворителей, то различия значений $\Delta \bar{\nu}_{4,2}$ будут иметь своей причиной только те изменения W , которые обусловлены разной химической природой и положением варьируемого заместителя. В данном случае можно ожидать весьма простой зависимости спектральной характеристики от констант заместителей при условии соблюдения правила

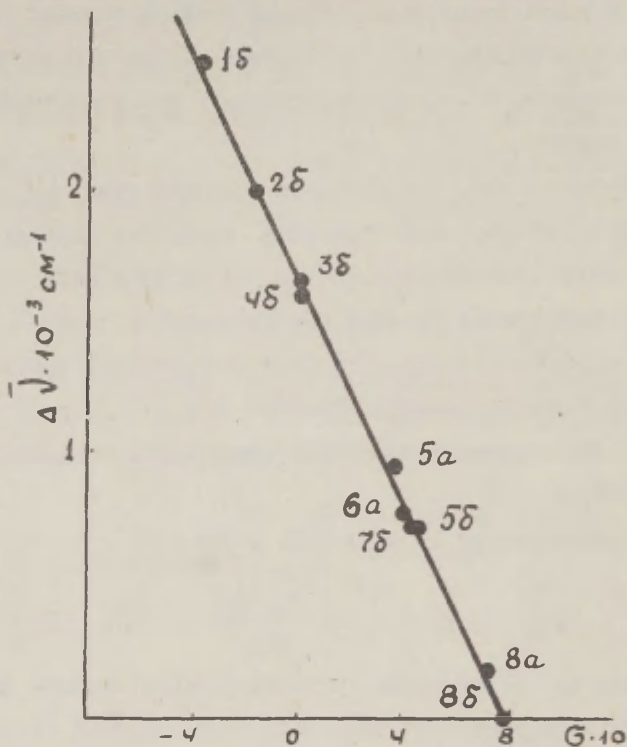


Рис. 2. Зависимость величины сольватохромного эффекта соединений типа $RC_6H_4NO_2$ от σ -Гаммета.

1 - $R = OH$; 2 - CH_3 ; 3 - H ; 4 - $NHCOCH_3$

5 - CHO ; 6 - Br ; 7 - $COOH$; 8 - NO_2

a - мета, δ - пара

ДСЗ для изменения энергии стабилизации. В самом деле, если

$$W_{ij} - W_{i0} = \rho_i \sigma_j, \text{ то}$$

$$\sum_{i=1}^n W_{ij} - \sum_{i=1}^n W_{i0} = \sigma_j \sum_{i=1}^n \rho_i = \rho \sigma_j$$

В целях проверки сказанного выше, нами были сняты электронные спектры поглощения различных дизамещенных производных бензола в нормальном гептане и абсолютном этаноле и обработаны спектральные данные, имевшиеся в литературе.

Спектры снимались обычным методом на спектрофотометре СФ-4. Препараты и растворители тщательно очищались. Величина сольватохромного эффекта рассчитывалась как разность частот максимумов К-полос спектров поглощения в гептане и этаноле.

Значения $\Delta \bar{\nu}_{1,2}$ и соответствующие σ -Гаммета для некоторых замещенных производных нитробензола приведены на рисунке 2.

Как видно из рисунка 2 между величиной сольватохромного эффекта и σ - параметрами Гаммета у приведенных в данном сообщении соединений наблюдается вполне отчетливо выраженная линейная зависимость. Аналогичная зависимость наблюдалась для замещенных производных ацетофенона, *o*-аминоазобензола и некоторых других соединений. Последнее, по всей вероятности, указывает на наличие взаимосвязи между изменениями энергии стабилизации и энергии активации, которые обусловлены одинаковыми изменениями структуры молекул и разрешает предположить возможность своеобразного

"моделирования" химических реакций взаимодействия^{х/} растворенное вещество – растворитель при соответствующем подборе растворителей.

Л и т е р а т у р а

1. А.Б.Томчин, Л.С.Эфрос, "Реакционная способность органических соединений" 2, 59 (1964).
2. *N. Bayliss, E. Mc. Rae, J. Phys. Ch.* 58, 1002 (1954)
3. А.В.Финкельштейн, С.В.Лукьянчук, М.А.Наукина, Э.М.Кузьмина, *И.Ф.Х.* 38, 2964 (1964).

^{х/} Речь идет о взаимодействии не вызывающем существенных изменений в молекулах растворенных веществ и растворителей.

Absorption Spectra and Reactivity of Some Aromatic
Compounds. I. On the Relationship between Some Spectral
Data and Hammett's σ -Parameters.

A.V.Finkelstein
Siberian Institute of Technology, Krasnoyarsk,
U.S.S.R.

Received February 7, 1966.

S u m m a r y

The causes of difficulties in searching for single correlation scheme for the frequencies (wave numbers) of the electronic absorption spectra K - bands of the bisubstituted derivatives of benzene, as the authors presume, are probably due to the fact that according to Fig.1 and Eqn.(1) the experimental values of $\bar{\nu}_1$ depend on the difference of the energy levels of excited and ground state of the molecule in the gas phase and on the corresponding ground and excited state solute - solvent interaction energy terms. These parameters are different in their origin, and they differently react to same changes of the structure. The existence of spectral characteristics, dependent only on the stabilization energy was suggested, and the values of the solvatochromic effect $\Delta \bar{\nu}_{12}$ may be considered as a quantitative measure of this parameter. The latter was experimentally determined for the various bisubstituted derivatives of benzene and the existence of the good correlation between the values of $\Delta \bar{\nu}_{12}$ and Hammett's σ -parameters was found to be present. The applicability of this relationship to the substituted derivatives of nitrobenzene was demonstrated (see Fig.2).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ pK_{RCOOH} И КОНСТАНТ δ^*
ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ R

В.Ф.Одиков

Институт катализа СО АН СССР

г. Новосибирск

Поступило 14 февраля
1966 г.

В связи с исследованием каталитической активности карбоновых кислот широкого ряда ^I требовалось уточнить, а иногда определить заново значения их констант диссоциации. Наиболее распространённым методом определения pK_{RCOOH} является потенциометрический, но он обычно даёт ошибки при низких pH, меньших $-lg/NA/2$. Поэтому в данной работе потенциометрический метод применялся для определения pK кислот, более слабых, чем $ClCH_2COOH$, а определения pK более сильных кислот выполнены кондуктометрически.

Полученные значения pK , приведённые в табл. I, являются средними из нескольких определений. Значения pK , определённые потенциометрически, везде, за исключением $BzCH_2COOH$, хорошо совпадают с литературными данными и могут считаться достаточно надёжными. Из значений pK , определённых кондуктометрически, pK_{ClCH_2COOH} совпало с литературными данными, pK_{CHCl_2COOH} заметно отличается от них, pK_{CCl_3COOH} не совпало и pK_{CHBr_2COOH} определено впервые. Расхождения с литературными данными обусловлены, по видимому, следующими причинами: I) при кондуктометрическом определении pK_{CHCl_2COOH} в работе ⁴ использованы произвольные допущения о зависимо-

Таблица I.

Результаты определений pK_{RCOON}

Кислота	pK_{25}					
	литературные данные	метод		экспериментальные данные	метод	
		метод	число		метод	число
CCl_3COOH	0,635	И	3	$-0,03 \pm 0,03$	К	7 + 5
$CHCl_2COOH$	1,323	К	4	$1,275 \pm 0,01$	К	7 + 5
$CNBr_2COOH$	-	-	-	$1,40 \pm 0,01$	К	6 + 5
$ClCH_2COOH$	от 2,851	К		$2,84 \pm 0,015$	К	6 + 5
		П	5	$2,865 \pm 0,01$	П	2 × 7
	до 2,874	И		$2,855 \pm 0,015$	Среднее	
$BrCH_2COOH$	2,902	К	6	$2,975 \pm 0,015$	П	2 × 7
	2,87	П	7			
CH_3OCH_2COOH	3,570	П	8	$3,575 \pm 0,005$	П	2 × 7
$ClCH_2CH_2COOH$	4,096 (18°C)	П	9	$4,12 \pm 0,01$	П	3 × 7

К - кондуктометрический, П - потенциометрический,
И - индикаторный метод определения pK ;

И для кондуктометрического метода - число измеренных λ_{NaA} + число измеренных λ_{NaA} , для потенциометрического метода - число "титрований" (опытов по частичной нейтрализации $RCOON$) × число измеренных pH при каждом "титровании".

сти электропроводности раствора от его вязкости; 2) при индикаторном определении $pK_{\text{CCl}_3\text{COOH}}$ ³ использован индикатор динитрофенол, область перехода которого лежит немного выше, чем $pK_{\text{CCl}_3\text{COOH}}$. Поэтому предлагаемые значения pK для $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{COOH}$ и CCl_3COOH , повидимому, более надёжны, чем имеющиеся в литературе.

По полученным значениям pK_{RCOOH} на основе корреляции по уравнению Тафта¹⁰

$$\lg \frac{K}{K_0} = \rho^* \sigma^* \quad \text{или} \quad pK_0 - pK = \rho^* \sigma^* \quad (1)$$

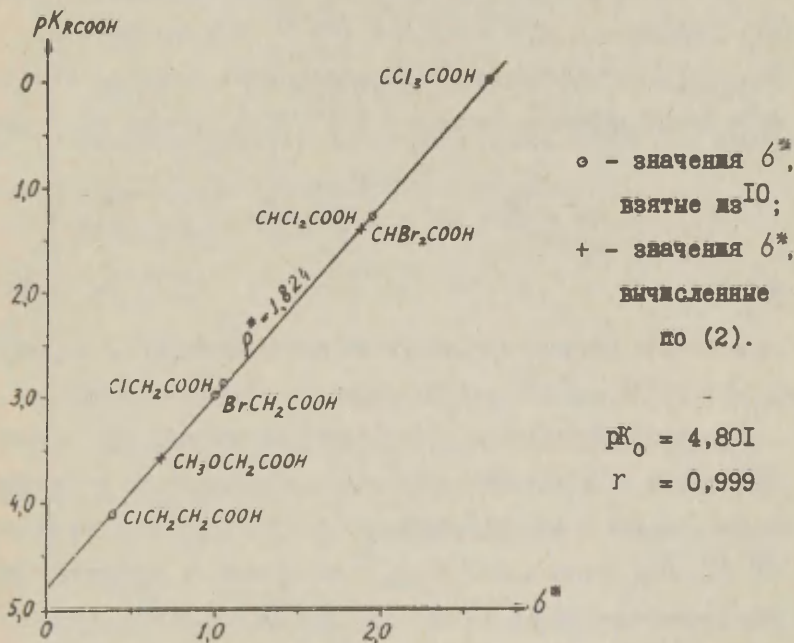
во-первых, было вычислено отсутствующее значение $\sigma^*_{\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2}$, а во-вторых, уточнено значение $\sigma^*_{\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3}$, для которого ранее приводились две величины¹¹: 0,52 и 0,65. Значение $\rho^* = 1,721$, данное для корреляции pK_{RCOOH} Тафтом¹², не очень точно, так как оно является средней величиной для всех заместителей, тогда как по современным представлениям алкильные и электроотрицательные заместители необходимо рассматривать отдельно¹³. Поэтому ρ^* было вновь вычислено методом наименьших квадратов, исходя из семи экспериментально определённых значений pK_{RCOOH} и пяти точно известных значений σ^* (табл.2); оно оказалось равным 1,824 (рис.1). Результаты расчётов σ^* по формуле

$$\sigma^* = \frac{4,801 - pK}{1,824} \quad (2)$$

приведены в табл.2 (средняя квадратичная ошибка 0,015) и даны $\sigma^*_{\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2} = 1,87$ и $\sigma^*_{\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3} = 0,67$.

Результаты вычисления значений δ^*

Заместитель	литературные данные δ^*	вычислено по (2)
OCl_3	2,65	2,645
CHCl_2	1,94	1,93
CHBr_2	-	1,87
ClCH_2	1,05	1,07
BrCH_2	1,00	1,00
CH_3OCH_2	0,52 и 0,65	0,67
ClCH_2CH_2	0,385	0,37

Рис. I. Корреляция ρK_{RCOOH} с полярными константами δ^* Тафта.

Экспериментальная часть и методы расчётов

Исходные карбоновые кислоты - ClCH_2COOH , BrCH_2COOH , HCl_2COOH , CHBr_2COOH , CCl_3COOH , $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$ и $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ - были получены и очищены, как описано в ¹. Титрованные растворы - 0,400 н КОН и концентрированный NaOH (оа ч.д.а.) - перед употреблением были освобождены от карбонатов. Все измерения проводились при 25°C и ионной силе $I \leq 0,1$. Коэффициенты активности f вычислялись по формуле ¹⁴ (3)

$$-\lg f = \frac{0,505\sqrt{I}}{1 + 1,6\sqrt{I}} \quad (3)$$

Потенциометрические определения рК проводились на рН-метре GLD (Австрия), откалиброванным по стандартным буферным растворам с рН = 4,005 и 9,185 ¹⁵. Для определения pK_{RCOOH} 2,00 миллимоля RCOOH разбавлялись водой до 47,5 мл и частично нейтрализовались 0,400 н КОН. Расчёты по формуле

$$\text{pK} = \text{pH} + \lg \frac{[\text{HA}]_0 - \frac{[\text{H}^+]}{f}}{I f} \quad (4)$$

$$\text{где } I = [\text{A}^-]_0 + \frac{[\text{H}^+]}{f} \quad (5)$$

выполнялись методом последовательных приближений, начиная с $f_0 = 1$; $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ - активность H^+ -ионов в растворе.

Кондуктометрические определения рК проводились на кондуктометре II (Чехословакия), откалиброванным по магазину сопротивлений и по эталонным 0,1 и 0,01 н водным растворам KCl ¹⁶. Для определений pK_{RCOOH} измерялось электропроводности водных растворов RCOOH ($0,0125 \leq c \leq 0,4 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$) и RCOONa ($0,0125 \leq c \leq 0,1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$), затем по формуле

$$\lambda = \frac{1000 L \theta}{C} \quad (6)$$

(L - электропроводность, $\theta = 0,553 \text{ ом}^{-1}$ - постоянная электропроводов) вычислялись эквивалентные электропроводности λ .

Степени диссоциации α находились методом последовательных приближений по Мак-Иннесу - Шедловскому¹⁷ по формуле

$$\alpha = \frac{\lambda_{\text{HA}}}{\lambda_{\text{HA}}} \quad (7)$$

где для построения функции

$$\lambda_{\text{HA}} = \lambda_{\text{HCl}} - \lambda_{\text{NaCl}} + \lambda_{\text{NaA}} = f(\sqrt{\text{HA}/\alpha}) \quad (8)$$

использовались найденные значения λ_{NaA} , а также известные из литературы значения λ_{HCl} и λ_{NaCl} ¹⁸. Значения pK_{RCOOH} вычислялись по формуле

$$pK = -\lg \frac{[\text{HA}] \cdot \alpha^2 \cdot f^2}{I - \alpha} \quad (9)$$

Выводы

1. Измерены константы диссоциации семи карбоновых кислот жирного ряда с отрицательными заместителями R.

2. По полученным данным вычислены $\delta^*_{\text{CH}_2\text{Br}} = 1,87$ и $\delta^*_{\text{CH}_2\text{OCH}_2} = 0,67$.

Литература

1. В.Ф.Одяков, К.И.Матвеев. Кинетика и катализ (в печати)
2. А.Альберт, Е.Сергент. Константы ионизации кислот и оснований. Изд. "Химия" М. 1964. Стр.38 - 40.
3. H.v.Halban, J.Brüll. Helv.chim.acta. 27 N°7 1719-1727 (1944).
4. E.Schreiner. Z.anorg.und allgem.Chem. 122 N°3-4 226

(1922).

5. G.Kortüm, W.Vogel, K.Andrussow. Dissotiation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution. London. Butterworths. 1961. P.292.

6. D.J.G.Ives, J.H.Pryor. J.Chem.Soc. 1955 July 2104.

7. K.S.MeCallum, W.D.Emmons. J.Org.Chem. 21 №3 367-368 (1956).

8. E.King. J.Am.Chem.Soc. 82 №14 3575 - 3584 (1960).

9. E.Larson. Z.phys.Chem. A165 №1 53 - 64 (1933).

10. В.А.Пальм. Усп.хим. 30 №9 1074 - 1076 (1961).

11. Справочник химика, 2-е изд. Том III. Изд. «Химия» М.-Л. 1964. Стр.954 - 955.

12. Р.У.Тафт. в сб. «Пространственные эффекты в органической химии» ИЛ М. 1960. Стр.608.

13. Ссылка ¹⁰, стр.1104.

14. Ссылка ², стр.53 - 57.

15. Ссылка ², стр.163.

16. Ссылка ¹¹, стр.657.

17. D.A.MacInnes, T.Shedlowsky. J.Am.Chem.Soc. 54 №4 1429 - 1438 (1932).

18. T.Shedlowsky. J.Am.Chem.Soc. 54 №4 1411 - 1428 (1932).

Determination of pK_{RCOOH} and δ^* Constants
for Some Electronegative Substituents R

V.F.Odyakov

Institute of Catalysis
Siberian Department of Academy of Sciences
Novosibirsk

Received February 14,
1966.

S u m m a r y

The dissociation constants for ClCH_2COOH , BrCH_2COOH , $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$ and $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ were determined by pH measurements in partly neutralized RCOOH solutions, those for ClCH_2COOH , CHCl_2COOH , CHBr_2COOH and CCl_3COOH by conductance measurements in RCOOH and RCOONa solutions. All measurements were carried out at 25°C and ionic strength $I \leq 0,1$. The pK values obtained for ClCH_2COOH , $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$ and $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ were in good agreement with literature data, those for CHCl_2COOH and CCl_3COOH were evidently more exact than earlier data, $pK_{\text{CHBr}_2\text{COOH}}$ was determined first (see Table I). The seven pK values obtained and the five well-known δ^* constants¹⁰ were used to calculate $\delta^*_{\text{CH}_3\text{OCH}_2}$ and $\delta^*_{\text{CHBr}_2}$ using Equation (I) (see Table 2). All pK and δ^* values obtained were used to investigate the catalytic activities of these RCOOH ¹.

ОБ "ОРТО-ЭФФЕКТЕ" В РЯДУ КРАСИТЕЛЕЙ С
АНТИПИРИНОВЫМИ ЯДРАМИ.

В.В. Смирнов

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 7 марта
1966 г.

С целью дальнейшего исследования реакционной способности красителей группы антипиринового оранжевого было проведено изучение влияния заместителей, находящихся в орто-положении к центральному углеродному атому, на величину ρK_r этих красителей. Имеющиеся литературные данные¹, а также найденные значения ρK_r для вновь синтезированных $o\text{-CH}_3\text{-}$ и $o\text{-Br-}$ производных позволили рассмотреть возможность применения различных наборов констант заместителей для корреляции величин ρK_r в этой реакционной серии.

Оказалось, что в данном случае не пригодны σ_o^* Тафта², а также различные серии величин σ_o^0 З. Однако, наблюдается хорошая корреляция величин ρK_r с σ_I -константами/или, что то же самое, $-\sigma^*/2$ /рис.1/.

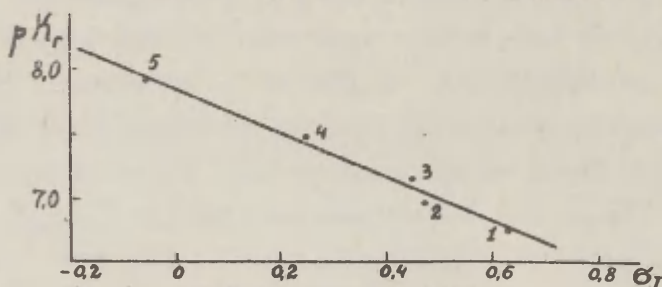


Рис.1. Зависимость ρK_r орто-производных антипиринового оранжевого от σ_I .

$$\rho = 1,75; / 20^\circ\text{C}; / \Gamma = 0,994; \mathcal{S} = 0,06/.$$

Обозначения: 1. $o\text{-NO}_2$, 2. $o\text{-Cl}$, 3. $o\text{-Br}$, 4. $o\text{-OCH}_3$,
5. $o\text{-CH}_3$.

Дальнейшее изучение показало, что σ_I пригодны также для описания влияния орто-заместителей на величину константы скорости реакции образования диантипириларилкарбинолов /рис.2/.

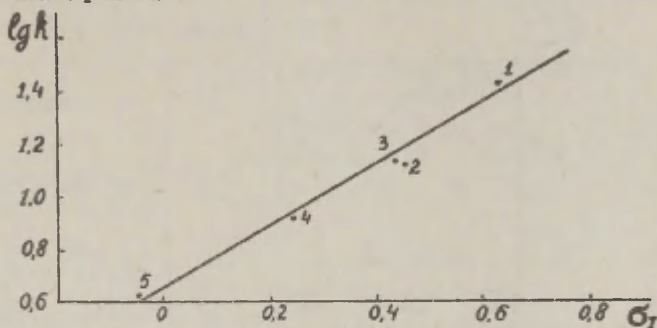


Рис.2. Зависимость констант скорости реакции образования диантипириларилкарбинолов от σ_I .

$$\rho = 1,18; /20^{\circ}\text{C}/, \quad /r = 0,989; S = 0,06/.$$

Цифровое обозначение заместителей — то же, что на рис.1.

Применимость σ_I -величин показывает, что орто-заместители влияют на реакционную способность антипириновых красителей только индуктивно. Этот факт можно объяснить тем, что под влиянием стерических препятствий орто-заместители выведены из копланарности с фенильным ядром, что нарушает их сопряжение с реакционным центром⁴.

Из результатов кинетических измерений при различных температурах были определены значения ΔH^{\ddagger} и ΔS^{\ddagger} этой реакции. Оказалось, что энтальпия и энтропия активации в этом случае меньше, чем для соответствующих мета- и пара-замещенных карбинолов⁵, причем, прямой зависимости между ΔG^{\ddagger} и ΔH^{\ddagger} не наблюдается /рис.3/. Таким образом, л.с.э. выполняется, но отсутствует изокинетическое соотношение^{6,7}.

Это свидетельствует о том, что в рассматриваемой реакционной серии, кроме индуктивного аффекта, существу-

ет еще к другой эффект заместителя /"механизм взаимодействия" 6/, изменяющий величины ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger но не оказывающий влияния /в пределах изученного интервала температур/ на ΔG^\ddagger 8

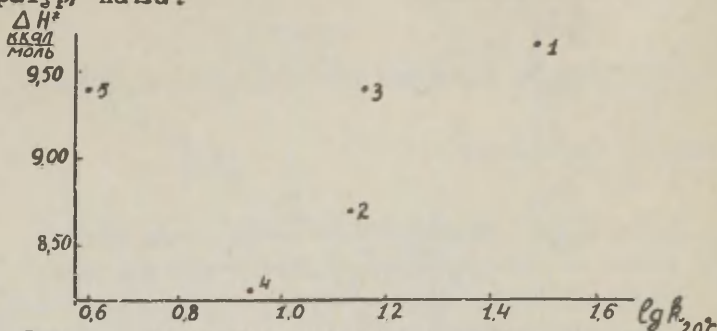


Рис.3. Отсутствие компенсационного эффекта в реакционной серии превращения орто-производных антипиринового оранжевого в карбинолы.

Цифровое обозначение заместителей- то же, что на рис.1.

Таким эффектом, вероятно, является стерическое препятствие сольватации реакционного центра. В пользу такого предположения свидетельствует понижение как энthalпии, так и энтропии активации. Как было отмечено в ряде работ, изменения величин ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger , вызванные стерическим препятствием сольватации, могут взаимно компенсироваться, не оказывая, таким образом, влияния на величину ΔG^\ddagger 10,11

Экспериментальная часть.

Все красители были получены по аналогии с синтезом антипиринового оранжевого.¹² В табл.1. приведены характеристики лейкосоединений и карбинолов о-СН₃- и о-Вг-замещенных красителей, не описанных в литературе. Спектры этих красителей даны на рис.4.

Определение pK_r , а также констант скорости образования диантипирилдилкарбинолов проводилось по

методике, описанной ранее.¹²

Таблица 1.

Температура плавления и данные элементарного анализа лейкосоединений и карбинолов орто-производных антипиринового оранжевого.

№	Название	Т.пл.	Результаты элементарного анализа			
			Найдено %		Вычислено %	
			С	Н	С	Н
1.	Диантипирил-о-метилфенилметан	250	74,87	6,35	75,31	6,28
2.	Диантипирил-о-бромфенилметан	258	64,29	5,26	64,09	4,97
3.	Диантипирил-о-метилфенилкарбинол	110	73,22	6,34	72,87	6,07
4.	Диантипирил-о-бромфенилкарбинол	120	% Br		% Br	
			14,34		14,31	

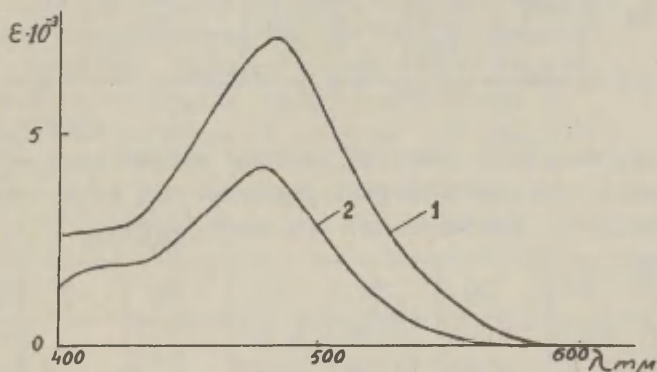


Рис.4. Спектры поглощения водных растворов орто-производных антипиринового оранжевого.

1. Перхлорат диантипирил-о-бромфенилкарбинола.
2. Перхлорат диантипирил-о-метилфенилкарбинола.

Данные, полученные при определении значений pK_T , а также результаты кинетических измерений приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2.

Влияние pH на величину оптической плотности растворов орто-производных антипиринового оранжевого.

Заместитель	λ_{max} mμ	pH	ϵ	α	pK_T
o-NO ₂	479	6,89	0,505	0,459	6,82
		6,52	0,653	0,593	6,69
		6,34	0,783	0,712	6,73
		6,08	0,911	0,827	6,76
		3,00	1,100	1,000	-
o-Br	481	7,17	0,672	0,398	7,15
		6,44	1,143	0,660	7,14
		5,86	1,301	0,769	7,14
		3,00	1,370	1,000	-
o-CH ₃	476	7,50	0,541	0,719	7,91
		7,30	0,612	0,813	7,94
		6,56	0,722	0,958	7,92
		3,00	0,758	1,000	-

Таблица 3.

Значения констант скорости реакции образования орто-замещенных диантипирилкарбинолов при различных температурах. /Размерность констант $\frac{d}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$ /.

Заместитель	°C	35	30	25	20	15	10	ΔH^\ddagger
o-CH ₃		9,50	7,10	5,37	4,20	-	-	9,41
o-OCH ₃	47	7,50	14,40	11,16	8,52	-	-	8,26
o-Cl	-	-	31,10	23,15	13,52	9,56	-	9,39
o-Br	-	-	22,60	17,60	13,70	10,30	-	8,71
o-NO ₂	-	-	-	38,50	29,60	21,90	15,30	9,66

Вероятная погрешность определения ΔH^\ddagger составляет $\pm 0,20 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$.

В ы в о д ы

1. Влияние заместителей, находящихся в орто-положении к центральному углеродному атому в диантипирилариметановых красителях, на величину pK_T , а также на константу скорости превращения этих красителей в карбинолы описывается индукционными константами- σ_I .
2. У орто-производных антипиринового оранжевого значения энергии активации и энтропии активации меньше, чем у соответствующих мета- и пара-замещенных красителей.
3. Отсутствие прямолинейной зависимости между величинами ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger вызвано эффектом /"механизмом взаимодействия"/, имеющим нэокинетическую температуру, близкую к изученному интервалу температур. Таким эффектом, по-видимому, является стерическое препятствие сольватации реакционного центра в катионе красителя со стороны орто-заместителей.

Л и т е р а т у р а

1. О.Ф.Гинзбург, Д.В.Иоффе, *ЖОХ*, 25, 1738/1955/.
2. Р.У.Тафт, гл. XIII в книге "Пространственные эффекты в органической химии", ИЛ, М., 1960.
3. В.М.Маремьян, Реакционная способность органических соединений, Тарту, 2,/3/, 13/1965/.
4. П.Б.Д. де ла Мар, гл. XII в книге "Успехи стереохимии", ГНТИ, М., 1961.
5. В.В.Синёв, О.Ф.Гинзбург, Э.И.Квят, Реакционная способность органических соединений, Тарту, 2,/3/, 90/1965/.
6. J.E.Leffler, E.Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, John Wiley and Sons, Inc., N.Y., 1963.
7. C.D.Ritchie, W.F.Sager, Progress in Physical Organic Chemistry, 2, John Wiley and Sons, Inc., N.Y., 1964.
8. C.D.Ritchie, Symposium on Linear Free Energy Correlations, North.Caroline, U.S. 1964.
9. R.E.Robertson, R.L.Heppollette, J.M.Scott, Canad.J.Chem., 37, 803/1959/.
10. K.J.Laidler, Trans.Farad.Soc., 55, 1725/1959/.
11. Н.М.Папёе, W.J.Canady, T.W.Zawadzki, K.J.Laidler, Trans.Farad. Soc., 55, 1734/1959/.
12. В.В.Синёв, Э.И.Квят, О.Ф.Гинзбург, *ЖОХ*, 36, 000/1966/.

On the "Ortho-Effect" in the Series of
Diantipyrilarylmethane Dyes.

V.V.Sinev

Leningrad Lensoviet Technological Institute

Received March 7,
1966.

S u m m a r y

1. The effect of the substituents, introduced in ortho-position to the central carbon atom of diantipyrilarylmethane dyes, on the hydrolysis equilibrium constants and also on the rate constants of conversion of these dyes into carbinol bases is described by the inductive substituent constants σ_I .
2. The values of activation enthalpy and entropy of the Antipyrine Orange ortho-derivatives are less than those of corresponding meta- and para- substituted dyes.
3. Absence of the linear relation between ΔH^* and ΔS^* is caused by some additional interaction mechanism having an isokinetic temperature close to the experimental temperature range. The steric hindrance of ortho-substituents to the reaction site solvation in the initial state is probably such a mechanism.

О НЕКОТОРЫХ ОТКЛОНЕНИЯХ ОТ КОРРЕЛЯЦИИ ПРОТОННЫХ
ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ И ПОСТОЯННЫХ $J_{\text{C}^{13}\text{H}}$
ИНДУКЦИОННЫМИ σ^* -КОНСТАНТАМИ ТАФТА

Т.В. Лёшина, Ю.Н. Молин, В.П. Мамаев

Институт химической кинетики и горения и
Новосибирский институт органической химии СО АН СССР

Поступило 12 февраля 1966 г.

Ранее было показано [1], что протонные химические сдвиги в замещенных метанах CH_3XZ , исправленные на анизотропию магнитной восприимчивости заместителей, связаны с суммой σ^* -констант Тафта для этих заместителей линейной зависимостью (X, Y, Z - заместители 1-11 из табл. I, см. рис. 1). Однако для соединений, содержащих в качестве заместителя CN -группу, наблюдались значительные отклонения от этой зависимости. Для выяснения причины этих отклонений мы включили в рассмотрение соединения, содержащие многоатомные электроотрицательные заместители ($-\text{NC}_2, -\text{COR}, -\text{COOH}$).

Анизотропные поправки для $\text{NO}_2, \text{COR}, \text{COOH}$ -групп были вычислены нами по методу Гэльдштейна и Редди [3], основанному на предположении о существовании линейной зависимости между составляющей химического сдвига, обусловленной электронной плотностью на протоне (δ исправл.) и константой спин-спинового взаимодействия этого протона с ядром C^{13} ($J_{\text{C}^{13}\text{H}}$). Сопоставление исправленных химических сдвигов для соединений, содержащих эти заместители, с суммой σ^* -констант Тафта показало, что во всех этих случаях имеют место систематические отклонения от найденной в [1] зависимости $\sum \sigma^*$ от δ иопр. (см. рис. 2).

Принимая во внимание, что исправленный химический сдвиг для заместителей 1-11 связан линейно как с $\sum \sigma^*$,

так и с $\gamma_{\text{C}^{13}\text{H}}$, естественно было ожидать, что между величинами $\Sigma\delta^*$ и $\gamma_{\text{C}^{13}\text{H}}$ также будет существовать линейная зависимость. Как видно из рис.3, такая зависимость для указанных заместителей действительно имеет место. Она описывается уравнением

$$\gamma_{\text{C}^{13}\text{H}} = 110,2 + 11,2\Sigma\delta^*$$

с коэффициентом корреляции 0,99. Значительные отклонения от этой зависимости наблюдаются для тех же заместителей (рис.4), которые приводят к отклонениям от прямой $\Sigma\delta^*$ - δ испр.

Наиболее простое объяснение наблюдаемых отклонений могло бы заключаться в том, что анизотропные поправки для заместителей CN , NO_2 , CON , OON определены неверно. Однако такое предположение кажется нам маловероятным, поскольку эти поправки близки по величине к поправкам для других групп сходного строения. Особенно показательное сопоставление групп $\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{C}\equiv\text{CN}$, последняя из которых не приводит к отклонениям от установленных корреляций. Вполне естественно, что этим сходным по строению электронным оболочкам группам соответствуют одинаковые анизотропные поправки и близкие значения некоторых других физических характеристик (табл. 3). В то же время индукционные константы Тафта для этих групп отличаются на 2 единицы.

Общей особенностью заместителей, вызывающих отклонение от установленных корреляций, является наличие у этих заместителей значительных собственных дипольных моментов. Как следует из табл. 4, величины отклонений от корреляций симбатны с дипольными моментами соответствующих монозамещенных метана. Исключение составляет лишь карбоксильная группа. Возможно, это связано со склонностью карбоксильной группы к образованию димеров, что может привести к особенностям влияния этой группы как на величину $\nu_{\text{C-H}}$, так и на свойства реакционного центра.

Связь отклонений от корреляции с дипольными моментами заместителей позволяет высказать предположение, что причина этих отклонений лежит в особенностях влияния электрического поля диполя на химическую реакционную способность. При рассмотрении этих особенностей следует учитывать, что индукционное влияние заместителей на реакционную способность складывается не только из изменения электронной плотности в реакционном центре, но и из влияния тех электрических полей, которые действуют на атакующий реагент. Строго говоря, лишь первый из этих эффектов должен быть связан непосредственно с химическим сдвигом. В случае заместителей, не имеющих собственного дипольного момента, эти эффекты примерно пропорциональны друг другу, и поэтому σ^* -константы должны коррелировать с исправленными химическими сдвигами. В случае заместителей с собственными дипольными моментами упомянутая симбатность нарушается, поскольку диполь создает дополнительные электрические поля. Именно с этим, по нашему мнению, и связаны отклонения от корреляций. В рамках изложенных представлений отклонение точек от корреляционных прямых по оси $\Sigma \sigma^*$ для соединений с дипольными заместителями является количественной мерой вклада "эффекта поля" диполя в σ^* -константу Тафта [16].

Рассмотренная гипотеза не является единственным возможным объяснением наблюдающихся отклонений. В литературе высказывалось предположение, что все факторы, входящие в величину σ^* -константы Тафта, являются электростатическими [5]. С другой стороны, имеются указания на то, что и химический сдвиг обусловлен исключительно действием электрических полей [17, 18]. Проведенные нами оценочные расчеты по формуле Бэкингема-Машера [17] показывают, что основной вклад в величину протонного сдвига CH_2X действительно вносит электрическое поле заместителя X. При такой интерпретации природы химических сдвигов и σ^* -констант между этими величинами должна существовать пропорциональность

независимо от природы заместителей X, Y, Z в соединениях СНХУZ. Отклонения в таком случае могут быть связаны, по-видимому, лишь с тем, что положение заместителя по отношению к реакционному центру в соединениях, на которых измерены индукционные константы, не идентично с расположением заместителей относительно резонирующего протона в соединениях СНХУZ. Косвенным подтверждением такого предположения являются описанные в литературе [19,20] случаи неприменимости констант Тафта к определению реакционной способности соединений типа СНХУZ, где X, Y, Z - заместители, имеющие дипольные моменты.

Отсутствие в литературе единой точки зрения на физический смысл σ^* -констант, а также недостаточное количество экспериментальных данных о применимости σ^* -констант Тафта к реакционным сериям с различной геометрией молекул не позволяет пока сделать окончательный выбор между двумя вышеприведенными гипотезами.

Т а б л и ц а № I

Поправки на анизотропию химических сдвигов ($\Delta\delta_{ан}$)
и σ^* -константы Тафта

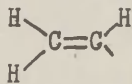
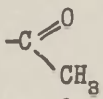
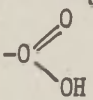
№ пп	Заместитель	Анизотропн. поправка $\Delta\delta_{ан}$ (м.д.)	σ^* [2]	Дипольный момент μ (Д)
I	-H	0	+ 0,49	-
2	-CH ₃	-1,00	0,00	0,4
3	-Cl	+0,37	+ 2,90	-
4	-Br	+0,62	+ 2,80	-
5	-I	+0,87	+ 2,36	-
6	-C≡CR	-0,25	+ 1,30	0,75
7	-C ₆ H ₅	-1,65	+ 0,60	-
8		-1,00	+ 0,653	-
9	F	-1,20	+ 3,10	-
10	-OH	-1,15	+ 1,45	1,69
11	-OAlk	-1,15	+ 1,55	1,29
12	-C≡N	-0,25	+ 3,60	3,94
13	-NO ₂	-1,55	+ 3,90	3,50
14		-1,54	+ 1,65	2,84
15		-1,00	+ 2,90	1,73

Таблица № 2

Химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия γ C^{13} -H в соединениях СНХУZ

№ пп	Формула	δ набл. (м.д.)	γ C^{13} -H (гц)
1	2	3	4
1	CH ₄	0.25 [3]	125.0 [3]
2	CH ₃ -CH ₃	0.88 [4]	126.0 [10]
3	CH ₃ F	4.30 [4]	149.0 [10]
4	CH ₃ Cl	3.05 [4]	150.0 [13, 10]
5	CH ₃ Br	2.68 [4]	152.0 [13, 10]
6	CH ₃ I	1.98 [3]	151.0 [13, 10]
7	CH ₃ C ₆ H ₅	2.34 [4]	126.0 [10]
8	CH ₃ CH ₂ CH ₃	0.90 [4]	- -
9	(CH ₃) ₂ C=CH ₂	1.67 [3]	126.0 [3, 10]
10	CH ₃ C≡CH	1.66 [3]	132.0 [3]
11	CH ₃ CH=CHCH ₂ CH ₃	1.95 [3]	128.0 [3]
12	CH ₃ CH=CH-C $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$	- -	129.0 [3]
13	CH ₃ OCH ₃	3.27 [7]	140.0 [10]
14	CH ₃ OC ₆ H ₅	3.72 [7]	143.0 [10]
15	CH ₃ OH	3.47 [6, 7]	141.0 [10]
16	CH ₃ CF ₃	- -	132.5 [8]
17	CH ₃ CH ₂ CH ₃	1.25 [4]	- -
18	CH ₃ CH ₂ C ₆ H ₅	2.60 [4]	- -
19	CH ₂ (C ₆ H ₅) ₂	3.92 [4]	127.0 [13]
20	CH ₃ CH ₂ Br	3.33 [3]	151.0 [3, 13]
21	CH ₃ CH ₂ Cl	3.50 [3]	152.0 [3, 13]
22	CH ₃ CH ₂ I	3.08 [3]	149.0 [3, 13]
23	CH ₂ Cl ₂	5.33 [4, 5]	178.0 [10, 13]
24	CH ₂ Br ₂	4.94 [4]	178.0 [13]

1	2	3	4
25	CH_2I_2	3.90 [4]	173.0 [10,13]
26	CH_2BrI	4.40 [3]	176.0 [3]
27	BrCH_2CI	5.00 [3]	179.5 [3]
28	ClCH_2I	4.99 [5]	- -
29	CH_2F_2	- -	185.0 [11]
30	$\text{ClCH}_2-\text{C}\equiv\text{OCH}_2\text{CI}$	3.98 [3]	158.0 [3]
31	$\text{HC}\equiv\text{OCH}_2\text{CI}$	3.96 [3]	- [3]
32	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{I}$	3.78 [6]	- -
33	$\text{CH}_2(\text{Br})-\text{C}\equiv\text{OCH}_2\text{Br}$	3.74 [3]	160.0 [3]
34	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	3.86 [5]	- -
35	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CI}$	4.51 [5]	152.0 [13]
36	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$	4.42 [5]	153.0 [13]
37	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{F}$	- -	151.0 [13]
38	$\text{CH}(\text{CH}_3)_3$	1.50 [4]	- -
39	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$	2.78 [4]	- -
40	$\text{ClCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	3.90 [4]	- -
41	$\text{BrCH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	4.03 [4]	- -
42	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CI}$	4.13 [4]	- -
43	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	4.20 [4]	151.0 [13]
44	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{I}$	4.24 [4]	- -
45	CHCl_3	7.27 [6]	209.0 [10,13]
46	CHBr_3	6.85 [6]	206.0 [10]
47	CH_3CN	1.96 [3]	136.5 [3]
48	ClCH_2CN	4.10 [3]	160.5 [8,3]
49	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CN}$	3.15 [3]	- [3]
50	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	2.62 [6]	- -
51	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CN}$	4.20 [6]	- -

I	2	3	4
52	CHCl_2CN	6.08 [8]	191.5 [8,13]
53	$\text{CH}_2(\text{CN})_2$	3.58 [8]	145.2 [8,10]
54	CH_3NO_2	4.30 [7]	147.0 [10]
55	CH_3COCH_3	2.09 [4]	126.0 [10]
56	CH_3COOH	2.05 [4]	130.0 [12]
57	CH_2ClCOOH	- -	152.0 [12]
58	CHCl_2COOH	- -	181.0 [12]
59	$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	- -	132.0 [12]
60	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$	- -	146.0 [9]
61	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$	4.00 [14]	- -

Т а б л и ц а № 3

Сравнение характеристик $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$

Соединение	δ набл. (м.д.)	δ испр. (м.д.)	$\Delta\delta'$ ан. (м.д.)	$\eta_{\text{C}^{13}\text{-H}}$ (гц)	E	σ^*
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$	1,96	1,71	-0,25	136,5	3,2	3,60
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$	1,66	1,41	-0,25	132,0	2,9	1,30

E - электроотрицательность групп $\text{C}\equiv\text{CH}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$,
рассчитанная Миллером и Притчардом [10].

Т а б л и ц а № 4

Дипольные моменты [15] и отклонения по оси $\Sigma\sigma^*$
от корреляции δ исправл. - $\Sigma\sigma^*$ для
соединений CH_3X

Группа X	$-\text{C}\equiv\text{N}$	$-\text{NO}_2$	$-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	$-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$
CH_3X	3,94	3,50	2,84	1,73
Отклонение по оси $\Sigma\sigma^*$				
CH_3X	2,14	1,56	1,15	1,90

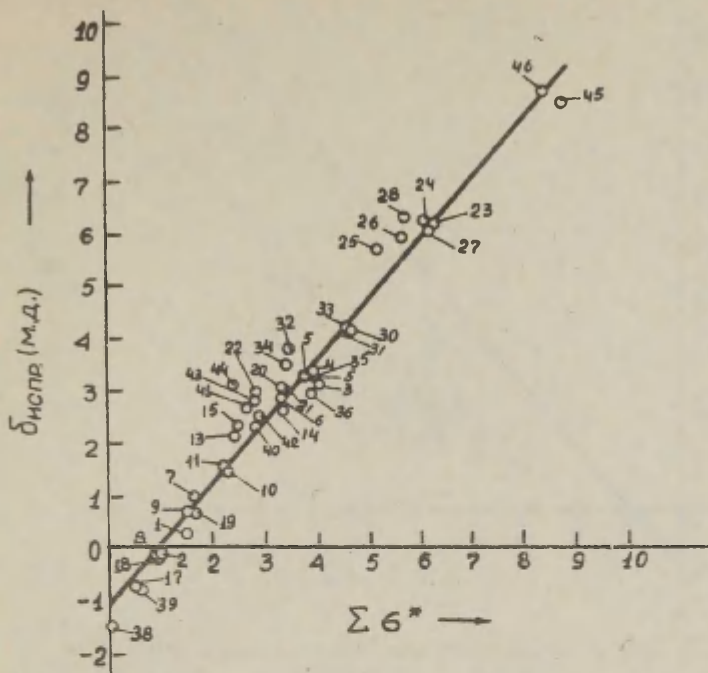


Рис. I Сопоставление исправленных сдвигов с $\Sigma \delta^*$ (нумерация точек соответствует нумерации соединений в табл.2).

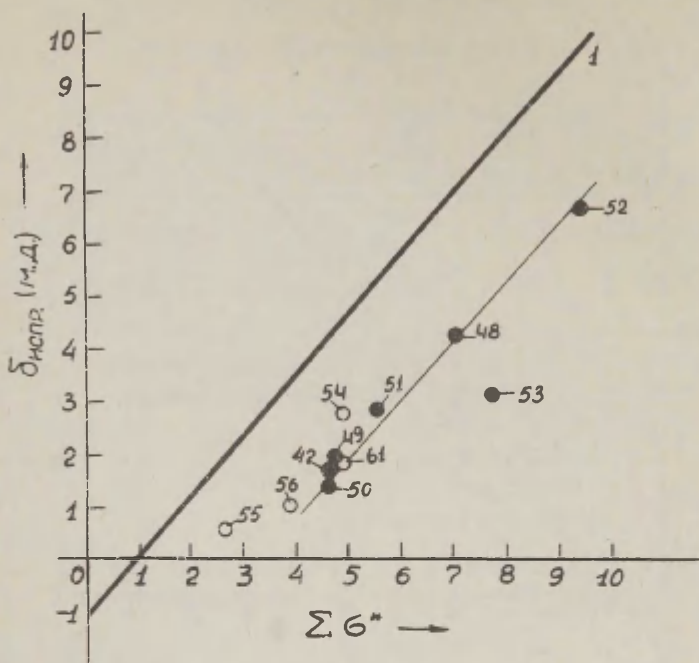


Рис.2 Сопоставление исправленных химических сдвигов с ΣG^* 1 - прямая с рис.1. 2 - прямая с точками, обозначенными черными кружками, соответствует соединениям с группой $C \equiv N$ (нумерация согласно табл.2)

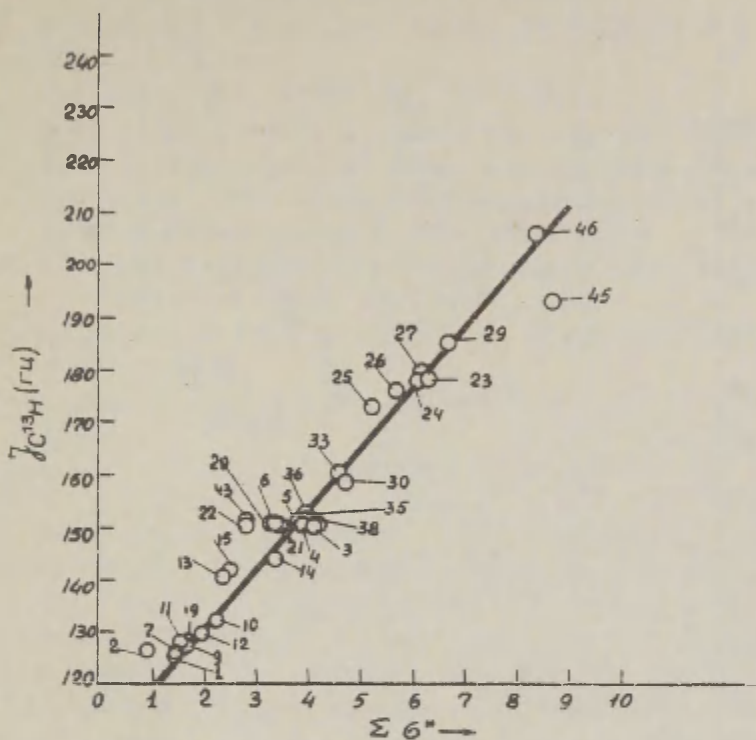


Рис.3 Сопоставление $\delta_{C^{13}-}$ и с $\Sigma \sigma^*$
 (нумерация точек соответствует нумерации соединений в табл.2)

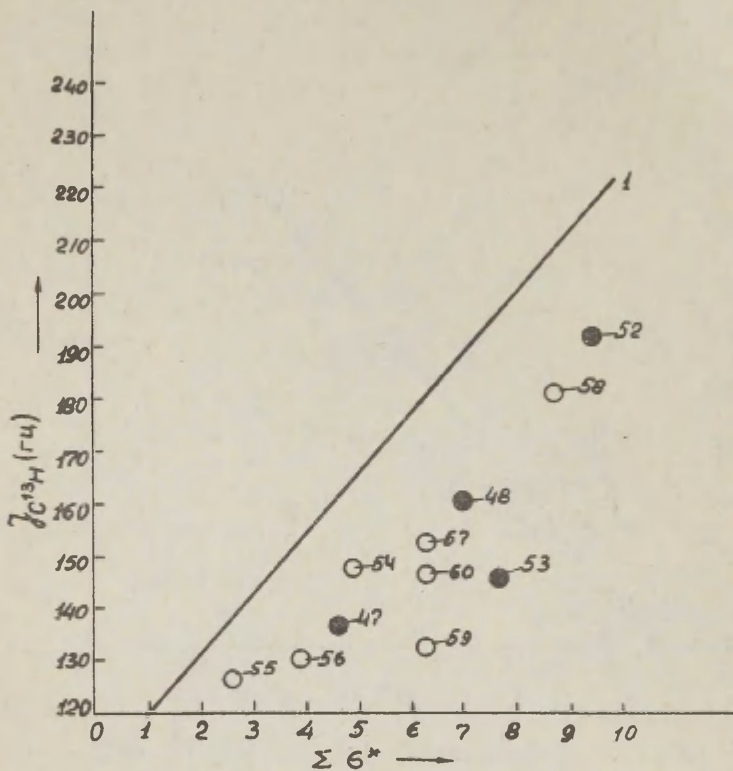


Рис.4 Сопоставление $J_{C^{13}H}$ с ΣG^* ; черными кружками обозначены точки, принадлежащие цианидам; I - прямая с рис.3 (нумерация согласно табл.2)

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.Н.Молин, Т.В.Лёшина, В.П.Мамаев, ДАН СССР, 163, 402 (1965).
2. В.А.Пальм, "Усп. химии", 30, 1069 (1961).
3. J.Goldstein, G.Reddy, J. Chem. Phys., 36, 2644 (1962).
G.Reddy, J.Goldstein, J. Chem. Phys., 38, 2736 (1963).
4. J.Stothers, "Elucidation of Structures by physical and chemical methods", part I, N-Y., 1963, p.175.
5. L.Jackman, "Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", 1962.
6. N.B.Bhacca, L.Johnson, J.Shoolery, "N.M.R. Spectra Catalog", 1962.
7. Сборник "Успехи органической химии", Мир, М., т.2, 255 (1964).
8. G.P.Van der Kelen, Z.Eeckhaut, J. Mol.Spectroscopy, 10, 141 (1963).
9. P.Lauterbur, J. Chem. Phys., 26, 217 (1957).
10. N.Miller, D.Pritchard, J. Chem.Phys., 31, 1471 (1959).
11. A.W.Douglas, J. Chem. Phys., 40, 2413 (1964).
12. N.Miller, P.Rose, J. Am. Chem. Soc., 84, 3973 (1962).
13. E.R.Malinowski, J. Am. Chem. Soc., 83, 4479 (1961).
14. B.P.Dailey, A.Gaver, W.Neikam, Disc. Farad. Soc., 34, 18 (1962).
15. S.Ph.Smyth, "Dielectric Behavior and Structure", McGraw-Hill, N-Y., 1956.
16. Р.В.Тафт мл. в сборнике "Пространственные эффекты в органической химии", ИЛ, М., 1960.
17. J.J.Musher, J. Chem. Phys., 37, 34 (1962).
18. A.D.Buckingham, Can. J. Chem., 38, 300 (1960).
19. В.М.Беликов, А.И.Тальвик и др., настоящий сборник, Тарту, 2, №1, 10 (1965).
20. А.И.Тальвик, настоящий сборник, 2, №1, 35 (1965).

On Some Deviations from the Correlation of Proton
Chemical Shift and $J_{C^{13}-H}$ Constant with Taft's
Induction σ^* Constants.

T.V.Leshina, Y.N.Molin, V.P.Mamayev.

Institute of Chemical Kinetics and Combustion
and Novosibirsk Institute of Organic Chemistry.
Novosibirsk.

Received February 12, 1966.

S u m m a r y

In the previous paper [1] there was established a linear relationship between chemical shifts corrected on the anisotropy of magnetic susceptibility and Taft's induction σ^* constants in substituted methanes (see Table I, Fig. I). CN substituted compounds do not follow this correlation [1]. For examining the nature of such deviations we have considered the compounds with polyatomic electronegative substitutes NO_2 , COR, COOH. Anisotropic corrections for NO_2 , COR, COOH groups were determined by means of Goldstein-Reddy's method [3]. NO_2 , COR, COOH substituted methanes do not follow the established correlation (see Fig. 2).

The correlation of the induction σ^* constants sum with spin-spin coupling constants $J_{C^{13}-H}$ for substituted methanes was also established, except for CN, NO_2 , COR, COOH substituted compounds (see Fig. 3, 4).

The main feature of these substituents is their own big dipole moment. The deviations from the correlation were found to be proportional to the values of the dipole moment (except for acetic acid, see Table 4). This relation makes us suppose that the reason of such deviations is

the influence of the dipole electric field on chemical reactivity.

On the other hand, if the chemical shift and Taft's induction σ^* constant have a purely electrical nature [5, 16, 17] the chemical shift and σ^* constant must be always correlated. In these cases the deviations can be explained if one takes into account the fact that the position of substitutes relative to the reaction centre in the compounds used for σ^* 's measurements is not the same as in the compounds used for the measurements of the chemical shift.

Применение корреляционных уравнений для выяс-
нения характера взаимодействия заместителей с
ферроценильным ядром

Э.Г.Перевалова, С.П.Губин, А.Н.Несмеянов

Химический факультет Московского
Государственного Университета
им.Ломоносова

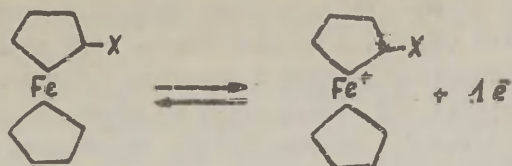
Институт элементоорганических соединений
АН СССР

г.Москва В-17, ГСП, ул.Вавилова,
дом № 14

Поступило: 15 февраля
1966 г.

За последние 10 лет реакционная способность ферроцена и его физические свойства изучены довольно обстоятельно¹⁾. Аromaticность ферроцена в настоящее время не вызывает сомнений. Исследованы химические и физические свойства некоторых замещенных ферроценов и отмечен ряд важных качественных закономерностей в изменении реакционной способности ферроценового ядра под влиянием различных заместителей. По-видимому, первой попыткой изучения влияния заместителей на реакционные центры в молекуле ферроцена была работа Ник.А.Несмеянова и О.А.Ревтова²⁾. Корреляции, проведенные позднее Литлом и Айзенталем³⁾ (правда, на ограниченном числе примеров), количественно подтвердили выводы этих авторов. Однако, систематические количественные исследования реакционной способности замещенных ферроценов до последнего времени почти не проводились и поэтому оставался неясным характер электронных эффектов в молекуле ферроцена.

В настоящей работе с помощью корреляционных уравнений проведен анализ полученных нами количественных данных о влиянии заместителей на реакцию обратимого окисления замещенных ферроценов^{4,5)}.



Эта реакция специфична для ферроцена и не имеет аналогий в других ароматических системах. При окислительно-восстановительных переходах ферроцена в феррициний катион и обратно не происходит существенных изменений в типе и характере связей атома железа с пятичленными кольцами ⁶⁾, о чем свидетельствует высокая химическая и электрохимическая обратимость ферроцен - феррициниевого электрода, отмечавшаяся многими исследователями ⁷⁾ и большая скорость обмена электрона в системе ферроцен - феррициний катион ⁸⁾, превышающая скорость обмена электрона между окисленной и восстановленной формами для типичных неорганических комплексов железа с большими симметричными ионами и насыщенными первыми координационными сферами ⁹⁾. У атома железа в молекуле ферроцена имеются электроны, не принимающие заметного участия в образовании связей с пятичленными кольцами ¹⁰⁾. Наличие таких электронов подтверждается специфическим электронодонорным участием атома железа в стабилизации соседнего катионного центра ¹¹⁾, изомеризацией ферроценметильного катиона в соответствующий ион-радикал ¹²⁾ и, наконец, образованием в сильно кислой среде протонированного ферроцена, в котором протон связан с атомом металла ¹³⁾. Очевидно, окислительно-восстановительные превращения в системе ферроцен-феррициний катион осуществляются за счет электронов атома железа, не участвующих в образовании связей с пятичленными кольцами. Из всего сказанного вытекает, что в изучаемой реакции обратимого окисления замещенных ферроценов в качестве реакционного центра выступает атом железа.

Этот реакционный центр имеет существенные отличия от обычных в органических соединениях реакционных центров.

В изучаемой реакции не происходит разрыва связей или образования новых связей, а осуществляется лишь перенос электрона от молекулы ферроцена к молекуле окислителя. Мы предполагаем поэтому, что заместители не могут оказывать просторанственного влияния на реакционную способность атома железа в реакции обратимого окисления замещенных ферроценов.

Другой своеобразной чертой атома железа как реакционного центра в молекуле ферроцена является его положение по отношению к пятичленному ароматическому кольцу и заместителю. Обычно изучалось влияние заместителей на реакционные центры, расположенные в плоскости соответствующих ароматических колец. Атом железа расположен между плоскостями ароматических пятичленных колец в молекуле ферроцена и это, как будет показано ниже, приводит к существенным особенностям во взаимодействии между ними.

Для количественного исследования взаимодействия заместителей с той или иной ароматической системой в последнее время часто применяется метод установления корреляций между разностями логарифмов констант равновесия или скорости реакции в исследуемой реакционной серии и константами σ , являющимися разностями логарифмов констант равновесия или скорости реакции в некоторой стандартной реакционной серии, т.е. тем самым сравнивается влияние заместителей на реакционную способность в исследуемой реакционной серии с влиянием тех же заместителей в некоторых стандартных реакционных сериях, для которых известен характер взаимодействия между заместителями, ароматическим ядром и реакционным центром. Правомочность такого сравнения вытекает из принципа линейной зависимости между изменениями свободных энергий ¹⁴⁾.

При этом надежность выводов, которые делаются на основании таких корреляций, в первую очередь зависит от набора исследованных заместителей. Только при широком наборе заместителей наличие хорошей линейной корреляции с тем или иным набором значений σ может указывать на сходство в ха-

рактуре влияния заместителей в исследуемой и в стандартной реакционных сериях.

В настоящей работе с константами σ коррелировались как разности логарифмов констант равновесия реакции обратимого окисления замещенного и незамещенного ферроценов, полученные из соответствующих потенциалов, так и сами потенциалы. В первом случае получающиеся значения ρ удобно сравнивать с значениями ρ для других реакционных серий. Высокая точность определения величин окислительно-восстановительных потенциалов позволила считать, что удовлетворительная линейная зависимость имеется лишь в тех случаях, когда коэффициент корреляции больше 0,970 (при корреляции $\lg K_x/K_H$) или больше 0,980 (при корреляции E_{f_0}).

В таблице I приведены величины окислительно-восстановительных потенциалов, величины разностей логарифмов констант равновесия и значения σ , применявшиеся для корреляций.

Корреляции с индукционными алифатическими константами заместителей σ^* Табл. I

Как и следовало ожидать, исходя из ароматичности ферроцена, уравнение Тафта, удовлетворительно описывающее реакционную способность многих алифатических систем, ^{I(4a)} не может применяться для описания реакционной способности большого числа замещенных ферроценов в реакции обратимого окисления (см. табл. 2, № I). Очевидно, влияние большинства исследованных заместителей в этой реакции не является только индукционным. Взаимодействие с заместителем определяется индукционным эффектом лишь в тех случаях, когда заместитель отделен от ядра метиленовым звеном, что хорошо видно из представленной на рис. I линейной зависимости (см. также табл. 2, № 2). Примерно такую же картину наблюдал Хох и сотр. ¹⁸⁾ при корреляции хронопотенциометрических $E_{I/4}$ -потенциалов некоторых алкилферроценов со значениями σ^* .

Таблица I

Величины, применявшиеся для корреляций

а) $C_5H_5FeC_5H_4X$

№№ пп :	-X	E_{f0} 4)	$lg \frac{K_x}{K_{CH_3}}$ х)	σ^* I46
I.	-OCH ₃	-0,166	0,541	1,45
2.	-CH ₃	-0,198	0,000	0,0
3.	-C ₂ H ₅	-0,199	-0,001	-0,100
4.	-C ₃ H ₇	-0,201	-0,005	-0,115
5.	-H	-0,245	-0,795	0,490
6.	-C ₆ H ₅	-0,284	-1,455	0,600
7.	-CH ₂ OH	-0,309	-1,870	0,555
8.	-CH ₂ OCH ₃	-0,302	-1,760	0,52
9.	-J	-0,384	-3,147	2,36
10.	-Br	-0,410	-3,587	2,8
11.	-Cl	-0,408	-3,553	2,9
12.	-CH ₂ ⁺ N(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅ Br ⁻	-0,479	-4,755	1,9
13.	-COOH	-0,499	-5,093	2,9
14.	-COOCH ₃	-0,511	-5,295	2,0

х) Вычислено по формуле $(\gamma) \lg \frac{K_x}{K_{CH_3}} = \frac{E_{f0}^x - E_{f0}^{-CH_3}}{0,0591}$

б) $C_5H_5FeC_5H_4CH_2X$

№№ пп :	-X	E_{f0} 4)	$lg \frac{K_x}{K_H}$ х)	σ^* I46)	I46)
				σ_{-CH_2X}	σ_{i-X}
I.	-CH ₃	-0,199	-0,001	-0,100	-0,05
2.	-C ₂ H ₅	-0,201	-0,005	-0,115	-0,05
3.	-H	-0,198	0,000	0,00	0,00
4.	-OH	-0,309	-1,878	0,555	0,25
5.	-OCH ₃	-0,302	-1,760	0,52	0,25
6.	-(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅ B	-0,479	-4,755	1,9	0,86 ^{xx)}

х) Вычислено по формуле $(\gamma) \lg \frac{K_x}{K_H} = \frac{E_{f0}^{-CH_2X} - E_{f0}^{-CH_3}}{0,0591}$

xx) Значение σ_i для заместителя -N(CH₃)(C₂H₅) принято равным значению σ_i для заместителя -N(CH₃)₃.

в) $C_5H_5FeC_5H_4X$

№№ пп:	-X	$E_{f_0}^{4)}$	$\rho_{KX/KH}^{X)}$	$\sigma_n^{15)}$	$\sigma_m^{15)}$	$\sigma_n^{0(14B)}$	$\sigma_m^{0(14B)}$	$\sigma_n^{15)}$	$\sigma_m^{16)}$	$\sigma_i^{14B)}$
I.	-OCH ₃	-0,166	1,286	-0,268	0,115	-0,16	0,06	-0,17	0,10	0,25
2.	-CH ₃	-0,198	0,795	-0,170	-0,069	-0,15	-0,07	-0,13	-0,06	-0,05
3.	-C ₂ H ₅	-0,199	0,778	-0,151	-0,07	-	-	-	-	-0,05
4.	-C ₃ H ₇ -изо	-0,198	0,795	-0,151	-	-	-	-	-	-
5.	-H	-0,245	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6.	-C ₆ H ₅	-0,284	-0,660	-0,01	0,06	0,00	-	-	-	0,10
7.	-COCH ₃	-0,324	-1,337	0,31	0,39	-	-	-	-	-
8.	-Cl	-0,384	-2,352	0,18	0,352	0,27	0,35	-	-	0,39
9.	-C ₆ H ₄ N C ₂ -II	-0,390	-2,453	0,265 ²²⁾	-	-	-	-	-	-
10.	Cl	-0,408	-2,758	0,227	0,373	0,27	0,37	0,25	0,41	0,47
11.	-Br	-0,410	-2,792	0,232	0,391	0,26	0,38	0,25	0,39	0,45
12.	-COOH	-0,499	-4,297	0,45	0,37	0,46	0,36	0,41	0,30	0,30
13.	-COOCH ₃	-0,511	-4,501	0,45 ^{XX)}	0,37 ^{XX)}	0,46	0,36	-	-	0,30
14.	-COOC ₂ H ₅	-0,520	-4,652	0,45	0,37	0,46	0,36	0,46	0,37	0,30

г) $X_1-C_5H_4FeC_5H_4-X_2$

	-X ₁	-X ₂	E_{f_0}	$\rho_{KX/KH}$	$\sum \sigma_i$
15.	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-0,150	1,607	-0,10
16.	-C ₂ H ₅	-COOH	-0,455	-3,553	0,25

х) Вычислено по формуле (Г) $\frac{\rho_{KX/KH}}{\sigma} = \frac{E_{f_0}^{XX} - E_{f_0}^{XX}}{0,6591}$

xx) Значения $\rho_{KX/KH}$ и $\sum \sigma_i$ для -COOCH₃ группы принимались равными значениям σ_n и σ_m для -COOC₂H₅-группы.

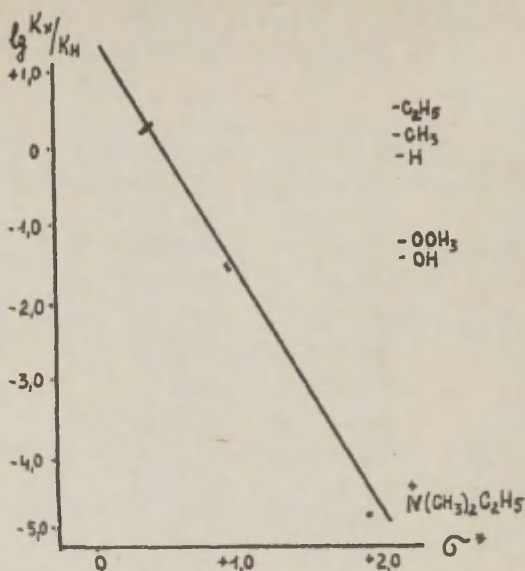


Рис. I.

Зависимость между $\lg K_x/K_H$ реакции обратимого окисления соединений $C_5H_5FeC_5H_4CH_2-X$ и константами σ^* Тафта.

Корреляция с Хамметовскими константами σ_m и σ_p .

Можно было предполагать, что уравнение Хаммета, удовлетворительно описывающее реакционную способность многих ароматических систем в разнообразных реакциях¹⁷⁾, будет применимо для описания реакционной способности замещенных ферроценов в реакции окисления. Оказалось, однако, что при использовании значений σ_m Хаммета линейной зависимости не наблюдается вообще (см. табл. 2, № 4), если же брать значения σ_p , то имеется плохая линейная зависимость ($r = 0,942$, см. табл. 2, № 3). Следовательно, уравнение

Таблица 2

Результаты корреляционного анализа реакционной способности монозамещенных ферроценов в реакции обратимого окисления

№	Что коррелировалось	С чем коррелировалось	n	Заместители	τ	ρ	$y = ax + b$	
							a	b
I.	$\lg K_x/K_{CH_3}$	σ^*	14	Табл. Ia, № I-I4	0,801	-	-	-
2a.	$\lg K_{CH_2^x}/K_{CH_2H}$	σ^*	6	Табл. Ib, № I-6	0,979	-2,25	-	-
б	E_{fo}	σ^*	6	Табл. Ib, № I-6	0,994	-	-0,14	-0,216
3a.	$\lg K_x/K_H$	σ_n	13	Табл. Iv, № I-I3	0,942	-	-	-
б	E_{fo}	σ_n	13	Табл. Iv, № I-I3	0,950	-	-	-
4.	$\lg K_x/K_H$	σ_m	11	Табл. Iv, № I-3, 5-8, 10-12, 14	0,870	-	-	-
5a.	$\lg K_x/K_H$	σ_n^0	10	Табл. Iv, № I, 2, 5, 6, 8, 10-14	0,995	-8,81	-	-
б	E_{fo}	σ_n^0	10	Табл. Iv, № I, 2, 5, 6, 8, 10-14	0,995	-	-0,53	-0,263
6.	$\lg K_x/K_H$	σ_m^0	8	Табл. Iv, № I, 2, 5, 8, 10-14	0,908	-	-	-
7a.	$\lg K_x/K_H$	σ_n	7	Табл. Iv, № 1, 2, 5, 10-12, 14	0,997	-9,47	-	-
б	E_{fo}	σ_n	7	Табл. Iv, № I, 2, 5, 10-12, 14	0,998	-	-0,57	-0,262

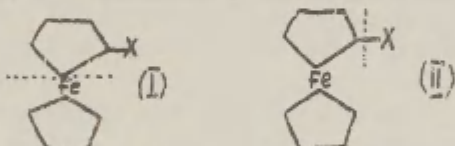
Продолжение таблицы 2

№№	Что коррелировалось	С чем коррелировалось	n	Заместители	z	ρ	$y = ax + b$	
							a	b
8.	$\lg K_x/K_H$	σ_M	7	Табл. Iв, №№ I, 2, 5, 10-12, 14	0,855	-	-	-
		Хайна						
9.	$\lg K_x/K_H$	σ_i	11	Табл. Iв, №№ I-3, 5, 6, 8, 10-14	0,747	-	-	-
10а	$\lg K_x/K_H$	σ_i	6	Табл. Iв, №№ 2, 3, 5, 12, 15, 16	0,9998	-14,53	-	-
б)	E_{f_0}	σ_i	6	Табл. Iв, №№ 2, 3, 5, 12, 15, 16	1,000	-	-0,86	-0,241
11а	$\lg K_{CH_2^x}/K_{CH_3}$	σ_i	6	Табл. Iб, №№ I-6	0,986	- 5,65	-	-
б)	E_{f_0}	σ_i	6	Табл. Iб, №№ I-6	0,993	-	-0,30	-0,223

Хаммета непригодно для описания реакционной способности широкого набора замещенных ферроценов в реакции окисления с хорошей точностью. Это означает, что характер взаимодействия между заместителями, пятичленным ароматическим кольцом и атомом железа как реакционным центром в молекуле ферроцена отличается от характера взаимодействия между теми же заместителями, фенильным ядром и реакционным центром — карбоксильной группой в мета- и пара-положении ^{x)}.

Корреляции, позволившие выделить составляющие в общем полярном влиянии заместителей на реакционную способность ферроценильного ядра в реакции окисления

Мы воспользовались идеей Тафта ²⁰⁾ о раздельном изучении взаимодействия по связям: реакционный центр — замещенное ароматическое кольцо и заместитель — ароматическое кольцо и рассмотрели отдельно характер взаимодействия по связям: атом железа — замещенное пятичленное ароматическое кольцо (I) и заместитель — пятичленное кольцо (II).



Тафт исходил из того, что взаимодействие по каждой из изучаемых связей может складываться из индукционного эффекта и эффекта сопряжения. Предложенные им величины σ_n^o и σ_i описывают соответственно только индукционное взаимодействие по каждой из изучаемых связей: реакционный центр — замещенное ароматическое кольцо и заместитель —

x) Описаны, однако, два примера удовлетворительной корреляции хронопотенциометрических и полярографических потенциалов замещенных ферроценов с константами σ_n^o Хаммета для соответствующих заместителей. В первом из них (18) (корреляция хронопотенциометрических $E_{1/4}$ -потенциалов) использовался узкий набор заместителей. Во втором случае для корреляций применялись полярографические потенциалы (19), точность измерений которых на порядок меньше точности измерений потенциометрических потенциалов; поэтому и неудивительно, что с помощью таких измерений не удастся уловить тонких различий во взаимодействии заместителей с фенильным и ферроценильным ядром.

- ароматическое ядро. Вклад эффекта сопряжения в общее полярное взаимодействие по изучаемым связям оценивался Тафтом из следующих соотношений: $R = \lg k/k_0 - \rho_0 \sigma_n^0$; и $R = \lg k/k_0 - \rho_c \sigma_c$; R равно нулю в тех случаях, когда по каким-либо причинам невозможно взаимодействие по механизму эффекта сопряжения.

а) Взаимодействие по связи железо-замещенное пяти-членное ароматическое кольцо (корреляции с константами σ_n^0 Тафта и σ -константами Хайна)

В табл. 2 под № 5 и 6 представлены результаты проведенной нами корреляции величин $\lg k_x/k_H$ и E_{f_0} и значениями σ_n^0 и σ_H^0 , т.е. результаты сравнения влияния одних и тех же заместителей, с одной стороны, на реакционную способность замещенных ферроценов в реакции окисления, с другой стороны, - на диссоциацию мета- и пара-замещенных фенилуксусных кислот. Из таблицы видно, что между величинами $\lg k_x/k_H$ и σ_n^0 имеется линейная зависимость с хорошим коэффициентом корреляции (см. рис. 2), тогда как значения σ_H^0 очень плохо коррелируются с величинами $\lg k_x/k_H$.

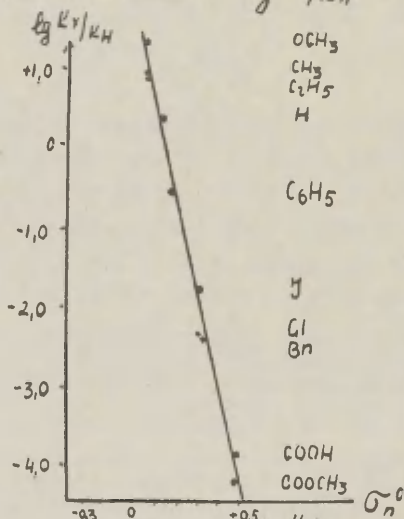


Рис. 2. Зависимость между $\lg k_x/k_H$ реакции обратимого окисления соединений $C_5H_5FeC_5H_4-X$ и константами σ_n^0

Реакционная способность замещенных ферроценов в реакции окисления хорошо описывается уравнением $\lg k_x/k_H = \rho \sigma_n^o$ (R /по Тафту/ = 0).

Следовательно, характер взаимодействия заместителей -X с ароматическим пятичленным кольцом в $-C_5H_4X$ и передача этого взаимодействия на реакционный центр - атом железа в молекуле ферроцена аналогичны характеру взаимодействия тех же заместителей с фенильным ядром в $p-C_6H_4X$ и передаче этого взаимодействия в пара-положение фенильного ядра на реакционный центр - карбоксильную группу, отделенную от ядра метиленовым звеном.

Кроме того, хорошая корреляция между $\lg k_x/k_H$ и константами σ_n^o для всех заместителей -X независимо от их способности вступать в сопряжение с реакционным центром и ароматическим ядром показывает, что характер взаимодействия по связи $Fe-C_5H_4X$ аналогичен характеру взаимодействия между $p-C_6H_4X$ и карбоксильной группой, когда между ними находится препятствующее сопряжению метиленовое звено. Следовательно, на реакционную способность атома железа как реакционного центра в реакции окисления замещенных ферроценов не оказывают влияния эффекты, подобные эффекту сопряжения между реакционным центром и заместителем и реакционным центром и ароматическим ядром в других реакционных сериях.

Величины σ_m и σ_n Хайна¹⁶⁾, по-существу, аналогичны константам σ_m^o и σ_n^o Тафта. В соответствии с этим реакционная способность всех исследованных нами замещенных ферроценов хорошо описывается величинами σ_n Хайна (см. табл. 2, № 7). С значениями σ_m Хайна величины $\lg k_x/k_H$ коррелируются плохо (см. табл. 2, № 8).

Необходимо еще раз отметить, что хорошая корреляция между $\lg k_x/k_H$ и значениями σ_n Хайна (так же как и значениями σ_n^o Тафта) означает, что отсутствует прямое полярное сопряжение между заместителем и атомом железа как реакционным центром и между замещенным пятичленным кольцом и атомом железа в реакции окисления замещенных ферроценов.

В значения же σ_n Хаммета наряду с другими эффектами входит прямое полярное сопряжение между заместителем и реакционным центром (карбоксильной группой), а также сопряжение между фенильным ядром и карбоксильной группой как реакционным центром. Этим объясняется непригодность величин σ_n Хаммета для описания реакционной способности замещенных ферроценов в реакции окисления ^{x)}.

б) Взаимодействие по связи C_5H_4-X (корреляция с константами σ_i)

Хорошие корреляции, описанные в предыдущем разделе, уже говорили о том, что взаимодействие заместителей с пятичленным кольцом в производных ферроцена аналогично по характеру взаимодействию тех же заместителей с фенильным ядром и складывается, следовательно, из индукционного взаимодействия и из сопряжения. В соответствии с этим

х) Наблюдавшееся нами ранее ^{4, 2Г)} разделение заместителей на две группы при корреляции $\rho_g^{Kx/KH}$ с значениями σ_n Хаммета было вызвано тем, что в значения σ_n для заместителей первой группы (прямая А) входит прямое полярное сопряжение между этими заместителями и карбоксильной группой как реакционным центром; заместители второй группы (прямая Б) ⁴⁾ в заметной степени не вступают в сопряжение с карбоксильной группой как реакционным центром. Мы коррелировали значения $\rho_g^{Kx/KH}$ с величинами σ_n^+ ¹⁴⁶⁾ в гораздо большей степени, чем σ_n , отражающими прямое полярное сопряжение между заместителями типа +С и реакционным центром типа -С; при этом происходит более существенное разделение заместителей на две группы, $\rho_A = -1,53$, $\rho_B = -5,95$ (прямые пересекаются под большим углом). Следовательно, разделение заместителей на две группы вызвано не различным характером взаимодействия их с ферроценильным ядром, как мы вначале предполагали, а различиями в эффектах, входящих в значения σ_n и σ_n^+ для двух групп заместителей.

константы σ_i^x) не описывают реакционную способность всех исследованных замещенных ферроценов в реакции окисления (см. табл. 2, № 9).

Однако в исследованном наборе заместителей имеются также, взаимодействие которых с ароматическим кольцом будет заведомо в основном индукционным. К таким заместителям, как уже отмечалось при корреляции с значениями σ^* Тафта, принадлежат алкильные заместители; к ним относится также карбокси-группа, которая, по-видимому, не сопряжена в заметной степени ни с фенильным ²³⁾, ни с ферроценильным ядрами. Взаимодействие этих заместителей с ферроценильным ядром должно описываться уравнением

$\lg k_x/k_H = \rho_i \sigma_i$ ($R_{\text{по Тафту}} = 0$). Действительно, как видно из рис. 3, через точки, соответствующие этим заместителям,

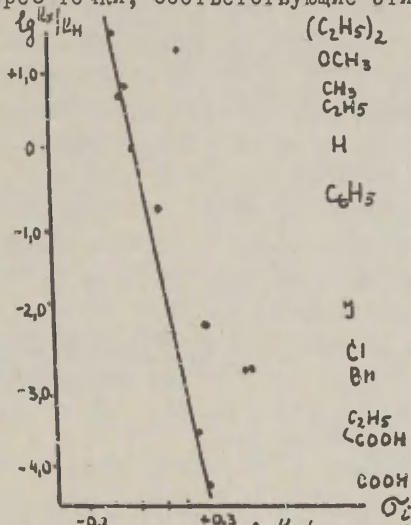


Рис. 3. Зависимость между $\lg k_x/k_H$ реакции обратимого окисления соединений $C_5H_5FeC_5H_4-X$ и константами σ_i .

х) Описанное определение величин σ_i тремя различными путями ¹⁴⁾ и, в частности, из стандартной реакционной серии - диссоциации α -замещенных пара-толуиловых кислот ²³⁾.

проходит прямая линия с $\rho_i = -14,53$ и коэффициентом корреляции, равным единице. Заместители OCH_3 , Cl , Br , J , C_6H_5 вступают в сопряжение с ароматическим пятичленным кольцом в молекуле ферроцена и поэтому точки, им соответствующие, в той или иной мере отклоняются от этой прямой линии. Можно оценить способность к сопряжению этих заместителей с ароматическим пятичленным кольцом, определив для них значения $\sigma_{\text{с фер}}^{\circ}$.

В табл. 3 сравниваются определенные нами значения с значениями $\sigma_{\text{с рн}}^{\circ}$, характеризующими сопряжение тех же заместителей с фенильным ядром.

Таблица 3

Сравнение значений $\sigma_{\text{с}}^{\circ}$ для заместителей в ферроценильном и фенильном ядрах

№ пп	Заместители -X	Значение $\sigma_{\text{с}}^{\circ}$ в		$\Delta\sigma_{\text{с}}^{\circ}$ xx)
		$\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{X}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ 14д)	
1.	$-\text{OCH}_3$	-0,34	-0,41	-0,07
2.	$-\text{C}_6\text{H}_5$	-0,06	-0,10	-0,04
3.	$-\text{J}$	-0,23	-0,12	0,11
4.	$-\text{Cl}$	-0,26	-0,29	0,07
5.	$-\text{Br}$	-0,28	-0,20	0,08

x) Вычислено из уравнения $\lg \frac{K_x}{K_H} = \rho_i (\sigma_i + \sigma_{\text{с}}^{\circ})$ ²⁰⁾
 Значения $\lg \frac{K_x}{K_H}$ и σ_i для соответствующих заместителей приведены в таблице Iв, $\rho_i = -14,53$.

xx) $\Delta\sigma_{\text{с}}^{\circ} = \sigma_{\text{с рн}}^{\circ} - \sigma_{\text{с фер}}^{\circ}$.

Из таблицы видно, что характер сопряжения одних и тех же заместителей с фенильным кольцом и с пятичленным ароматическим кольцом в молекуле ферроцена в первом приближении одинаков, а различия в величинах $\sigma_{\text{с}}^{\circ}$ лежат в пределах точности измеряемых величин; можно заметить лишь, что по-видимому, галоиды и, в особенности, иод сопряжены с ферроценильным ядром несколько сильнее, чем с фенильным

° (при условии, что здесь не имеют места какие-то другие, неизвестные нам еще эффекты).

Таким образом, применение идеи Тафта о раздельном изучении характера взаимодействия по связям позволило выяснить существенные различия во взаимодействии заместителей с фенильным и ферроценильным ядрами. В то время как взаимодействие по связи заместитель - ядро в обеих системах, по-видимому, одинаково, характер взаимодействия по связи пятичленное ароматическое кольцо - реакционный центр в реакции окисления замещенных ферроценов аналогичен лишь такому взаимодействию между карбоксильной группой и фенильным ядром, когда между ними находится препятствующее сопряжению метиленовое звено, т.е. очевидно на реакционную способность атома железа в реакции окисления замещенных ферроценов не оказывают влияния эффекты, подобные эффекту сопряжения между замещенным ароматическим ядром и реакционным центром в других реакционных сериях. Это может происходить по двум причинам. Возможно, что атом железа как реакционный центр вообще не чувствителен к эффектам, подобным эффекту сопряжения, т.е. в конечном счете, не способен увеличивать кратность своих связей ни за счет своих электронов, ни за счет электронов колец. Возможно также, что и ароматическое кольцо не способно передавать эффекты, подобные эффекту сопряжения, в направлении, перпендикулярном плоскости кольца. Дальнейшие исследования покажут, в какой мере вероятны обе эти возможности.

В ы в о д ы

1. Проведен систематический корреляционный анализ количественных данных по влиянию заместителей на реакцию обратимого окисления замещенных ферроценов.

2. Изучен характер взаимодействия между заместителями, пятичленным ароматическим кольцом и атомом железа как реакционным центром в реакции окисления монозамещенных ферроценов.

3. Выяснены некоторые особенности атома железа как реакционного центра в этой реакции.

Литература

1. а) А.Н.Несмеянов, Э.Г.Перевалова, Усп.хим., 27, 3 (1958).
б) М.Е.Дяткина, Усп.хим., 27, 57 (1958).
в) G.Wilkinson, F.A.Cotton, Progress in Inorganic Chemistry
F.A.Cotton, ed., Interscience, New York, Vol. 1, 1959
- г) E.O.Fischer, H.P.Fritz, Advances in Inorganic and
Radiochemistry, Academic Press, New York, Vol.1, 1959.
- д) P.L.Pauson, Organometallic Chemistry, H.Zeiss, ed.,
Reinhold Publ. Co., New York.
1960, Chap. 7.
- е) E.O.Fischer, W.Hafner, Ztschr. Anorg. Allgem.
Chem., 286, 146 (1956).
2. Ник.А.Несмеянов, О.А.Реутов, ДАН, 113, 518 (1957).
3. W.F.Little, R.Eisenthal, J.Am.Chem.Soc.,
83, 4936 (1961).
4. С.П.Губин, Э.Г.Перевалова, ДАН, 143, 1351 (1962).
5. Э.Г.Перевалова, С.П.Губин, С.А.Смирнова, А.Н.Несмеянов,
ДАН, 147, 384 (1962).
6. а) H.Taube, Chem. Revs., 50, 69 (1952).
б) E.H.Lyons, Jr., J.Electrochem. Soc., 101, 363
(1954).
в) E.H.Lyons, Jr., J.C.Bailar, Jr., H.A.Laitinen
J.Electrochem. Soc., 101, 410 (1954).
7. а) J.A.Page, G.Wilkinson, J.Am.Chem.Soc.,
74, 6149 (1952).
б) G.Wilkinson, J.M.Birmingham, J.Am.Chem.Soc.,
76, 4281 (1954)
в) T.Kuwana, D.E.Bublitz, G.Hoh, J.Am.Chem.Soc.,
82, 5811 (1960).
г) J.G.Mason, M.Rosenblum, J.Am.Chem.Soc.,
82, 4206 (1960).

8. a) D.R.Stranks, Disc., Farad.Soc.,
№ 29, 71 (1960).
 б) M.W.Dietrich, A.C.Wahl, J.Phys.Chem.,
38, 1591 (1963).
9. R.C.Thompson, J.Am.Chem.Soc.,
70, 1045 (1948).
10. J.P.Dahl, C.J.Ballhausen,
 Mat.Fys.Medd.Dan.Vid.Salk., 53, 3 (1961).
11. a) G.R.Buell, E.McEwen, J.Kleinberg,
 Tetrahedron Letters, № 5, 16 (1959).
 б) E.A.Hill, J.H.Richards, J.Am.Chem.Soc.,
83, 3840 (1961)
 в) D.S.Trifan, R.Bacskaï, Tetrahedron Letters,
 № 13, 1 (1960).
12. K.L.Rinehart, Jr., P.A.Kittle, A.F.Ellis,
 J.Am.Chem.Soc., 82, 2082 (1960).
13. a) M.Rosenblum, J.O.Santer, J.Am.Chem.Soc.,
81, 5517 (1959).
 б) T.J.Curphey, J.O.Santer, M.Rosenblum,
 J.H.Richards, J.Am.Chem.Soc.,
82, 5249 (1960).
14. a) R.W.Taft, Jr., Пространственные эффекты в органической химии под ред. М.С.Ньюмена, перев. под ред. А.Н.Несмеянова, изд. ИЛ, Москва, 1960, глава 13.
 б) В.А.Пальм, Усп.хим., 30, 1069 (1961х).
 в) P.Wells, Chem.Revs., 63, 171 (1963)
15. D.H.McDaniel, H.C.Brown, J.Org.Chem.,
23, 420 (1958).
16. J.Hein, J.Am.Chem.Soc., 82, 4877 (1960).
17. H.H.Jaffe, Chem. Revs., 53, 191 (1953).
18. G.L.K.Hoh, W.E.McEwen, J.Kleinberg,
 J.Am.Chem.Soc., 83, 3949 (1961).
19. J.Komenda, J.Tirouflet, Compt.rend.,
254, 3093 (1962).

20. R.W.Taft, Jr., J.Phys.Chem.,
64, 1805 (1960).
21. Э.Г.Перевалова, С.П.Губин. Конференция по проблемам
применения корреляционных уравнений в органической
химии, г.Тарту. ЭССР, II-15 сентября 1962 г.
Тезисы докладов, стр. 6.
22. E.Berliner, L.H.Lam, J.am.Chem.Soc.,
75, 2417 (1953).
23. O.Fuxner, J.Jones, Coll.Czechosv.Chem.Comm.,
27, 2296 (1962).

The Use of Correlation Equations for Describing
the Interaction of the Substituents with the
Ferrocenyl Nucleus.

E.C.Perevalova, S.P.Gubin, A.N.Nesmeyanov.
Institute of Elementoorganic Chemistry
of the U.S.S.R. Academy of Science
Moscow

Received February 15, 1966.

Summary

The reactivity of monosubstituted ferrocenes in the oxidation reaction is well described by the equation $\log K_x/K_H = \rho \sigma_p^\circ$ ($\rho = 0,995$, $\sigma_p^\circ = -8,8$). A correlation analysis points to the existence of an interaction between the substituted five-membered aromatic ring ($-C_5H_4X$) and the reaction centre (iron) similar to that between the parasubstituted phenyl ring ($-C_6H_4X$) and the reaction centre (carboxyl), separated from the nucleus by a CH_2 -group, which prevents conjugation. Hence it may be supposed that the reactivity of iron in the oxidation reaction of substituted ferrocenes is not influenced by the effects similar to that of conjugation between the substituted aromatic nucleus and the reaction centre in other reaction series. Therefore, the aromatic five-membered ring does not transfer effects similar to that of conjugation to iron and to another ring. On the other hand, good correlation between $\log K_x/K_H$ and Taft's σ_p° constants

indicates that the interaction between the substituent and the ring is identical both in the benzene and in the ferrocene series. In accordance with this, the constants σ_i do not describe the reactivity of all substituted ferrocenes investigated in the oxidation reaction. There are such substituents, however, whose interactions with the aromatic ring are known to be predominantly inductive (alkyl and carboxyl groups). For these compounds the reactivity is described by the equation $\log K_x/K_H = \rho \sigma_i$ ($\rho = 0,999$) $\rho_i = -14,53$). From the deviation of the points for the substituents OCH_3 , Cl , Br , I and C_6H_5 from this straight line, the proneness of the above substituents to conjugation with the ferrocene nucleus ($\sigma_{\text{C}}^{\circ} \text{ ferr.}$) was estimated. To the first approximation, the conjugation of substituents with a phenyl- and with a ferrocene ring is identical. Marked deviations in the value of $\sigma_{\text{C}}^{\circ} \text{ ferr.}$ from the corresponding values in the phenyl nucleus are observed only in case of halogens, particularly in case of iodine.

К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ И ПРЕВРАЩЕНИЯХ
АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАЗСОЕДИНЕНИЙ.
XXXVIII РАСЧЕТ КРАТНОСТИ СВЯЗИ NN.

И. Л. Багал и Б. А. Порай-Кошиц

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 15 февраля 1966 г.

В любой схеме превращений ароматических диазосоединений неизменно рассматриваются три вида соединений: соли диазония, диазотаты и нитрозмины. Эти соединения формально обладают соответственно тройной, двойной и ординарными связями NN.

Для изучения свойств и строения этих соединений нам представлялось интересным более точно определить в них кратности связей NN.

Ранее нами /1/ была сделана попытка подробного определения в солях диазония, используя для этой цели данные ИК-спектроскопии их водных растворов. Однако, применяемые методы расчета кратностей связей позволили сделать лишь относительный вывод о характере тройной связи. Этого оказалось недостаточным для оценки тонкого строения солей диазония.

В настоящей работе мы сделали попытку возможно более точно определить кратности связей NN в солях диазония, диазотатах и нитрозаминах, используя для этой цели данные по ИК-спектроскопии.

Как известно, кратность связи, межатомное расстояние и силовая постоянная связаны между собой зависимостью, известной в литературе как "правило Беджера" /2/. Ему соответствует ряд эмпирических формул, предложенных, например, Беджером и Горди /3/. Енсовский /4/ на основании фундаментальной статистической

обработки экспериментальных данных вычислил эмпирические коэффициенты и записал правило Беджера в виде следующей формулы:

$$K^{1/3} = \frac{4.194}{z - 1.477 \lg P + 1.068} \quad (I)$$

где K - силовая постоянная, P - кратность связи и z - межатомное расстояние. Однако, для вычисления кратности связи P с помощью этой формулы помимо силовой постоянной K , определяемой из значений частот поглощения, требуется знание межатомного расстояния. Последним для случая диазосоединений мы не располагали.

Описанные в литературе способы определения кратности связи непосредственно с помощью силовых постоянных без знания межатомных расстояний основаны на том, что между указанными величинами имеется приближенная линейная зависимость. Лютке /5/ с помощью эмпирического уравнения Зибберта /6/, описывающего эту зависимость, рассчитал кратности связей CN и NO в нитрозосоединениях и ароматических диазотатах. Для вычисления кратности связи NN в солях диазония, как указывалось выше, первоначально мы также воспользовались этой формулой.

Строго говоря, силовая постоянная и кратность связи связаны прямолинейной зависимостью только в том случае, когда колебания данной связи подчиняются закону гармонического осциллятора. В этом случае мы имеем следующие зависимости:

$$z = \frac{(3-P)K_1z_1 + (P-1)K_3z_3}{(3-P)K_1 + (P-1)K_3} \quad (II)$$

$$K = \frac{(3-P)K_1 + (P-1)K_3}{2} \quad (III)$$

справедливые при условии:

$$K_2 = \frac{K_1 + K_3}{2} \quad (1У), \text{ где}$$

K_1 , K_2 и K_3 — значение силовых постоянных соответственно для ординарной, двойной и тройной связей. Многие авторы принимают K_1 , K_2 и K_3 силовые постоянные связей соединений, обладающих ярко выраженными ординарной, двойной и тройной связями. В качестве таких соединений со связью NN Робинзон /7/ предлагал соответственно гидразин, ион азиды и азот. Формулы (П), (Ш) и (1У) успешно использовали Полинг /8/ и Коулсон /9/ для расчетов связей С-С, где удовлетворительно соблюдается условие (1У). Когда колебания данной связи не подчиняются законам гармонического осциллятора, т.е. имеет место ангармоничность колебаний, зависимость между силовой постоянной и кратностью связи должна отличаться от прямолинейной. В случае связи NN ангармоничность колебаний увеличивается и условие (1У) соблюдается хуже, что делает расчет с помощью этих формул менее точным.

Таблица 1.

Силовые постоянные связей NN, взятые из литературы (дн/см)

K_1	K_2	K_3	$\frac{K_1 + K_3}{2}$
3,6 /7/	13,7 /7/	22,9/7/	13,25
	11,81/10/	22,96/10/	13,28
		22,20/10/	12,9
5,513 /6/	13,52 /6/	22,39 /6/	13,95

Как видно из табл.1, данные о силовых постоянных, полученные из различных источников, значительно отличаются друг от друга и неудовлетворительно отвечают условию (17). Кроме того, нам представляется весьма спорным применение силовых постоянных связей NN гидразина, иона азиды и азота в качестве соответствующих силовых постоянных для обыкновенной, двойной и тройной связей, т.к. кратности связей для этих соединений, известные из литературных данных, отличаются от целых чисел 1, 2 и 3, а межатомные расстояния не соответствуют таковым, полученных с помощью ковалентных радиусов.

Ниже мы предлагаем приближенный способ, позволяющий установить зависимость между силовой постоянной и кратностью связи.

Для расчетов мы использовали эмпирическую формулу (1). С ее помощью мы получили значения силовых постоянных K_1 , K_2 и K_3 , точно соответствующие кратностям связей 1, 2 и 3 и межатомным расстояниям τ_1 , τ_2 и τ_3 , взятым из литературы.

Таблица 2.

Вычисленные значения силовых постоянных для обыкновенной, двойной и тройной связей.

Связь	P	$\tau \text{ \AA}^0$	K эрг/см	$\frac{K_1 + K_3}{2}$
ординар- ная	1	1,396 /6/	4,92	
двойная	2	1,20 /11/	12,17	14,24
тройная	3	1,094 /11/	23,56	

Формула 1 приближенно отражает сложную криволинейную зависимость между силовой постоянной и

кратностью связи. Это подтверждается данными табл.2, из которых видно, что величина $\frac{K_1 + K_3}{2} \cdot 10^2$

Для определения зависимости между силовой постоянной и кратностью связи мы допустили, что на отдельных участках эта зависимость носит прямолинейный характер. Так, для соединений с кратностью связи NN от 3 до 2 этой прямолинейной зависимости соответствуют уравнения (Па), (Ша) и (Уа):

$$\tau = \frac{(3-P)K_2\tau_2 + (P-2)K_3\tau_3}{(3-P)K_2 + (P-2)K_3} \quad (\text{Па})$$

$$K = (3-P)K_2 + (P-2)K_3 \quad (\text{Ша})$$

Подставив в уравнение (Ша) значения K_2 и K_3 из табл.2 и решив его относительно P , мы получили формулу (Уа):

$$P' = \frac{K + 10,61}{11,39} \quad (\text{Уа}).$$

где P - значение кратности связи в первом приближении.

Аналогично, допустив, что при изменении кратности связи от 2 до 1 силовая постоянная изменяется прямолинейно от K_2 до K_1 , мы получили уравнения (Пв), (Шв) и (Ув):

$$\tau = \frac{(2-P)K_1\tau_1 + (P-1)K_2\tau_2}{(2-P)K_1 + (P-1)K_2} \quad (\text{Шв})$$

$$K = (2 - P)K_1 + (P - 1)K_2 \quad (\text{III}^b)$$

Подставив в уравнение (Шв) значения для K_1 и K_2 из табл.2 и решив его относительно P , мы получили формулу (Ув)

$$P' = \frac{K + +,33}{7,25} \quad (\text{Ув})$$

где P' - значение кратности связи в первом приближении. Далее в формулы (П) мы подставили найденные из формул (У) данные кратностей связей и нашли межатомные расстояния. После этого, подставив найденные значения для межатомных расстояний в формулу (1), мы нашли более точные значения для кратностей связи.^{х/}

Для вычисления кратности связи меньше единицы расчет носит более приближенный характер. По формуле

$$P = \frac{K}{K_1} \quad (\text{Ус})$$

мы вычислили значения для кратности связи меньше единицы в первом приближении. Подставив значение для P в формулу (1) мы получили значения для межатомных расстояний.

Полученные результаты вычислений сведены в табл.3. В табл.3 помещены также данные расчета с помощью метода Зиберта. Как видно из приведенных данных, величины P и ζ , рассчитанные по этому методу удовлетворительно согласуются с нашими данными только для соединений с кратностью связи

х/ Такая последовательность расчета обусловлена тем, что точность наших вычислений не может превысить двух знаков после запятой, а значения для межатомных расстояний, вычисленные с такой точностью, изменяются менее заметно, чем ρ_R .

Таблица 3. Значения для кратностей связи и межатомных расстояний

№	Формула соединения	К дн/см	Метод Зибберта		Данные расчета			Литературные данные	
			Р	zA ⁰	Р'	Р	zA ⁰	Р	zA ⁰
1	N ₂	22,98/12/	3,15	1,06	2,95	2,93	1,10	2,91/10/	1,10/10/
2	C ₆ H ₅ ·N ₂ ·Cl	21,61/13/	3,08	1,10	2,83	2,83	1,10	-	1,11/16/
3	N ₂ ⁺	19,20/10/	2,77	1,11	2,62	2,64	1,12	2,62/10/	1,12/10/
4	CH ₂ ·N ₂	17,77/14/	2,60	1,13	2,49	2,52	1,13	-	1,13/17/
5	N ₃ H	17,30/10	2,54	1,13	2,45	2,48	1,13	2,45/10/	1,13/10/
6	C ₁₀ H ₆ ·N ₂ O	16,91/15/	2,49	1,13	2,42	2,44	1,14	-	-
7	H ₃ C-N=N-CH ₃ цис	10,19/10/	1,65	1,25	1,73	1,75	1,23	1,79/10/	1,24/10/
8	C ₆ H ₅ -N=N-C ₆ H ₅ цис	9,43/5/	1,55	1,28	1,62	1,65	1,24	-	1,23/18/
9	O ₂ N-C ₆ H ₄ -N=N-OC ₆ H ₅	9,39/5/	1,55	1,28	1,62	1,65	1,24	-	-
10	F-N=N-F	8,70/10/	1,46	1,29	1,52	1,55	1,25	1,54/10/	1,25/10/
11	Cl-C ₆ H ₄ -N=N-OK _{анти}	7,75/5/	1,41	-	1,39	1,42	1,28	-	-
12	Cl-C ₆ H ₄ -N=N-OK _{син}	7,53/5/	1,37	-	1,36	1,38	1,28	-	-
13	H ₃ C-N=N-OK син	6,37	-	-	1,20	1,21	-	-	1,32/19/
14	H ₃ C-NH-NH-CH ₃	4,85/10/	0,89	-	0,99	-	1,40	1,07/10/	1,45/10/
15	H ₂ N-NH ₃ ⁺	4,53/10/	0,82	-	0,92	-	1,41	1,97/10/	1,45/10/
16	O ₂ N-C ₆ H ₄ -N(CH ₃)-NO	3,66/5/	0,66	-	0,75	-	1,46	-	-
17	H ₂ N-NH ₂	3,60/10/	0,64	-	0,74	-	1,46	0,73/10/	1,47/10/

от 2,5 до 1,5. Для соединений, где $P < 1,5$ метод Зиберта не дает возможности вычислить межатомных расстояний и данные по кратностям связей значительно занижены. Для соединений, где $P > 2,5$, полученные Зибертом значения для кратностей связи выше фактических и литературных. Все это говорит об ограниченности метода Зиберта, основанного на ряде простых допущений, взятых из неорганической химии.

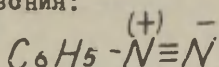
Обсуждение результатов

Из данных таблицы 3 видно, что кратности связей и межатомные расстояния, вычисленные с помощью предлагаемого метода хорошо согласуются с литературными данными, полученными преимущественно с помощью рентгеноструктурного анализа. Это говорит о том, что метод, основанный на непосредственном использовании только силовых постоянных, может быть применен для расчетов кратностей связей NN диазосоединений.

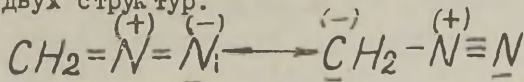
Кроме того, во многих случаях вполне достаточно вычислить приближенные значения кратностей связей P' с помощью формул (У). Простота этих формул и полученные с их помощью результаты делают расчеты более удобными и надежными, чем с помощью формулы Зиберта.

Полученные расчетные данные по кратностям связей и межатомным расстояниям помогают судить о тонком строении и свойствах изучаемых соединений. Из них видно, что у незамещенного фенилдиазония распределение электронных облаков таково, что кратность связи NN приближается к трем (2,83). Поэтому классическая формула Вломстрайда в современном написании точнее других отражает строение

катиона диазония:



В случае диазометана имеет место, примерно, равный вес двух структур:



(кратность связи NN для диазометана равно 2,52).

Кратность связи ароматических диазотатов в твердом виде (1,42) и азосоединений (1,65) достаточно близки друг к другу, чтобы говорить о принципиальной возможности стереоизомерии в ряду диазотатов, твердо доказанной для азосоединений. Напомним, что кратность связи NN ароматических диазотатов (1,6), найденная Лютке с помощью метода Зиберта, оказалась несколько большей, чем у нас (1,4). Нам представляется это определение Лютке по приведенным выше соображениям неточным.

Интересным нам казалось сравнение между собой кратностей связи и межатомных расстояний для связи NN в алифатических и ароматических диазотатах. Соответствующие цифры, приведенные в строчках 12 и 13 табл.3 говорят о том, что кратности связи для первых несколько меньше таковых для вторых, а расстояния между атомами азота у метилдиазотата несколько больше, чем у *p*-хлорфенилдиазотата. При этом следует заметить, что расчеты для ароматического диазотата были сделаны по предлагаемому нами методу, исходя из данных ИК-спектроскопии, а значения для кратностей связи NN алифатических диазотатов были получены нами с помощью того же метода, исходя из данных рентгеноструктурного анализа.

Обращает на себя внимание сходство кратностей связей N -нитрозометилфениламина (0,75) и гидрази-на (0,74). Это говорит о заметной поляризации связи NN , что и обуславливает легкость реакции денитрозирования, как это уже отмечалось в работе Е.Ю.Беляева и Б.А.Порай-Кошица /20/.

Таким образом, в предлагаемой работе описан метод определения кратностей связей NN непосредственно из данных ИК-спектроскопии.

Кратности связей NN являются важной величиной для оценки тонкого химического строения вещества, в частности, при изучении диазосоединений.

Предлагаемый метод может быть распространен на расчет других связей, в частности, CN и NO связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.А.Порай-Кошиц, И.Л.Багал, Изв.АН Латв.ССР, 1965, 5, 569.
2. R.M.Badger. J. Chem. Physics 2, 128(1934); 3, 710(1935)
3. R.M.Badger. Nature 72, 458 (1953)
W.Gordy. J. Chem. Physics 14, 305 (1946)
4. L.Jensovsky. Z. für Chemie 2, 334 (1962)
5. W.Lüttke. Ber. der Bunsen. für physic. Chemie 61, 8, 976 (1957)
R.Kübler, W.Lüttke. Ber. der Bunsen. für physic. Chemie 67, 1, 2 (1963)
6. X.Siebert. Z. für Anorg. Chemie 273, 170 (1953)
7. E.A.Robinson, M.W.Lister. Canad. J. of Chemistry 41, 12 2988 (1963)
8. L.Pauling. Nature of the chemical bond. New York 1960, p. 235
9. C.A.Coulson. Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A, 207, 306 (1951)
10. L.Jensovsky. Z. für Chemie 12, 453 (1963)

11. О.А.Реутов "Теоретические основы органической химии" Изд. МГУ, 1964, стр.675.
12. Справочник химика, т.1, ГХИ, 1962, стр.339.
13. Л.А.Казицина и др. *ЖОХ*, XXXI, вып.9, 2950, 1961.
14. P.Vates, B.L.Shapiro, N.J. u J.Fygger. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5756 (1957)
15. L.C.Andersen, M.J.Roedel. *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 955 (1945)
16. C.Romming. *Acta Chem. Scand.*, 13, 1260 (1959)
17. H.Boersch. *Monatsch.*, 65, 331 (1935)
18. Д.Уэланд "Теория резонанса" Изд. Ин.лит. 1948, стр.421.
19. E.Müller. *Ber.*, 1963, 6, 1712.
20. Б.А.Порай-Кошиц, Е.Ю.Беляев, Ю.Щадовски "Реакционная способность органических соединений" т.1, 2, стр. I (1964); т.1, 2, стр.204 (1964).

On the Structure and Reactions of Aromatic
Diazo Compounds

XXXVIII. Estimation of the Bond Order.

I.L.Bagal, B.A.Porai-Koshits

Leningrad Lensoviet Technological Institute

Received February 15, 1966.

Summary

Three types of compounds are usually under consideration in any network of the transformations of aromatic diazo compounds: the diazonium salts, the diazotates and the nitrozamines. Formally, there are triple, double and single NN bonds in these compounds respectively. The order of NN bonds seemed to us to be of interest for the investigation of the properties and the structure of the compounds mentioned above. In this study we have made an attempt to estimate the bond order by means of the IR-spectroscopy method.

The Ensovsky formula (I) /4/ for the calculations of the force constants K_1, K_2 and K_3 was used, these constants corresponding to the single, double and triple NN bonds. Then we assumed the variations of the force constants in a certain section to be in a linear dependence on the bond order. This assumption made it possible to use the harmonic oscillator formulae II, III and IV /7/. At first the approximate values of the NN bond order were obtained by means of the formula III. The interatomic distances were determined by introducing the values mentioned above in the formula II. These results were used for the solution of Eq. I in relation to P. Thus more accurate values of the NN bond order were obtained. The data are listed in Table 5. It is clear that the bond orders and the interatomic distances are in good agreement with the values reported by other authors. One can infer that the method based on the direct use of the force constants can be employed for the NN bond

orders calculations.

The results obtained are very useful for estimating the intimate structure and the properties of the compounds in question. These results show the electronic density distribution in the phenyldiazonium to correspond to the NN bond order approximately equal to 3 (2,83). This proves the classical Blomstrand formula to be in the best agreement with the real structure of the diazonium cation. The aromatic solid diazotates bond order (1,42) and the azocompounds bond order (1,65) are similar enough to assume the existence of the stereoisomeric diazotates. It should be noted that the NN bond order for p - nitrophenyl - N - methylnitrosamine (0,75) is the same as that for hydrazine (0,74). This proves the existence of the well marked NN bond polarization.

Hence in this study the method of NN bond order determination by using the IR data is suggested. The NN bond orders are very important for estimating the intimate structure of the compounds, e.g. for diazo compounds chemistry.

К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ И ПРЕВРАЩЕНИЯХ АРОМАТИЧЕСКИХ
ДИАЗОСОЕДИНЕНИИ. XXXIX. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА
КРАТНОСТЬ СВЯЗИ NN В СОЛЯХ ДИАЗОНИЯ

И. Л. Багал и Б. А. Порай-Кошиц

Ленинградский технологический институт
имени Ленсовета

Поступило 15 февраля 1966 г.

Изучению ИК-спектров солей диазония посвящено большое число работ [1-5], из которых вытекает, что различные заместители в ароматическом кольце оказывают влияние на частоту тройной связи NN.

Кемпел и Гелюу [6] доказали, что константы заместителей и сдвиги полос поглощения должны быть связаны между собой прямолинейной зависимостью.

Ветсел и др. [2] первые пытались экспериментальным путем установить корреляционную зависимость между постоянной заместителя σ и сдвигом частоты тройной связи NN. Эта попытка оказалась неудачной. Неудача объяснялась тем, что спектры снимались для твердых солей диазония, где имеет место влияние аниона, часто противоположное влиянию, которое оказывает заместитель. Для метанольных растворов солей диазония Л. А. Казициной, Б. С. Кикоть, Л. Д. Ашкинадзе и О. А. Реутовым [5] была установлена линейная зависимость между частотой поглощения тройной связи NN и постоянной заместителя σ -Хаммета. Нами была установлена аналогичная линейная зависимость для водных растворов солей диазония [7]. Однако, методы корреляции, которые использовались в этих работах, дают возможность сделать лишь относительные и недостаточно точные выводы о характере влияния заместителей на кратность тройной связи NN в катионе ди-

азония и поэтому их в настоящее время нельзя признать удовлетворительными. Кратность связи является удобной и наглядной величиной, характеризующей распределение электронной плотности, по которой можно судить о тонком строении катиона диазония. Поэтому, задачей настоящей работы явилось определение количественной закономерности, связывающей константы заместителей с кратностями связей в солях диазония.

С этой целью нами было получено более 20 различных м- и п-замещенных фтороборатов диазония, сняты их ИК-спектры в вазелиновом масле и в водных растворах и рассчитаны кратности связи NN с помощью предложенного нами ранее способа расчета/8/ непосредственно из данных ИК-спектроскопии. Водные растворы солей диазония для нас представляют особый интерес, так как в водных растворах наиболее полно проявляются свойства диазосоединений и в виде водных растворов они находят свое практическое и препаративное применение.

В таблице 1 помещены результаты наших спектральных измерений, а также вычисленные из них с точностью до третьего знака после запятой значения кратностей связи NN (P)^{x/}.

Из приведенных в таблице данных видно, что кратности связи NN , в воде ниже таковых в вазелиновом масле. Это говорит о том, что вода, являясь нуклеофильным реагентом, оказывает влияние на электрофильную диазониевую группу. Исключение составляют сульфамидные и сульфопроизводные, для ко-

x/ Как уже сообщалось /8/, кратность связи с помощью нашего способа может быть достоверно вычислено с точностью до второго знака после запятой. Однако, систематический характер ошибки позволяет вычислить относительные значения P с точностью до двух тысячных.

Таблица 1.

Частоты поглощения тройной связи NN замещенных фтороборатов диазония (ν в см^{-1}) и вычисленные из них значения кратностей связи P .

№	Заместитель	В вазелиновом масле		В воде		σ^0
		ν	P	ν	P	
1	$n\text{-NO}_2$	2304	2,850	н.р.	-	0,895/11/
2	$m\text{-NO}_2$	2302	2,847	н.р.	-	0,816/11/
3	$n\text{-SO}_2\text{NH}_2$	2290	2,830	2296	2,837	0,62/10/
4	$n\text{-COOCH}_3$	2299	2,843	2292	2,834	0,46/10/
5	$m\text{-Cl}$	2306	2,853	н.р.	-	0,385/11/
6	$m\text{-COOCH}_3$	2298	2,841	2290	2,830	0,36/10/
7	$n\text{-COOC}_2\text{H}_5$	2300	2,845	2288	2,827	0,37/10/ ^{x)}
8	$n\text{-SO}_3^-$	2284	2,821	2286	2,824	0,05/10/ ^{x)}
9	$m\text{-SO}_3^-$	2284	2,821	2288	2,827	
10	$n\text{-J}$	2282	2,818	2278	2,812	0,27/10/
11	$n\text{-Br}$	2286	2,824	2280	2,815	0,26/10/
12	$n\text{-Cl}$	2290	2,830	2282	2,913	0,267/11/
13	$n\text{-F}$	2294	2,836	2288	2,826	0,17/10/
14	$m\text{-OCH}_3$	2298	2,841	разл.	-	0,16/10/
15	-H	2296	2,837	2284	2,821	0
16	$m\text{-CH}_3$	2296	2,837	разл.	-	-0,076/11/
17	$n\text{-CH}_3$	2286	2,824	2276	2,809	-0,138/10/
18	$n\text{-OCH}_3$	2252	2,773	2250	2,771	-0,141/11/
19	$n\text{-NHCOCH}_3$	2252	2,773	2252	2,773	0,03/10/
20	$n\text{-OH}$	2242	2,756	2236	2,750	-0,13/в воде/ -0,04/10/
21	$n\text{-NH}_2$	2183	2,673	-	-	-0,371/11/
22	$n\text{-N(CH}_3)_2$	2166	2,649	2164	2,645	-0,44/10/
23	$n\text{-(N}\equiv\text{N)}^+$	ν		разлагается		
24	$m\text{-(N}\equiv\text{N)}^+$	отсутствует				

x) Для этих соединений использовались значения σ мета-Хаммета

торых значения кратностей связи в водных растворах выше, чем в вазелиновом масле. Это можно объяснить тем, что указанные группы обладают кислыми свойствами, т.е. имеют нуклеофильный характер, и оказывают влияние на кратность связи NN катиона диазония, понижая ее. В водных растворах значения P для этих соединений возрастают, так как вода оказывает меньшее влияние на электронную плотность связи NN , чем указанные заместители.

Для оценки количественного влияния заместителей мы пользовались корреляционным уравнением Кэва и Цуно в измененном виде, методом, предложенным В.А.Пальмом /9/. В первую очередь коррелировали значения P с константами заместителей σ^0 , учитывая только индукционное влияние замещенных фенолов на кратность связи NN и получили следующее уравнение:

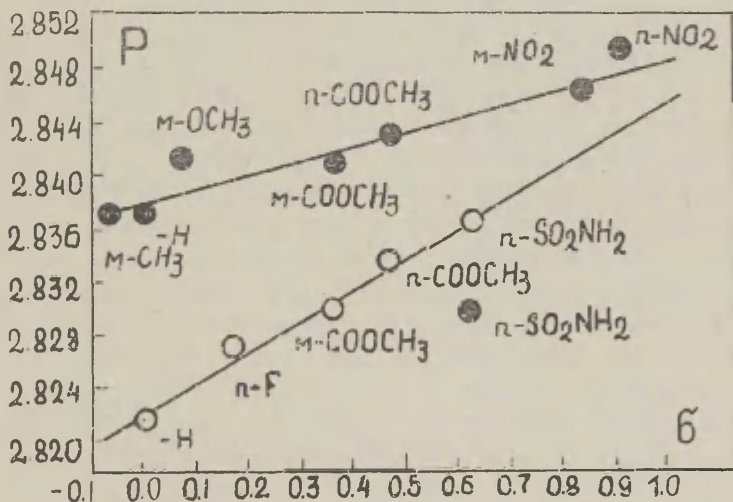


Рис. 1. Линейная зависимость между кратностями связи P и постоянными заместителей
 ● - в вазелиновом масле; ○ - в воде.

$$\rho^0 = \rho^0 + \rho^0 \sigma^0 \quad (I)$$

Значения для свободного члена ρ^0 , коэффициента чувствительности ρ^0 и коэффициента корреляции γ нами были вычислены с помощью метода наименьших квадратов. Полученные числовые значения приведены в таблице 2.

Таблица 2

С р е д а	ρ^0	ρ^0	γ
Вазелиновое масло	0,0112	2,838	0,962
В о д а	0,0254	2,822	0,989

Эта корреляционная зависимость отражена на рис. 1.

Как видно из графика, указанной корреляции удовлетворительно подчиняются значения ρ солей диазония с электроноакцепторными заместителями в пара и мета-положениях и электронодонорными заместителями в мета-положении к диазониевой группе. Для сульфо- и сульфамидных производных имеет место отклонение от корреляции в вазелиновом масле, так как эти заместители заметно влияют на диазониевую группу. В водных растворах кратности связи NN для этих соединений подчиняются указанной корреляционной зависимости. Для мета-хлорпроизводного фенилдиазония по неизвестным причинам наблюдается отклонение от корреляционной зависимости. Для ряда заместителей (пара- SO_3^- , мета- SO_3^- и пара- $COOC_2H_5$), для которых отсутствуют значения σ^0 нами были приняты $\sigma^0 = \sigma^0_{\text{мета-Хаммета}}$ и с помощью корреляционного уравнения (I) вычислены значения ρ . Оказалось, что эти величины хорошо совпадают с полученными экспериментально по измерениям частот

колебаний в ИК-спектрах.

У солей диазония, кратности связей NN которых не подчиняются корреляционной зависимости от σ^0 , играет большую роль эффект сопряжения между заместителем и диазониевой группой. К этой группе соединений относятся соли диазония с галогенидами в пара-положении (за исключением фтора), т.е. эти заместители являются донорами по отношению к диазониевой группе, причем их электронодонорные свойства возрастают в ряду Se, Br, I , что находится в противоречии с существующими для них значениями постоянных σ .

Для остальных пара-производных фенилдиазониев с помощью уравнения (1) вычислялись значения R^0 . Из полученных значений R^0 вычитались значения кратностей связей NN , найденные экспериментально: $\Delta R = R^0 - R$. Значения ΔR коррелировались с константами σ_C^+ , учитывающих прямое полярное сопряжение между заместителем и реакционным центром. Значения для σ_C^+ взяты из статьи В.А.Пальма /9/.

Используемые для этой корреляции величины приведены в таблице 3.

Таблица 3.

№№	Заместитель	ΔR в вазелиновом масле	ΔR в воде	σ_C^+
1.	H-	0,001	0,001	0
2.	p-CH ₃	0,012	0,009	-0,16
3.	p-OCN ₃	0,063	0,047	-0,62
4.	p- HCOCH ₃	0,065	0,050	-0,63
5.	p-OH	0,080	0,069	-0,80
6.	p-NH ₂	0,160	-	-0,92
7.	p- N(CH ₃) ₂	0,184	0,176	-1,26

Величины ΔR для фенилдиазониев с приведенными в таблице 3 заместителями удовлетворительно

коррелируются с b_c^+ константами. Этой корреляционной зависимости соответствует уравнение (1):

$$\Delta P = C + \rho_c^+ b_c^+ \quad (II),$$

где коэффициент чувствительности ρ_c^+ , свободный член C и коэффициент корреляции τ были определены с помощью метода наименьших квадратов. Полученные числовые значения приведены в таблице 4.

Таблица 4.

С р е д а	ρ_c^+	C	τ
Вазелиновое масло	-0,103	0,001	0,973
В о д а	-0,084	-0,003	0,994

Полученная корреляционная зависимость отображена на рис.2.

Таким образом, зависимость между кратностью связи и постоянными заместителей можно представить в виде следующих формул: (величиной C следует пренебречь, т.к. она лежит в пределах ошибки опыта)

$$P = 2,838 + 0,0112 b_c^0 + 0,103 b_c^+ \text{ (в вазелиновом масле)}$$

$$P = 2,822 + 0,0254 b_c^0 + 0,084 b_c^+ \text{ (в воде)} \quad (III)$$

Из этой корреляционной зависимости выпадают значения кратностей связи P для π -амино и π -диметиламинопериодических. Такое же отклонение для частоты поглощения NN -тройной связи имело место в работе Л.А.Казициной и др./5/.

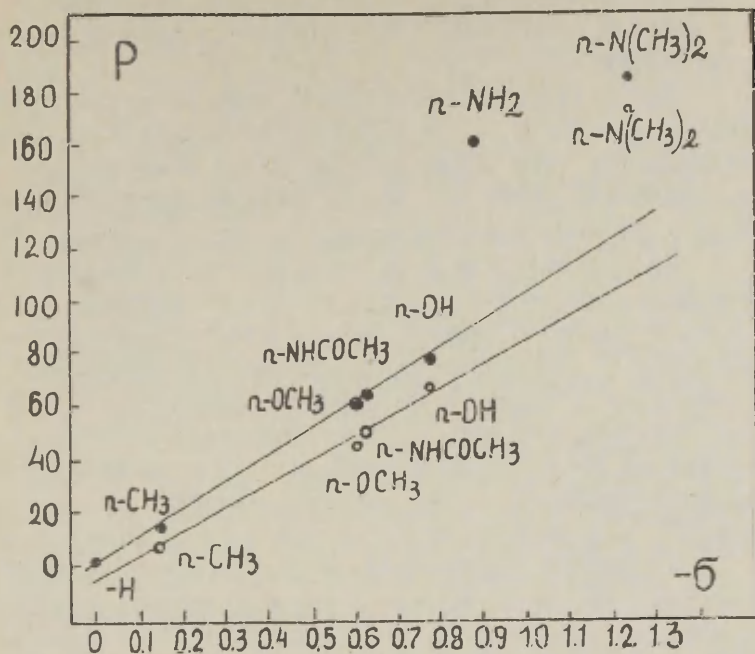


Рис.2. Линейная зависимость между значениями ΔP и постоянными заместителей σ_c^+
 ● - в вазелиновом масле; O - в воде.

Обсуждение результатов

Приведенные выше данные по расчету кратности связи ряда замещенных фтороборатов диазония по их ИК-спектрам дают возможность получить удовлетворительную корреляцию между значениями кратностей связи P и постоянными заместителями как для водных растворов, так и для солей диазония, суспензированных в вазелиновом масле. Предыдущие попытки

корреляций для твердых солей диазония оказывались неудачными из-за неправильного выбора исследуемых соединений.

Как показывает приведенный выше материал, для водных растворов солей диазония сохраняется та же зависимость, что и для твердых солей диазония, хотя кратность связи NN из-за нуклеофильного характера воды несколько понижена.

Нами также, как и другими авторами /5/, было отмечено, что интенсивность полосы поглощения тройной связи NN падает при переходе от электронодонорных к электроноакцепторным заместителям. Это говорит об уменьшении поляризации связи NN в этом направлении. Для мета и пара-бисфенилдиазониев вообще не удалось установить частоты поглощения тройной связи NN , что свидетельствует о минимальной поляризации ее в указанных соединениях.

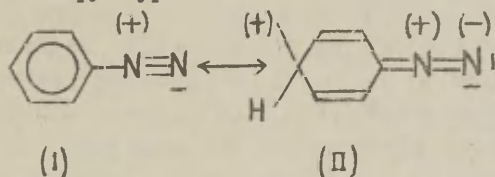
С помощью применяемого метода корреляции нам удалось расчлнить влияния, которые оказывают заместители в бензольном кольце на кратность связи NN по характеру их влияния (индукционному и полярного сопряжения). С помощью корреляций, выполненных ранее, для которых точка, соответствующая незамененному соединению, оставалась далеко в стороне от прямой линии, такого разделения достичь нельзя. Например, невозможно было установить, что галоиды в пара-положении диазониевой группе являются донорами. Однако, причина по которой их донорные свойства возрастают от фтора к иоду для нас пока не ясна.

Из сравнения значений ρ^0 и ρ_c^+ видно, что чувствительность диазониевой группы к эффекту заместителя, передающегося по механизму сопряжения, чрезвычайно велика.

Отклонение от корреляционной зависимости, которая наблюдается для пара-амино и пара-диметил-

аминопроизводных в работе Л.А.Казициной и др./5/, объясняется ими тем, что эти соединения обладают хинондиазидным строением и принадлежат к другой "реакционной серии", т.е. их нельзя рассматривать вместе с солями диазония. Нам представляется, что такой вывод на основании отклонений от корреляции данных ИК-спектроскопии делать преждевременно. Здесь могут иметь место причины, вызванные спецификой измерения ИК-спектров. Кроме того, с химической точки зрения пара-амино и пара-диметиламинопроизводные являются типичными солями, которые диссоциированы на два иона. Поэтому, нам кажется неоправданным желание приписывать их другой "серии".

Уменьшение значений кратностей связей NN в солях диазония от 2,85 для пара-нитропроизводного до 2,65 для пара-диметиламинопроизводного и наличие корреляционной зависимости между значениями кратностей связи NN и постоянными заместителей позволяет представить соли диазония с помощью двух мезомерных структур:



обычной диазониевой структуры (I) и хинондиазидной структуры (II) с отрицательным зарядом на крайнем атоме азота. Естественно, что увеличение этого заряда приводит к уменьшению реакционной способности иона диазония в реакции электрофильного замещения.

Как видно из приведенных значений кратностей связей в солях диазония имеет место распределение электронного облака более близкое к структуре (I). Для фенилдиазониев с амино- и диметиламино-группами в пара-положении влияние структуры II становится заметным, что и обуславливает ряд свойств этих соединений.

Таким образом, по значению кратности связи ^{NN} можно судить о распределении электронной плотности в диазокатионе, т.е. судить о свойствах последнего.

Экспериментальная часть

Фторобораты диазония, которые применялись для ИК-спектроскопии, анализировались на содержание азота. Для всех солей были сняты УФ-спектры, которые идентифицировались с известными литературными данными.

ИК-спектры солей диазония снимались на спектрофотометре UR-10 (ГДР) в виде эмульсий в вазелиновом масле и в воде. Спектры водных растворов снимались в кюветах с окошком из флюорита без прокладок. Для компенсации воды в кюветах сравнения использовался водный раствор бромистого или иодистого калия, концентрация которого подбиралась в соответствии с концентрацией соли диазония в исследуемом образце. Толщина слоя составляла 10-20 микрон в зависимости от растворимости вещества. Съёмки спектров проводились при целевой программе 4, скорости регистрации $2,5 \text{ см}^{-1}/\text{сек.}$, времени пробега 32 сек., регистрационном масштабе $1,2 \text{ см}/\text{см}^{-1}$, усилении 5.

Все измерения ИК-спектров были сделаны И.Н. Шохор, за что выражаем ей свою глубокую признательность.

Литература

1. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул, Москва, ИЛ., 1963
2. K. V. Wetzel, G. F. Hawkins и F. E. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 78, 3360 (1956)

3. M. Aroney, R.J.W. Le Fèvre u R.J. Werner, J.Chem.Soc.,
276 (1955)
4. R.H.Nuttall, E.R.Roberte u D.W.A.Sharp, Spectrochimica
acta,
17, № 9-10, 947 (1961)
5. Л.А.Казицина, Б.С.Кикоть, Л.Д.Ашкинадзе и О.А.
Реутов, ДАН, 151, № 3, 573 (1963).
6. R.Campbell, H.Gilow, J.Am.Chem.Soc., 82, 5426 (1960)
7. Б.А.Порай-Кошиц и И.Л.Багал, Известия АН Латв.
ССР (в печати) 1965, № 5, 569.
8. И.Л.Багал и Б.А.Порай-Кошиц, Реакционная спо-
собность органических соединений 3, № 1, 89 (1966).
9. Корреляционные уравнения в органической химии,
т.2 136 (1963) г.Тарту.
10. Справочник химика т.Ш, Госхимиздат, 1964 г.,
стр.958
11. В.М.Маремье, В.А.Палым, Реакционная способ-
ность органических соединений, 1, вып.2, 85
(1963).

On the Structure and Reactions of Aromatic
Diazo Compounds

XXXIX. The Influence of the Substituents on
the NN Bond Order in the Diazonium Salt Series

I.L.Bagal, B.A.Porai-Koshits

Leningrad Lenseviet Technological Institute

Received February 15, 1966

Summary

The IR absorption frequency characteristic of the triple NN bond in the diazonium salts is known to depend on the nature of the aromatic ring substituent /1-5/. The linear plot of the NN bond frequency shift versus the Hammett σ -constants was observed /2,5,7/. However, the correlation methods used in the works mentioned above enable us to arrive at only relative and insufficiently reliable conclusion concerning the dependence of the NN bond order upon the influence of the substituents.

The aim of this investigation was to deduce formulae connecting the substituents constants with the NN bond orders in diazonium salts. For this purpose the IR spectra for more than 20 p- and m - substituted diazonium fluoroborates in the liquid paraffin and water medium were obtained. The NN bond orders were calculated directly from the IR data by means the methods suggested by us before /8/.

The data obtained and the values of NN bond orders (P) calculated from them, are listed in Table 1. The variation of Yukava - Tsuno equation /9/ was used for the estimation quantitative influence of the substituents. The linear plot of the bond orders P versus substituents constants is represented by the following formulae:

$P = 2,858 + 0,0112\sigma^0 + 0,105\sigma^+$ (in liquid paraffin)
The correlation coefficients r equal to 0,962 and 0,975 respectively.

$P = 2822 + 0,0254\sigma^0 + 0,084\sigma^+$ (in aqua medium)
The correlation coefficients r equal to 0,989 and 0,994 respectively.

σ^0 - the substituents constants determining the inductive influence of the substituted phenyls.

σ^+ - the substituents constants determining the direct polar conjugation of the substituent with the reaction centre.

We succeeded in disintegrating the substituents influence in the diazonium group. The part of this influence due to the inductive effect and the part due to the polar effect were quantitatively estimated. It was found that the conjugation effect is extremely essential in case of p - electron donating substituents.

The observed correlation between the values of NN bond frequencies and substituents constants enables us to represent the real diazonium salt structure by means of two mesomeric formulae: the first one representing the usual diazonium structure I and the second one - the quinondiazidic structure II. The increase of the negative charge at the external nitrogen atom of the quinondiazidic structure results in the decrease of the diazonium cation ability to enter the electrophilic substitution reactions.

Thus one can estimate the electronic density distribution in diazocation using the NN bond order values. The knowledge of this distribution is of great interest, as it predicts the chemical properties of the molecule.

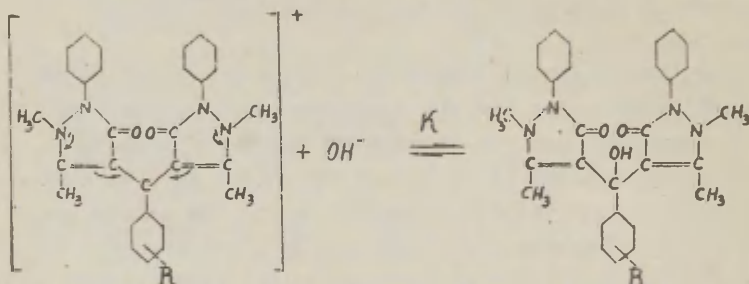
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КОНСТАНТУ
РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ДИАНТИПИ-
РИЛАРИЛКАРБИНОЛОВ.

В.В.Синёв, Э.И.Квят

Ленинградский технологический институт им.Ленсовета

Поступило 7 марта 1966 г.

Продолжая исследование реакционной способности заместителей группы антипиринового оранжевого, мы изучили влияние температуры на константу равновесия реакции образования диантипириларилкарбинолов:



Были изучены антипириновый оранжевый, его $p\text{-CH}_3$ -, $p\text{-Br}$ - и $p\text{-NO}_2$ -производные. Исследование проводилось в интервале температур 25 - 50°C.

Константы равновесия K_c определялись спектрофотометрическим методом¹. Коэффициенты активности для расчета термодинамических констант равновесия K находились на основании теории Дебая-Хюккеля².

По температурной зависимости констант равновесия /рис.1/ были найдены стандартные значения энтальпии и энтропии этих реакций². Экспериментальные данные и результаты расчетов приведены в табл.1.

Из рассмотрения этой таблицы следует, что тепловые эффекты реакции образования диантипириларилкарби-

нолов близки к значению, найденному для реакции образования фенил-бис/п-диметиламинофенил/-карбинола - / $-10,6 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ /³ причем, в рассматриваемой реакционной серии величина ΔH° возрастает по мере усиления электроноакцепторного характера заместителя. Как видно из рис.2, существует корреляция между значением ΔH° и σ Гаммета.

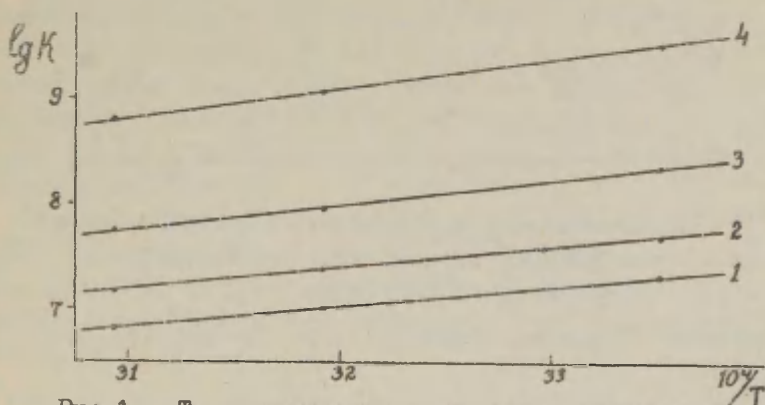


Рис.1. Температурная зависимость констант равновесия реакции образования диантипирил-арилкарбинолов.

Обозначение заместителей: 1. п-СН₃, 2. Н, 3. п-Вг, 4. п-NO₂.

Таблица 1.

Термодинамические параметры реакции образования диантипириларилакарбинолов

Заместитель	$\Delta H^\circ \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$\Delta S^\circ \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$
Н	-9,70	2,7
п-СН ₃	-9,25	2,5
п-Вг	-10,50	2,4
п-NO ₂	-12,50	1,7

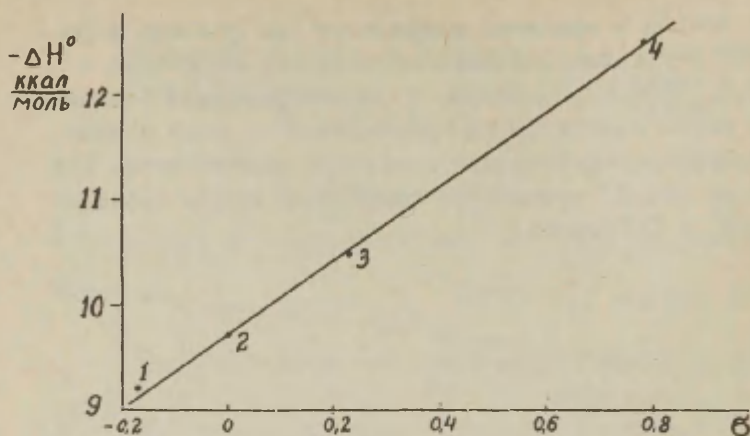


Рис.2. Зависимость стандартного теплового эффекта реакции образования диантипириларила карбинолов от σ Гаммета.

Цифровое обозначение заместителей - то же, что на рис.1.

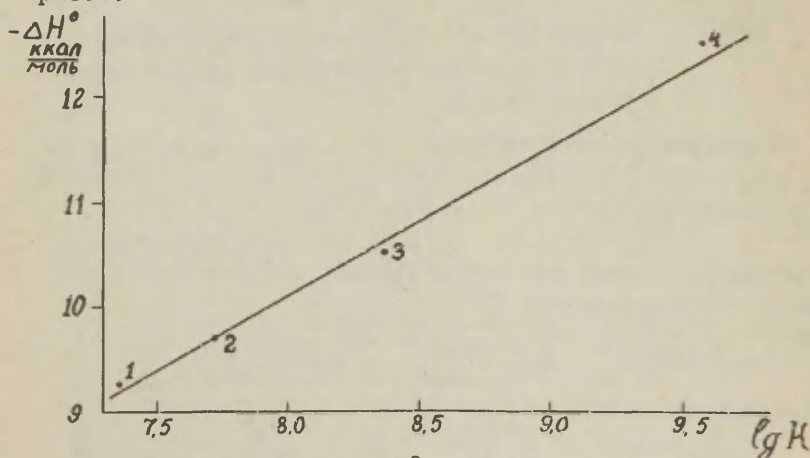


Рис.3. Зависимость ΔH° реакции образования диантипириларила карбинолов от $\lg K_{25^{\circ}\text{C}}$.

Цифровое обозначение заместителей - то же, что на рис.1.

На рис.3 представлена зависимость ΔH^0 реакции образования диантипириларилакарбинолов от $\lg K_{25^0C} \cdot 4^4$

Прямолинейность этого графика свидетельствует о том, что в рассматриваемой реакционной серии наблюдается "изоравновесное" соотношение^{5,6}. Ввиду недостаточного количества данных, количественные характеристики корреляции не рассчитывались. Однако, найденное по углу наклона прямой /рис.3/ приблизительное значение $\beta \approx \approx 3000^0K$ /величина, в данном случае не имеющая реального физического смысла/ указывает на то, что в изученной реакционной серии преобладающее влияние на величину константы равновесия оказывает изменение энтальпии реакции⁵.

Воспользовавшись полученными значениями ΔH^0 и ΔS^0 , а также величинами ΔH^* и ΔS^* реакции образования диантипириларилакарбинолов^{1,7}, мы рассчитали параметры активации реакции диссоциации этих карбинолов /табл.2/.

Таблица 2.

Параметры активации диссоциации диантипириларилакарбинолов.

Заместитель	ΔH^*_d $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	ΔS^*_d $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$
H	19,60	-20,6
p-CH ₃	18,15	-24,6
p-Br	20,80	-18,3
p-NO ₂	25,60	-5,2

*/ В изученном температурном интервале величины ΔH и ΔS не зависят от температуры, поэтому индекс "298" опускается.

Вероятная ошибка в определении этих величин составляет $\pm 0,20 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ и $\pm 0,5 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$ соответств.

Как видно из этой таблицы, ΔH_D^\ddagger возрастает с усилением электроноакцепторных свойств заместителя. Интересно отметить, что найденные в данной реакционной серии величины ΔH_D^\ddagger близки к значениям этой величины, полученным для фенол-бис/п-диметиламинофенил/-карбинола /25 $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ / ³ и для трифенилметилацетата /23 $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ / ⁹.

Большие отрицательные значения ΔS_D^\ddagger , по-видимому, объясняются упорядочением молекул растворителя вокруг активированного комплекса ⁹⁻¹¹. Это согласуется с предположением о значительной полярности последнего в данной реакции ^{1,12}.

Увеличение ΔS_D^\ddagger , происходящее по мере усиления электроноакцепторного характера заместителя, вероятно, объясняется предварительной ориентацией молекул растворителя ¹³ вокруг центрального углеродного атома и гидроксильной группы карбинола. Наличие такой ориентации уменьшает степень перемещения молекул растворителя в процессе образования сольватированного активированного комплекса.

Экспериментальная часть.

Антипириновый оранжевый и его производные были получены окислением лейкосоединений двуокисью марганца и выделялись в виде перхлоратов ¹.

Определение pK_r антипириновых красителей проводилось по методике, описанной ранее ¹. Кювета, в которой производилось определение оптической плотности, термостатировалась, причем, температура поддерживалась с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Равновесие в растворах красителей устанавливалось примерно за 2 часа.

Для определения pK_r использовались фосфатные и цитратные буферные растворы ¹⁴. Значение pH контролировалось потенциометрически. Определение pK_r проводилось в трех буферных растворах с различными значениями pH и затем рассчитывалась средняя величина /таб.3/.

При расчете коэффициентов активности было исполь-

зовано ранее найденное нами значение параметра α_1

Таблица 3.

Влияние температуры на константы гидролиза антипириновых красителей.

А. Антипириновый оранжевый

t °C	pH	\mathcal{D}	α	pK_T
25	7,13	0,111	0,229	6,60
	6,64	0,229	0,472	6,59
	5,86	0,410	0,846	6,60
	3,00	0,485	1,000	-
30	7,12	0,103	0,211	6,54
	6,64	0,217	0,449	6,54
	5,90	0,393	0,811	6,54
	3,00	0,485	1,000	-
40	7,12	0,092	0,190	6,47
	6,64	0,200	0,414	6,47
	5,90	0,380	0,784	6,46
	3,00	0,485	1,000	-
50	7,11	0,085	0,175	6,43
	6,62	0,187	0,386	6,42
	5,90	0,365	0,751	6,38
	3,00	0,485	1,000	-

Б. Перхлорат диантипирил-*p*-метилфенил-карбинода.

t °C	pH	\mathcal{D}	α	pK_T
25	7,52	0,128	0,209	6,94
	7,17	0,233	0,379	6,96
	6,44	0,484	0,785	7,00
	3,00	0,615	1,000	-
40	7,52	0,109	0,177	6,85
	7,16	0,198	0,321	6,83
	6,42	0,443	0,720	6,83
	3,00	0,615	1,000	-

/Продолжение/

50	7,52	0,100	0,163	6,79
	7,16	0,179	0,290	6,77
	6,42	0,431	0,701	6,79
	3,00	0,615	1,000	-

В. Перхлорат диантипирил -п-бромфенилкарбинола.

t °C	pH	\mathcal{D}	α	pK _T
25	7,17	0,104	0,057	5,95
	6,35	0,562	0,308	6,00
	5,86	0,964	0,530	5,91
	3,00	1,820	1,000	-
40	7,16	0,093	0,051	5,89
	6,35	0,482	0,264	5,90
	5,86	0,911	0,500	5,86
	3,00	1,820	1,000	-
50	7,16	0,087	0,048	5,86
	6,35	0,439	0,241	5,85
	5,86	0,906	0,498	5,85
	3,00	1,820	1,000	-

Г. Перхлорат диантипирил-п-нитрофенилкарбинола.

t °C	pH	\mathcal{D}	α	pK _T
25	5,67	0,134	0,110	4,76
	4,64	0,722	0,592	4,80
	3,83	1,097	0,898	4,77
	2,00	1,220	1,000	-
40	5,69	0,125	0,103	4,75
	4,64	0,722	0,592	4,80
	3,83	1,097	0,898	4,77
	2,00	1,220	1,000	-

/Продолжение/

50	5,69	0,125	0,103	4,75
	4,65	0,722	0,592	4,80
	3,83	1,097	0,898	4,77
	2,00	1,220	1,000	-

В ы в о д ы

1. Тепловой эффект реакции образования диантипириларилилкарбинолов возрастает при введении электроноакцепторных заместителей. Наблюдается корреляция значений ΔH° от σ Гаммета.
2. В изученной реакционной серии наблюдается компенсационный эффект. Преобладающее влияние на величину константы равновесия оказывает энтальпия реакции.
3. Энергия активации диссоциации диантипириларилилкарбинолов возрастает с усилением электроноакцепторного характера заместителя.

Л и т е р а т у р а

1. В.В.Синёв, Э.И.Квят, О.Ф.Гинзбург, *ЖОХ*, 36, 000/1966/.
2. S.Hochberg, V.K.La Mer, *J.Am. Chem.Soc.*, 63, 3110/1941/.
3. К.Шехтер, А.В.Савицкий, И.И.Моисеев, *ЖОХ*, 29, 3625 /1959/.
4. O.Exner, *Coll.Czech.Chem.Commun.*, 29, 1094/1964/.
5. J.E.Leffler, *J.Org.Chem.*, 20, 1202/1955/.
6. J.E.Leffler, E.Grunwald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, John Wiley and Sons, Inc., NY, 1964

7. В.В.Синёв, О.Ф.Гинзбург, Э.И.Квят, Реакционная способность органических соединений, Тарту, 2,/3/,90 /1965/.
8. Я.К.Сяркин, И.И.Моисеев, Усп. хим.,27,717 /1958/.
9. W.F.K.Wynne-Jones, H.Kyring, J.Chem.Phys.,3,492/1935/.
10. A.A.Frost, R.G.Pearson, Kinetics and Mechanism, John Wiley and Sons, Inc., N.Y., 1961.
11. J.Kohnstam, Transition State, London, Special Publication, 16,179/1962/.
12. В.В.Синёв, О.Ф.Гинзбург, Э.И.Квят, Реакционная способность органических соединений, Тарту, 2,/3/,84 /1965/.
13. J.Grippeberg, E.D.Hughes, C.K.Ingold, Nature, 161, 480/1948/.
14. К.Швабе, Основы техники измерения рН, ИЛ, М., 1962, стр.339.

Investigation of Temperature Influence
upon the Diantipyrilarylcarbinol Forma-
tion Equilibrium Constants.

V.V.Sinev, E.I.Kviat

Leningrad Lensoviet Technological Institute

Received

March 7, 1966.

S u m m a r y

1. Temperature dependence of the diantipyrilarylcarbinol formation equilibrium constants is investigated, enthalpies and entropies of these reactions having been estimated.
2. The "isoequilibrium relationship" has been found in this reaction series, prevailing influence on the equilibrium constants being caused by the enthalpy changes.
3. The ΔH^\ddagger -values are correlated by the Hammett substituent constants.
4. The activation energy of the diantipyrilarylcarbinols dissociation is increased by introducing electron-withdrawing substituents.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

П. Гидрирование замещенных производных нитробензола
на родиевом катализаторе

А.В.Финкельштейн, Э.М.Кузьмина

Сибирский технологический институт

Красноярск

Поступило 9 марта 1966 г.

Одним из центральных вопросов современной науки о химическом превращении является проблема реакционной способности химических соединений. В рамках указанной проблемы существенный интерес представляет изучение конкретных физических свойств соединений (в частности спектральных характеристик) и установление их связи с реакционной способностью. Решение этого вопроса имеет немаловажное значение для выяснения механизма реакций, т.к. для установления механизма превращения необходимы кинетические и термодинамические количественные характеристики реакций. Теоретическое вычисление поименованных выше характеристик, несмотря на значительный прогресс квантовой химии и теории строения вещества, встречает пока еще во многих случаях непреодолимые трудности.

Настоящее сообщение представляет собой один из этапов нашей работы по выяснению возможности оценки констант скорости каталитических превращений ароматических соединений исходя из информации, получаемой от электронных спектров поглощения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объектами исследования служили двенадцать тщательно очищенных орто-, мета- и пара - замещенных производных нитробензола (см.табл.). Поведение последних изучалось в реакции каталитического гидрирования. Гидрогенизация осуществлялась при температуре 30°C и давлении водорода равным 10^5 н/м^2 . Реакция проводилась в утке с рубашкой при интенсивном перемешивании (1500 односторонних качаний в минуту), обеспечивавшем для всех соединений проведение процесса в кинетической области. Постоянство температуры в утке и газовых бретенках поддерживалось ультратермостатом типа \mathcal{U} -8. Катализатором служил родий, нанесенный на уголь марки АГ-5. Опыты по гидрированию проводились в нижеследующем порядке. 0,5 г специально подготовленного угля марки АГ-5, сорок миллилитров спирта и 2,5 мл спиртового раствора RhCl_3 , содержащего 6,3 мг/мл металлического родия, помещались в утку и при интенсивном перемешивании обрабатывались водородом. Затем в утку вводился спиртовый раствор тщательно очищенного нитросоединения и велось наблюдение за ходом гидрогенизации.

В указанных условиях все исследовавшиеся нитросоединения восстанавливались до соответствующих производных анилина. Некоторые результаты приведены на рис. I.

Как следует из рис. I скорость восстановления нитрогруппы N - нитрофенола, нитробензола, m - нитрохлорбензола и N - нитробензоилхлорида на применявшемся нами катализаторе в течение большей части времени протека-

ния процесса постоянна, что свидетельствует о нулевом порядке реакции (наблюдаемом) по нитросоединению. У остальных восьми замещенных производных нитробензола гидрирование имело аналогичный ход. Константы скорости гидрогенизации для 30°C и давления водорода 10^5 н/м², вычисленные обычным методом по основной части полученных на опыте кинетических кривых, приведены в таблице.

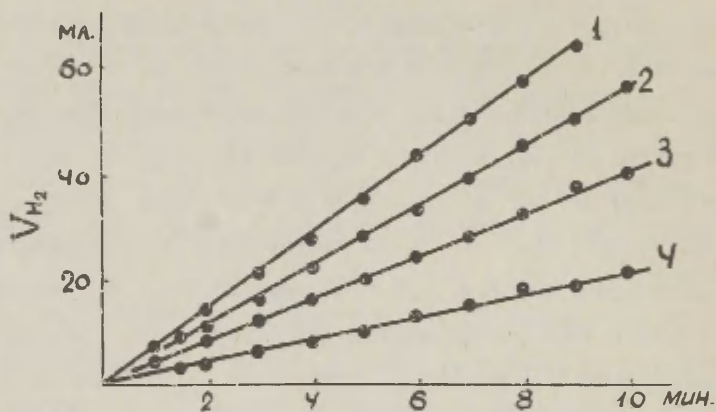


Рис. I. Кинетика каталитического гидрирования *n*-нитробензилхлорида (1), *m*-нитрохлорбензола (2), нитробензола (3) и *o*-нитрофенола (4).

№ № п/п!	Вещества	К.10 ³ М МОЛЬ/МИН
I	П -нитрофенол	30
2	О -нитрофенол	36
3	М -нитрофенол	56
4	М -нитротолуол	56
5	П -нитродифенил	64
6	П -нитрохлорбензол	72
7	П -нитробромбензол	72
8	М -нитробромбензол	75
9	М -нитробензоилхлорид	75
10	М -нитрохлорбензол	78
11	О -нитрохлорбензол	89
12	П -нитробензоилхлорид	100

Как явствует из таблицы, реакционная способность нитрогруппы в изучаемом процессе зависит от химической природы и положения заместителя в ароматическом ядре.

В поиске путей оценки реакционной способности производных нитробензола в реакции гидрогенизации на родии мы исходили из сделанного нами ранее [1, 2] предположения о наличии взаимосвязи между изменениями энергии стабилизации и энергии активации некоторых реакций в случае, если они обусловлены одними и теми же изменениями структуры молекулы. В связи со сказанным была сделана попытка осуществить корреляцию констант скорости гидрирования

величиной сольватохромного эффекта^{х/}.

С этой целью обычным методом на спектрофотометре СФ-4 были сняты спектры всех указанных в таблице соединений. Растворителями служили *H* - гептан и абсолютный этанол. Величина сольватохромного эффекта рассчитывалась как разность частот максимумов $\bar{\nu}_K$ - полос в гептане и спирте. Найденные значения $\Delta \bar{\nu}_{1,2}$ и соответствующие логарифмы констант скорости гидрирования приведены на рис.2.

Как видно из рис.2 между величиной сольватохромного эффекта и логарифмом константы скорости гидрирования *I*2 орто-, мета- и пара- замещенных производных нитробензола на родиевом катализаторе наблюдается отчетливо выраженная линейная зависимость, интерпретирующаяся уравнением:

$$\lg k = -0,88 - 2,4 \cdot 10^{-4} \Delta \bar{\nu}_{1,2}$$

Полученный результат, на наш взгляд, может служить некоторым подтверждением высказывавшейся нами в [5] гипотезе о возможности "моделирования" химической реакции.

В порядке заключения нам хотелось особо оговорить, что использованная нами для оценки констант скорости величина сольватохромного эффекта не является универсальной характеристикой соединения или заместителя и не может

^{х/} Величиной сольватохромного эффекта мы именуем смещение полос электронного спектра поглощения, обусловленное заменой растворителя и связанное с энергией стабилизации уравнением $\Delta \bar{\nu}_{1,2} = \sum W_i / hc$, где *W* - энергии стабилизации в нормальном и неравновесном возбужденном состояниях в первом и втором растворителе.

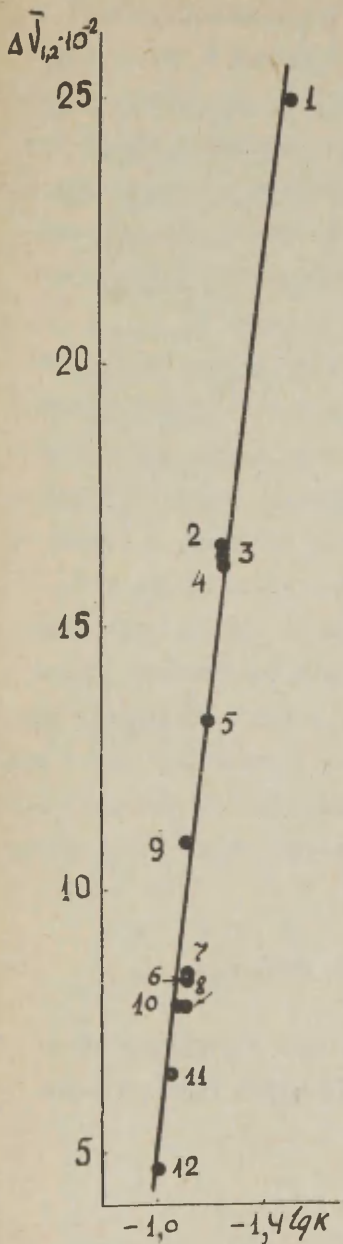


Рис.2. Зависимость между константой скорости каталитического гидрирования и величиной сольватохромного эффекта у соединений типа $R C_6 H_4 NO_2$ (Номера точек соответствуют таблице).

служить основой для разработки корреляционной схемы. Вместе с тем результаты настоящей работы и опубликованных ранее сообщений [1, 2, 3, 4, 5], на наш взгляд, свидетельствуют о возможности создания достаточно общего для ароматических соединений (а возможно и соединений других классов) экспериментального метода оценки констант скорости многих реакций, базирующегося на определении величины сольватохромного эффекта.

В общих чертах этот метод представляется нам следующим. Для расчета константы скорости однопольного превращения некоего реакционного центра у ряда соединений необходимо подобрать два растворителя, из которых один "инертен" по отношению к изучаемым объектам, а другой взаимодействует с ними весьма интенсивно (здесь речь идет о взаимодействии, не вызывающем существенных изменений в структуре молекул изучаемых соединений). Затем определяют смещение электронного спектра поглощения при переходе от одного растворителя к другому для всех и константы скорости данного превращения для нескольких соединений изучаемого ряда и на основании этих данных определяют параметры уравнения:

$$\lg k = a + b \Delta \bar{\nu}_{1,2}$$

После чего исходя из найденных значений a , b и $\Delta \bar{\nu}_{1,2}$ не представляет труда рассчитать константы скорости для остальных членов ряда.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.В.Финкельштейн, С.В.Лукьянчук, М.А.Наукина, З.М.Кузьмина, Ж.Ф.Х., 38, 2964 (1964).
2. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина. Докл.АН СССР, 158,176 (1964).
3. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина, В.Л.Погребная, С.В.Лукьянчук. Сборник материалов конференции по итогам научно-исследовательских работ за 1963 год. СТИ, Красноярск, 1964, стр.17.
4. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина, Ж.Ф.Х., 40, 166 (1966).
5. А.В.Финкельштейн, настоящий сборник, 3, № 1,29(1966).

Absorption Spectra and Reactivity of Some Aromatic
Compounds. II. Hydrogenization of Substituted
Derivatives of Nitrobenzene on Rhodium
Catalyst.

A.V.Finkelstein, Z.M.Kuzmina
Siberian Institute of Technology, Krasnoyarsk,
U.S.S.R.

Received March 9, 1966.

S u m m a r y

The catalytic hydrogenization of twelve ortho-, meta-, and para- substituted derivatives of nitrobenzene was investigated in the liquid phase at 30°C; hydrogen pressure being 10^5 N/m². The rhodium catalyst on carbon labelled AG-5 was used. For the compounds investigated a linear correlation between logarithms of the rate constants of catalytic hydrogenization and a shift of K- band of the electronic absorption spectra caused by the substitution of the solvent were found. On the grounds of the obtained data (previously published information including) the method for estimating the reactivity of some aromatic compounds in the reactions of catalytic hydrogenization by means of the data of the electronic absorption spectra was suggested.

АДДИТИВНОСТЬ ВЛИЯНИЯ АТОМОВ ФТОРА В ПЕНТАФТОРЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА

В.П.Петров и В.А.Коптюг

Новосибирский институт органической химии СО АН СССР

Поступило 22 марта 1966 г.

В последние годы быстро развивается химия полифторированных ароматических соединений. Одним из направлений исследований в этой области являются синтетические работы, связанные с различными превращениями групп X в перфторпроизводных бензола C_6F_5X .

В связи с этим интересен вопрос, можно ли ожидать в поведении подобных соединений каких-либо специфических особенностей, обусловленных заменой в фенольном остатке всех атомов водорода на атомы фтора, или же эффекты, вызываемые последовательным введением пяти атомов фтора, подчиняются простому правилу аддитивности. В последнем случае реакции соединений C_6F_5X должны быть, как правило, аналогичны реакциям других производных бензола, содержащих в ядре один или два достаточно сильных электроноакцепторных заместителя, сравнимых по силе электронного влияния с суммарным влиянием пяти атомов фтора.

Пытаясь получить ответ на этот вопрос, мы сопоставили влияние атомов фтора на ионизацию группы кислотного характера в моно- и пентафторзамещенных производных бензола. Как показывают данные, приведенные в таблице, экспериментально найденные величины pK_a пентафторбензойной кислоты, пентафторфенола и сопряженной кислоты пентафторанилина близки значениям, рассчитанным по аддитивной схеме, исходя из величин pK_a соответствующих монофторзамещенных соединений. Аддитивность влияния пяти атомов фтора для этих трех групп соединений, существен-

Т а б л и ц а

Величины pK_a соединений C_6H_5X и их фторированных аналогов (в воде при 25°)

Тип соединения C_6H_5X	Величины pK_a					Значения pK_a C_6F_5X , вычислен- ные по правилу аддитив- ности	$\frac{\Delta pK_a C_6F_5X}{\Delta pK_a m-FC_6H_4X}$	Литера- турная ссылка
	H	o-F	m-F	p-F	F ₅			
$C_6H_5NH_3^+$	4,60	3,20	3,59	4,65	-0,28 ^а	-0,18	4,9	[1]
C_6H_5OH	10,00	8,71	9,21	9,91	5,53	5,75	5,4	[1,2]
C_6H_5COOH	4,20	3,27	3,87	4,14	1,48 ^а	1,62	8,2	[3]
$C_6H_5CH_2CHCOO^-$	2,16 ^б	2,12 ^б	2,10 ^б	2,13 ^б	1,88 ^а	1,93	3,7	[4]
NH_3^+	9,12 ^в	9,01 ^в	8,98 ^в	9,05 ^в	8,47 ^а	8,55	4,1	[4]
$C_6H_5CH_2COOH$	4,31	(4,07) ^г	4,13	4,22	3,48 ^а	3,38	4,6	[5]

а) Величина определена в данной работе,

б, в) Соответственно pK_{COOH} и $pK_{NH_3^+}$ при 24° в 0,1н. растворе NaCl.

г) Рассчитанная величина, см. в тексте.

но отличающихся по характеру реакционного центра, позволяет полагать, что подобная аддитивность будет наблюдаться и для других типов соединений C_6F_5X , у которых функциональная группа связана непосредственно с пентафторфенильным остатком. Кроме того, можно ожидать выполнимости этого простого соотношения и для неполностью фторированных ароматических соединений. Например, для 2,6-дифтор-, 2,3,4,5- и 2,3,5,6-тетрафторбензойных кислот величины pK_a , рассчитанные по аддитивной схеме, составляют соответственно 2,34, 2,55 и 1,68, а найденные нами экспериментально 2,31, 2,71 и 1,50.

На примере констант кислотной и основной ионизации фторированных в ядре α -амино- β -фенилпропионовых кислот (см. таблицу) мы убедились, что аддитивность влияния пяти атомов фтора выполняется и в том случае, когда реакционный центр отделен от фторированного ядра группами, препятствующими передаче эффектов сопряжения. К аналогичному выводу приводит рассмотрение данных по pK_a фторзамещенных фенилуксусных кислот. Из найденной нами величины pK_a 2,3,5,6-тетрафторфенилуксусной кислоты (3,47) и приведенного в литературе значения pK_a м-фторфенилуксусной кислоты (см. таблицу) мы рассчитали, пользуясь правилом аддитивности, величину pK_a о-фторфенилуксусной кислоты (4,07). Основываясь на значениях pK_a монофторфенилуксусных кислот, следует ожидать, что pK_a пентафторфенилуксусной кислоты будет равно 3,43. Экспериментально найденная величина составляет 3,48.

Как и следовало ожидать, относительная эффективность влияния атомов фтора из различных положений бензольного кольца зависит от природы реакционного центра. Это иллюстрируется приведенным в таблице отношением величин ΔpK_a для пентафтор- и м-фторзамещенных производных. Поэтому влияние пяти атомов фтора в пентафторзамещенных производных бензола нельзя охарактеризовать одной универсальной σ -константой. Целесообразно, видимо, оценить

лишь индукционную константу пентафторфенильного остатка $\sigma_j = \sigma^*/6,23$. Используя уравнение Чартона [6]

$$\sigma_j = -0,2512 \text{ рК}_a + 1,186,$$

связывающее рК_a замещенных уксусных кислот (в воде при 25°) с σ_j -константой заместителя, мы по рК_a пентафторфенилуксусной кислоты нашли величину σ_j пентафторфенильного остатка, которая оказалась равной 0,31.

Пентафторфенильный остаток по влиянию на кислотность связанных с ним групп COOH , CH_2COOH и OH приближается к 2,4-динитрофенильному остатку (рК_a 2,4-(NO_2) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$, 2,4-(NO_2) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ и 2,4-(NO_2) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ равны соответственно: 1,43 [7], 3,50 [8] и 4,07 [9]). По влиянию на аминогруппу пентафторфенильный остаток сравним с о-нитрофенильным (рК_a о- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3^+$ - 0,29 [10]).

Таким образом, при рассмотрении реакционной способности группы X в соединениях $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$ целесообразно проводить аналогию с соответствующими 2-нитро- и 2,4-динитропроизводными. При этом, случаи резкого различия в реакционной способности пентафтор- и нитропроизводных будут представлять наибольший интерес с точки зрения выявления специфических эффектов пентафторфенильного остатка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе соединения^{*} имели следующие температуры плавления (в скобках - литературные данные): пентафторбензойная кислота - 103,0-104,0° (103-104° [11]), 2,3,5,6-тетрафторбензойная кислота - 152,0-153,0° (152-153° [12]), 2,3,4,5-тетрафторбензойная кислота - 86,0-86,5° (86,0-86,5° [13]), 2,6-дифторбензойная кислота - 159,0-160,0° (157,5° [14]), пентафторфенилуксусная кислота - 109,0-110,0° (108-110° [15]), 2,3,5,6-тетрафторфенилуксусная кислота - 140,5-141,5° (140,5-141,5° [16]), α -амино- β -(пентафторфенил)пропионовая кислота - 254-257° (254-257° [17]) и пентафторанилин 35,5-36,0° (33,5-35,0° [18]).

^{*} Авторы выражают благодарность Г.Г.Якобсону, В.А.Бархашу и В.П.Мамаеву за предоставление образцов фторированных соединений.

Потенциометрическое титрование

Термодинамические константы ионизации фторзамещенных бензойных и фенилуксусных кислот определены потенциометрическим титрованием их водных растворов растворами NaOH (без CO₂) при 25° с использованием потенциометра ЛП-58. Чтобы исключить возможность получения "мнимых" величин pK_{α} [IО], концентрации (с) титруемых кислот выбирались в пределах 0,002-0,05н. с таким расчетом, чтобы логарифм разведения ($\lg 1/c$) был меньше величины pK_{α} , оцененной из пробных титрований. Величины pK_{α} рассчитывались по нескольким точкам трех-четырёх кривых титрования. При расчете вводились поправки [IО] на концентрацию ионов водорода, коэффициенты активностей анионов и на объем прилитой щелочи.

Константы кислотной ($pK_{\text{соон}}$) и основной ($pK_{\text{NH}_3^+}$) ионизации цвиттериона [IО] α -амино- β -(пентафторфенил)пропионовой кислоты определены в водных 0,02н. растворах соответственно титрованием раствором 0,2н. соляной кислоты и по точке половинной нейтрализации при добавлении рассчитанного количества 0,89н. раствора едкого натра.

Методика потенциометрического титрования была проверена измерением pK_{α} о-нитробензойной (2,17 [IО]) и α -амино- β -фенилпропионовой (см. таблицу) кислоты. Для обоих веществ найденные значения pK_{α} совпали с приведенными в литературе.

В связи с тем, что измеренное нами значение pK_{α} пентафторбензойной кислоты не совпало ни с одной из величин,

найденных другими авторами^{*)}, было проведено также спектрофотометрическое определение этой величины.

Спектрофотометрические измерения (см. [20]).

Спектрофотометрирование $6 \cdot 10^{-4}$ н. растворов пентафторбензойной кислоты проводилось в кювете толщиной 1 см при 25° в 4 н. соляной кислоте, ацетатном буфере Уольполя (рН 1,65 [21]) и 0,06 н. растворе ацетата натрия. Значение pK_{α} , найденное по УФ-спектрам (максимумы поглощения пентафторбензойной кислоты в кислом и щелочном растворах расположены соответственно при 274 и 261 мμ), как и при потенциометрическом титровании, оказалось равным $1,49 \pm 0,03$.

В случае пентафторанилина измерения проводились в 7, 14,3 и 48,5% растворах серной кислоты и 0,06 н. растворе уксуснокислого натра при концентрации амина $4 \cdot 10^{-4}$ н. Значения функции кислотности растворов серной кислоты определялись спектрофотометрически с использованием в качестве индикатора о-нитроанилина ($pK_{\alpha} = -0,29$ [10]). Спектрофотометрическая методика была проверена определением pK_{α} п-нитроанилина (0,99 [22]) и п-хлор-о-нитроанилина (-1,03 [22]). Найденные значения совпали с литературными данными. Отклонения pK_{α} от средних величин для всех измеренных веществ не превышали $\pm 0,05$ ед. pK_{α} .

*) Татлоу и др. [11] для пентафторбензойной кислоты нашли pK_{α} , равное 0,8, но позднее сообщили, что величина ошибочна [19]. Недавно Масгрейв с сотрудниками [19], опубликовали новое значение pK_{α} этой кислоты, найденное ими измерением рН наполовину нейтрализованных водных растворов при 25° и равное 3,38. По нашим данным подобная величина получается в том случае, если при потенциометрическом титровании 0,002 н. растворов пентафторбензойной кислоты не учитывать поправку на концентрацию ионов водорода (т.е. собственную ионизацию кислоты) [10].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Biggs, B. Robinson, J. Chem. Soc., 1961, 388.
2. J. Birchall, R. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1959, 3653.
3. J. Dippy, S. Hughes, B. Kitchiner, J. Chem. Soc., 1964, 1275.
4. E. Bennett, C. Niemann, J. Am. Chem. Soc., 72, 1804 (1950).
5. A. Fischer, B. Mann, J. Vaughan, J. Chem. Soc., 1961, 1093.
6. M. Charton, J. Org. Chem., 29, 1222 (1964).
7. J. Dippy, S. Hughes, Tetrahedron, 19, 1527 (1963).
8. J. Dippy, Chem. Rev., 25, 151 (1939).
9. M. Rapoport, K. Hancock, E. Meyers, J. Am. Chem. Soc., 83, 3489 (1961).
10. А. Альберт, Е. Сермент "Константы ионизации кислот и оснований", изд. "Химия", 1964.
11. R. Gething, C. Patrick, J. Tatlow, J. Chem. Soc., 1961, 1574.
12. Г. Г. Якобсон, В. Н. Одинокоев, Н. Н. Ворожцов-мл., в сб. "Проблемы органического синтеза", 1965, 105.
13. Г. Г. Якобсон, В. Н. Одинокоев, Н. Н. Ворожцов-мл. ЖОХ, 36, 139, (1966).
14. G. Lock, Ber., 69, 2253 (1936).
15. J. Birchall, R. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1961, 3719.
16. А. Т. Прудченко, В. А. Бархаш, Н. Н. Ворожцов-мл., Изв. АН СССР сер. хим., 1965, 1798.
17. Г. В. Шишкин, В. П. Мамаев. Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 934.
18. G. Brooke, J. Burdon, M. Stacey, J. Tatlow, J. Chem. Soc., 1960, 1768.
19. R. Chambers, F. Drakesmith, W. Musgrave, J. Chem. Soc., 1965, 5045.
20. В. А. Коптыг, В. П. Петров, Т. Н. Герасимова, ЖОрХ, 1, 912 (1965).
21. К. Швабе "Основы техники измерения рН", ИЛ, 1962.
22. M. Paul, F. Long, Chem. Rev., 57, 1 (1957).

Additivity of the Influence of Fluorine Atoms in
Pentasubstituted Derivatives of Benzene.

V.P.Petrov, V.A.Koptyug
Novosibirsk Institute of Organic Chemistry,
Siberian Branch of the U.S.S.R.Academy of Sciences,
Novosibirsk

Received March 22, 1966.

S u m m a r y

The thermodynamic ionization constants of pentafluoro-, 2,3,5,6-tetrafluoro-, 2,3,4,5-tetrafluoro- and 2,6-difluorobenzoic acids; pentafluoro- and 2,3,5,6-tetrafluorophenylacetic acids; α -amino- β -(pentafluorophenyl) propionic acid and pentafluoroaniline have been measured at 25°C.

It has been found that the influence of five fluorine atoms on the ionization of pentasubstituted derivatives of benzoic-, phenylacetic- and α -amino- β -phenylpropionic acids and on the corresponding derivatives of phenol and anilinium ion is in accordance with the additivity principle.

ОБ ИССЛЕДОВАНИИ ОСНОВНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Ю.Л.Халдва, Х.Э.Лаанесте
Тартуский государственный университет
лаборатория химической кинетики и катализа
г.Тарту, Эст.ССР.

Поступило 12 января 1966 г.

Численные значения коэффициента распределения небольших добавок органических соединений между водными растворами серной кислоты и несмешивающейся с последними органической фазой (циклогексан и т.п.) зависят от концентрации кислоты в водной фазе^{1,2}. Э.М.Арнетт предложил использовать эту зависимость для исследования основности слабых оснований²⁻⁷. Этот метод исследования основности был применен без осложнений к сильным основаниям^{2,4,9,10}, однако в случае слабых оснований отмечались некоторые осложнения^{1,11,12}.

Сделанный Арнеттом вывод^{2,4} о применимости вышеуказанного метода (т.н. метода распределения) к исследованию основности слабых оснований базируется на двух аргументах. Во-первых для пяти слабых оснований расхождения между значениями pK_a , полученными спектрофотометрически и вышеуказанным методом были в пределах $\pm 0,4$ единиц по H_0 шкале^{4,6}. Во-вторых, слабые основания, к которым этот метод не применим, можно легко опознавать в ходе математической обработки экспериментальных данных^{2,4}. Что касается первого аргумента, то для трех оснований (фенол, анизол и *n*-метоксиацетофенол) из указанных пяти^{4,6}, физическое содержание спектрофотометрического значения pK_a неясно¹³. Следует также отметить, что в работах²⁻⁷ недоста-

точно внимания уделено к таким источникам возможных ошибок как образование комплексов $S...N^+nH_2O^{13,14}$, изменение коэффициента активности непротонизованного основания и неприменимость выбранной функции кислотности к списанию протонизации данного основания^{2,13,15-17}. Поэтому вывод Э.М.Арнетта о применимости описанной методики исследования основности слабых оснований нуждается в более тщательной проверке. В настоящей работе приведены результаты применения этого метода исследования основности к ряду типичных гамметтовских индикаторов, а также к ацетону и диэтиловому эфиру.

Экспериментальная часть

Растворы серной кислоты готовились весовым способом, исходя из концентрированной серной кислоты марки "х.ч.", концентрация которой была установлена весовым титрованием по буре. В качестве органической фазы использовался н.-гептан. Продажный продукт марки "ч.д.а.", очищался по методике, описанной в¹⁸ и чистота полученного н.-гептана проверялась методом газо-жидкостной хроматографии (примесей не более 0,1%).

n-Нитроанилин, о-нитроанилин и 2,4-динитроанилин очищались многократной перекристаллизацией из смесей этанола с водой и имели соответственно т.пл. 147,8 - 148,5°, 71,2 - 71,6° и 182 - 184°.

6-Хлор-2-нитроанилин, 4-хлор-2-нитроанилин, 4,6-дихлор-2-нитроанилин и 6-бром-2,4-динитроанилин синтезировались нами при участии Х.Куура и В.Тимотхеус. Эти соединения также очищались многократной перекристаллизацией из смесей этанола с водой и имели соответственно т.пл. 70,8°, 115,6°, 100,8° и 148-149°.

Диэтиловый эфир марки "мед." использовался без дальнейшей очистки. Ацетон марки "ч.д.а." очищался по¹⁹:
 $n_D^{20} = 1.3594.$

Термостатированная система ($20,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$) состоящая из двух фаз (10–25 мл н.-гептана и 10–25 мл водного раствора серной кислоты) встряхивалась не менее 30 мин. для достижения равновесного распределения исследуемого основания между фазами. Исследуемое основание вводилось одной из фаз и после достижения равновесного распределения его концентрация была в пределах 10^{-4} – 10^{-2} М в случае замещенных анилинов и 10^{-2} – 0,3 М в случае ацетона и диэтилового эфира. Концентрации ацетона и замещенных анилинов определялись спектрофотометрически на приборе СФ-4. Коэффициент распределения (D) вычислялся тогда по уравнению:

$$D = \frac{[B]_{\text{орг.}}}{[\text{все формы B}]_{\text{всд}}} = \frac{D_o - D_p}{D_p} \cdot \frac{V_B}{V_{\text{орг.}}} \quad (1)$$

где D_o и D_p – оптическая плотность водной фазы (при $l = \text{const.}$ и $\lambda = \text{const.}$) соответственно до и после равновесного распределения исследуемого вещества между фазами; V_B и $V_{\text{орг.}}$ – объемы водной и органической фазы соответственно.

Концентрация диэтилового эфира в органической фазе определялась методом газо-жидкостной хроматографии. Использовалась колонка с носителем К-2 + 8% трикрезилфосфата. Из концентраций исследуемого вещества в органической фазе, полученных с помощью калибровочного графика, вычислялись значения коэффициента распределения (1)

$$D = \frac{C_p}{C_o - C_p} \cdot \frac{V_B}{V_{\text{орг.}}} \quad (2)$$

где C_o и C_p – концентрации (моль·литр $^{-1}$) исследуемого основания в органической фазе до и после её равновесного распределения между фазами.

В табл. I приведены полученные численные значения D (1), (2).

Таблица I

Коэффициенты распределения некоторых соединений между водными растворами серной кислоты и н.-гептаном при 20°C

$\%H_2SO_4$	D	$\%H_2SO_4$	D	$\%H_2SO_4$	D
4-Нитроанилин		6-Хлор-2-нитроанилин		6-Бром-2,4-динитроанилин	
0*	$50,7 \cdot 10^{-3}$	11,28	53,2	0*	4,90
0,05	$60,1 \cdot 10^{-3}$	18,18	58,8	0,089*	6,40
0,44	$38,6 \cdot 10^{-3}$	27,90	58,7	7,62	4,56
0,99	$22,0 \cdot 10^{-3}$	32,73	53,8	25,2	2,96
8,68	$4,82 \cdot 10^{-3}$	40,37	35,2	34,2	2,14
14,98	$1,94 \cdot 10^{-3}$	43,73	29,8	35,0	1,96
20,55	$1,11 \cdot 10^{-3}$	44,96	23,2	41,7	1,25
30,01*	$0,36 \cdot 10^{-3}$	48,58	15,3	47,9	0,61
2-Нитроанилин		4,6-Дихлор-2-нитроанилин		Диэтиловый эфир (25°C)	
0*	1,26	0*	77,5	0*	6,30
0,44	1,30	20,04*	79,6	0,397*	8,20
0,99	1,53	35,00	130,9	8,65*	12,7
3,93	1,15	41,70	99,6	30,10*	13,6
8,68	0,755	44,93	54,9	48,91	4,02
14,59	0,476	47,78	36,6	48,91	3,95
20,01	0,210	54,20	7,97	54,48	3,47
30,01	0,052			68,03	0,235
4-Хлор-2-нитроанилин		2,4-Динитроанилин		Ацетон (25°C)	
0*	5,70	0*	0,0670	0*	0,119
0,089	5,86	1,69*	0,0691	1,30*	0,143
4,04	5,11	7,62*	0,0930	20,31	0,164
7,62	6,65	12,27*	0,0898	30,01	0,156
10,30	5,02	15,70	0,0662		
15,65	4,31	20,55	0,0619		
20,04	3,04	29,76	0,0490		
25,20	2,00	37,24	0,0297		
32,85	0,667	41,70	0,0250		
		43,26	0,0244		

Продолжение таблицы I

$\%H_2SO_4$	D
Ацетон (25°C)	
37,00	0,146
43,26	0,106
48,91	0,065
54,48	0,035
62,53*	0,010

* При этих концентрациях значения D не вводились в электронно-вычислительную машину для вычисления K_{aB} .

Обсуждение результатов

Если реакция протонизации основания B описывается константой равновесия (основности)^{2,15,17}.

$$K_{aB} = \frac{[B] h_0}{[BH^+]} \quad (3)$$

тогда между D (I) и K_{aB} (3) существует зависимость⁴

$$D = K'_D - Dh_0 \cdot \frac{1}{K_{aB}} \quad (4)$$

где $K'_D = [B]_{орг.} / [B]_{водн.}$

Предполагая, что численное значение K'_D не зависит от концентрации кислоты в водной фазе, можно вычислить значение K_{aB} непосредственно из уравнения (4). Результаты соответствующего расчета приведены в табл.2. Расчеты выполнялись методом наименьших квадратов на электронно-вычислительной машине "Урал-4". Использование уравнения (4) для вычисления K_{aB} позволяет одновременно оценить насколько предположение $K'_D = \text{пост.}$ соответствует действительности (см. табл.2). Однако этот расчет базируется на допущении о применимости уравнения (3) к данному основанию. Можно показать, что тогда в уравнении (5), полученной⁴ из (4), $w = +1,00$.

Таблица 2

Значения pK_{aB} , K_D и w , вычисленные по (4) и (5)

	4-нитро-анилин	2-нитро-анилин	4-хлор-2-нитро-анилин	6-хлор-2-нитро-анилин	4,6-дихлор-2-нитро-анилин
$K_D \pm \sigma_{K_D} \cdot t_{5\%}^{(n-2)}$	$(4,8 \pm 3,4) 10^{-2}$	$1,55 \pm 0,48$	$6,2 \pm 2,0$	59 ± 4	217 ± 80
$pK_{aB} \pm \sigma_{pK_{aB}} \cdot t_{5\%}^{(n-2)}$ по (4).	$+0,65 \pm 0,33$	$-0,16 \pm 0,11$	$-0,90 \pm 0,11$	$-2,59 \pm 0,07$	$-2,28 \pm 0,58$
r (корреляционный коэф.) (4)	0,800	0,975	0,969	0,981	0,808
pK_{aB} в литературе	$+0,99^{20,22}$ $+1,02^2$ $+1,11^{23}$	$-0,33^{22}$ $-0,29^{2,24}$ $-0,25^{20}$ $-0,13^{23}$	$-1,03^{2,24}$ $-0,97^{20}$ $-0,87^{23}$	$-2,43^{24}$ $-2,24^{25}$	$-3,34^{20}$ $-3,32^2$ $-2,94^{23}$
$w \pm \sigma_w \cdot t_{5\%}^{(n-2)}$	$0,98 \pm 0,38$	$0,85 \pm 0,30$	$0,78 \pm 0,30$	$0,99 \pm 0,39$	$1,02 \pm 0,30$
$pK_{aB} \pm \sigma_{pK_{aB}} \cdot t_{5\%}^{(n-2)}$ по (5)	$+0,86 \pm 0,25$	$-0,10 \pm 0,18$	$-0,67 \pm 0,32$	$-2,54 \pm 1,03$	$-2,34 \pm 0,85$

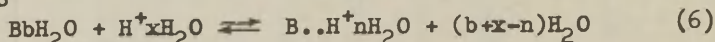
Продолжение таблицы 2.

	2,4-динитро- -анилин	6-бром-2,4- -динитро- анилин	Диэтиловый эфир	Ацетон
$K_D' \pm \sigma_{K_D'} \cdot t_{5\%}^{(n-2)}$	$(6,2 \pm 0,5) 10^{-2}$	$2,9 \pm 0,6$	$4,4 \pm 0,5$	$0,157 \pm 0,023$
$pK_{aB} \pm \sigma_{pK_{aB}} \cdot t_{5\%}^{(n-2)}$	$-1,34 \pm 0,23$	$-2,38 \pm 0,19$	$-4,14 \pm 0,07$	$-3,03 \pm 0,15$
r (корреляционный коэфф.) (4)	0,933	0,973	0,996	0,969
pK_{aB} в литературе	$-4,53^{2,24}$ $-4,50^{20}$ $-4,39^{23}$	$-6,71^{20}$ $-6,68^{24}$ $-6,6^{22}$ $-6,59^{22}$	$-3,39 \pm 0,10^3$ $-4,2^6$ $-5,7^6$ $-6,2^{27}$	$pK_a = -0,2 \pm$ $\pm 0,414,28,29$ $pK_a = -7,2^{30}$
$w \pm \sigma_w \cdot t_{5\%}^{(n-2)}$	$0,64 \pm 0,70$	$0,89 \pm 0,19$	$0,99 \pm 0,17$	$1,01 \pm 0,66$
$pK_{aB} \pm \sigma_{pK_{aB}} \cdot t_{5\%}^{(n-2)}$	$-1,45 \pm 1,67$	$-2,09 \pm 0,48$	$-4,14 \pm 0,63$	$-3,01 \pm 1,95$

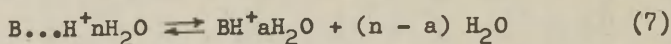
$$\lg \frac{D}{K_D - D} = \omega_{H_0} - pK_{aB} \quad (5)$$

Из табл.2 видно, что для всех исследованных соединений можно принимать $\omega = 1,0$. Возникает вопрос - означает ли это, что протонизация всех этих соединений описывается уравнением (3)? По-видимому это не совсем так.

Во-первых, значения pK_{aB} 2,4-динитроанилина, 6-бром-2,4-динитроанилина и также 4,6-дихлор-2-нитроанилина, полученные методом распределения, существенно отличаются от соответствующих спектрофотометрических значений (см.табл.2). На наш взгляд эти расхождения в значениях pK_{aB} обусловлены влиянием равновесия¹³



на измеряемые значения D . Равновесие (6) сдвинута направо уже в таких растворах серной кислоты, где протонизованных частиц ВН^+ практически уже нет. Из этого вытекает, что из вышеуказанных индикаторов по крайней мере 2,4-динитроанилин и 6-бром-2,4-динитроанилин переходят в ВН^+ форму из-за резкого уменьшения активности воды ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) в концентрированных растворах серной кислоты:



Обозначая $\frac{[\text{В}.. \text{H}^+n\text{Н}_2\text{O}]}{[\text{ВН}^+a\text{Н}_2\text{O}] a_{\text{H}_2\text{O}}^{n-a}} = K_{h(n-a)}$

мы имеем

$$\lg \frac{[\text{В}.. \text{H}^+n\text{Н}_2\text{O}]}{[\text{ВН}^+a\text{Н}_2\text{O}]} = \text{H}_0 - pK_{aB} = (n-a) \lg a_{\text{H}_2\text{O}} - pK_{h(n-a)} \quad (8)$$

Из зависимости H_0 ²⁰ от $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$ ²¹ можно определить значения $n-a$ и $pK_{h(n-a)}$ согласно (8). В первом приближении для 2,4-динитроанилина и 6-бром-2,4-динитроани-

лина мы имеем тогда соответственно $n-a \approx 3$ и $n-a \approx 1$ а также $pK_{n3} \approx -2,64$ и $pK_{n1} \approx -1,97$.

Если изложенная интерпретация соответствует действительности, тогда следует признать, что измеренные с помощью 2,4-динитроанилина и 6-бром-2,4-динитроанилина значения функции кислотности $H_0 = -4 \div -7$ совсем не отражают протонодонорных свойств среды $(a_{H^+})^{17}$, а являются только лишь некоторой функцией от активности воды.

Диэтиловый эфир и ацетон имеют также $w = 1,0$ (см.табл.2). Особенности протонизации ацетона обсуждались в ряде работ^{13,14,28,29,31,32}. Согласно точке зрения, изложенной в этих работах, ацетон переходит в $V...H^+nH_2O$ форму уже при небольших концентрациях серной кислоты (около 10% H_2SO_4 , т.к. $pK_p = -0,2 \div -0,3$, см.табл.2). Значение $pK_{aB} = -7,2$, полученное для ацетона спектрофотометрическим методом³⁰ по-видимому указывает лишь на область концентрации серной кислоты, где равновесие (7) сдвигается направо (около 80% H_2SO_4). Из табл.1 и 2 видно, что существенное уменьшение коэффициента распределения ацетона D (I) не происходит в областях 10% H_2SO_4 (образование $V...H^+nH_2O$ формы) и 80% (образование VH^+ формы). Указанное уменьшение значений D происходит около 50% H_2SO_4 что введет к кажущейся $pK_{aB} = -3,0$ (см.табл.2). Из этого вытекает, что в экспериментах распределения поведение $V...H^+nH_2O$ формы определяется значением n (6). В растворах, содержащих до 40-50% H_2SO_4 , $V...H^+nH_2O$ форма обильно гидратирована (значение n большое) и ведет себя при определении D (I) как непротонизованная форма (B). В растворах содержащих более 50% H_2SO_4 $V...H^+nH_2O$ форма уже настолько дегидратирована (вследствие уменьшения a_{H_2O} в среде), что связь $V...H^+$ стала значительно сильнее. И поэтому такая $V...H^+nH_2O$ форма уже не участвует в равновесном распределении как B-форма в водной фазе. В настоящее время невозможно вычислить критическое среднее значение n (6) для описанного явления.

Таблица 3

Коэффициент активности f_B^{22}

$$f_B = \frac{D}{D_c} \cdot \left(1 + \frac{h_c}{K_{aB}} \right)$$

$\%H_2SO_4$	f_B	$\%H_2SO_4$	f_B	$\%H_2SO_4$	f_B
4-Нитроанилин $pK_{aB} = +1,02^2$		2-Нитроанилин $pK_{aB} = -0,29^{24}$		4-Хлор-2-ни- троанилин $pK_{aB} = -1,03^{24}$	
0,05	1,30	0,44	1,07	0,089	1,03
0,44	1,34	0,99	1,31	4,04	0,94
0,99	1,15	3,93	1,15	7,62	1,29
8,68	1,62	8,68	1,08	10,30	1,04
14,98	1,72	14,59	1,10	15,65	1,06
20,55	2,59	20,01	0,89	20,04	0,95
30,01	3,04	30,01	0,90	25,20	0,95
				32,85	0,83
4,6-Дихлор-2- нитроанилин $pK_{aB} = -3,32^2$		2,4-Динитро- анилин $pK_{aB} = -4,50^{20}$		6-бром-2,4-ди- нитроанилин $pK_{aB} = -6,64^2$	
20,04	1,03	1,69	1,03	0,089	1,31
35,00	1,74	7,62	1,39	7,62	0,93
41,70	1,48	12,27	1,34	25,2	0,60
44,93	0,89	15,70	0,99	34,2	0,44
47,78	0,69	20,55	0,92	35,0	0,40
54,20	0,30	29,76	0,73	41,7	0,25
		37,24	0,44	47,9	0,12
		41,70	0,37	54,2	0,078
		43,26	0,37	68,0	0,049
		49,70	0,19		

Результаты, полученные с диэтиловым эфиром по-видимому можно интерпретировать аналогично ацетону^{13,26}. При этом не исключена возможность, что уменьшение значений D (I) связано со сдвигом направо равновесия (7).

Значения pK_{aB} полученные методом распределения (см. табл. 2) для 4-нитроанилина, 2-нитроанилина, 4-хлор-2-нитроанилина и 6-хлор-2-нитроанилина достаточно хорошо совпадают с соответствующими спектрофотометрическими значениями pK_{aB} . Следовательно, протонизация этих соединений описывается соотношением (3). Для этих оснований коэффициент активности непротонизованной формы f_B (см. табл. 3), вычисленный согласно работе²², близко к единице и принципиально не отличается от имеющихся данных о значениях f_B для 4- и 2-нитроанилинов²².

Из вышеизложенного вытекает, что использованный метод распределения позволяет в ряде случаев установить, образует ли данное основание в водных растворах сильных кислот в заметной степени комплексы с гидратированными протонами ($B \dots H^+ \cdot nH_2O$).

Авторы выражают искреннюю благодарность Ю.К. Кихо и коллективу Вычислительного центра ТГУ за выполнение расчетной части работы.

В ы в о д ы

Измерены коэффициенты распределения (D) 4-нитроанилина, 2-нитроанилина, 4-хлор-2-нитроанилина, 6-хлор-2-нитроанилина, 4,6-дихлор-2-нитроанилина, 2,4-динитроанилина, 6-бром-2,4-динитроанилина, диэтилового эфира и ацетона между н.-гептаном и водными растворами серной кислоты при 20°C.

Даже в случае $w = I$ (5) зависимость D от H_0 (4), (5) не всегда позволяет определить истинное значение pK_a . Сопоставление значений pK_a полученных спектрофотометрическим методом и из зависимости (4) может дать ценную информа-

цию о комплексообразовании (6) между гидратированными протонами и исследуемым основанием.

Л и т е р а т у р а

1. L.P.Hammett, R.P.Chapman, J.Am.Chem.Soc., 56, 1282, 1934.
2. E.M.Arnett, Progress in physical organic chemistry, Ed.board, J.Wiley and Sons, New York, London, Sydney, 1964.
3. E.M.Arnett, Ching Yong Wu, J.Am.Chem.Soc., 82, 4999, 1960.
4. E.M.Arnett, Ching Yong Wu, J.N.Anderson, R.D.Bushick, J.Am.Chem.Soc., 84, 1674, 1962.
5. E.M.Arnett, Ching Yong Wu, J.Am.Chem.Soc., 84, 1684, 1962.
6. E.M.Arnett, Ching Yong Wu, J.Am.Chem.Soc., 84, 1680, 1962.
7. E.M.Arnett, J.N.Anderson, J.Am.Chem.Soc., 85, 1542, 1963.
8. D.L.Yabroff, Ind.Eng.Chem., 32, 257, 1940.
9. C.Golumbic, M.Orhin, S.Weller, J.Am.Chem.Soc., 71, 2624, 1949.
10. C.Golumbic, M.Orhin, J.Am.Chem.Soc., 72, 4145, 1950.
11. J.Horyna, Collection Czechoslov.Chem.Comm., 24, 1596, 2637, 1959.
12. J.Horyna, Collection Czechoslov.Chem.Comm., 25, 2720, 1960.
13. Ю.Л.Халдна, Реакционная способность органических соединений. Изд.Тартуского госуниверситета, I, № I, 184, 1964.
14. Ю.Л.Халдна, Р.К.Лясс, Ж.физ.химии, 38, 2807, 1964.
15. N.C.Deno, Survey of Progress in Chemistry, 2, 155, 1964.
16. E.M.Arnett, G.W.Mach, J.Am.Chem.Soc., 86, 2671, 1964.
17. Ю.Л.Халдна, Реакционная способность органических соединений, Изд.Тартуского госуниверситета, 2, № 5 381, 1965.

18. А.Вайсбергер, Э.Проскауер, Дж.Риддик, Э.Тупс, Органические растворители. Изд.Иностр.лит. Москва 1958, 279.
19. Ю.Л.Халдна, Ученые записки Тартуского госуниверситета, 95, 66 (1960).
20. М.А. Paul, F.А. Long, Chem.Revs., 57, 1, 1957.
21. W.G. Giauque, E.W. Hornung, J.E. Kunzler, T.R. Rubin, J. Am. Chem. Soc., 82, 62 (1960).
22. М.И. Винник, Н.Б. Либрович, ДАН СССР, 166, 647, 1966.
23. А.И. Гельбштейн, Г.Г. Щеглова, М.И. Тёмкин, ДАН СССР, 108, 107, 1956.
24. M.J. Jorgenson, D.R. Hartter, J. Am. Chem. Soc., 85, 878, 1963.
25. Ю.Л. Халдна, Х.И. Куура, Ж. общей химии, 34, 3694, 1964.
26. J. T. Edward, Chem. and Ind., 1963, 489.
27. J. T. Edward, J. B. Leane, I. C. Wang, Canad. J. Chem., 40, 1521, 1962.
28. Ю.Л. Халдна, Л. Плом, А. Маароос, Ученые зап. Тартуского госун-та, Тарту, 127, 65, 1962.
29. Ю.Л. Халдна, Х.И. Куура, Р.К. Пюсс, Реакционная способность органических соединений, Изд. Тартуского госун-та, 2, № 1, 186, 1965.
30. H. J. Campbell, J. T. Edward, Can. J. Chem. 38, 2109, 1960.
31. Ю.Л. Халдна, "Исследование основности ацетона". Кандидатская диссертация. Тартуский госуниверситет, Тарту, 1962.
32. Ю.Л. Халдна, А.И. Тальвик, Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии, том I, Тарту, 1962, 283.
33. В.А. Пальм, Ю.Л. Халдна, А.И. Тальвик, А.Э. Мей, Ж. физ. химии, 36, 2499, 1962.

A Study of Base Strengths of Some Substituted Anilines, Acetone and Diethyl Ether by the Distribution Method.

U.Halda, H.Laaneste
Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R.

Received January 12, 1966.

S u m m a r y

The distribution ratios of an organic base between an inert non-polar solvent and water-strong acid mixtures depend upon the concentration of the acid in the aqueous layer. The change in distribution ratio with acidity was related by E.M.Arnett and Ching Yong Wu to the basicity constant of the base (pK_{aB}). We used this relationship for the redetermination of base strengths (pK_{aB}) of the following bases: 4-nitroaniline, 2-nitroaniline, 4-chloro-2-nitroaniline, 6-chloro-2-nitroaniline, 4,6-dichloro-2-nitroaniline, 2,4-dinitroaniline, 6-bromo-2,4-dinitroaniline, diethyl ether and acetone. Our procedure involved determination of the distribution ratios of the base between n.-heptane and sulfuric acid-water mixtures. The distribution ratio D was calculated from the disappearance of base from the aqueous phase, which was analyzed for the base by means of spectrophotometry or gas chromatography (in the case of diethyl ether), see Table 1. The basicity constants, calculated according to eq.(4) by least squares, are presented in Table 2. Practically all the studied bases have the slope (eq.5) w near unity. The pK_{aB} values for 4-nitroaniline, 2-nitroaniline, 4-chloro-2-nitroaniline and also for 6-chloro-2-nitroaniline are quite close to their respective spectrophotomet-

ric pK_{aB} values. Four bases (4,6 dichloro-2-nitroaniline, 2,4-nitroaniline, 6-bromo-2,4-dinitroaniline and acetone) show a remarkable tendency to increase their solubility in the aqueous acid phase beginning with an H_a of about -2, even though appreciable protonation only occurs at greater acidities (see Table 2). This indicates, that there are several equilibriums of types (6) and (7). In the mixtures with great water activity (a_{H_2O}) the number of water molecules in the complex $B...B^+nH_2O$ is great and these complexes behave in the extraction experiments as a unprotonated form of the base. In more concentrated acid solutions the values of a_{H_2O} and n decrease. It is quite plausible to assume, that complexes $B...H^+nH_2O$ with a low n value behave in extraction experiments as the protonated form of the base.

It is concluded on the basis of results in this paper, that the studied method of Arnett and Wu lead in many cases to artificial pK_{aB} values because the anomalous solubility effects due to eq.(6) and (7) cannot easily be distinguished from simple protonation. Nevertheless the distribution method is a useful tool for the study of the behavior of weak bases in strong acid solutions.

ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ В
РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА ОТ НИТРОЭФИРА К АМИНУ. ДИПОЛЯРНЫЕ
АПРОТОННЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ И ИХ СМЕСИ С МЕТИЛОВЫМ СПИРТОМ

Х.Р.Тимотхеус, А.И.Тальвик

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

Поступило 21 января 1966г.

Для реакций в растворах, наряду с сольватацией электростатической природы ("неспецифическая сольватация"), во многих случаях имеет решающее значение образование ассоциатов ("специфическая сольватация"). Ввиду изменения реакционной способности субстрата из-за ассоциации с растворителем (образование водородных связей, π -комплексов и т.д.) понятие специфической сольватации тесно связано с понятием гомогенного катализа, и выделение специфических влияний среды приобретает первостепенное значение для выяснения сущности происходящих процессов¹⁻⁴.

В настоящей работе ставится цель объяснения данных, полученных нами по исследованию реакции ионизации этилового эфира нитроуксусной кислоты под действием третичных алифатических аминов в диполярных апротонных и смешанных растворителях⁴⁻⁸, исходя из вышесказанных соображений и факта преобладания в данном случае специфических эффектов.

Как указано ранее⁴, при обработке экспериментальных данных мы пользовались формулой:

$$K_{\text{эксп.}} = \frac{[O_2N\overset{\ominus}{C}HCOOC_2H_5] [(CH_3)_2(R)NH^{\oplus}]}{[O_2NCH_2COOC_2H_5] [(CH_3)_2(R)N]} \quad (I)$$

выведенной исходя из предположения, что в первом приближении $K_{\text{эксп.}} = K$ для равновесия:

и метаноле зависит только от σ^* заместителей в амине^{4,5,14} (ср.¹⁵), что свидетельствует об отсутствии в этих протонных растворителях пространственных затруднений сольватации. Следовательно, при переходе от протонных растворителей к дипольным апротонным растворителям можно действительно ожидать выхода на первый план пространственных затруднений сольватации и нарушения простой $\lg K \div \sigma^*$ зависимости для аминов в соответствии с экспериментальными данными^{4,8}.

Сравнивая $\lg K$ для различных аминов в чистых дипольных апротонных растворителях, мы видим, что они находятся в приблизительно линейной зависимости (рис. I). Следовательно, различия $\lg K$ определяются во всех случаях в основном факторами одного типа, для которых можно предполагать характер пространственных затруднений ассоциации. Однако, несмотря на симбатность значений величин $\lg K$ и E_s° постоянных, данные не описываются уравнением Тафта

$$\lg(K/K_0) = \rho^* \sigma^* + \delta E_s^\circ \quad (5)$$

до ошибок эксперимента. Это было бы можно объяснить либо неприменимостью шкалы E_s° постоянных в данном случае, либо квазиоднородностью взаимодействия, мерой которой является $\lg(K/K_0) - \rho^* \sigma^*$, но для нашей задачи это даже неважно. Изменение типа специфической сольватации можно продемонстрировать и без выяснения физической сущности фактора $\lg(K/K_0) - \rho^* \sigma^*$.

Для этого мы вводим чисто формальную зависимость $\lg K$ от структуры амина как в чистых дипольных апротонных, так и в смешанных растворителях в виде

$$\lg(K/K_0) = \rho^* \sigma^* + \delta S \quad (6)$$

где S - постоянная, характеризующая предполагаемое квазиоднородное взаимодействие. Выбирая в качестве стандарта диметил-трет-бутиламин и принимая $\rho^* = 0$ в чистом DMSC, получим следующие значения S (табл. I).

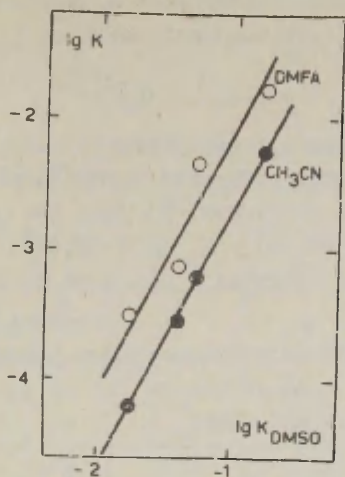


Рис. I.

Зависимость $\lg K$ для различных аминов в DMFA и CH_3CN от соответствующих величин в DMSO.

Таблица I

Значение S для заместителей R в аминах $(\text{CH}_3)_2(\text{R})\text{N}$

R	S
трет.- C_4H_9	0,00
изо - C_5H_{11}	-0,64
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$	-0,50
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	-1,01

Вполне ясно, что определенные таким путем величины S не представляют собой какую-либо "чистую" характеристику предполагаемого квазиоднородного взаимодействия, Действительно, если $\rho^* \neq 0$ в чистом DMSO, S включает

в себя и полярное влияние заместителя, и вместо истинного значения ρ^* ист. мы всегда получаем разность

$$\rho^*_{\text{набл.}} = \rho^*_{\text{ист.}} - \delta \rho^* \quad (7)$$

где δ - то же самая, что в уравнении (6).

Обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов согласно уравнению (6) дала для смесей DMSO - CH₃OH⁷, DMFA - CH₃OH⁷ и CH₃CN - CH₃OH^{4,5} результаты, представленные в таблицах 2, 3, 4 и на рис.2.

Таблица 2

Результаты обработки экспериментальных данных для смесей DMSO-CH₃OH по уравнению (6) (r - коэффициент корреляции)

N _{CH₃OH}	ρ^*	δ	r	r ²	lg K.
0	0,00	1,00	1,000	1,000	-0,76
0,095	-0,10	0,95	0,999	0,998	-0,82
0,259	-0,27	0,83	0,999	0,998	-0,91
0,412	-0,07	1,01	0,996	0,991	-0,86
0,641	-1,14	0,74	0,967	0,934	-1,27
0,816	-1,43	0,82	0,984	0,967	-1,30
1,000	-2,65	0,00	0,998	0,996	-1,51

Таблица 3

Результаты обработки экспериментальных данных для смесей DMFA - CH₃OH по уравнению (6)

N _{CH₃OH}	ρ^*	δ	r	r ²	lg K.
0	1,99	2,74	0,984	0,967	-1,15
0,102	0,38	1,27	0,991	0,981	-1,58
0,276	-0,53	0,71	0,921	0,848	-1,69
0,432	-0,21	1,00	0,838	0,702	-1,73
0,655	-0,13	1,16	0,964	0,929	-1,45
0,827	-1,60	0,84	0,990	0,980	-1,45
1,000	-2,65	0,00	0,998	0,996	-1,51

Таблица 4
 Результаты обработки экспериментальных данных для
 смесей $\text{CH}_3\text{CN} - \text{CH}_3\text{OH}$ по уравнению (6)

$N_{\text{CH}_3\text{OH}}$	ρ^*	δ	r	r^2	$\lg K_0$
0	0,26	2,07	0,994	0,988	-2,18
0,025	1,21	1,49	0,937	0,877	-2,21
0,072	0,50	0,73	0,822	0,676	-2,40
0,205	-1,25	0,05	0,871	0,759	-2,44
0,341	-1,25	0,33	0,984	0,968	-2,05
0,563	-2,40	0,25	0,997	0,993	-1,81
0,764	-2,79	0,00	0,994	0,988	-1,79
1,000	-2,65	0,00	0,998	0,996	-1,51

При этом вычисленные по уравнению (6) значения констант равновесия ($K_{\text{выч.}}$) хорошо согласуются с экспериментальными значениями ($K_{\text{эксп.}}$) последних, так что в большинстве случаев разница $K_{\text{эксп.}} - K_{\text{выч.}}$ не превышает ошибки $K_{\text{эксп.}}$ и доля влияний неизвестной природы не превышает 32% ($r^2 \geq 0,68$).

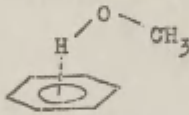
Интересно отметить, что уравнение (6) хорошо согласуется и с данными для смесей $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{CH}_3\text{OH}^6$. Здесь мы получили следующие значения ρ^* , δ , r^2 и $\lg K_0$ (таблица 5).

Таблица 5

Результаты обработки экспериментальных данных для смесей $C_6H_6-CH_3OH$ по уравнению (6)

N_{CH_3OH}	ρ^*	δ	r	r^2	$\lg K_0$
0,523	0,00	0,57	0,990	0,980	-1,80
0,686	-0,62	0,54	0,988	0,975	-1,72
0,815	-1,03	0,52	0,999	0,998	-1,62
1,000	-2,65	0,00	0,998	0,996	-1,51

Данные, представленные в таблице 5, лишний раз подтверждают, что бензол в общем случае не является просто инертным неполярным растворителем¹⁶. Вполне возможно, что в данном случае молекулы бензола образуют с метанолом π - π -комплексы и участвуют в сольватации электрофильных реагентов как апротонный диполярный растворитель.



В то же время в смесях $C_6H_6-DMSO^8$, где нет возможности такого взаимодействия, наблюдается только некоторое изменение δ (таблица 6).

Таблица 6

Результаты обработки экспериментальных данных для смесей $C_6H_6 - DMSO$ по уравнению (6)

N_{DMSO}	ρ^*	δ	r	r^2	$\lg K_0$
0,386	0,00	1,66	0,993	0,985	-2,11
0,560	0,00	1,79	0,980	0,959	-1,50
0,718	0,00	1,51	0,993	0,985	-1,16
1,000	0,00	1,00	1,000	1,000	-0,76

Что касается смесей $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-CH}_3\text{OH}$, то здесь, в пределах точности эксперимента, ρ^* не отличается от $\bar{\rho}^*$ для чистого CH_3OH .

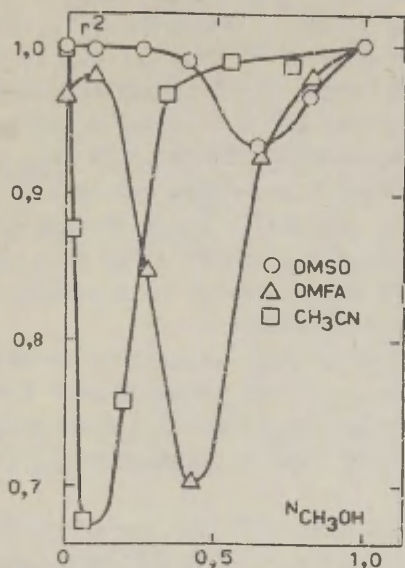


Рис.2
Зависимость r^2 от $N_{\text{CH}_3\text{OH}}$.

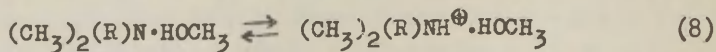
Сильно немонотонную зависимость как $\lg K_0$, так и ρ^* , d и r^2 от $N_{\text{CH}_3\text{OH}}$ в исследованных смесях можно интерпретировать с точки зрения либо взаимодействия (например комплексообразования) между компонентами смесей, либо изменения типа специфической сольватации с изменением $N_{\text{CH}_3\text{OH}}$. Однако, имеющиеся в литературе данные свидетельствуют об отсутствии молекулярных комплексов как в системах $\text{DMSO} - \text{CH}_3\text{OH}^{17}$, так и $\text{CH}_3\text{CN} - \text{CH}_3\text{OH}^{10}$. Максимумы и минимумы рассчитанных нами значений величины ρ^* , d и r^2 трудно связать также с изменением струк-

туры смесей, которое проявляется в максимумах и минимумах различных физических свойств этих систем. Так в смеси DMSO - CH₃OH минимум остаточного реохора находится при N_{CH₃OH} 0,5¹⁷, максимум теплоты смешивания при N_{CH₃OH} 0,6¹⁹; в смеси CH₃CN-CH₃OH минимум вязкости находится при N_{CH₃OH} 0,2¹⁰, максимум d₄²⁵ при N_{CH₃OH} 0,8¹⁰. В системе DMSO - C₆H₆, где зависимость lg K. от состава смеси определяется полярностью среды (см. выше) наблюдается ряд максимумов и минимумов значений физических параметров в пределах от N_{DMSO} = 0,13 до N_{DMSO} = 0,5²⁰⁻²³. Более того, структуры смесей DMSO-CH₃OH и DMSO - C₆H₆ близки (в обоих случаях молекулы DMSO упорядочены в длинные цепи^{18,24}), но в одном случае преобладают факторы специфической сольватации, а в другом - неспецифической сольватации.

Следовательно, на основе структурных изменений смесей нельзя объяснить не только наблюдаемые в значениях регрессионных коэффициентов минимумы и максимумы, но даже преобладание факторов либо неспецифической либо специфической сольватации.

С другой стороны, значения N_{CH₃OH}, отвечающие минимуму r² для смесей каждого диполярного апротонного растворителя с метанолом, симбатны константам ассоциации этих растворителей с метанолом в четыреххлористом углероде²⁵ (см. рис. 3). Но это никак нельзя считать доводом в пользу интерпретации через изменение структуры смеси, поскольку и пересольватация зависит от относительной сольватирующей способности второго компонента.

Так из двух предложенных интерпретаций сильно немонотонной зависимости ρ*, d¹ и r² от N_{CH₃OH} более правдоподобной представляется изменение типа специфической сольватации. Если в чистом метаноле уравнение (6) соответствует реакции



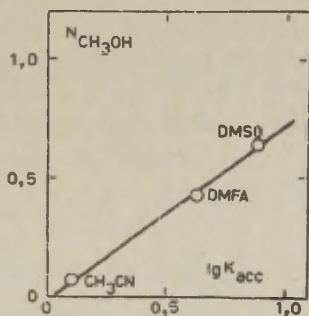
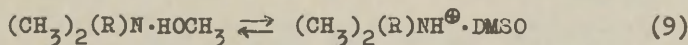


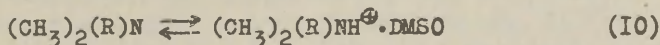
Рис. 3.

Зависимость $N_{\text{CH}_3\text{OH}}$, отвечающей минимуму r^2 , от $\lg K$ ассоциации с метанолом в четыреххлористом углероде.

то с прибавлением сильно нуклеофильного растворителя (DMSO) наступит момент, когда оно соответствует реакции



и, наконец, в чистом DMSO



При этом наступление смешанной сольватации зависит от нуклеофильности второго компонента, уменьшающейся в ряду $\text{DMSO} > \text{DMFA} > \text{CH}_3\text{CN}$. Минимум значения r^2 соответствует области, где происходит переход к смешанной сольватации и для каждого амина степень перехода различна (в зависимости от индивидуальных значений σ^* и S). В этой же области наблюдается минимум разниц относительных свободных энергий ($\Delta\Delta F$) и значения величин кон-

стант равновесия максимально нивелированы. Дальнейшее прибавление апротонного растворителя к таким резким изменениям уже не приводит, так как степень перехода зависит только от индивидуальных значений ρ^* .

Что касается зависимости ρ^* и σ^1 от NCH_3OH , то имеющийся экспериментальный материал пока недостаточен для их подробного анализа. Мы намерены продолжать исследования в этом направлении с привлечением большего числа аминов и с применением менее сложных систем (индивидуальные и смешанные спирты).

В ы в о д ы

1. Изучено влияние амина и среды на ионизацию нитроэфира в смесях $CH_3OH - DMSO$, $CH_3OH - DMFA$, $CH_3CN - CH_3CN$, $CH_3OH - C_6H_6$, $DMSO - C_6H_6$ и $CH_3OH - n - C_6H_{14}$.
2. Установлено, что чувствительность как индукционному эффекту (ρ^*), так и пространственным затруднениям (σ^1) амина увеличивается с уменьшением N_{OH_3} в смесях.
3. Установлено, что смеси $CH_3OH - C_6H_6$ влияют на $lg K$ аналогично смесям $CH_3OH -$ диполярный апротонный растворитель.
4. Установлено, что во всех исследованных случаях зависимость $lg K$ от природы амина можно объяснить только в случае преобладания эффектов специфической сольватации.
5. Предполагается, что наблюдаемая во всех случаях, за исключением смесей $DMSO - C_6H_6$ и $CH_3OH - n - C_6H_{14}$, немонотонная зависимость $lg K$ от состава смешанного растворителя обусловлено изменением типа специфической сольватации.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е.А.Пшеничнов, Н.Д.Соколов, *Кии.и кат.*, 6, вып.5, 802 (1962).
2. N.C.Deno, *J.Phys.Chem.*, 65, 179(1961).
3. В.А.Пальм, *Усп.хим.* 30, вып.9, 1069 (1961).
4. Х.Р.Тимотхеус, А.И.Тальвик, *Этот сборник*, т.1, вып.2, 171 (1964).
5. Х.Р.Тимотхеус, А.И.Тальвик, *Этот сборник*, т.П, вып.1, 158 (1965).
6. Х.Р.Тимотхеус, А.И.Тальвик, *Этот сборник*, т.П, вып.2 (4), 186 (1965).
7. Х.Р.Тимотхеус, А.И.Тальвик, *Этот сборник*, т.П, вып.3(5), 305 (1965).
8. Х.Р.Тимотхеус, А.И.Тальвик, *Этот сборник*, т.П, вып.3(5), 311 (1965).
9. А.И.Шатенштейн, "Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях". Изд.АН СССР, Москва, 1960.
10. M.A.Sorlan, R.M.Fuosa, *J.Phys.Chem.*, 68, 1181 (1964).
11. E.Tommila, O.Virtanen, *Suomen Kem.*, В 34, 139(1961).
12. А.Дж.Паркер, *Усп.хим.* 32, вып.10, 1270 (1963).
13. Б.Чубар, *Усп.хим.* 34, вып.7, 1227 (1965).
14. H.K.Hall Jr., *J.Am.Chem.Soc.*, 79, 5441 (1957).
15. G.N.Chremos, H.K.Zimmerman, *Chimia*, 18, 265(1964).
16. Дж.Пиментел, О.Мак-Келлан, "Водородная связь", Изд."Мир", Москва, 1964.
17. J.J.Lindberg, *Finska Kemists.Medd.* 71, N°03 (1962).
18. J.Kenttämäa, J.J.Lindberg, *Suomen Kem.* В 34, 117(1964).

19. J.J.Lindberg, J.Pietilä, Suomen Kem. B 35, 30 (1962).
20. J.Kenttämää, J.J.Lindberg, A.Nissema, Suomen Kem. B 34, 102 (1961).
21. J.J.Lindberg, J.Kenttämää, A.Nissema, Suomen Kem. B 34, 156 (1961).
22. J.J.Lindberg, J.Kenttämää, A.Nissema, Suomen Kem. B 34, 102 (1961).
23. J.J.Lindberg, R.Hakalax, Finska Kemists. Medd. 71, N°04 (1962).
24. K.Hästbacka, J.J.Lindberg, Finska Kemists. Medd. 74, N°03 (1964).
25. P.J.Krueger, H.D.Mettee, Can.J.Chem. 42, 288 (1964).

The Effect of the Specific Solvation on the Proton Transfer Equilibrium between Ethyl Nitroacetate and Aliphatic Amines. Protic-Polar Aprotic Solvent Mixtures.

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

Received January 21, 1966.

S u m m a r y

Reactions proceeding in liquid media are sensitive to electrostatic interaction (non-specific solvation) as well as to forming H-bonds, π -complexes etc. (specific solvation) between the compounds and the solvent¹⁻³. The purpose of this paper is to show the effect of the specific solvation on the ionization of ethyl nitroacetate in presence of tertiary aliphatic amines in mixed solvents.

We suppose only neutral molecules and free ions to be substantial in equilibrium (4) as the dielectric constants of our media are high enough to avoid ion pairing¹³. The correctness of this presumption is demonstrated by the constancy of K values calculated from (1) by varying the concentration of an amine.

Using our experimental data for the systems DMSO- CH_3OH ⁷, DMFA- CH_3OH ⁷, $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_3\text{OH}$ ^{4,5}, $\text{C}_6\text{H}_6-\text{CH}_3\text{OH}$ ⁶, $\text{C}_6\text{H}_6-\text{DMSO}$ ⁸, and $n\text{-C}_6\text{H}_{14}-\text{CH}_2\text{OH}$ ⁶ published before we quested a relation between $\lg K$ and properties of amines and the solvent as shown in Eq.(5), but Eq.(5) is not in good agreement with experimental data. So instead of E_{B}° we introduce a new measure of quasi-homogeneous interaction which is defined as $S = \lg (K/K_0) - \rho^* \sigma^*$ (see Eq.(6)). S is not a "clean" measure of the quasi-homogeneous interaction, but probably it includes polar ρ^* effects too, in connection with our presumption of ρ^*

being 0 in pure DMSO.

Using the S values listed in Table 1 relationships are calculated for all mixtures by means of least squares. The corresponding values of ρ^* , δ , r^2 , and $\lg K_0$ are listed in Tables 2,3,4,5 and 6. The agreement of $\lg K_{\text{calo.}}$ and $\lg K_{\text{experim.}}$ is good. In all the cases the ρ^* and δ values increase with the decreasing of $N_{\text{CH}_3\text{OH}}$ in mixtures. The plot of ρ^* and δ vs. $N_{\text{CH}_3\text{OH}}$ for $\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6$ mixtures is of the same type as for CH_3OH - polar aprotic solvent mixtures. This may be understood assuming CH_3OH to form a π -complex with C_6H_6 ¹⁶. At the same time $\text{DMSO}-\text{C}_6\text{H}_6$ mixtures are similar to pure DMSO, and $\text{CH}_3\text{OH}-n-\text{C}_6\text{H}_{14}$ mixtures are similar to pure CH_3OH .

Results reported in this paper may be explained from two points of view—assuming either structural changes of the mixtures or changes of the type of specific solvation to be responsible for non-linearity of $\lg K - N_{\text{CH}_3\text{OH}}$ dependence. Although there is an interaction between components, several papers present an evidence concerning the absence of certain complexes in mixtures studied by us^{10, 17-24}. On the other hand, the systems $\text{DMSO}-\text{C}_6\text{H}_6$ and $\text{DMSO}-\text{CH}_3\text{OH}$ of similar structure (long DMSO chains^{18,24}) have different effect for the studied reaction. So, in our mind, the change of the solvation type is the purpose of strongly non-monotonous plot of ρ^* , δ and r^2 vs. $N_{\text{CH}_3\text{OH}}$. For different polar aprotic solvents $N_{\text{CH}_3\text{OH}}$ corresponding to the minima of r^2 (Fig.2)

are in a symbatic relationship with the associating power of the polar aprotic solvent with methanol²⁵ (Fig.3).

Consequently, if there is the equilibrium (8) in pure methanol, the increase of the polar aprotic solvent concentration leads to a new equilibrium (9) correspon-

ding to mixed solvation. The region of transition to mixed solvation is in relationship with the nucleophilicity of the polar aprotic solvent ($\text{DMSO} > \text{DMFA} > \text{CH}_3\text{CN}$). In the region of mixed solvation the degree of the transition is different for every amine as demonstrated by the minima of r^2 . There are also the minima of $\Delta\Delta F$ in this region, and K values for different amines are levelled. While increasing subsequently the polar aprotic solvent concentration the type of solvation remains aprotic (Eq.10), and only the degree of the protic solvation is varying.

Results reported in this paper cannot explain the dependence of ρ^* and d^1 on $N_{\text{CH}_3\text{OH}}$ quantitatively, and the studying of these problems will be continued.

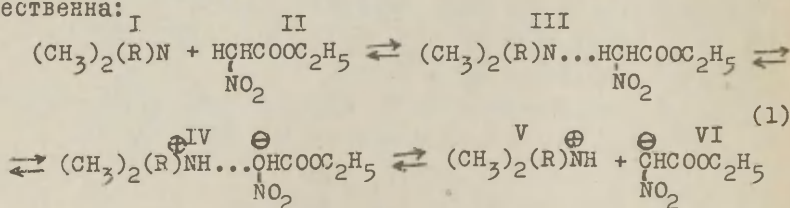
ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ В РЕАКЦИИ
 ПЕРЕНОСА ПРОТОНА ОТ НИТРОЭФИРА К АМИНУ. АЛИФАТИЧЕСКИЕ
 СПИРТЫ

Х.Р.Тимотхеус, А.И.Тальвик
 Тартуский государственный университет
 лаборатория химической кинетики и катализа,
 г.Тарту, Эст.ССР.

Поступило 28 февраля 1966 г.

Ранее нами было показано^I, что в диполярных апротонных растворителях значения величин констант равновесия ионизации нитроэфира под действием различных третичных аминов указывают на преобладание эффектов специфической сольватации. При этом существенную роль играет пространственная затрудненность ассоциации нуклеофильных реагентов с апротонным растворителем. Было показано, что влияние специфической сольватации на величины логарифмов относительных констант ионизации значительно упрощается при замене апротонного растворителя протонным (метилловый спирт). В настоящей работе мы исследовали реакцию в различных протонных растворителях (алифатические спирты) с целью выяснения роли специфической сольватации при отсутствии пространственной ассоциации растворителя с аминами.

Поскольку спирты хорошо сольватируют как нуклеофильные, так и электрофильные реагенты, можно предполагать, что концентрация комплексов типа III и IV в данном случае несущественна:

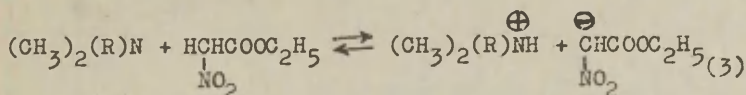


Исключением в этом отношении может быть трет-бути-

ловый спирт^{2,3} (D = 12,5). Поэтому можно ожидать, что вычисленные по уравнению

$$K = \frac{[O_2NCHCOOC_2H_5] [(CH_3)_2(R)NH^{\oplus}]}{[O_2NCH_2COOC_2H_5] [(CH_3)_2(R)N]} \quad (2)$$

значения K (см. таблицу I) могут в этом случае не иметь физического содержания величин констант равновесия



Однако, примененная нами экспериментальная методика не дает возможности детального исследования равновесия (I). Судить о соответствии уравнения (2) с состоянием исследуемой системы можно только путем анализа данных, полученных при помощи (2).

Исследуя зависимость $\lg K$ от строения амина $(CH_3)_2(R_1)N$ в каждом из спиртов R_jOH в отдельности, бросается в глаза линейная зависимость $\lg K$ от значений σ^* заместителей R_1 (см. рис. I) как и при протонизации аминов в водной среде⁴⁻⁶. Исключением является трет-бутиловый спирт.

Результаты обработки данных для отдельных спиртов по уравнению

$$\lg K/K_0 = \rho_j^* \sigma_i^* \quad (4)$$

где ρ_j^* - чувствительность исследуемых реакционных серий к индукционному эффекту заместителей R_1 в случае спирта R_jOH , приведены в таблице 2 и на рис. 2.

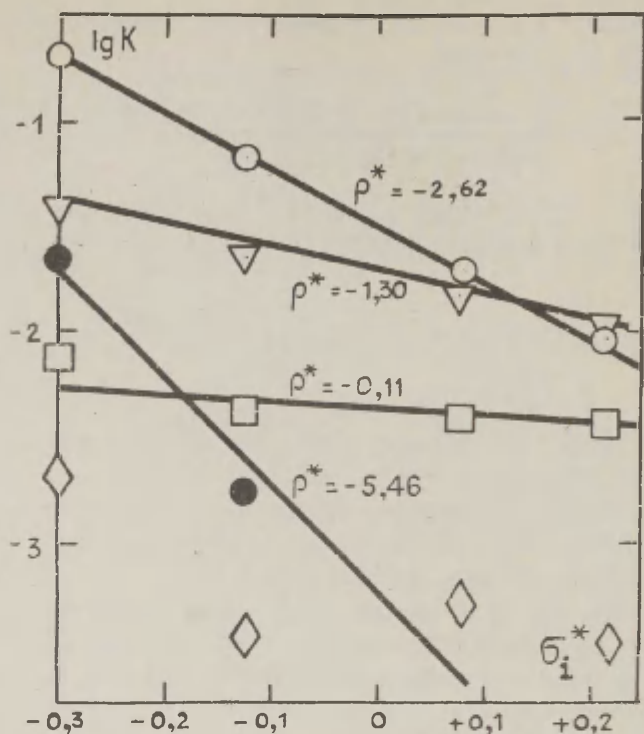


Рис. I. Зависимость $\lg K$ равновесия реакции между нитроэфиром и аминами от строения амина для отдельных спиртов.

- | | |
|-----------------------|------------------------|
| ○ метилловый спирт | ● бензиловый спирт |
| ▽ этиловый спирт | ◇ трет-бутиловый спирт |
| □ изопропиловый спирт | |

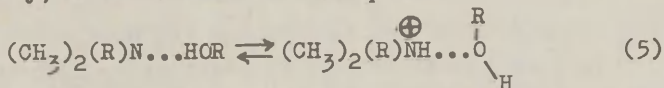
Таблица I

Значения $\lg K$ реакции между нитроэфиром и аминами в алифатических спиртах.

Растворитель	$\lg K$			
	Диметил-трет-бутил-амин	Диметил-изоамил-амин	Диметил- β -фенил-этиламин	Диметил-бензил-амин
Метилловый спирт	$-0,70 \pm 0,07^*$	$-1,19 \pm 0,06^*$	$-1,73 \pm 0,03^*$	$-2,05 \pm 0,05^*$
Этиловый спирт	$-1,42 \pm 0,03$	$-1,66 \pm 0,06$	$-1,83 \pm 0,07$	$-1,98 \pm 0,02$
Изопропиловый спирт	$-2,12 \pm 0,12$	$-2,38 \pm 0,08$	$-2,43 \pm 0,16$	$-2,44 \pm 0,04$
Трет-бутиловый спирт	$-2,66 \pm 0,13$	$-3,42 \pm 0,12$	$-3,27 \pm 0,07$	$-3,45 \pm 0,03$
Бензиловый спирт	$-1,66 \pm 0,12$	$-2,76 \pm 0,21$	< -4	< -4
Смесь метилового и трет-бутилового спиртов				
$n_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,822$	$-1,12 \pm 0,04$	$-1,35 \pm 0,04$	$-1,67 \pm 0,03$	$-1,77 \pm 0,05$
$n_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,697$	$-1,47 \pm 0,03$	$-1,69 \pm 0,06$	$-1,95 \pm 0,07$	$-2,09 \pm 0,03$
$n_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,491$	$-1,71 \pm 0,02$	$-1,95 \pm 0,01$	$-2,05 \pm 0,03$	$-2,22 \pm 0,03$
$n_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,269$	$-1,91 \pm 0,05$	$-2,42 \pm 0,11$	$-2,49 \pm 0,08$	$-2,55 \pm 0,02$

* Из работ^{7,8}.

При этом корреляционное уравнение (4) описывает, по существу, зависимость состояния равновесия



от строения амина.

В случае же трет-бутилового спирта значения $\lg K$ явно не имеют физического содержания величин констант рав-

Таблица 2

Значения регрессионных коэффициентов уравнения (4)
для отдельных спиртов

Спирт	ρ_j^*	$\lg K_0$	r	r^2
Метилловый	-2,65	-1,51	0,998	0,996
Этиловый	-1,10	-1,76	0,989	0,978
Изопропиловый	-0,40	-2,29	0,971	0,943
Бензиловый	-6,29	-3,55	-	-

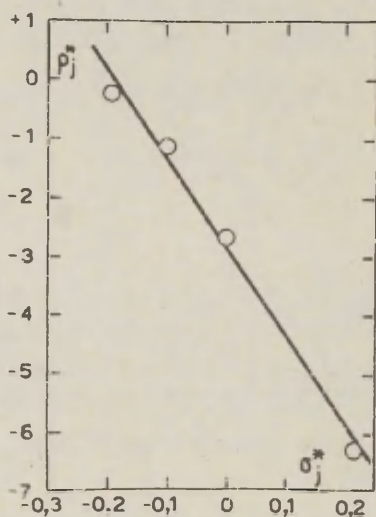


Рис.2. Зависимость ρ_j^* от строения спирта R_jOH .

новесия (3), так как необходимым условием этого является соблюдение уравнения (2). Следовательно, трет-бутиловый спирт действительно качественно отличается от остальных спиртов и требует отдельного анализа.

Что касается смесей метилового и трет-бутилового

спиртов, то уравнение (4) приложимо до $N_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,491$ (см. таблицу 3 и рис.3).

Таблица 3

Значения регрессионных коэффициентов уравнения (4) для смесей метиловый спирт - трет-бутиловый спирт

Молярная доля CH_3OH в смеси	ρ^*	$\lg K_0$	r	r^2
1,000	-2,65	-1,51	0,998	0,996
0,822	-1,25	-1,52	0,958	0,917
0,697	-1,15	-1,86	0,955	0,910
0,491	-0,95	-2,02	0,992	0,984

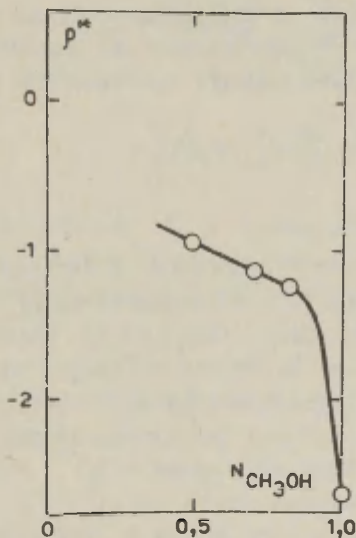


Рис.3. Зависимость ρ^* от $N_{\text{CH}_3\text{OH}}$ в смеси метиловый спирт - трет-бутиловый спирт.

Это соответствует диэлектрической постоянной среды приблизительно $D \approx 20$. Так как в грубом приближении⁹⁻¹¹ именно эта область диэлектрической постоянной растворителей считается критической в смысле образования ионных пар^{12,13}, то наиболее вероятным объяснением своеобразного поведения трет-бутилового спирта является допущение о присутствии в растворах, где $n_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}} < 0,491$, значительных концентраций IУ.

Следует отметить, что в пользу этого свидетельствуют также имеющиеся в нашем распоряжении скудные данные о стехиометрии исследуемой реакции в трет-бутиловом спирте. Мы надеемся получить в дальнейшем дополнительную информацию и оценить концентрацию IУ хотя бы полуколичественно.

С другой стороны, исследование зависимости $\lg K$ от строения спирта $R_j\text{OH}$ для каждого из аминов в отдельности показывает довольно хорошую приложимость уравнения

$$\lg K/K_0 = \rho_1^* \sigma_j^* + \delta E_S^0 \quad (6)$$

где ρ_1^* и δ - чувствительности исследуемых реакционных серий к индукционному и пространственному эффектам R_j (спирта) в случае амина $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{R}_1)\text{N}$ соответственно. При этом мы должны были бы ввести некоторую поправку на изменение константы диссоциации полярографического фона, но ввиду узости исследуемого диапазона полярностей можно считать, что это влияние включается в ρ_1^* в виде некоторого составляющего.

Результаты обработки данных по уравнению (6) приведены в таблице 4 и на рис. 4 и 5.

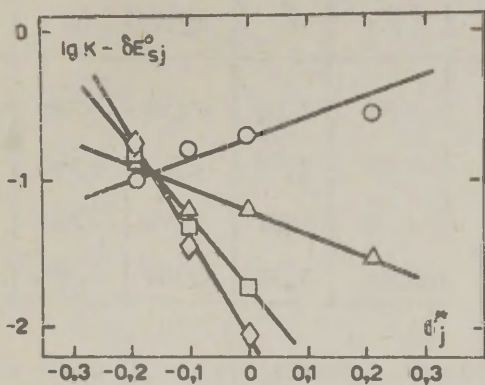


Рис.4. Зависимость $\lg K$ равновесия реакции между нитроэфиром и аминами от строения спиртов для отдельных аминов.

- диметил-трет-бутиламин
- △ диметил-изоамиламин
- диметил-β-фенилэтиламин
- ◇ диметилбензиламин

Таблица 4
Значения регрессионных коэффициентов уравнения (6)
для отдельных аминов*

Амин	ρ_i^*	δ	$\lg K_0$	r	r^2
Диметил-трет-бутиламин	1,40	1,56	-0,70	0,885	0,783
Диметил-изоамиламин	-1,37	1,75	-1,21	0,944	0,887
Диметил- β -фенил-этиламин	-4,78	1,91	-1,75	0,812	0,657
Диметилбензил-амин	-6,84	1,99	-2,07	0,900	0,814

Следовательно, уравнения (4) и (6) можно соединить в уравнение перекрестной корреляции

$$\lg \frac{K_{ij}}{K_{00}} = \rho_{(-0)}^* \sigma_i^* + \rho_{(0-)}^* \sigma_j^* + \frac{\rho_{(k-)}^* - \rho_{(0-)}^*}{\sigma_k^*} \sigma_i^* \sigma_j^* + \delta E_{sj}^0 \quad (7)$$

Обработка данных по уравнению (7) на электронной вычислительной машине "Урал-4"¹⁴ дала следующий результат:

$$\lg K = (-1,55 \pm 0,04) + (-2,62 \pm 0,20) \sigma_i^* + (-2,61 \pm 0,34) \sigma_j^* + (-13,21 \pm 1,63) \sigma_i^* \sigma_j^* + (1,61 \pm 0,09) E_{sj}^0 \quad (8)$$

При этом среднее отклонение $s = 0,10$ и коэффициент корреляции $r = 0,988$; вероятность значимости всех аргументов превышает 99,9%. Только 3% от влияний

* Низкие значения r обусловлены влиянием изменения ионной силы в разных алкоголях (см. ниже), а также узостью области корреляции.

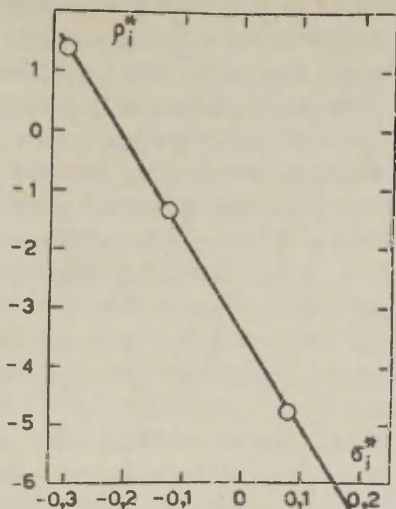


Рис.5. Зависимость ρ_i^* от строения амина.

($r^2 = 0,97$) не объясняется включенными в уравнение (7) аргументами.

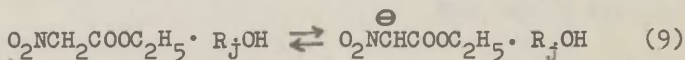
Рассчитанные из уравнения (7) частные регрессионные коэффициенты ρ_i^* и ρ_j^* хорошо согласуются со значениями, полученными для каждой из реакционных серий в отдельности (см. рис. 1 и 4, прямые линии на рисунках обозначают зависимость $\lg K$ от строения амина и спирта соответственно, рассчитанной по уравнению (7)). Это подтверждает, что уравнение (7) действительно имеет присвоенное ему физическое содержание. Кроме того, зависимость как ρ_i^* от σ_i^* , так и ρ_j^* от σ_j^* хорошо согласуется с качественными представлениями о взаимозависимости реакционной способности и специфической сольватации соединений.

С одной стороны, если рассматривать реакционную способность амина, т.е. при постоянстве R_j перейти от одного амина к другому, то чувствительность ($|\rho_j^*|$)

относительной основности аминов к индукционному эффекту R_j уменьшается с уменьшением σ_j^* заместителя в $R_j\text{OH}$. Это означает, что увеличение стойкости ассоциатов спирт-амин и уменьшение стойкости ассоциатов спирт-протонизованный амин нивелирует относительную основность аминов (речь идет об относительной стойкости, так как константы ассоциации во всех случаях намного больше единицы).

С другой стороны, если рассматривать влияние специфической сольватации, т.е. при постоянстве R_1 перейти от одного спирта к другому, чувствительность (ρ_1^*) относительной ассоциирующей способности к индукционному эффекту R_j спиртов включает в себя влияние двух побочных факторов. Во-первых, с ростом значений σ_j^* заместителей R_j в спиртах $R_j\text{OH}$ повышается степень диссоциации полярографического фона и под действием увеличения ионной силы раствора увеличивается значение константы равновесия ($\rho_1^* > 0$). Во-вторых, в этом же направлении действует уменьшение стойкости ассоциатов спирт-нитроэфир и увеличение стойкости ассоциатов спирт-карбанион (ρ_2^*). Оба эти влияния независимы от строения амина. Следовательно, истинная чувствительность ($|\rho_1^* - (\rho_1^* + \rho_2^*)|$) относительной ассоциирующей способности должна быть отрицательной величиной и увеличиваться с увеличением значения σ_1^* заместителя R_1 в амине $(\text{CH}_3)_2(R_1)\text{N}$. Это означает, что повышение основности амина нивелирует относительную ассоциирующую способность спиртов.

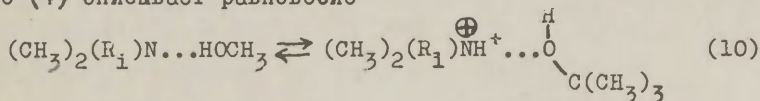
Соотношение $\delta > 0$ показывает, что увеличение пространственных затруднений спирта уменьшает значение величины константы равновесия. Так как значение δ не зависит от амина, эта величина полностью относится к сольватации нитроэфира и соответствует зависимости состояния равновесия



от пространственного эффекта R_j путем стабилизации исходного или дестабилизации конечного состояния. Однако, предлагать структуру ассоциатов, которые были бы чувствительны к пространственным требованиям заместителей в спиртах, весьма трудно. Может быть, самой правдоподобной является гипотеза об образовании ассоциатов, где имеет место пространственное затруднение движения из-за образования водородной связи между спиртом и α - углеродным атомом аниона нитроэфира.

Что касается смесей метиловый спирт - трет-бутиловый спирт, то вычисление по (2) значения величин констант равновесия имеют до $N_{CH_3OH} = 0,491$ (физическое содержание, аналогичное остальным чистым спиртам и более детальный анализ этой области представляет большой интерес в свете гипотезы об изменении типа специфической сольватации в смешанных растворителях.

Как видно из рис.3, с уменьшением N_{CH_3OH} в смеси сперва происходит резкое уменьшение $|\rho^*|$. Дальнейшее прибавление трет-бутилового спирта сопряжено медленным, линейным от N_{CH_3OH} уменьшением значения $|\rho^*|$. Если изменение типа специфической сольватации действительно имеет место, то трет-бутиловый спирт несомненно ассоциируется преимущественно с протонизованным амином и уравнение (4) описывает равновесие



По сравнению с чистым метиловым спиртом, где оба состояния сольватированы метанолом, основность всех аминов повышена. Следовательно, исходя из вышеполученных закономерностей, чувствительность $|\rho^*|$ относительной основности к значениям σ_i^* заместителей R_i в $(CH_3)_2(R_1)N$ должна быть меньше. Таким образом, предложенная нами гипотеза хорошо согласуется и полученными в настоящей работе данными. Что касается линейной зависимо-

сти $|\rho^*|$ от $n_{\text{СН}_3\text{ОН}}$ в области $0,822 \geq n_{\text{СН}_3\text{ОН}} \geq 0,491$, то это является результатом влияния полярности среды на состояние равновесия (10), т.е. мы имеем дело с неспецифической сольватацией.

Экспериментальная часть

Этанол (ректификат) сушился над свежeproкаленной CaO и этилатом магния¹⁵ и ректифицировался; отбиралась фракция $78,5 \pm 0,1^\circ\text{C}/765$ мм рт.ст.; d_4^{20} 0,7893; n_D^{20} 1,3614. Изопропиловый спирт ("чда", "Сhemapol", Чехословакия) сушился над алюминиевыми стружками, активированными Hg Cl_2 и KCN ¹⁵, и ректифицировался; отбиралась фракция $82,3 \pm 0,1^\circ\text{C}/759$ мм рт.ст.; d_4^{20} 0,7851; n_D^{20} 1,3776. Трет-бутиловый спирт ("хч", "Reanal", Венгрия) применялся без дальнейшей очистки, т.пл. $25,6^\circ\text{C}$. Бензиловый спирт ("ч") сушился над твердым KOH ¹⁵ и мол.си-том 4 Å и перегнал в вакууме; отбиралась фракция $80,0 \pm 0,5^\circ\text{C}/7,5$ мм рт.ст.; d_4^{20} 1,0453, n_D^{20} 1,5403. Остальные использованные реактивы и методика определения констант равновесия описаны в предыдущих сообщениях^{7,8}, в которых приведены и $\lg K$ для метилового спирта.

Все опыты проводились при температуре $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, за исключением трет-бутилового спирта ($28,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$).

В ы в о д ы

1. Измерены константы ионизации нитроэфира под действием третичных алифатических аминов в алифатических спиртах.

2. Дано корреляционное уравнение, описывающее зависимость относительной основности аминов от строения амина и спирта.

3. Показано, что влияние спирта основано на образовании ассоциатов между спиртом и реагентами.

Л и т е р а т у р а

1. Х.Р.Тимотхеус, А.И.Тальвик, Этот сборник, т.Ш, вып. I, 158 (1966).
2. E.Grunwald, Discussion "The Kinetics of Proton Transfer Transfer Processes", *Angew.Chem.* 77, 814 (1965).
3. M.Cocivera, E.Grunwald, *J.Am.Chem.Soc.* 87, 2070 (1965).
4. F.E.Condon, *J.Am.Chem.Soc.*, 87, 4481 (1965).
5. F.E.Condon, *J.Am.Chem.Soc.*, 87, 4485 (1965).
6. H.K.Hall, Jr., *J.Am.Chem.Soc.*, 79, 5441 (1965).
7. Х.Р.Тимотхеус, А.И.Тальвик, Этот сборник, т. I, вып. 2 171 (1964).
8. Х.Р.Тимотхеус, А.И.Тальвик, Этот сборник, т. II, вып. I 158 (1965).
9. C.Reichardt, *Angew.Chem.*, 77, 30 (1965).
10. C.C.Evans, S.Sugden, *J.Chem.Soc.*, 1949, 270.
11. W.A.Weaver, J.D.Hutchinson, *J.Am.Chem.Soc.*, 86, 261 (1964).
12. E.Grunwald, *Anal.Chem.*, 26, 1696 (1954).
13. Б.Чубар, *Усп.химии.* 34, № 7, 1227 (1965).
14. А.Р.Ихер, Ю.К.Кихо, этот сборник, т. II, вып. 2(4), 108 (1965).
15. А.Вайсбергер, Э.Проскауер, Дж.Риддик, Э.Тупс. "Органические растворители", ИЛ, Москва, 1958.

The Effect of Specific Solvation on the Proton Transfer
Equilibrium between Ethyl Nitroacetate and Aliphatic
Amines. Aliphatic Alcohols

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

Received February 28, 1966.

S u m m a r y

In our last paper we demonstrated the effect of specific solvation on the ionization of ethyl nitroacetate in the presence of aliphatic amines in mixtures of methanol - polar aprotic solvents. As the dependence of $\lg K$ on the structure of an amine was of a simpler type in pure methanol (the effect of σ^* of the amine only), we continued our experiments in order to explain the effect of aliphatic alcohols on the reaction studied by us.

We assume complexes III and IV not to be substantial in Equilibrium (1), and Formula (2) is used for calculating K values. However, in *t*-butyl alcohol most ions have formed ion pairs as it is shown by Grunwald, and K in the case of *t*-butyl alcohol calculated from (2) has no physical meaning.

Really, one may see the linear relationship of $\lg K$ vs. σ^* of R_1 of an amine in the case of every alcohol (see Table 1 and Fig.1) which can be described by means of Eq. (4), where ρ_j^* is the sensitivity of the reaction series studied to the inductive effect of R_1 in amine $(OH_3)_2(R_1)N$ (Table 2). At the same time the value of ρ_j^* depends linearly on the σ^* value of the alcohol R_jOH used as medium (Fig.2).

On the other hand, there is a linear relationship

of $\lg K$ vs. σ_j^* and E_{Sj}^* values of the alcohol R_jOH in the case of every amine (see Eq.6 and Fig.4). The sensitivity of reaction series studied to inductive effect of R_j in alcohol R_jOH (ρ_j^*) depends linearly on σ_1^* value of the amine $(CH_3)_2(R_1)N$ (see Table 4 and Fig.5). These facts suggest a cross correlation equation (7). The agreement of Eq.(7) with experimental data in the case of all alcohols studied (except t-butyl alcohol) is good, as shown in (8) (the correlation coefficient $r = 0.988$; $s = 0.10$). There is a good agreement between the ρ_j^* and ρ_1^* values calculated by means of least squares in the case every alcohol and amine separately (see Tables 2 and 4) and the same values calculated from Eq.(8) (see Fig.1 and 4).

Considering the reactivity of amines in an alcohol the value of $|\rho_j^*|$ decreases with the decrease of the σ_j^* value of the alcohol R_jOH . It means that the increase of stability of alcohol-amine associates and the decrease of stability of alcohol-protonized amine associates levels the reactivity of amines.

On the other hand, considering the effect of specific solvation on the reactivity of a certain amine in different alcohols two extra terms must be taken into account in the ρ_1^* value: 1) $\rho_1^* > 0$ which corresponds to the increase of the dissociation constant of the polarographic phone (the effect of ionic power on $\lg K$), 2) $\rho_2^* > 0$ connected with the decrease of the stability of alcohol-ethyl nitroacetate associates and the increase of the stability of alcohol-carbanion associates. The real $|\rho_1^*| = |\rho_1^* - (\rho_1^* + \rho_2^*)|$ increases with the increase of the σ_1^* value of the group R_1 in amine $(CH_3)_2(R_1)N$. Consequently, the increase of the relative basicity of amines is connected with the levelling of the associating power of alcohols.

The relation $\delta > 0$ shows that the increase of the steric hindrance of an alcohol decreases the K va-

lues. As δ is independent of amine it must be connected only with Equilibrium (9).

In methanol-t-butyl alcohol mixtures there is a region of linear dependence of $\lg K$ on σ^* of amine up to $N_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.491$; the mixtures containing less methanol are similar to pure t-butyl alcohol. The value of $|\rho^*|$ substantially decreases in the region of $N_{\text{CH}_3\text{OH}}$ quite near to pure methanol, and only a little linear decrease of $|\rho^*|$ with the consequent decrease of $N_{\text{CH}_3\text{OH}}$ follows. It is probably connected with the change of the specific solvation type and with the consequent influence of the polarity of mixtures with the decrease of $N_{\text{CH}_3\text{OH}}$.

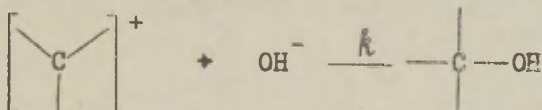
ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ СРЕДЫ НА КИНЕТИКУ ОБРАЗОВАНИЯ ДИАНТИПИРИЛФЕНИЛКАРБИНОЛА.

В.В. Синёв

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 7 марта
1966 г.

С целью дальнейшего выяснения характера активированного комплекса реакции превращения антипиримовых красителей в карбинольные основания, было предпринято изучение влияния ионной силы и диэлектрической проницаемости среды на константу скорости образования диантипирилфенилкарбинола. Эта реакция может быть изображена следующей схемой:



Изучение влияния ионной силы на константу скорости данного процесса показало, что увеличение μ сопровождается уменьшением константы скорости, как этого и следовало ожидать для реакции между противоположно заряженными ионами^{1,2}. На рис.1 показана зависимость величины k от ионной силы.

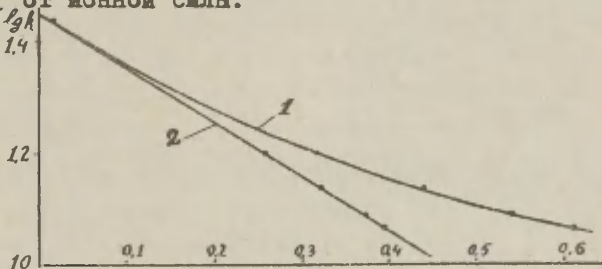


Рис.1. Зависимость константы скорости реакции образования диантипирилфенилкарбинола от $\sqrt{\mu} / 1/$ и $\frac{\sqrt{\mu}}{1 + 0,915 \cdot \sqrt{\mu}}$ при 20°C.

Расчетным путем³ было определено значение параметра межмолекулярного взаимодействия α_i , которое оказалось равным 2,8⁹. Интересно отметить, что такое же значение α_i было получено для реакции образования трис-/диметиламинофенил-/карбинола³. На рис.1 приведена также зависимость $\lg k$ от $\frac{\sqrt{\mu}}{1+2,8 \cdot 10^{-8} \beta \sqrt{\mu}}$, где β - константа Дебая-Хюккеля, равная для водных растворов при 20°C $3,27 \cdot 10^7$. Прямолинейность такого графика свидетельствует о том, что уравнение Бренстеда для первичного солевого эффекта³ применимо к данной реакции во всем изученном интервале μ /до 0,36 $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$ /.

Изучение влияния диэлектрической проницаемости среды на константу скорости рассматриваемой реакции, проведенное в водно-ацетоновых растворах, показало, как и следовало ожидать, что увеличение D приводит к уменьшению значения k .

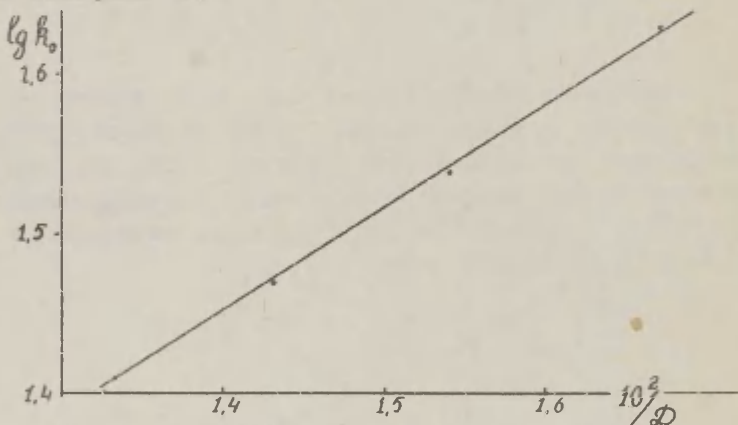


Рис.2. Зависимость константы скорости реакции образования диантипирилфенилкарбинола от диэлектрической проницаемости среды /вода-ацетон/ при 20°C.

На рис.2 показана зависимость констант скорости, рассчитанных с учетом солевого эффекта и нормированных к мольной доле стандартного растворителя^{2,4} от $\frac{1}{D}$.

Из рассмотрения рис.2 следует, что эта зависимость изображается прямой линией, что находится в соответствии с предсказанием теории ионных реакций^{1,2}

По углу наклона этой прямой был рассчитан радиус активированного комплекса r^\ddagger ; который оказался равным 3,8Å.

Полученное путем экстраполяции зависимости $\lg k$ от $\frac{1}{D}$ /рис.2/ к $D = \infty$ значение $\lg k_0$, отвечающее реакции при отсутствии электростатического взаимодействия между ионами, в данном случае составляет величину 0,13.

Таким образом, совместное влияние ионной силы и диэлектрической проницаемости среды может быть выражено уравнением Бренстеда-Христиансена-Скэтчарда, которое после подстановки численных значений констант принимает следующий вид:

$$\lg k = 0,13 + \frac{98}{D} - \frac{A \cdot \sqrt{I}}{1 + 2,8 \cdot 10^{-5} \beta \cdot \sqrt{I}}, \text{ где}$$

A и β - константы, зависящие от температуры и растворителя.

Применимость этого уравнения свидетельствует о том, что в данном случае отсутствует специфическое влияние растворителя² и на величину константы скорости преобладающее влияние оказывают электростатические взаимодействия между реагирующими ионами³. Следует отметить, что, как показали Туржеон и Ля Мер, это уравнение не применимо к реакции образования аминокристаллических карбинолов³.

Путем изучения влияния температуры на константу скорости реакции образования диантипирилфенилкарбинола в изодиэлектрической среде была найдена величина ΔS_0^\ddagger ^{3,7} которая для данной реакции оказалась равной $-22 \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$. Это позволяет предположить, что наблюдаемая медленность данной реакции связана с увеличением жесткости системы при переходе от карбониевого

мона к более напряженной тетраэдрической структуре карбинола.⁸⁻¹⁰

Значение ΔS_0^\ddagger дает возможность определить PZ_0 и тем самым сравнить результаты, полученные при изучении кинетики образования диантипирилкарбинолов с предсказанием теории соударений. По известным формулам^{2,11} были рассчитаны предэкспоненциальный множитель $P \cdot Z_0 / 3 \cdot 10^8 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$ / и фактор соударений $Z_0 / 9 \cdot 10^{10} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$ /.

Из приведенных данных следует, что стерический фактор P при отсутствии влияния зарядов должен был бы составить для данной реакции величину $3 \cdot 10^{-3}$. Ранее было показано^{1,2} что значение $\lg A$ для реакции образования диантипирилкарбинолов возрастает по мере усиления электроноакцепторного характера заместителя от 8 до 12,5. Следовательно, стерический фактор при этом возрастает от 10^{-3} до 30, что, по-видимому, связано с возрастанием δ^+ -заряда на реакционном центре.^{2,13}

Экспериментальная часть.

Исходные вещества: Перхлорат диантипирилфенилкарбинола получен окислением лейкосоединения двуокисью марганца.¹² КС1, х.ч., дважды перекристаллизованный. Ацетон, х.ч. - применялся без дополнительной очистки.

Приготовление растворов и методика кинетических измерений были описаны ранее.¹² Растворы с заданными значениями диэлектрической проницаемости готовились на основании литературных данных^{14,15}.

Расчет значений A и β для водно-ацетоновых растворов, а также нормирование констант скорости k/k_0 производились по формулам, приведенным в работе.³

Результаты изучения влияния ионной силы и диэлектрической проницаемости среды на величину конс-

танты скорости / k / приведены в таблицах 1 и 2, где даны средние значения, найденные из 3-4 опытов. Средняя погрешность определения констант скорости составляет $\pm 2\%$.

Таблица 1.

Влияние ионной силы на константу скорости реакции образования диантипирилфенилкарбинола / 20°C /.

$\int \frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$	0,19	0,28	0,37
$k \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$	26,7	16,0	13,7	12,5	11,6

Таблица 2.

Влияние диэлектрической проницаемости среды /вода-ацетон/ на константу скорости реакции образования диантипирилфенилкарбинола.

$t^{\circ}\text{C}$	20		30	
	k	k_0	k	k_0
60	58,6	42,8	-	-
65	43,5	34,4	65,4	56,2
70	34,8	29,6	56,2	50,4
75	28,0	25,7	-	-

В ы в о д ы

1. Влияние ионной силы и диэлектрической проницаемости среды /вода-ацетон/ на величину константы скорости реакции образования диантипирилфенилкарбинола подчиняется уравнению Бренстеда-Христиансена-Скэтчарда.
2. Значение радиуса активированного комплекса изученной реакции составляет 3,8^а.
3. Медленность данной реакции, вероятно, в значительной степени обусловлена увеличением жесткости системы при переходе от структуры триарилкарбониевого иона к пространственно более напряженной тетраэдрической конфигурации карбинола.
4. Значение стерического фактора Р реакции образования диантипириларилкарбинолов по мере усиления электроноакцепторного характера заместителя возрастает от 10^{-3} до 30, что, по-видимому, связано с увеличением δ^+ -заряда на центральном углеродном атоме.

Л и т е р а т у р а

1. С.Бенсон, Основы химической кинетики, Мир, 1964.
2. С.Глесстон, К.Лейддер, Г.Эйринг, Теория абсолютных скоростей, ИЛ, М.1948.
3. J.C.Turgeon, V.K.La Mer, J.Am.Chem.Soc., 74, 5988/1952/.
4. S.Hochberg, V.K.La Mer, J.Am.Chem.Soc., 63, 3110/1941/.
5. K.J.Laidler, H.Eyring, Ann.N.Y.Acad.Sci., 32, 303/1940/.
6. K.J.Laidler, P.A.Landschoener, Trans. Farad.Soc., 52, 200/1956/.
7. E.S.Amis, V.K.La Mer, J.Am.Chem.Soc., 61, 905/1939/.
8. W.F.K.Wynne-Jones, H.Eyring, J.Chem.Phys., 3, 492/1935/.
9. Б.Чубар, Механизмы органических реакций, ИЛ, 1963.
10. J.C.Martin, R.G.Smith, J.Am.Chem.Soc., 80, 2252/1964/.
11. Э.А.Мелвин-Хьюз, Физическая химия, 2, ИЛ, 1962.
12. В.В.Синёв, Э.И.Квят, О.Ф.Гинзбург, ЖОХ, 36, 000/1966/.
13. A.A.Frost, R.G.Pearson, Kinetics and Mechanism, John Wiley and Sons, Inc., N.Y., 1961.
14. G.Akerlöf, J.Am.Chem.Soc., 54, 4125/1935/.
15. Справочник химика, 3, ГХИ, 1952, стр.389.

Medium Effect upon the Rate Constants of
Diantipyrilphenylcarbinol Formation.

V.V.Sinev

Leningrad Lensoviet Technological Institute

Received March 7,
1966.

S u m m a r y

1. Ionic strength and dielectric constant of the medium /water-aceton/ influence on the rate constant of diantipyrilphenylcarbinol formation is described by the Brönsted-Christiansen-Scatchard equation.
2. The investigation of temperature influence on the rate constant of this reaction, performed in isodielectric solutions, has given $-22 \frac{\text{cal}}{\text{mol}\cdot\text{deg}}$ for a value of $\Delta S_{\ddagger}^{\ddagger}$. Slowness of this reaction is probably due, to a considerable extent, to increasing of the rigidity of the system in transition from triarylcarbonium ion to more strained tetrahedral structure of carbinol.
3. The value of the steric factor of this reaction increases from 10^{-3} to 30 with the increase of electronwithdrawing properties of the substituent. Probable reason of this is the increase of the partial charge on the central carbon atom.
4. The value of the activated complex radius is found to be equal to 3,8A.

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОТОНИЗАЦИИ
ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВО-
РАХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ. П. АЛИФАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ.

Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура

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

Поступило 10 марта 1966 г.

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

Метанол, этанол, н.-пропанол, изо-пропанол, н.-бутанол и трет.бутанол обезвоживались и очищались согласно². Физические константы использованных спиртов хорошо согласовались с соответствующими литературными данными². Все кондуктометрические эксперименты проводились при 20,0°C в водных растворах серной кислоты (х.ч.), концентрации которых были установлены по буре методом весового титрования. Исследуемые основания прибавлялись в количестве до 0,4% (по весу).

Влияние спирта на электропроводность раствора кислоты характеризовалось величиной

$$\gamma = \frac{1}{[S]_0} (\kappa_1 - \kappa_2) \quad (I)$$

где $[S]_0$ - концентрация прибавленного спирта (моль/л); κ_1 - ожидаемое значение удельной электропроводности раствора, если разбавление спиртом S равносильно разбавлению эквивалентным количеством воды; κ_2 - экспериментально полученное значение удельной электропроводности раствора. В сообщении¹ показано, что

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

где h_0 - кислотность раствора; K - константа основности; $\lambda_{H_3O^+}$ и λ_{SH^+} - эквивалентные электропроводности H_3O^+ и SH^+ соответственно. На рис. 1 и 2 приведены зависимости $\lg \gamma$ от функции кислотности H_0 . В табл. I представлены значения pK полученные по (2). Выбор функции кислотности в данном случае не оказывает сколько-нибудь значительного влияния на численные значения pK , так как в разбавленных растворах кислоты, где проводились вычисления pK , значения всех функций кислотности практически совпадают^{4,5}.

Из табл. I видно, что в литературе приведены для pK_a спиртов весьма противоречивые данные. Э.М. Арнетт и Н. Дено считают, что алифатические спирты имеют pK_a около - 2,5^{4,5}. В работе²⁰ показано, что к значениям pK_a , полученным т.н. индикаторным методом следует относиться с осторожностью. Так в случае прибавления ацетона к водному раствору HCl обнаружено, что изменение соотношения $[B]/[BH^+]$ присутствующего гамметтовского индикатора может быть полностью объяснено также уменьшением коэффициента f_B в этих условиях²⁰.

Из работ, выполненных методом комбинационного рассеяния⁶, ЯМР¹², а также методом распределения^{13,18} вытекает, что алифатические спирты существуют в RON_2^+ форме только в растворах, где $-H_0 \gg 1$. Ряд косвенных данных тоже подтверждает такую точку зрения^{6,9,17,19}. В работах^{7,14,21} выдвинута гипотеза о том, что алифатические спирты ведут себя в водных растворах серной кислоты аналогично карбонильным соединениям, т.е. образуют комплексы с гидратированными протонами типа $S...H^+nH_2O$. Это объясняется наличием неподеленной пары электронов у атома кислорода гидроксильной группы. Эта электронная пара способна выполнить роль донора электронов при взаимо-

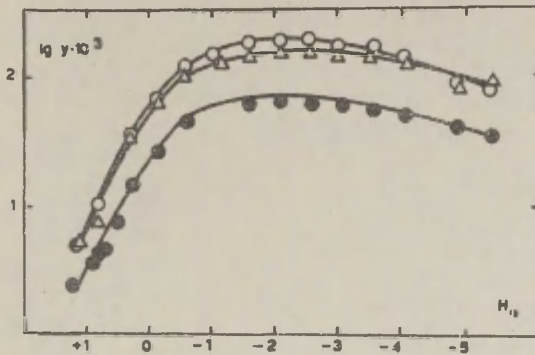


Рис. 1. Зависимость $\log y$ от функции кислотности H_0
 \bullet - метанол; Δ - н-пропанол;
 \circ - н-бутанол

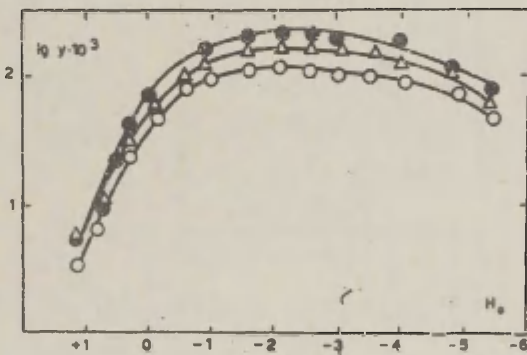


Рис. 2. Зависимость $\log y$ от функций кислотности H_0
 \circ - этанол; Δ - изо-пропанол;
 \bullet - трет.бутанол

Таблица I

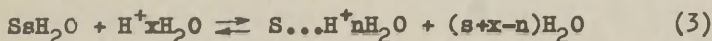
Значения pK_a некоторых спиртов (20°C)

Спирт	$\Delta\lambda$ ¹	$pK_a \pm \sigma$ $pK_a \pm \frac{(n-1)}{5\%}$ по (2)	Значения pK_a в литературе
I	2	3	4
Метанол	65	$-0,34 \pm 0,10$	$-2,2^6$ по спектрам комбинационного рассеяния $-0,94 - 1,2^7$ индикаторным методом $-0,74^8$ индикаторным методом $-0,70^9$ косвенные данные $-0,34^{10}$ косвенные данные $-0,29^{11}$ индикаторным методом
Этанол	115	$-0,33 \pm 0,06$	$-4,8^{12}$ методом ЯМР $-2,36,^{13}$ косвенные данные $-0,58^{10}$ косвенные данные $-0,54^{11}$ индикаторным методом $-0,33^{14}$ по тепловым эффектам растворения
н.-Пропанол	160	$-0,33 \pm 0,11$	нет
Пропанол-2	170	$-0,35 \pm 0,10$	$-3,50^9$ косвенные данные $-3,2^{15}$ косвенные данные $-1,04 - 1,4^{13}$ методом распределения $-0,44 - 0,8^7$ индикаторным методом $-0,29^{11}$ индикаторным методом

Продолжение таблицы I

I	2	3	4
н.-Бута- нол	200	$-0,41 \pm 0,10$	$-0,28^{+0,27^8}$ инди- каторным методом $+0,23^{I6}$ косвенные данные $-4,1^{I7}$ из кинетики водородного обмена $-2,27^{+2,39^{I8}}$ методом распределения $-0,42^{II}$ индикаторным методом
трет.- -Бутанол	215	$-0,43 \pm 0,15$	$-3,8^{I9}$ косвенные дан- ные $-2,56^{I9}$ методом рас- пределения

действию со средой. Результаты настоящей работы хорошо согласуются с упомянутой гипотезой. Так можно допустить, что приведенные в табл. I значения pK характеризуют равнове-
сие



при условии практического постоянства активности воды^{I4}.
Тогда мы имеем^{I4}:

$$pK = pK_{\beta} = \frac{h_0 [S \dots nH^+]}{[S \dots nH^+]} \quad (4)$$

Значения pK_a спиртов, полученные методом распре-
деления (табл. I) относятся новидимому к дегидратационным
равновесиям частиц типа $S \dots nH^+$ (как и в случае аце-
тона²²).

В ы в о д ы

1. Кондуктометрическим методом в водной серной кислоте изучено комплексобразование между некоторыми спиртами и гидратированными протонами при 20°C. Вычислены соответствующие константы равновесия (pK_p).
2. Зависимость полученных значений pK_p от строения спиртов отсутствует в пределах погрешности определения.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, *Ж.физ.химии* (в печати)
2. А.Вайсбергер, Э.Проскауар, Дж.Риддик, Э.Тупс. Органические растворители, ИИЛ, Москва, 1958.
3. А.И.Гельбштейн, Г.Г.Щеглова, И.М.Тёмкин. *Журнал неорг. химии*, 1, 282, 1956.
4. N.C.Deno, *Survey of Progress in Chemistry*, 2, 155, 1964.
5. E.M.Arnett, *Progress in Physical Organic Chemistry*, Vol.1 Interscience Publishers, 1963, J.Wiley and Sons, N.Y., London.
6. N.C.Deno, M.J.Wisotsky, *J.Am.Chem.Soc.*, 85, 1735 (1963).
7. C.F.Wells, *Trans.Faraday Soc.*, 61, № 514, 2194, 1965.
8. C.F.Wells, *Nature*, 196, №4856, 770, 1962.
9. С.Г.Энтелис, Г.В.Эппле, Н.М.Чирков, *ДАН СССР*, 136, 667, 1961.
10. С.Е.Newall, A.M.Bastman, *Can.J.Chem.*, 39, 1752, 1961.
11. Н.А.Измайлсв, В.В.Александров, *Журнал физ.химии*, 31, 2619, 1957.
12. J.T.Edward, J.E.Leane, I.C.Wang, *Can.J.Chem.*, 40, 1521, 1962.

13. P.D.Bartlett, W.F.Smith, Ph.D.Thesis of W.F.Smith,
Harvard Univ., 1960.
14. Д.Л.Халдна, Р.К.Пресс, Журнал физ.химии, 38, 2807, 1964.
15. P.D.Bartlett, J.D.McCollum, J.Am.Chem.Soc., 78, 1441, 1956
16. C.F.Wells, Faraday Soc.Disc. 29, 219, 1960.
17. J.Roček, J.Krupička, Coll.Czech.Chem.Soc., 23,
2068, 1958.
18. E.M.Arnett, J.N.Anderson, J.Am.Chem.Soc., 85, 1542,
1963,
19. H.C.Deno, T.Edwards, C.Ferizzolo, J.Am.Chem.Soc.,
79, 2108, 1957.
20. Д.Халдна, Л.Плюм, А.Маарос. Ученые зап.Тартуского
госун-та. Тарту, 127, 65, 1962.
21. Д.Л.Халдна, Реакционная способность органических
соединений, Изд.Тартуского госуниверситета,
Тарту, I, № I, 184, 1964.
22. Д.Л.Халдна, Х.Э.Лаанесте. Этот сборник, стр. 143.
23. В.А.Пальм, Успехи химии, 30, 1069, 1961.

Basicity Studies of Organic Compounds by Conductometric
Method. II. The Protonation of Some Alcohols.

Ü.Haldna, H.Kuura

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

Received March 10, 1966.

S u m m a r y

The conductometric method described previously¹ has been used for the estimation of the basicity of methanol, ethanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol and tert-butanol. The respective pK values are listed in Table 1 (column 3). It appears very likely that these pK-s are the equilibrium constants for reaction (3). This means that the alcohols behave in the system $H_2O - H_2SO_4$ quite similarly to the carbonyl compounds^{12,20}. The basicity constants for alcohols, determined by the distribution method^{11,17}, are probably due to desolvation of the complexes $S...H^+nH_2O$ as it was suggested for acetone²¹.

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ХРОМИРОВАНИЯ
О,О'-ДИОКСИАЗОКРАСИТЕЛЕЙ. СООБЩЕНИЕ I.

Н.Н. Михайлова, П.П. Карпухин

Научно-исследовательский институт химиков для
полимерных материалов "НИИХИМПОЛИМЕР" г. Тамбов

поступило 2 декабря 1965 г.

В зависимости от условий реакции о,о'-диоксиазокрасители образуют с хромом комплексы, в которых на один атом металла содержится от одной до трех молекул красителя (I-4).

Ранее было установлено, что при хромировании 2-окси-4-нитрофенилазо-1,4-нафтолсульфокиелоты в кислой среде образуется индивидуальный комплекс состава (I:I).⁽⁵⁾

В настоящей работе проведено кинетическое исследование этой реакции в псевдомономолекулярных условиях при многократном изотке соли трехвалентного хрома или азокрасителя. Оказалось, что в выбранных условиях ($pH=1,7$) скорость реакции комплексообразования зависит от концентрации обоих исходных компонентов. Численно величина константы этой реакции равна $1,33 \pm 0,1$ л/м.сек.

Влияние концентрации водородных ионов на скорость реакции комплексообразования было изучено путем определения константы скорости реакции при различных значениях pH в интервале $1,7 \pm 3,0$.

Увеличение скорости реакции с уменьшением активности протонов при отсутствии прямой зависимости ее от положения протолитического равновесия исходного красителя ($pK=6,56$) (см. рис. I) дает основание считать, что реакция комплексообразования трехфтористого хрома с 2-окси-4-нитрофенилазо-1,4-нафтолсульфокислотой катализируется основаниями (OH^- , F^- , $HCOO^-$, H_2O).

На основании экспериментальных данных скорость образования хромового комплекса 2-окси-4-нитрофенилазо-1,4-нафтолсульфокислоты выражается уравнением:

$$W = K_{\text{экс}} \cdot [A] \cdot [C] \cdot [B], \text{ где } K_{\text{экс}} = K_0 + K_1 \cdot [B]$$

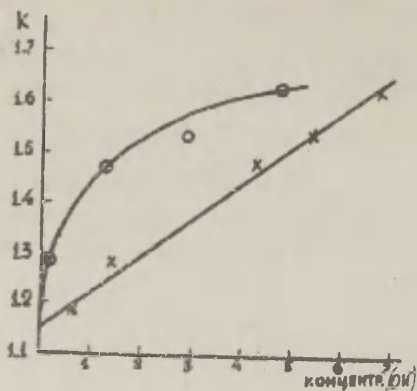


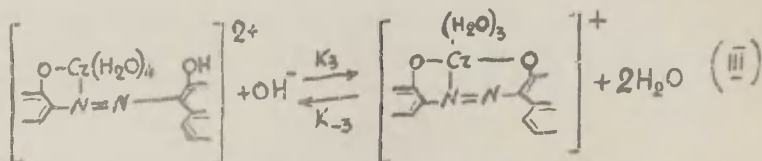
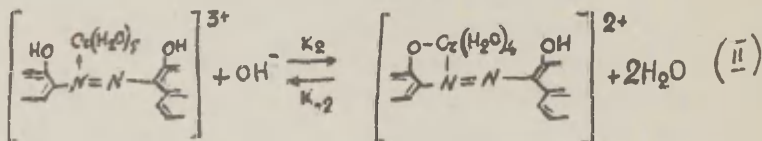
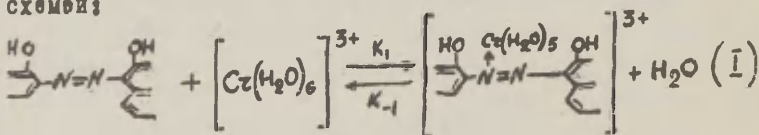
Рис. 1

Зависимость константы комплексообразования от рН среды

x - концентрация $[\text{OH}^-] \cdot 10^{12}$

o - концентрация $[\text{OH}^-] \cdot 10^{23}$.

лехсов O_2O^2 -диоксидазокрасителей отражается следующей схемой:



K_0 - константа скорости комплексообразования в водном растворе, не содержащем других частиц основного характера.

$[A]$, $[C]$, $[B]$ - равновесные концентрации азокрасителя, хрома и оснований.

В соответствии с полученными результатами можно утверждать, что наиболее вероятный механизм образования первичных хромовых комплексов

Лимитирующей стадией реакции комплексообразования является процесс образования ковалентной связи хрома с кислородом одной из гидроксильных групп азокрасителя (2). Отщепление второго протона (3) проходит значительно быстрее, так как зависимость скорости комплексообразования от концентрации оснований находится в первой степени, а не второй (см.рис.1)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию комплексообразования проводили при $100 \pm 0,1^{\circ}$. Концентрацию комплекса определяли спектрофотометрическим методом при 590-600 мкм в отдельных пробах, разбавленных 0,1 н уксусной кислотой.

ВЫВОДЫ:

1. Реакция образования первичного хромового комплекса 2-окси-4-нитрофенилазо-1,4-нафтолсульфо кислоты описывается уравнением второго порядка и катализируется основаниями.

2. На основании полученных данных предложен механизм реакции комплексообразования о,о'-диоксиазокрасителей с трехвалентным хромом в кислой среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. H.D.K.Drew and R.E.Fairbairn. J.Chem.Soc.(1938),823.
2. Y.Morgan and J.D.M.Smith. J.Chem.Soc.126,1731(1924).
3. H.Pfitzner Angew.Chemie.63,9/10(1950).
4. W.Widmer Chimia.5,77(1951).
5. Н.Н.Михайлова, Труды Харьковского Политехнического института, т.ХЛУІ № I, 75 (1963).

The Kinetic Investigation of the Chromation reaction of
O,O'-dihydroxyazodyes.

N.N.Michaylova, P.P.Karpuchin.

The Scientific Research Institute of Chemicals for Polymers.
Tambov.

Received December 2, 1965.

Summary

The complexformation reaction between chrome trifluoride and 2-hydroxy-4-nitrophenylazo-1,4-naphtholsulphonic acid in the acidic medium has been studied. The reaction enables to prepare the individual complex with the component ratio of 1:1.

It was established, that the rate of this reaction depends upon the concentration of the both starting components.

The rate constant of the complex formation, measured under conditions of the pseudo-monomolecular reaction equals $1,33 \cdot 10^{-1}$ l/mole.sec.

The increasing of the reactionrate with the changing of pH from 1.7 to 3.0 (See Fig.I) makes it possible to assume the base catalysis of the reaction.

On the ground of experimental data the mechanism of the reaction of the complex formationbetween O,O'-dihydroxyazodyes and trivalent chrome in acidic medium. was suggested. The limiting stage of the reaction is the formation of a covalent bond between the chrome ion and an oxygen atom of the azodye (eguation II).

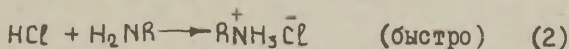
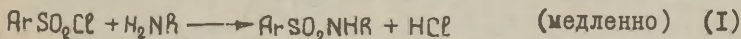
КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ *p*-ТОЛУОЛСУЛЬФОХЛОРИДА С
n-БУТИЛАМИНОМ В БЕНЗОЛЕ.

Донецкий физико-технический институт АН УССР
 Донецкий государственный университет

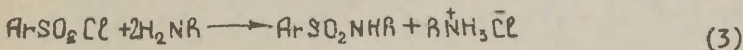
Л.М. Литвиненко, А.Ф. Попов, Л.И. Сорочкина

Поступило 18 декабря 1965 г.

В предыдущих работах этой серии [1,2] опубликованы результаты исследования реакций некоторых первичных аминов с 2,4-динитробензолсульфохлоридом в бензоле. Было установлено, что эти реакции проходят количественно и необратимо в соответствии со схемой



или суммарно:



Указанные реакции, в отличие от ранее изученных аналогичных реакций арилсульфохлоридов со вторичным амином (диэтиламином) [3], протекают по двум параллельным потокам, в одном из которых исходный амин выступает одновременно как в качестве реагента, так и катализатора. Суммарная скорость процесса в таком случае, определяемая медленной стадией (1), с учетом стехиометрии (3) описывается уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-2x) + k_3(a-x)(b-2x)^2 \quad (4)$$

где *a* и *b* (в моль/л) - соответственно начальные концентрации арилсульфохлорида и амина, *x* (в моль/л) - текущая концентрация продукта реакции в момент времени *t*,

k_2 (в л/моль·сек) и k_3 (в л²/моль²·сек) – константы скорости некаталитического и каталитического потоков.

Было также показано [3,4], что реакций 2,4-динитробензолсульфохлорида со вторичным амином вследствие стерического влияния орто-нитрогруппы практически не осложнены каталитическим действием выделяющегося по ходу процесса хлоргидрата амина. Если же в молекуле арилсульфохлорида орто-заместители отсутствуют, то его реакция с диалкиламином сильно подвержена автокатализу со стороны соли амина. По аналогии с этим можно предположить, что при реакции первичных аминов с такими сульфохлоридами автокаталитический процесс должен иметь место. Для выяснения соотношений между тремя ожидаемыми потоками (некаталитическая реакция, катализ амином и катализ хлоргидратом амина) была изучена кинетика реакции н-бутиламина с п-толуолсульфохлоридом, что и является предметом настоящего сообщения.

На рис. I приведены примеры кинетических кривых^{ж/} исследуемой реакции, откуда видно, что её течение осложнено проявлением автокаталитического эффекта, так как кривые имеют S-образную форму. На основании этого и оказанного выше суммарная скорость изучаемого процесса должна описываться уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-2x) + k_3(a-x)(b-2x)^2 + k_c(a-x)(b-2x)x \quad (5)$$

где все обозначения такие же, как и в (4), а k_c (в л²/моль²·сек) – константа скорости процесса, обусловленного каталитическим действием соли амина.

Для расчета констант в этом уравнении, как и в предыдущих случаях [1-3], применялся интегральный ме-

^{ж/}Применялись описанные ранее [2,4] методики приготовления и очистки веществ, а так же и измерения скорости реакций и статистической обработки результатов эксперимента.

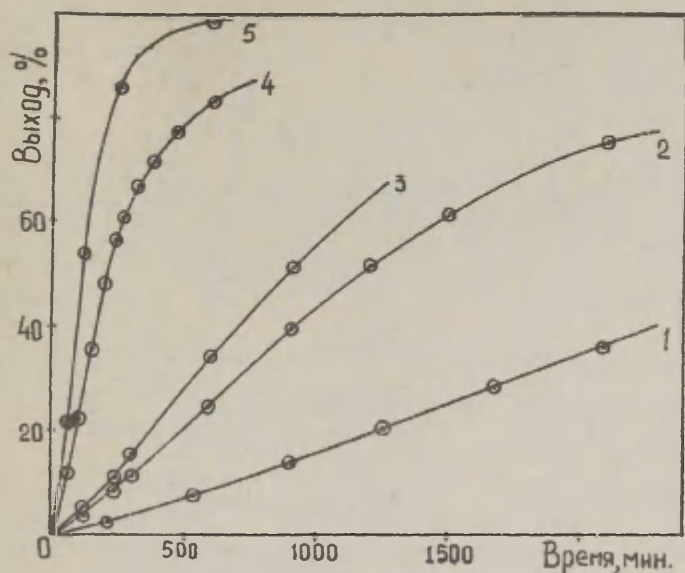


Рис. I. Кинетические кривые для реакции *n*-бутил-амина с *p*-толуолсульфохлоридом. Нумерация кривых такая же, как и в табл. 2.

год. При этом существуют две возможности. Так, уравнение (5) можно почленно разделить на $(a-x)(b-2x)^2$. После интегрирования (при условии, что $b \neq 2a$ и $x = 0$ при $t = 0$) и деления на t в левой части получается текущая константа скорости третьего порядка, обозначаемая как Y''' [2]:

$$Y''' = \frac{2,303}{t(b-2a)^2} \lg \frac{a(b-2x)}{(a-x)b} - \frac{2x}{t(b-2a)b(b-2x)} = k_3 + k_1 \frac{1}{t} \int_0^t \frac{dt}{b-2x} + k_2 \frac{1}{t} \int_0^t \frac{x dt}{b-2x} \quad (6)$$

Если же (5) почленно разделить на $(a-x)(b-2x)$, то после аналогичной операции в левой части находится текущая константа скорости второго порядка (Y''):

$$Y'' = \frac{2.303}{t(b-2a)} \lg \frac{a(b-2x)}{(a-x)b} = k_2 + k_3 \frac{1}{t} \int_0^t (b-2x) dt + k_c \frac{1}{t} \int_0^t x dt \quad (7)$$

Преобразуем (7) в:

$$Y'' = k_2 + k_3 b + (k_c - 2k_3) \frac{1}{t} \int_0^t x dt \quad (8)$$

В (8) Y'' линейно зависит от последнего члена правой части, а её первые два члена представляют собой постоянную величину для данной концентрации амина, которую обозначим как:

$$Y''_0 = k_2 + k_3 b \quad (9)$$

При помощи (6) на основании зависимости Y'' от переменных $\frac{1}{t} \int_0^t \frac{dt}{b-2x}$ и $\frac{1}{t} \int_0^t \frac{x dt}{b-2x}$ можно было бы из одной кинетической кривой рассчитать все три константы k_2 , k_3 и k_c . Однако, вследствие погрешностей в экспериментальных данных этот метод, дающий удовлетворительные результаты при двух неизвестных постоянных (напр., k_2 и k_3 [1,2]) в данном случае непригоден, что объясняется существенным увеличением ошибок счета в связи с усложнением задачи. Поэтому расчет констант производился исходя из (8) и (9). При этом, как видно из этих уравнений, для нахождения k_2 , k_3 и k_c необходимо иметь несколько кинетических кривых, снятых при различных концентрациях амина, так как из одной кривой по (8) определяются лишь Y''_0 и $k_c - 2k_3$. Величины k_2 и k_3 находят затем по (9). Зная же разность $k_c - 2k_3$ и k_3 , легко рассчитать k_c .

В табл. I представлены исходные данные кинетических измерений и величины Y'' . Значения Y''_0 и $k_c - 2k_3$, полученные методом наименьших квадратов [5] на основании линейной зависимости Y'' от $\frac{1}{t} \int_0^t x dt$ (рис. 2), приведены в табл. 2. Величины интегралов определялись методом численного интегрирования по способу уточненных трапеций [6], видоизмененному применительно к неравным интервалам [7].

Таблица I.

Кинетика реакции п-толуолсульфохлорида с н-бутанаминном при 25°.

Время (в мин)	Выход (в %)	$\gamma \cdot 10^4$	Время (в мин)	Выход (в %)	$\gamma \cdot 10^4$	Время (в мин)	Выход (в %)	$\gamma \cdot 10^4$
$\alpha = 0,00125; \beta = 0,00402$			$\alpha = 0,00250; \beta = 0,00604$			$\alpha = 0,00500; \beta = 0,01425$		
210	2,7	5,53	120	4,3	10,32	60	11,8	25,55
540	7,6	6,21	240	8,5	10,56	100	21,2	30,22
900	14,2	7,43	300	11,6	11,93	150	35,2	39,36
1260	20,3	8,03	600	25,0	14,89	200	48,2	48,06
1680	27,8	8,88	900	39,4	19,01	235	56,4	54,53
2100	36,1	10,14	1200	51,5	22,41	260	60,8	57,43
			1500	61,2	25,70	320	66,8	57,60
			2100	75,4	32,39	380	71,2	57,02
						460	77,7	60,77
						600	83,2	59,30
$\alpha = 0,00250; \beta = 0,00740$			$\alpha = 0,02000; \beta = 0,00740$			$\alpha = 0,00250; \beta = 0,02608$		
120	5,4	10,59	60	22,0	17,66	30	14,8	36,31
240	11,0	11,84	120	53,6	28,30	40	20,8	38,12
300	15,8	12,96	240	85,8	37,94	60	32,1	42,77
600	34,2	18,01	300	92,6	41,53	90	49,0	50,43
900	51,2	22,60	600	99,1	40,29	120	62,2	55,78

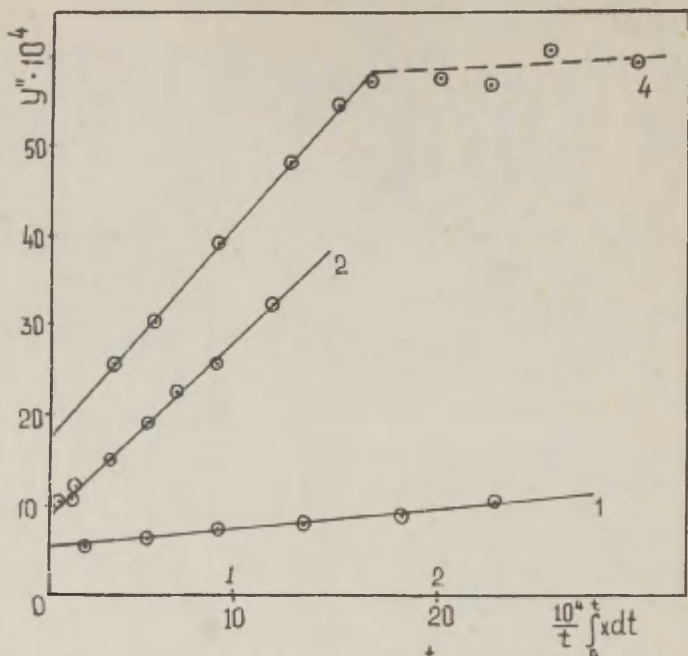


Рис.2. Зависимость Y'' от $\frac{1}{t} \int_0^t x dt$. Нумерация кривых такая же, как и в табл.2. Вверху по оси абсцисс - значения для 1, внизу - для 2 и 4.

Как указывалось ранее [3,4], зависимость Y'' от $\frac{1}{t} \int_0^t x dt$ не всегда может быть линейной по всему ходу реакции. При достижении предельной концентрации хлоргидрата амина в бензоле при данной температуре эта зависимость нарушается вследствие выпадения в осадок соли амина (рис.2, кривая 3). В таком случае для расчетов используется только начальный участок кривой (до излома) [3].

Как видно из табл.2, экспериментальные данные хорошо согласуются с уравнениями (5), (8) и (9). Действительно, как и следует из них, Y''_0 практически не зависят от

Т а б л и ц а 2.

Величины Y_0'' и $k_c - 2k_3$ реакции п-толуолсульфохлорида с н-бутиламином при различных концентрациях реагентов.

№ п/п	a	b	Y_0''	$k_c - 2k_3$
1	0,00125	0,00402	0,000521 ± 0,000032	2,33 ± 0,31
2	0,00250	0,00604	0,000878 ± 0,000082	2,15 ± 0,25
3	0,00250	0,00740	0,000907 ± 0,000040	2,20 ± 0,58
4	0,00500	0,01425	0,00173 ± 0,00017	2,72 ± 0,21
5	0,02000	0,00740	0,000894*/	2,14*/
6	0,00250	0,02608	0,00299 ± 0,00011	3,29 ± 0,26
$k_2 = 0,0000842;$ $k_3 = 0,114;$ $k_c = 2,80$				

концентрации арилсульфохлорида (№№ 3 и 5), а только от концентрации амина (№№ 2 и 6). В то же время, как и должно, величины $k_c - 2k_3$ практически не зависят от концентрации обоих реагентов. Расчет значений k_2 и k_3 производился по всем данным табл.2 на основании линейной зависимости в соответствии с (9) между Y_0'' и b (см. рис.3), а затем уже определялось k_c .

Сопоставление констант k_2 , k_3 и k_c , характеризующих рассматриваемую реакцию, с аналогичными величинами для ранее изученных реакций (табл.3) позволяет сделать вывод о том, что стерические факторы (орто-заместители в молекуле арилсульфохлорида, два алкильных радикала у азота в амине) в меньшей мере влияют на некаталитические реакции, чем на каталитические. Особенно это явственно видно при сравнении величин k_3/k_2 и k_c/k_2 , которые могут служить мерой относительной интенсивности каталитических влияний [8]. Указанные отношения заметно падают как при введении орто-заместителя в арилсульфохлорид, так и при переходе от первичного амина ко вторичному. При этом интересно отметить, что введение орто-заместителя в бензолное

*/Значения оценены по двум первым точкам.

Т а б л и ц а 3.

Значения констант k_2 , k_3 и k_c для некоторых родственных реакций в бензоле при 25°.

№ п/п	Р е а к ц и я	k_2	k_3	k_c	$\frac{k_3}{k_2}$	$\frac{k_c}{k_2}$
1	п-Толуолсульфохлорид с н-бутиламино	0,0000842	0,114	2,80	1350	33300
2	п-Толуолсульфохлорид с диэтиламино [3]	0,000123	~ 0	1,42		11500
3	п-Нитробензолсульфохлорид с диэтиламино [3]	0,00114	~ 0	10,7		9390
4	2,4-Динитробензолсульфо- хлорид с н-бутиламино [2]	0,0395	39,6		1000	
5	2,4-Динитробензолсульфо- хлорид с диэтиламино [3]	0,0182	~ 0	0,85		46,7

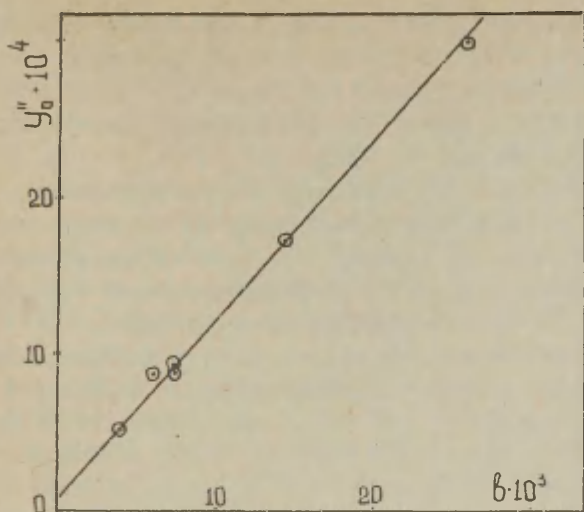
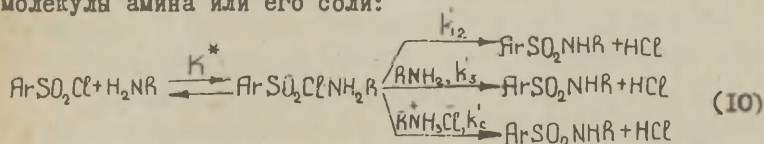


Рис.3. Зависимость Y'' от b .

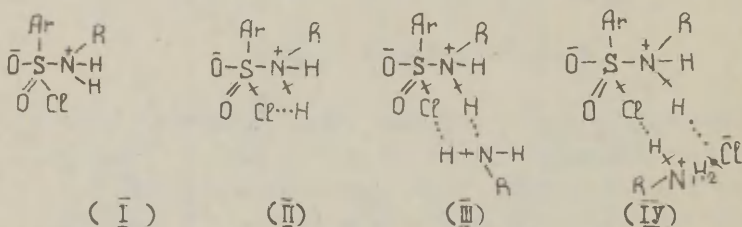
ядро арилсульфохлорида особенно сильно подавляет процесс, катализируемый хлоргидратом амина (ср. № 3 и 5 табл.3). Разветвление же у атома азота существенно замедляет реакцию, катализируемую амином (ср. № 1 и 2): подавление указанного процесса здесь столь значительно, что в реакциях с диэтиламином константу k_3 измерить не удастся [4].

Ранее [1-3] был предложен механизм протекания исследуемых реакций, включающий быстрое и равновесное образование промежуточного продукта присоединения амина к арилсульфохлориду с последующим распадом этого продукта на определяющей скорости стадии. Распад может осуществляться как самопроизвольно, так и при каталитическом действии молекулы амина или его соли:



где K^* - константа равновесия при образовании промежуточного продукта, а k_2 , k_3 и k_c (в общем случае k_n) - константы скорости распада его. Если k_n - наблюдаемая константа скорости любого из трех названных процессов, то для каждого из них: $k_n = k_n K^*$.

Таким образом, во всех трех потоках принимает участие один и тот же промежуточный продукт. Его структуру можно представить [3] в виде \bar{I} . По некаталитическому механизму он может распадаться, по-видимому, через переходное состояние \bar{II}^* . Каталитическому потоку с константой k_3 можно приписать переходное состояние \bar{III} , а каталитической реакции, характеризуемой константой k_c , - переходной комплекс \bar{IV} (ср. [3]).



Из структуры комплексов \bar{III} и \bar{IV} видно, что стерические препятствия в каталитическом акте, обусловленные разветвлениями углеводородных радикалов в амине - катализаторе, должны в первом случае сказаться в большей степени, так как здесь имеет место β -разветвление по отношению к атому азота в промежуточном продукте. Известно же, что такое разветвление наиболее эффективно в отношении стерического воздействия на реакционную способность [9]. Для переходного комплекса \bar{IV} те же структурные изменения при азоте катализатора представляют собой уже γ -разветвления, стерически почти не влияющие на реакцию [9]. Это объясняет, почему в случае реакций диэтиламина с арилсульфохлоридами катализ амином не проявляется, а его

*/ Образующиеся связи обозначены пунктирной линией, рвущиеся - подчеркнуты.

соль в этом отношении весьма эффективна [3,4]. С другой стороны, вследствие большей жесткости комплекса $\bar{\text{III}}$ введение орто-заместителя в бензольное ядро арилсульфохлорида мало сказывается на скорости процессов, катализируемых амином (ср. отношение k_3/k_2 для № I и 4 в табл.3)^{*}, тогда как в случае более рыхлого переходного комплекса $\bar{\text{IY}}$ стерическое влияние указанного заместителя обнаруживается значительно резче (ср. k_3/k_2 для № 2 и 5). По этой причине не удалось определить величину k_c для быстрой реакции между 2,4-динитробензолсульфохлоридом и *n*-бутиламином (№ 5).

Различия в строении переходных комплексов $\bar{\text{II}}$, $\bar{\text{III}}$ и $\bar{\text{IY}}$, вероятно, определяют и различия в энергии активации соответствующих процессов. Зависимость наблюдаемой константы скорости k_n от температуры в нашем случае будет определяться соотношением величин E_A' и Q_v из:

$$\frac{d \ln k_n}{dT} = \frac{d \ln k_n + d \ln k^*}{dT} = \frac{E_A' - Q_v}{RT} \quad (\text{II})$$

где E_A' - аррениусовская энергия активации процесса, характеризуемого константой k_n , а Q_v - тепловой эффект равновесия, определяемого константой K^* . Следовательно, эффективная энергия активации E_A отличается от действительной на величину теплового эффекта, т.е. $E_A = E_A' - Q_v$. Известно, что циклическое переходное состояние обуславливает падение энергии активации процесса [10-12], причем, наибольший эффект наблюдается в случае шестичленных комплексов [12]. Так как снижение энергии активации с участием четырехчленного комплекса $\bar{\text{II}}$ должно быть минимальным, то, естественно, что k_2 имеет нормальную температурную зависимость, и эффективная энергия активации для некаталитических реакций колеблется в пределах 6 - 9 ккал/моль [1,3,4] - в обычном для такого рода реакций диапазоне [8]. В то же время для шестичленного переход-

^{*} Те же рассуждения, вероятно, можно привести и для случая катализа водой [4], когда во влажном растворителе реакции *p*-толуолсульфохлорида и 2,4-динитробензолсульфохлорида с диэтиламином ускоряются примерно одинаково.

ного состояния III снижение энергии активации будет максимальным, и разность $E_A - Q_v$ может стать меньше нуля. Поэтому константа скорости k_3 нередко падает с увеличением температуры [1, 2]. Для реакций с участием комплекса IV так же вероятно существенное снижение энергии активации. Действительно, эффективная энергия активации по Аррениусу в таких случаях колеблется в пределах 1 - 2 ккал/моль [3].

ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика реакции *p*-толуолсульфохлорида с *n*-бутиламином в бензольном растворе. Найдено, что данная реакция протекает по трем параллельным потокам и скорость её описывается уравнением:

$$W = k_1 [\text{ArSO}_2\text{Cl}][\text{H}_2\text{NR}] + k_2 [\text{ArSO}_2\text{Cl}][\text{H}_2\text{NR}]^2 + k_3 [\text{ArSO}_2\text{Cl}][\text{H}_2\text{NR}][\text{R}^+\text{NH}_3\text{Cl}^-]$$

2. Предложены методы расчета констант скоростей всех параллельных процессов.

3. Обсужден стадийный механизм протекания исследуемой реакции и высказаны соображения о влиянии строения реагентов на скорость различных потоков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, ДАН СССР, 160, 1124 (1965).
2. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Л.И.Сорокина, Кинетика и катализ (в печати).
3. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, ЖОХ (в печати).
4. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, ЖОХ, 33, 1059 (1963).
5. Д.В.Линник, Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений, Физматгиз, М. (1962).
6. П.В.Мелентьев, Приближенные вычисления, Физматгиз, М. (1962).
7. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, В.И.Токарев, Кинетика и катализ, 6, 510 (1965).
8. Л.М.Литвиненко, Докт.диссерт., Харьков-Киев (1961).
9. Р.Тафт, в сб. "Пространственные эффекты в органической

- химии", гл.13, ИЛ, М. (1960).
10. Л.М.Литвиненко, Укр.хим.ж., 30, 317 (1964).
11. Е.А.Шялов, ЖВХО им. Д.И.Менделеева, 7, 419 (1962).
12. Я.К.Сыркин, Изв.АН СССР, ОХН, 1959, 600.

The Kinetics of the Reactions of *p*-Toluenesulfonyl
Chloride with *n*-Butylamine in Benzene.

L.M.Litvinenko, A.P.Popov, L.I.Sorokina
Donetsk Physics and Technology Institute,
Donetsk State University, Donetsk, U.S.S.R.

Received December 18, 1965.

S u m m a r y

As a continuation of our previous studies¹⁻⁴, in this paper the kinetic data of the reaction between *p*-toluenesulfonyl chloride and *n*-BuNH₂ in benzene are recorded (see Tables 1,2 and Figs.1-3 of the Russian text).

These data have been shown to be in accordance with the earlier-proposed¹⁻³ multistep - mechanism for this reaction (see scheme (10)) which assumes that the total reaction between sulfonylchloride and amine proceeds by three simultaneous parallel paths; a) non-catalytic, b) catalyzed by the initial amine molecules, c) auto-catalytic reaction.

The total-rate expression is presented by the Eqn.(5) of the Russian text.

The specific rate constants of all parallel reactions were calculated and compared with the corresponding kinetic data for the previously studied reactions (Table 3). From this comparison one may conclude that the non-catalytic reaction is less sensitive to the steric effects (ortho-substituents on the arenesulfonylchloride, alkyl-groups at N-atom in the molecule of amine) than the catalytic one.

On the basis of the proposed structure of the intermediate addition-complex between amine and arenesul-

fonylchloride (I) and its destruction transition states (II), (III), (IV) it was concluded that the aminocatalyzed reaction (k_3) was more sensitive to the steric factors in the amine molecule and the autocatalytic reaction (k_c) to the steric factors ortho substituents in arenesulfonylchloride.

The terms of the proposed multistep mechanism (10) and the transition state structures (II,III,IV) the differences on the activation energies of parallel reactions ($E \approx 6-9 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$ ^{1,2,3} for noncatalytic, $E < 0$ for amine-catalyzed and $E \approx 1-2 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$ for hydrochloride catalyzed reaction) were accounted for (see Eqn.(11)).

О ПРИЛОЖИМОСТИ УРАВНЕНИЯ ГАММГА К РЕАКЦИИ ГИДРОПЕРЕКИСИ
КУМОЛА С ЗАМЕЩЕННЫМИ АНИЛИНАМИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА
П. ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ

К.А.Макаров, А.Ф.Николаев

Ленинградский технологический институт им.Ленсвета

Поступило 30 декабря
1965 г.

В предыдущем сообщении / 1 / нами было показано, что заместители в п-положении к аминогруппе в молекуле анилина влияют на скорость разложения гидроперекиси кумола /ГПК/ и на скорость полимеризации стирола, инициируемую этой гидроперекисью. С увеличением электроотрицательности заместителя уменьшается скорость разложения гидроперекиси, что находится в соответствии с литературными данными для реакции перекиси бензоила с замещенными диэтиланилина / 2 /. Но, в то же время увеличение электроноакцепторных свойств заместителя сказывается на повышении скорости полимеризации мономера /1-2/. В данной работе приводятся результаты дальнейших кинетических исследований реакции полимеризации стирола под влиянием систем ГПК-замещенные анилины, с целью установления влияния заместителей в молекуле анилина на отдельные стадии процесса полимеризации.

Кинетика полимеризации стирола изучалась dilatометрически в интервале температур 30-50°C по описанной методике /1/. Были определены значения энергии активации процесса полимеризации /E/ и эффективности инициирования /f/ /см.таблицу/. Эффективность инициирования представляет собой отношение числа радикалов, начавших рост полимерных цепей к общему числу образовавшихся радикалов и может быть найдена по следующему уравнению / 2 /:

$$M_0 / M_{\infty} = \left[\frac{(a_0/b_0)^{1/2} + 1}{(a_0/b_0)^{1/2} - 1} \right] \sqrt{f/A'K_{td}}$$

где: M_0 и M_{∞} - начальная и конечная концентрация мономера, соответственно; a_0 и b_0 - начальные концентрации амина и ГПК; A' - кинетическая константа; K_{td} - константа скорости разложе-

ния ГПК; f — эффективность инициирования.

Экспериментальные данные / 1, 2 / показывают, что с увеличением электроноакцепторных свойств заместителя уменьшается скорость разложения гидроперекиси и повышается скорость полимеризации стирола. Эти факты, кажущиеся противоречивыми, находят объяснение, если для их интерпретации использовать величины эффективности инициирования.

Таблица

Энергия активации и эффективность инициирования полимеризации стирола под влиянием ГПК-замещенные анилины

Соединение	G	$E \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	f
п-нитроанилин	+0,77	11,2	0,099
п-броманилин	+0,23	14,0	0,080
п-хлоранилин	+0,23	13,6	0,082
анилин	0	15,2	0,034
п-толуидин	-0,17	16,8	0,009

Из рис.1 /кривая 1 построена по литературным данным /2/ видно, что с увеличением электронной плотности на атоме азота эффективность инициирования падает как в случае ГПК /кривая 2/ так и в случае перекиси бензоила /кривая 1/.

Влияние восстановителя может проявляться на всех стадиях процесса полимеризации стирола. Влияние аминов на стадию роста и обрыва полимерных цепей изучалось рядом исследователей /3-4/. Экспериментальные данные показывают, что ни ароматические амины, ни продукты их взаимодействия с перекисями в отсутствие кислорода не оказывают влияния на рост и обрыв цепей. Поэтому, можно предположить, что свободные радикалы будут реагировать с амином /или аминным радикалом/ на стадии инициирования. Тогда уменьшение эффективности инициирования при переходе к аминам с электронодонорными заместителями может быть результатом реакции радикалов /как электрофильных агентов/ с молекулами аминов /обладающих в этом случае повышенной нуклеофильной активностью/. Подобное объяснение выдвигают

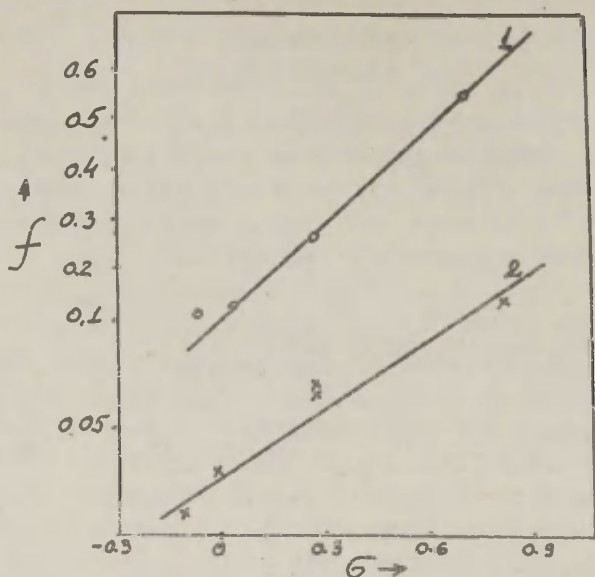


Рис.1. Влияние заместителей в молекуле анилинов на эффективность инициирования полимеризации стирола системами:
 1 - перекись бензоила - замещенные диэтиланилины /o/;
 2 - ГПК - замещенные анилины /x/ + 30°C.

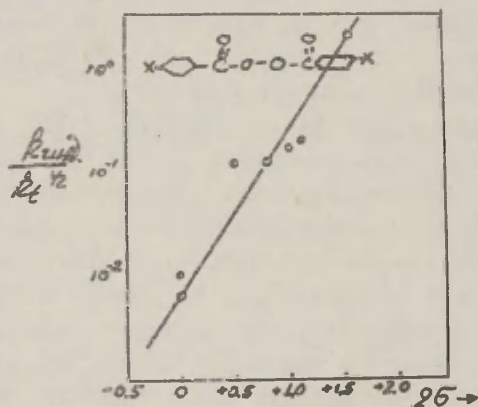


Рис.2. Соотношение между константами Гаммета и константами скорости индуцированного разложения симметрично замещенных перекисей бензоила при 90°C.

галось Дрисколлом для реакции инициирования полимеризации стирола, перекисью бензоила - замещенные диэтиланилины.²

Однако по нашему мнению этот эффект может наблюдаться только внутри "клетки", когда образовавшиеся радикалы или радикал и молекула амина находятся в непосредственной близости; при выходе из клетки вероятность встречи радикала с молекулами стирола будет намного больше вероятности встречи с амином. Реакция же малоактивного полистирольного радикала с амином, как уже отмечалось, практически не идет. В основе этого явления может лежать не только концентрационный фактор, но и то, что полистирольный радикал, как недавно было показано тем же Дрисколлом / 5 /, обладает некоторой долей нуклеофильной активности, в реакциях с замещенными перекисями. Так, при взаимодействии непредельных соединений с замещенными перекисями скорость индукционного разложения перекисей увеличивается с ростом электроотрицательности заместителей в молекуле перекиси бензоила. Зависимость между константами индуцированного разложения и постоянными Гаммета замещенных перекисей бензоила имеет вид, показанный на рис.2. Эти данные подтверждают вывод, что влияние заместителей на стадии инициирования и роста цепей будет в незначительной степени изменять величину эффективности инициирования процесса полимеризации. С другой стороны, для большинства изученных реакций влияние заместителя в первую очередь проявляется на изменении скорости реакции / 6 /. По всей вероятности и для молекул аминов роль заместителя, в большей мере, будет проявляться на стадии их взаимодействия с ГПК. Как нами было показано ранее / 1 / с изменением характера заместителя в значительной мере изменяется скорость реакции взаимодействия гидроперекиси с анилином. Значительная скорость возникновения радикалов приводит к тому, что большинство образовавшихся радикалов реагируют друг с другом /рекомбинируют/, не начиная роста полимерных цепей. Факт быстрого распада инициатора не раз отмечался в литературе, при изучении иницирующей способности систем состоящих из перекисей и металлов переменной валентности / 7 /. За счет более быстрой реакции бензоатных радикалов с соответствующими азотными объясняется и малая

эффективность системы перекись бензоила - метиланилин при полимеризации мономеров / 8 /.

Очевидно и в случае взаимодействия ГПК с замещенными анилинами уменьшение эффективности иницировавших систем связано главным образом с увеличением скорости реакции ГПК с амином, а следовательно с увеличением числа радикалов, гибнущих в результате реакций рекомбинации.

В ы в о д ы :

Путем изучения полимеризации стирола в присутствии систем ГПК - замещенные анилины установлено, что эффективность иницирования падает по мере повышения электронной плотности на атоме азота замещенных анилина; причиной снижения эффективности является рекомбинация образующихся радикалов.

Л и т е р а т у р а :

1. К.А.Макаров, А.Ф.Николаев, настоящий сборник, 2, № 4, 86 (1965).
2. O'Driscoll K.F. *Makrom. Chem.* 47, 15-18, 1961
3. Meltzer T.H., Tobolsky A.V., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 5178, 1954
4. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. Изд.АН СССР. 1965, стр.303.
5. O'Driscoll K.F., White P.J., *J. Polym. Sci.*, A3 (1), 283, 1965
6. В.А.Пальм, Успехи химии. 30, 1069, 1961.
7. Е.И.Тинякова, Б.А.Долгопоск, М.Б.Рабинович. Изв.АН СССР, ОХН, 1957, 702, 851.
8. Х.Багдасарьян. Теория радикальной полимеризации. Изд.АН СССР. М., 1959.

On Application of Hammett's Equation to Describing the
Influence of the Substituents on the Rate of Reaction
Hydroperoxide Cumene with Substituted Anilines
II. Efficiency of Initiation

K.A.Makarov, A.F.Nikolayev
Leningrad Institute of Technology, Leningrad

Received December 30, 1965.

S u m m a r y

In a previous¹ the kinetics of the polymerization of styrene initiated by the system hydroperoxide cumene-substituted anilines was studied (mainly at 30°C). We demonstrated that the rate constants for the induced decomposition of the hydroperoxide cumene decreased, but the rate constants of the polymerization of styrene increased in the presence of electron withdrawing substituents in the molecule of the aniline.

In the present paper the efficiencies of initiation have been studied.

Efficiency of initiation is that fraction of the initiating system which produces free radicals which in their turn initiate polymerization.

Efficiencies are obtained² by means of the dead-end treatment. Efficiencies for the amine-hydroperoxide initiator systems were determined by the dilatometric procedure previously described¹.

Previous authors² have established that the presence of a high electron density around the nitrogen atom decreases the efficiencies of initiation of polymerization of styrene, initiated by the system benzoyl peroxide-substituted diethylaniline. We received a similar result in the case of aniline and substituted anilines used in conjunction with hydroperoxide cumene

to initiate polymerization of styrene.

O'Driscoll and others ^{suggest} that the side reaction (or reactions) which reduces the efficiency of initiation is concerned with the attack by electrophilic substances on either the ring or the alkyl groups of the amine. When electron supplying substituents are present and there is a high electron density on the ring the efficiency of initiation is low, due to the probable attack of an electrophilic free radical which results in the consumption of free radicals that would otherwise initiate polymerization. We consider that the decrease of efficiency is a result of reactions of recombination of free radicals formed by the reaction of hydroperoxide with substituted aniline.

The electron-withdrawing groups in the amine strongly increase the efficiency of initiation, because the rate of reaction between hydroperoxide cumene and amine decreases, and therefore the rate of recombination of free radicals also decreases.

О МЕХАНИЗМЕ СПОНТАННОГО ГИДРОЛИЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

И.В.Тальвик

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

Поступило 10 марта 1966 г.

В предыдущем сообщении^I нами было показано, что существует линейная зависимость между логарифмами констант спонтанного гидролиза $\lg k_0$ некоторых сложных эфиров $R\text{COOC}_2\text{H}_5$, где $R=\text{CH}_2\text{Cl}-$, NO_2CH_2- , CHCl_2- , CCl_3- и индукционными константами σ^* Тафта. Нами также было указано, что эта линейная зависимость может оказаться иллюзорной, так как для вышеуказанных заместителей существует симбатная зависимость между индукционными константами σ^* и стерическими постоянными заместителей E_s (или $E_s^\circ + \Delta \text{nh}$).

С целью выяснения, протекает ли спонтанный гидролиз по механизму V_{Ac_2} или по механизму S_{N} , в настоящей работе были изучены скорости спонтанного гидролиза $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$ и $\text{CHBr}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, так как точка для заместителя CF_3- отклоняется от симбатной зависимости $\sigma^*-(E_s^\circ + \Delta \text{nh})$, и предполагаемые значения констант скоростей спонтанного гидролиза по механизму S_{N} ($\sim 5,7 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$) и V_{Ac_2} ($\sim 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ сек}^{-1}$) для $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$, согласно такой оценке, значительно отличаются друг от друга.

Вследствие малой скорости спонтанного гидролиза $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$ нам не удалось определить соответствующей константы скорости. Значение последнего во всяком случае намного меньше величины, вычисленной для механизма S_{N} .

Измеренные нами константы скорости спонтанного гидролиза приведены в таблице I.

Таблица I

Константы скорости спонтанного гидролиза сложных эфиров RCOOC_2H_5 при температуре 60° в воде.

R	k_0 в сек ⁻¹	Методика эксперимента	$\lg k_0$	σ^*	E_B°
CF_3	$(1,73 \pm 0,10) \cdot 10^{-2}$	Кондуктометрия	-1,762	+2,77	-2,15
CCl_3	$(1,31 \pm 0,10) \cdot 10^{-3}$	- " -	-2,883	+2,65	-3,05
CBr_3	$(7,77 \pm 0,49) \cdot 10^{-4}$	- " -	-3,110	+2,56	-3,42
* CHCl_2	$(5,40 \pm 1,30) \cdot 10^{-5}$	Спектрофотометрия	-4,268	+1,94	-2,20
CHBr_2	$(1,30 \pm 0,08) \cdot 10^{-5}$	- " -	-4,886	+1,86	-2,52
CH_2Cl	$(1,60 \pm 0,21) \cdot 10^{-6}$	- " -	-5,796	+1,05	-0,57

* Константа скорости спонтанного гидролиза из работы^I.

В таблице I приведены значения "чистых" стерических констант заместителей $\sigma_B^{\circ 2}$ и индукционных констант σ^* Тафта³. Для SNBr_2^- и SNBr_3^- величины σ^* вычислены по формуле²:

$$\sigma_{A_1 A_j A_l}^* = 0,360(\sigma_1^* + \sigma_j^* + \sigma_l^*) - 0,020(\sigma_1^* \sigma_j^* + \sigma_1^* \sigma_l^* + \sigma_j^* \sigma_l^*) \dots (1)$$

На рисунке I представлена зависимость между логарифмами констант скоростей спонтанного гидролиза RCOOC_2H_5 и индукционными константами σ^* заместителя R.

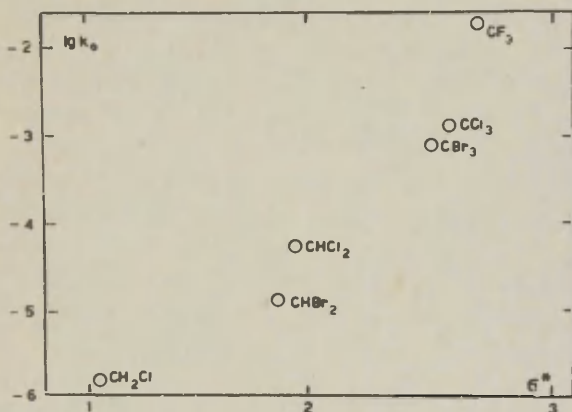


Рис. I. Зависимость $\lg k_{60}$ для RCOOC_2H_5 от индукционных констант заместителя σ^* .

Как видно из рисунка I, линейная зависимость между $\lg k_{60}$ и σ^* явно отсутствует и механизм S_N спонтанного гидролиза указанных эфиров исключается.

Данные, представленные в таблице I, были обрабо-

таны по методу наименьших квадратов согласно уравнению:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho G^* + \delta E_s^{\circ} \quad (2)$$

Влиянием гиперконъюгации пренебрегалось, учитывая, что G^* для заместителей CBr_2- и CBr_3- были вычислены косвенным путем, а также с целью иметь больше статистических степеней свободы.

Были получены следующие результаты:

$\lg k_0$	ρ^*	δ	S	R
$-8,592 \pm 0,228$	$3,00 \pm 0,17$	$0,70 \pm 0,11$	0,105	0,995

Указанные ошибки являются средне-квадратическими. По Стьюденту было проверено, что указанные слагаемые с 99% вероятностью войдут в корреляцию (2).

Оказывается, что в случае спонтанного гидролиза сложных эфиров величина ρ^* больше, чем при их щелочном гидролизе (при температуре $35^{\circ}\text{C} - 2,29 \pm 0,10^5$). Этого и следовало бы ожидать, так как менее реакционноспособные системы при случае родственных реакций являются более чувствительными к структурным изменениям⁵. Что касается значения δ для спонтанного гидролиза, то оно в пределах комбинированной ошибки совпадает со значением соответствующей величины для щелочного гидролиза ($0,78 \pm 0,08^5$).

В одном из предыдущих сообщений¹ нами было приведено значение константы скорости спонтанного гидролиза $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ при температуре 60°C в воде, равное $2,55 \cdot 10^{-6}$ в сек⁻¹.

Поскольку значение стерической постоянной E_s° для группы NO_2CH_2- неизвестно, мы вычислили приближенное значение этой величины по уравнению (2), оказавшееся равным $E_s^{\circ} \text{C}_2\text{NCH}_2 = -1,7$. (К сравнению $E_s^{\circ}(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2 = -1,13$).

Экспериментальная часть

$\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$ марки "ч" перегонялась, отбиралась фракция с температурой кипения $144,2^{\circ}\text{C}/771$ мм рт.ст.

$\text{CBr}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ был синтезирован исходя из CBr_3CHO .
 Константы: $d_4^{20} = 1,8880$; $n_D^{20} = 1,4964$.

$\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ синтезировался исходя из технического CF_3COOH .
 Константы: $n_D^{20} = 1,3080$; $d_4^{20} = 1,1852$;
 $M_R = 22,956$.

$\text{CBr}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ синтезировался из CBr_3COOH и абсолютного $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
 Константы: $d_4^{20} = 2,2268$; $n_D^{20} = 1,5402$;
 $M_R = 45,77$.

$\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ синтезировался из CCl_3COOH и абсолютного $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
 Константы: $d_4^{20} = 1,3823$; $n_D^{20} = 1,4505$.

Константы скорости спонтанного гидролиза сложных эфиров $\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$ и $\text{CBr}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ измерялись спектрофотометрически по ранее описанной нами методике⁹.

В случае $\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$ суммарная скорость гидролиза (то есть сумма скоростей спонтанного и кислотного гидролиза) было измерено по методу начальных скоростей

$$k_T = \frac{-\epsilon_2}{\epsilon_2 - \epsilon_K} \cdot \frac{D_t - D_0}{t \cdot D_0} \quad \left(\frac{1}{\text{сек}} \right) \quad (3)$$

где ϵ_2 - молярный коэффициент поглощения $\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$

ϵ_K - молярный коэффициент поглощения CH_2ClCOOH

D_0 - оптическая плотность раствора в начале реакции

D_t - оптическая плотность раствора в момент времени t

В связи с тем, что ϵ_K для CH_2ClCOOH сильно зависит от концентрации (Рис.2), суммарная константа скорости вычислялась по методу приближения исходя из численного значения $\frac{D_t - D_0}{\Delta t}$, принимая $\epsilon_K = 132$, что равно молярной экстинкции кислоты при бесконечном разбавлении, так как в начале реакции практически нет кислоты.

Затем исходя из вычисленной константы скорости вычислялась концентрация кислоты в момент времени t , соответствующая выбранной Δt . Потом было использовано значение ϵ_K , соответствующее вычисленной концентрации.

Описанная процедура применялась по методу постепенного приближения, пока найденное значение ϵ_k не переставало изменяться.

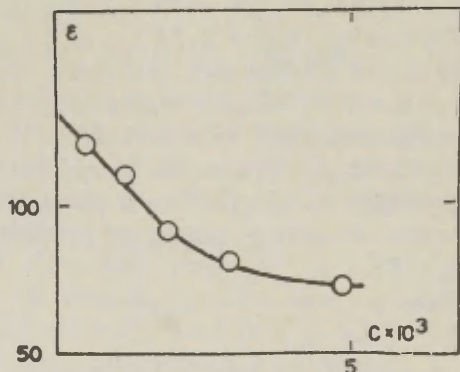


Рис.2. Зависимость молярной экстинкции CH_2ClCOOH от концентрации при температуре 60°C .

Поскольку полученные таким образом константы скорости k_I относятся к суммарной реакции кислотного и спонтанного гидролиза, то константа спонтанного гидролиза вычислялась по формуле:

$$k_o = k_I - k_{A_{Ac_2}} [H^+], \quad (4)$$

где $k_{A_{Ac_2}}$ — бимолекулярная константа кислотного гидролиза, взятая из работы⁷.

Концентрация водородных ионов вычислялась, пользуясь константой диссоциации CH_2ClCOOH при температуре 60°C , равной $9,76 \cdot 10^{-4}$ ⁸.

Константы спонтанного гидролиза $\text{CnBr}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ вычислялись по методу начальных скоростей по формуле:

$$k_I = \frac{\Delta D}{(D_\infty - D_0) \cdot \Delta t}, \quad (5)$$

где Δt - выбранный промежуток времени,

ΔD - соответствующий выбранному промежутку времени изменение оптической плотности раствора.

D_0 - оптическая плотность раствора в начале реакции.

D_∞ - оптическая плотность раствора после завершения реакции.

В случае $\text{CnBr}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ экспериментальную мономолекулярную константу скорости k_I можно принять за k_0 скорости спонтанного гидролиза, так как k_A для Ac_2 $\text{CnBr}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ равняется при 60°C $1 \cdot 10^{-4}$ литр/моль.сек (из корреляции $\lg k = \lg k_0 + h(n_{\text{H}-3} + \frac{n_{\text{C}}}{2.5}) + 0.6 E_{\text{B}}^{\circ 9}$), а концентрация кислоты CnBr_2COOH в наблюдаемый период реакции ничтожна.

Скорость спонтанного гидролиза $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ была измерена кондуктометрическим методом при помощи процентаметра ERCP/60¹⁰.

Значения этой константы скорости рассчитывались по обычной дифференциальной методике. Было принято, что CF_3COOH , как сильная кислота, полностью диссоциирована. Концентрация $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ при кинетических измерениях была около $4 \cdot 10^{-3}$ моля в литр. Было найдено, что мономолекулярные константы скорости, измеренные в воде, совпадают с константами скорости гидролиза в 0,01 молярном HCl , то есть не было отмечено каталитического действия HCl . Поэтому можно считать, что константы скорости, измеренные в воде, равны константам скорости спонтанного гидролиза, так как концентрация CF_3COOH в этих опытах была меньше 0,01 моля в литр.

Кондуктометрическая методика определения констант скоростей спонтанного гидролиза была проверена на примерах спонтанного гидролиза $\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ и $\text{CBr}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, для

которых величины k_0 , измеренные спектрофотометрически (работы^I и ⁴) удовлетворительно совпадают с кондуктометрическими.

В таблицах 2 и 3 представлены полученные значения констант скоростей спонтанного гидролиза $\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$, $\text{CHBr}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{CBr}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Таблица 2

Константы скорости спонтанного гидролиза в сек⁻¹ при температуре 60°C в воде.

Эфир	Кондуктометрия	Спектрофотометрия
$\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$		$1,34 \cdot 10^{-6}$ $1,59 \cdot 10^{-6}$ $1,86 \cdot 10^{-6}$
$\text{CHBr}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$		$1,28 \cdot 10^{-5}$ $1,41 \cdot 10^{-5}$ $1,21 \cdot 10^{-5}$
$\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	$1,31 \cdot 10^{-3}$ $1,32 \cdot 10^{-3}$	$(1,14 \pm 0,17) \cdot 10^{-3}$
$\text{CBr}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	$7,46 \cdot 10^{-4}$ $8,56 \cdot 10^{-4}$ $7,88 \cdot 10^{-4}$ $7,07 \cdot 10^{-4}$	$(1,28 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$

Таблица 3

Константы скорости (в сек⁻¹) спонтанного гидролиза $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ в воде

15°	25°	30°	40°	50°
$1,78 \cdot 10^{-3}$	$3,47 \cdot 10^{-3}$	$4,33 \cdot 10^{-3}$	$7,50 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-2}$
$2,01 \cdot 10^{-3}$	$3,51 \cdot 10^{-3}$	$4,50 \cdot 10^{-3}$	$7,40 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-2}$
$1,80 \cdot 10^{-3}$				$1,11 \cdot 10^{-2}$

Продолжение таблицы 3

60°	$\lg A$	E (кал.)
$1,73 \cdot 10^{-2}$	$4,31 \pm 0,15$	9264 ± 230
$1,49 \cdot 10^{-2}$		

Л и т е р а т у р а

1. И.В.Тальвик, В.А.Пальм. Настоящий сборник, том II, вып. I, стр. 110.
2. В.А.Пальм. Корреляционные уравнения в органической химии I, стр. 3, Тарту 1962.
3. В.А.Пальм. Успехи химии, Ш. XXX, вып. 9, стр. 1069 (1961).
4. И.В.Тальвик, Настоящий сборник, том II, вып. 4, стр. 229.
5. И.В.Тальвик, Настоящий сборник, том I, вып. 2, стр. 241.
6. М.Бендер. Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот. Изд. "Мир", Москва 1964.
7. Eero Tommila, Sirkku Hietala, Juhani Nyrkio, Suomen Kemistilehti, B28, 143-145 (1955).
8. Р.Робинсон, Р.Стокс, Растворы электролитов, Изд. ИЛ, Москва, 1963.
9. И.В.Тальвик, В.А.Пальм. Настоящий сборник, том I, вып. I, стр. 108.
10. И.В.Тальвик. Настоящий сборник, том I, вып. I, стр. 228.

About the Mechanism of the Neutral Hydrolysis of Esters

I. Talvik

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

Received March 10, 1966.

S u m m a r y

This investigation was undertaken to study the mechanism of the spontaneous hydrolysis of electronegatively substituted carboxylic acid esters.

The monomolecular neutral hydrolysis rate constants for six ethyl esters at the temperature of 60°C in water are listed in Table 1.

The least squares ^{treatment} of these data was performed according to Equation (2). The effect of the hyperconjugation was not accounted for. The results of the least squares treatment (see the Russian text) are in a good agreement with the assumption that the neutral hydrolysis mechanism is B_{Ac_2} .

In case of neutral hydrolysis the polar reaction constant ρ^* is higher than compared with the value for the alkaline hydrolysis (at the temperature of 35°C + 2,29 \pm 0,10⁵). This fact is quite natural because in case of spontaneous hydrolysis the system is less reactive than in case of alkaline hydrolysis⁶.

The value of the steric reaction constant δ for spontaneous hydrolysis coincides within the limits of the errors with the value of δ for alkaline hydrolysis (0,78 \pm 0,08⁵).

In this paper the steric substituent constant

for the group NO_2CH_2^- was estimated using the calculated values of the regression constants of Equation (2) and the value of the neutral hydrolysis constant measured for $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$. The value of $E^\circ_{\text{O}_2\text{NCH}_2} = -1,7$ was obtained.

О СПОНТАННОМ ГИДРОЛИЗЕ НЕКОТОРЫХ АЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ
ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДЕ

И.В.Тальвик, М.Х. Хейнлоо

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

Поступило 17 марта 1966 г.

Нами были изучены скорости спонтанного гидролиза
 $\text{CCl}_3\text{COOCH}_3$, $\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ и $\text{CCl}_3\text{COO-i-C}_3\text{H}_7$ в воде.

Таблица I

Константы скорости спонтанного гидролиза эфиров
 $\text{CCl}_3\text{COOR}'$ при температуре 60°C в воде в сек⁻¹

R'	Спектрофотометрия	Кондуктометрия	Среднее значение
CH_3	$(3,66 \pm 0,20) \cdot 10^{-3}$	$(4,32 \pm 0,11) \cdot 10^{-3}$	$3,99 \cdot 10^{-3}$
$\text{-C}_2\text{H}_5$	$(1,14 \pm 0,17) \cdot 10^{-3}$	$(1,31 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$
$\text{-i-C}_3\text{H}_7$	$3,15 \cdot 10^{-4}$	$(3,21 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}$	$3,18 \cdot 10^{-4}$

* Константы скорости измерены в предыдущих работах^I

На рисунке I представлена зависимость между логарифмами констант скорости спонтанного гидролиза и стерической постоянной алкильной группы E_s° .

Нами было найдено², что спонтанный гидролиз сложных эфиров RCOOC_2H_5 где R электроотрицательный заместитель, протекает по механизму V_{Ac_2} . Факт, что в ряду $\text{CCl}_3\text{COOCH}_3$, $\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{CCl}_3\text{COO-i-C}_3\text{H}_7$ скорость спонтанного гидролиза уменьшается с возрастанием стерической постоянной алкильной группы, также подтверждает что спонтан-

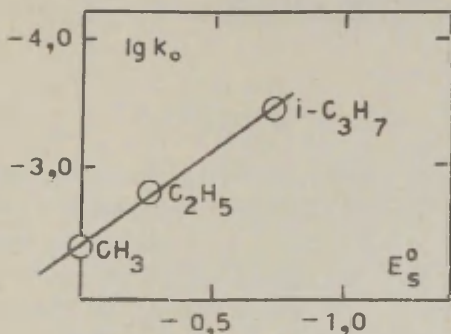


Рис. I. Зависимость между $\lg k_0$ и E_s^0 группы R' эфиров $\text{CCl}_3\text{COOR}'$

ный гидролиз эфиров с электроотрицательными заместителями в ацильной группе протекает по механизму $\text{B}_{\text{AC}2}$.

Точный анализ влияния структурных эффектов на скорость спонтанного гидролиза ряда $\text{CCl}_3\text{COOR}'$ невозможен, так как надо было бы учитывать влияние σ^+ , E_s^0 и $\Delta \sigma^3$ группы R' .

Экспериментальная часть

Физические константы использованных сложных эфиров были следующие.

$$\text{CCl}_3\text{COOCH}_3 : n_D^{20} = 1,457, d_4^{20} = 1,4833$$

$$\text{CCl}_3\text{COO-}i\text{-C}_3\text{H}_7 : n_D^{20} = 1,4429, d_4^{20} = 1,2987$$

Л и т е р а т у р а

1. И.В.Тальвик, В.А.Пальм. Настоящий сборник. Том II, вып. I, стр. IIО.
2. И.В.Тальвик. Настоящий сборник, 2, I(7), 231 (1966).
3. C. Kinney Hancock, Billy J. Yager, C. Paul Falls, James O. Schreck. J. Am. Chem. Soc., 85, 1297 (1963).

About the Neutral Hydrolysis of Some Trichloroacetic
Acid Alkyl Esters

I. Talvik, M. Heinloo
Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R.

Received March 17, 1966.

S u m m a r y

The rates of the spontaneous hydrolysis of $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, $\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ and $\text{CCl}_3\text{COO-i-C}_3\text{H}_7$ in water have been measured.

The rate constants in sec^{-1} at the temperature of 60°C are listed in Table 1.

In Figure 1 $\lg k_{60}$ is plotted against the steric substituent constant E_s° of the alkyl group of esters $\text{CCl}_3\text{COOR}'$. This fact that in the series $\text{CCl}_3\text{COOCH}_3$, $\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{CCl}_3\text{COO-i-C}_3\text{H}_7$ the rate of the spontaneous hydrolysis decreases with the increasing steric substituent constant of the alkyl group confirms once more that the neutral hydrolysis of esters with the electronegative groups in the acyl part undergoes the mechanism $\text{B}_{\text{Ac}2}$ in water.

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

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Том III, вып: I(7), апрель 1966 г.
На русском и английском языках

Ответственный редактор В. А. Пальм
Корректор М. В. Кузлина

Ротапринт ТГУ. 1966. Печ. л. 15,4 (условных 14,3).
Учет.-издат. л. 12,9. Тираж 800. Бумага 30x40, 1/4.
Сдано в печать 14/IV 1966 г. МВ - 03503, Заказ № 162.

Цена 1 руб.

Цена 1 руб.