



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
TARTU STATE UNIVERSITY

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ IX VOL

ВЫП. 1 (31) ISSUE

Апрель 1972 April

ТАРТУ ★ ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
TARTU STATE UNIVERSITY

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ IX VOL

ВЫП. 1 (31) ISSUE

Апрель 1972 April

ТАРТУ ★ ТАРТУ

СО Д Е Р Ж А Н И Е

М.Я. М я г и, Э.Т. Л и п п м а а, Химические сдвиги ядер N^{14} алифатических гем-динитросоединений и их анионов	9
М.М. Л и в ш и ц, В.В. С и н е в, О.Ф. Г и н з б у р г Изучение влияния ионной силы и диэлектрической проницаемости на кинетику процесса образования карбинолов трифенилметанового ряда	25
Е.С. Р у д а к о в, В.В. З а м а щ и к о в, В.Д. Б е л я е в, Кинетика и механизм гидролиза метиллодда под действием ионов серебра	31
Р.В. В и з г е р т, Ю.Г. С к р ы п н и к, Кинетика гидролиза алкиловых эфиров алкен- и алкансульфокислот	45
В.А. И г н а т о в, Р.А. А к ч у р и н а, Исследование кинетики реакции бензтиазолил-2-сульфенамидов с 2-меркаптобензтиазолом	55
Б.А. З а й ц е в, Молекулярная рефракция и эффекты строения УП. Влияние сверхсопряжения на молекулярную рефракцию	65
Р.И. К р у г л и к о в а, Г.Р. К а л и н и н а, З.Ф. А б р а м о в а, Основность транс-этиленовых аминов и передача полярного эффекта через аллильную группу	79
Ю.Л. Х а л д н а, М.Э.-Э. Т а м м е, К вопросу о равновесном составе моногидрата серной кислоты	87
К.И. Р о м а н о в а, С.В. Б о г а т к о в, Т.Д. С о к о л о в а, Ю.Ф. М а л и н а, Б.В. У н к о в - с к и й, Основность производных пиперидина и передача полярных эффектов через пиперидиновый цикл. УП. Основность геометрических изомеров 4-замещенных 1,2,5-триметил-4-окси- и 1,2,5-триметил-4-ацетоксипиперидинов в водном метаноле	93
М.Н. С о р о к и н, Л.М. Л и т в и н е н к о, Н.М. О л е й - н и к, Ацилирование ароматических аминов тиоуксусным ангидридом в различных растворителях	105

С.В. Цукерман, Л.П. Пивоваревич, Л.А. Кутуля, Н.С. Пивненко, В.Ф. Лаврушин, Исследование протонакцепторной способности некоторых гетероароматических метилкетонов методом ПМР	119
А.А. Шаповалов, С.Д. Данилов, О.Н. Власов, Н.И. Швецов - Шилковский, Константы ионизации некоторых замещенных 4-(2-оксиарил)-семикарбазидов и аминифенолов в смешанном растворителе этанол-вода	131
Б.А. Алексеенко, С.Н. Баранов, Кинетика реакции конденсации арилпировиноградных кислот с роданином и его <i>N</i> -замещенными	139
Б.А. Алексеенко, С.Н. Баранов, Кинетика реакции конденсации 5-замещенных роданина и изороданина с ароматическими аминами	145
П.А. Петвнин, В.П. Черных, В.И. Макурина, Амиды и гидразиды щавелевой кислоты, XXIII. Константы ионизации аренсульфогидразидов щавелевой кислоты и ее замещенных амидов	153
Е.С. Рудаков, И.В. Кожеников, Термодинамическая теория скоростей гетеролитических реакций I. S_N1 - гидролиз галогенидных соединений под действием ионов металлов	165
Ю.Л. Халдна, Разложение электронных спектров поглощения в заданное число полос поглощения	187
Н.Н. Зацепина, И.Ф. Тупицын, А.В. Кирова, Изучение электронных взаимодействий в полизамещенных толуолах и их гетероаналогах методом изотопного обмена водорода	195
И.Ф. Тупицын, Н.Н. Зацепина, А.В. Кирова, Н.С. Колодина, Изучение электронных взаимодействий в полизамещенных толуолах и их гетероаналогах методами ПМР- и ИК-спектроскопии	207

И.Ф. Т у п и ц ы н, Н.Н. З а ц е п и н а, А.В. К и - р о в а, Изучение электронных взаимодействий в замещенных I-метилпиридинийиодидах методом ос- новного дейтерсообмена	223
А.И. Т а л ь в и к, О структурных факторах, опреде- ляющих термодинамическую кислотность функцио- нальных производных алканов	233
От редактора	270

C O N T E N T S

pp.
(Summaries)

M.J. M ä g i, E.T. L i p p m a a, Nitrogen N ¹⁴ Chemical Shifts of Aliphatic gem-Dinitro Compounds and of Their Charged Species.....	23
M.M. L i v s h i t s, V.V. S i n e v, O.F. G i n s b u r g, Investigation on Influence of Ionic Strength and Dielectric Constant on Kinetics of Triphenylmethane Carbinols Formation Process.....	30
E.S. R u d a k o v, V.V. Z a m a c h c h i k o v, V.D. B e l a y e v, Kinetics and Mechanism of Hydrolysis of Methyl Iodide Catalyzed by Silver Ions.....	43
R.V. V i z g e r t, Yu.G. S k r u p n i k, Kinetics of Non-Catalyzed Hydrolysis of Alkyl Esters of Alkene and Alkane Sulphonic Acids.....	53
V.A. I g n a t o v, R.A. A k c h u r i n a, A Kinetic Study of the Reaction of Benzothiazolyl-2-sulphenamides with 2-Mercaptobenzothiazole in Benzene.	64
B.A. Z a i t s e v, Molecular Refraction and Structural Effects.VII.Effect of Hyperconjugation on Molecular Refraction.....	78
R.I. K r u g l i k o v a, G.R. K a l i n i n a, Z.F. A b r a m o v a, Basicity of trans-Ethyl Amines and Transmission of Polar Effect by the Allyl Group.....	85
U. H a l d n a, M. T a m m e, About the Equilibrium Composition of Liquid Sulphuric Acid Monohydrate.....	92
K.I. R o m a n o v a, S.V. B o g a t k o v, T.D. S o k o l o v a, Yu.F. M a l i n a, B.V. U n k o v s k y, Basicity of Piperidine Derivatives and Transmission of Polar Effects trough Piperidine Ring. VII.Basicity of Geometric Isomers of 4-Substituted 1,2,5-Trimethyl-4-hydroxy- and 1,2,5-Trimethyl-4-acetoxy-piperidines in Aqueous Methanol.....	102

M.N. Sorokin, L.M. Litvinenko, N.M. Oleinik, Acylation of Aromatic Amines with Thioacetic Anhydride in Various Solvents ...	118
S.V. Zukerman, L.P. Pivovarevich, L.A. Kutulya, N.S. Pivnenko, V.F. Lavrushin, A Study on the Proton - -Acceptor Capacity of Some Heteroaromatic Methyl Ketones by the PMR Method	130
A.A. Shapalov, S.D. Danilov, O.N. Vlaso- sov, N.I. Shvetsov - Shilovskiy Ionization Constants for Substituted 4-(2-hydroxy- -aryl)-Semicarbazides and Aminophenols in Ethanol- - Water Mixtures	137
B.A. Alekseyenko, S.N. Baranov, Condensation Kinetics of the Reaction of Arylpyruvic Acids with Rhodanine and its N-Substituted Derivatives.....	I44
B.A. Alekseyenko, S.N. Baranov, Condensation Kinetics of the Reaction of 5-Substituted Rhodanine and Isorhodanine with Aromatic Amines.....	I51
P.A. Petyunin, V.P. Chernykh, B.I. Makurina, Amides and Hydrazides of Oxalic Acid. XXIII. Ionization Constants for Arene Sulphonic Hydrazides and Substi- tuted Amides of Oxalic Acid.....	I63
E.S. Rudakov, I.V. Kozhevnikov, Thermodynamical Theory of Rates of Heterolytic Reactions. I. S_N1 Hydrolysis of Halogenides Ca- talyzed by Metal Ions	184
U. Haldna, Resolving of Electronic Absorption Spectra into Gaussian Absorption Bands.....	I94
N.N. Zatssepina, I.F. Tupitsyn, A.V. Ki- rova, On Electronic Interactions in Polysubsti- tuted Toluenes and their Heteroanalogues Studied by Hydrogen Isotopic Exchange Method.....	206

I.F. Tupitsyn, N.N. Zatssepina, A.V. Kirova, N.S. Kolodina, On Electronic Interactions in Polysubstituted Toluenes and their Heteroanalogues Studied by PMR and UV Spectroscopy.....	222
I.F. Tupitsyn, N.N. Zatssepina, A.V. Kirova, On Electronic Interactions in Substituted 1-Methylpyridinium Iodides Stu- died by Base Catalyzed Deuterium Exchange Method.....	232
A. Talvik, Effects of Structure on Equilibrium Acidity of Substituted Alkanes.....	269

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ЯДЕР АЗОТА N^{14} АЛИФАТИЧЕСКИХ ГЕМ-ДИНИТРОСОЕДИНЕНИЙ И ИХ АНИОНОВ

М.Я.Мяги, Э.Т.Липшмаа

Институт кибернетики АН ЭССР, 200 001 Таллин,
Эст. ССР

И.В.Делинский

Ленинградский технологический институт им.Лен-
совета, Ленинград Д-13

Поступило 1 декабря 1971 г.

Исследованы спектры ЯМР ядер азота N^{14} ряда гем-динитросоединений и их анионов. Химические сдвиги $\delta_{N^{14}}$ коррелированы со скоростями кислотной диссоциации и с индукционными постоянными заместителей σ^{\pm} . От последних зависят как полный заряд на атоме азота, так и полярность связи NO, мерой которой является частота антисимметричного валентного колебания в ИК-спектрах. В анионах нитросоединений преобладает первый эффект и введение электроотрицательных заместителей ведет к относительным парамагнитным сдвигам. В нейтральных нитросоединениях преобладает влияние полярности связи NO и электроотрицательные заместители ведут к диамагнитным сдвигам азотного резонанса. Детально обсуждены причины отклонений от корреляционных зависимостей, связанные с пространственным взаимодействием и резонансным эффектом. Показано, что изменение химического сдвига N^{14} при ионизации отражает постепенное изменение электронной структуры нитрогруппы в ряду мононитроанионы — гем-динитроанионы — тринитроанион — нейтральные нитросоединения.

В продолжение систематического исследования анионов динитрометильных соединений химическими и физико-химиче-

скими методами^{I-7} нами исследованы спектры ядерного магнитного резонанса азота N^{14} ряда алифатических I,I-динитроанионов и соответствующих неионизированных соединений. Как показали измерения химических сдвигов азота, кислорода и углерода некоторых алифатических нитросоединений и их анионов⁸, ионизация сопровождается существенными сдвигами резонансов ядер азота и кислорода нитрогруппы и α -углеродного атома, что может дать ценную информацию об электронной структуре этих молекул. Благодаря относительно малой ширине линий в спектрах N^{14} водных растворов анионов динитросоединений (в большинстве случаев 40+80 гц), представляется возможным с достаточной точностью исследовать влияние на нитрогруппу не только прямо связанных с α -углеродным атомом, но и удаленных заместителей. Небольшая ширина сигналов N^{14} неионизированных нитросоединений (5+30 гц) еще позволяет изучать относительно разбавленные растворы (около 10% по весу).

Химические сдвиги ядер N^{14} изученных нами соединений приведены в таблице. Все сдвиги измерены от внешнего стандарта - нитрометана в сторону сильного поля (диамагнитные сдвиги положительны).

Неионизированные соединения.

Увеличение электроотрицательности заместителя у динитрометильной группировки ведет к диамагнитному смещению сигнала N^{14} в сторону сильного поля. При корреляции химических сдвигов ядер азота нитрогрупп с постоянными Тафта σ^* (см. рис. I) для 13 соединений из 19 соблюдается удовлетворительная линейная зависимость:

$$\delta_{N^{14}} = 12,80 + (6,34 \pm 0,21) \sigma^*$$

(r = 0,994; s = 0,838).

Общая тенденция к смещению сигналов N^{14} нитрогрупп нейтральных соединений в сторону сильного поля под влиянием электроотрицательных заместителей обнаруживается как в ряду

Таблица

Химические сдвиги азота N^{14} I, I-динитросоединений
 типа $RCH(NO_2)_2$ и их анионов.

№ п/п	R-	σ^* а/	Химические сдвиги		$\Delta\delta$ м.д. д/
			$\delta_{N^{14}}$ м.д. нейтральное соединение (в CH_2Cl_2) в/	$\delta/$ анион (в воде) г/	
1	2	3	4	5	6
1	$(CH_3)_2CH-$	-0,19	14,1 (20)	28,5	+14,4
2	$CH_3CH_2CH_2CH_2-$	-0,13	12,7 (30)	26,8	+14,1
3	$CH_3CH_2CH_2-$	-0,115	13,1 (23)	25,6	+12,5
4	CH_3CH_2-	-0,1	13,0 (20)	-	-
5	CH_3-	0	11,8 (18)	25,8	+14,0
6	$CH_3CH=CHCH_2-$	0,11	13,9 (28)	25,5	+11,6
7	$C_6H_5CH_2-$	0,22	-	25,2	-
8	$CH_3COCH_2CH_2-$	0,22	12,7 (32)	-	-
9	$CH_3OCOCH_2CH_2-$	0,26	13,9 (35)	-	-
10	$CH_3COOCH_2CH_2-$	0,31	-	25,3	-
11	H-	0,49	20,0 (II) ^{а/}	22,7 ^{ж/}	+2,7
12	NC CH_2CH_2-	0,50	-	24,0	-
13	CH_3OCH_2-	0,52	18,0 (18)	21,7	+3,7
14	HO CH_2-	0,55	-	23,0	-
15	$CH_3CONHCH_2-$	0,61	16,7 (42)	23,5	+6,8
16	CH_3OCOCH_2-	0,71	17,6 (30)	25,4	+7,8
17	$H_3N^+CH_2CH_2-$	0,80	-	23,5	-
18	$CH_3C(Cl)(NO_2)CH_2-$	0,96	17,8 (31)	-	-
19	$CH_3C(NO_2)_2CH_2-$	1,16	-	22,3	-
20	NC CH_2-	1,30	21,2 (16)	24,7	+3,5
21	H_2NCO-	1,70	-	26,2	-
22	CH_3OCO-	2,0	26,2 (12)	26,0 ^{з/}	0
23	Br-	2,8	22,1 (8)	26,6	+4,5
24	Cl-	2,9	21,8 (7)	30 ^{и/}	+8,2
25	F-	3,1	24,0 (10) ^{к/}	-	-
26	NC-	3,6	-	23 ^{л/}	-
27	O_2N-	3,9 (4,8) ^{д/}	37,5 (6) ^{м/}	31,0	-6,5

- а) Приведены в^I.
- б) Измерены в сторону сильного поля от внешнего CH_3NO_2 при 30°C, ошибка измерения $\pm 0,5$ м.д. Труднорастворимые соединения измерены при 50°C.
- в) Концентрация 10+20% по весу. В скобках указаны ширины линий в гц.
- г) 5+15 % по весу раствора калиевых солей. Ширины линий 40+80 гц, ошибка измерения 10%.
- д) $\Delta\delta = \delta_{\text{N}^{14}}(\text{анион}) - \delta_{\text{N}^{14}}(\text{нейтральное соединение})$.
- е) 20 % раствор в эфире⁸.
- ж) Натриевая соль.
- з) $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}-$.
- и) Ошибка ± 1 м.д.⁸
- к) Жидкость⁹.
- л) В скобках приведена величина, предложенная в¹⁰.
- м) 38% раствор в CCl_4 .

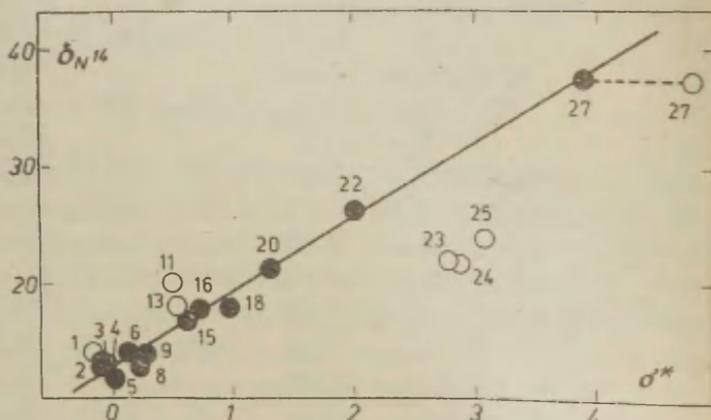


Рис. I. Зависимость химических сдвигов N^{14} гем-динитросоединений от полярных констант заместителей. Нумерация соответствует таблице. Черными кружками обозначены соединения, использованные при выводе уравнения (I).

моно-, так и полинитросоединения^{8,9,11-13}. При этом характерной является также еще более сильная зависимость химического сдвига N^{14} от числа СН-связей у замещенного нитрогруппой углеродного атома^{9,13,14}. Каждое замещение такого водородного атома метильной группой вызывает парамагнитный сдвиг примерно на 10 м.д. В ряду гем-динитросоединений это проявляется через соответствующее увеличение диамагнитного сдвига при переходе от 2,2-динитропропана ($\delta_{N^{14}} = +2,4$ м.д. в CH_2Cl_2) к 1,1-динитроэтану ($\delta_{N^{14}} = +11,8$ м.д. в CH_2Cl_2) и дальше к динитрометану ($\delta_{N^{14}} = +20,0$ м.д. в эфире), что вызывает диамагнитное отклонение сдвига последнего вещества (II)* на рис. I от корреляционной прямой.

Известно, что зависимость от числа α -СН-связей и от общей электроотрицательности всех заместителей характерна также и для антисимметричных валентных колебаний нитрогруппы^{15,16}, частоты которых, как правило, характеризуют полярность NO-связей. Таким образом, обе величины чувствительны, в основном, к одним и тем же изменениям в электронной структуре нитрогруппы, что проявляется в удовлетворительной корреляции¹⁷ между ν_{asNO_2} и $\delta_{N^{14}}$. Поэтому не объяснимое на основе атомных зарядов смещение сигналов азота в сторону сильного поля при возрастании σ^* заместителя можно интерпретировать как следствие уменьшения полярности NO-связей.

В случае галоиддинитрометанов (23, 24 и 25), 1,1-динитро-2-метоксиэтана (13) и 1,1-динитро-2-метилпропана (1) на сдвиг N^{14} влияют дополнительные факторы.

Относительный диамагнитный сдвиг в (1) объясняется несвязанным 1,4-взаимодействием между азотом и метильными группами¹³. Характерно, что, по сравнению с 1,1-динитроэтаном (5), где 1,4-взаимодействие с азотом невозможно, увеличение длины углеводородного радикала в (2,3 и 4) также вызывает небольшой сдвиг в сильное поле. Разветвление у α -углеродного атома в (1) способствует этому пространственному взаимодействию. Несвязанным 1,4-взаимодействием можно объяснить и относительный диамагнитный сдвиг в (13), однако ж/ нумерация соответствует принятой в таблице.

такое взаимодействие отсутствует в (15) и (22), где валентные углы значительно отличаются. Галоиддинитрометаны (23, 24 и 25) часто проявляют аномалию при корреляциях химических и физико-химических характеристик нитросоединений с индукционными постоянными^{1,2,18,19}. Отчасти это связано с образованием сильных водородных связей²⁰, но следует также учитывать сильное взаимодействие свободных электронных пар на галоидных атомах с нитрогруппой, что ведет к значительному диамагнитному сдвигу кислородного резонанса, по сравнению с незамещенным соединением (II). Изменение состояния кислородного атома, несомненно, влияет на полярность связи NO.

При сравнении корреляции на рис.1 с корреляцией скоростей кислотной диссоциации с индукционными постоянными² бросается в глаза параллельный ход отклонений в обоих случаях. Если сопоставить эти отклонения (см. рис.2), то все соединения, для которых имеются соответствующие данные (кроме (I) и

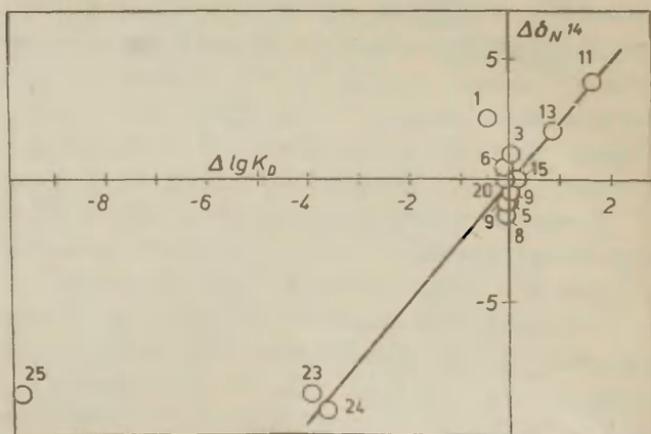


Рис.2. Отклонения от корреляции с индукционными постоянными химических сдвигов N^{14} ($\Delta\delta_{N^{14}}$) и скоростей кислотной диссоциации² гем-динитросоединений. Нумерация соответствует таблице.

(25)), располагаются вдоль прямой, проходящей через начало координат. Из этой зависимости следует, что химические сдвиги азота в неионизированных соединениях чувствительны к тем же взаимодействиям, которые определяют также и скорость их кислотной диссоциации. Отклонение соединения (I) от прямой на рис.2 может быть связано с различным влиянием метильных групп на атом азота и на α -СН-связь, но поведение фторпроизводного (25), где скорость кислотной диссоциации очень резко уменьшена, может быть связано с его увеличенной способностью к сопряжению в анионе.

Анионы динитросоединений.

Корреляция химических сдвигов азота N^{14} анионов гем-динитросоединений с индукционными постоянными (см. рис.3) сильно отличается от корреляции для неионизированных соединений.

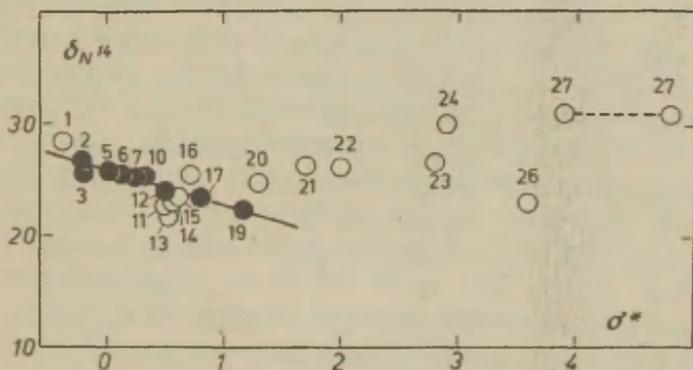


Рис.3. Зависимость химических сдвигов N^{14} анионов гем-динитросоединений от полярных констант заместителей. Нумерация соответствует таблице. Черными кружками обозначены "нормальные" анионы (см. текст), использованные при выводе уравнения (2).

Корреляционная прямая

$$\delta_{N^{14}} = 25,86 - (3,06 \pm 0,29) \sigma^{\ddagger}$$
$$(\tau = -0,969; s = 0,363)$$

имеет для "нормальных" анионов^ж (обозначенных черными кружками на рис.3) противоположный наклон, величина которого в два раза меньше, а отклонения от этой прямой в случае заместителей, для которых не выполнено требование строгого постоянства всех других факторов, кроме индукционного, значительно больше.

Отклонения обнаруживаются во всех случаях, когда электроотрицательный заместитель со свободной электронной парой на гетероатоме не удален от динитрометильной группировки по меньшей мере на две метиленовые группы, или когда возникают стерические препятствия копланарному расположению нитрогрупп.

Знак наклона прямой, характеризующей зависимость химических сдвигов азота $\delta_{N^{14}}$ от σ^{\ddagger} для "нормальных" анионов соответствует ожидаемому на основе изменения заряда на азоте нитрогруппы под влиянием чисто полярных свойств заместителей. Введение электроотрицательного заместителя ведет к гараманитному сдвигу. Такое принципиальное отличие от поведения нейтральных динитросоединений (рис.1) объясняется тем, что в анионах центром локализации заряда может служить не только нитрогруппа, но и ионизированный α -углеродный атом. Хотя анионный заряд в значительной мере делокализован на нитрогруппах⁸, более электроотрицательные заместители фиксируют большую долю этого заряда на α -углероде и, соответственно, уменьшают величину отрицательного заряда на нитрогруппе. Малый наклон корреляционной прямой указывает на относительную слабость чисто полярного влияния заместителя на распределение заряда в нитрогруппе. Именно поэтому ж/ "Нормальными" называются в данном случае те анионы, которые ведут себя регулярно при корреляции их кинетических свойств (скорость кислотной диссоциации, основность, нуклеофильность) с индукционными постоянными²⁻⁴.

закономерный ход легко нарушается в тех анионах, где добавляются резонансные и пространственные взаимодействия заместителя с динитрометильной группировкой.

В соединениях (2I-27) заместитель прямо сопряжен с обеими нитрогруппами и влияние индукционного эффекта перекрывается другими, более сильными эффектами. В галоидпроизводных (23) и (24), кроме сопряжения²¹, некоторую роль могут играть еще и силы р-π-электронного отталкивания^{I-4}, которые вызывают увеличение электронной плотности на нитрогруппах. В анионах соединений (2I), (22), (26) и (27) накладываются сильные индукционные эффекты с сильными эффектами сопряжения (-M заместители) и пространственными влияниями. Распределение заряда между тремя сопряженными заместителями^{I, B} вызывает значительное уменьшение отрицательного заряда на каждой нитрогруппе этих анионов. Поэтому в рассматриваемом ряду анионов они ближе всего к неионизированным соединениям. Последний вывод также вытекает из квантовохимических расчетов²² и из расчетов нормальных колебаний нитрогруппы²³. Отсюда следует, что в данных анионах определенную роль начинают играть факторы электронной структуры, от которых зависят химические сдвиги азота нитрогрупп в неионизированном ряду и которые (в случае небольшого отрицательного заряда на нитрогруппе) изменяются параллельно полярностям NO-связей. Наложение влияния анионного заряда на уменьшение полярности NO-связей приводит к результирующему диамагнитному отклонению от корреляционной прямой. Дополнительные аргументы в пользу такого подхода изложены нами в следующем разделе.

Во всех других анионах отклонения от линейной корреляции значительно меньше. Диамагнитное отклонение сдвига соединения (I) явно связано со стерическим взаимодействием между метильными группами разветвленного заместителя и нитрогруппами. С одной стороны, это должно вызывать диамагнитное смещение сигнала в результате I,4-взаимодействия, а с другой - в какой-то степени нарушать копланарное расположе-

ние нитрогрупп^I, что затрудняет делокализацию заряда на них и приводит к парамагнитному сдвигу. В результате, суммарное диамагнитное отклонение несколько меньше, чем в неионизированном соединении.

В соединениях (I3+I6) и (20) электроотрицательные заместители прямо не связаны с динитрометильной группой, но в то же время недостаточно удалены от неё, чтобы исключить влияние свободных электронных пар их гетероатомов на нитрогруппы. Так как конформационные эффекты сильно зависят от углов между связями, то не удивительно, что в одних соединениях (I3+I5) наблюдается небольшой относительный парамагнитный сдвиг, а в других (I6), (20) — диамагнитный сдвиг. Действительно, в последних двух анионах, по сравнению с первыми, как α -углеродные атомы, так и гетероатомы имеют различную гибридизацию. В ряду более близких по строению соединений (I3+I5) самое слабое взаимодействие, как и в неионизированном ряду, наблюдается у (I5). Это может быть связано со значительной делокализацией свободной пары электронов атома азота в амидном фрагменте.

Парамагнитное отклонение аниона динитрометана (II) от корреляционной прямой не согласуется с общепринятой точкой зрения, что в этом анионе наиболее эффективно реализуется копланарное расположение нитрогрупп. Действительно, в таком случае доля отрицательного анионного заряда на нитрогруппах должна повышаться и вызывать отклонение сдвига N^{14} в диамагнитную сторону. Фактически наблюдается противоположный эффект под влиянием СН-связей, увеличение числа которых вызывает в неионизированных нитросоединениях диамагнитный сдвиг резонанса N^{14} (см. выше). Механизм такого влияния не ясен, хотя само влияние имеет, по-видимому, общий характер, проявляясь не только в спектрах ЯМР, но и в спектрах ИК¹⁵, УФ²⁴ и при исследовании кислотностей нитросоединений²⁵.

Ионизация нитросоединений.

Обращает на себя внимание, что переход от неионизированных гем-динитросоединений к их анионам сопровождается закономерным изменением химического сдвига N^{14} от +14 до -6,5 м.д. (см. величины $\Delta\delta$ в таблице). У соединений с более электроотрицательными заместителями, диамагнитные сдвиги резонанса N^{14} при ионизации ($\Delta\delta$) меньше, так что ионизация тринитрометана (27) уже сопровождается парамагнитным сдвигом. Такой закономерный ход $\Delta\delta$ ещё отчетливее проявляется, если привлечь данные по ионизации моонитросоединений⁸, у которых $\Delta\delta$ достигает величины от +50 до +100 м.д. На рис.4 сопоставлены величины $\Delta\delta$ с химическими сдвигами N^{14} соответствующих неионизированных нитросоединений. Качественно такая же кривая получается для зависимости $\Delta\delta$ от индукционных постоянных заместителей, так как сдвиги N^{14} неионизированных нитросоединений коррелируются с последними.

В случае моонитросоединений (левая часть кривой) $\Delta\delta$ велико и приблизительно линейно возрастает в ряду $CH_3NO_2 \rightarrow CH_3CH_2NO_2 \rightarrow (CH_3)_2CHNO_2$, т.е. с увеличением донорных свойств заместителей. Среди динитросоединений, по мере того, как увеличивается электроотрицательность заместителя и возможность распределения заряда на нем, наклон кривой постепенно уменьшается.

На основе вышеприведенных рассуждений, такой ход кривой можно интерпретировать как результат наложения двух основных эффектов, влияющих на химические сдвиги ядер N^{14} в нитрогруппах, а именно:

- а) влияния отрицательного анионного заряда, уменьшение которого вызывает парамагнитный сдвиг,
- б) противоположного диамагнитного влияния, вызванного уменьшением полярности NO-связей под влиянием электроотрицательных заместителей.

Первый эффект преобладает в случае ионизации моонитросоединений, так как в неионизированном состоянии этих соединений их NO-связи относительно полярны (что ведет к

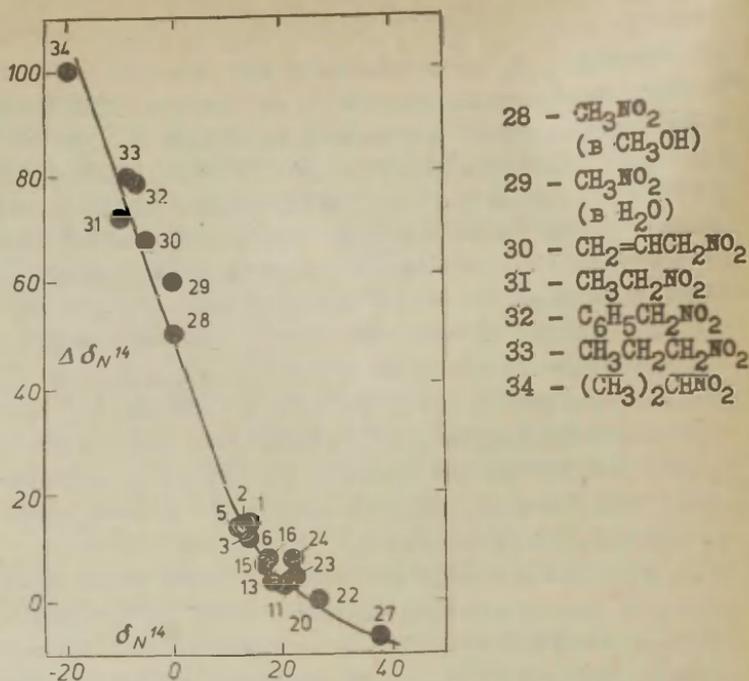


Рис.4. Изменение химических сдвигов N^{14} нитросоединений при их ионизации. Данные по мононитросоединениям взяты из работы⁸. Нумерация соответствует таблице.

парамагнитному сдвигу резонанса N^{14} , по сравнению с менее полярными связями), а в анионе на нитрогруппе большой отрицательный заряд, что ведет к большому суммарному диамагнитному сдвигу ($\Delta\delta$) резонанса N^{14} при ионизации.

Второй эффект начинает преобладать в случае ионизации тринитрометана (27), где малополярные NO -связи в неионизированном состоянии и небольшой отрицательный заряд на одной нитрогруппе в анионе обеспечивают лишь малое изменение

азотного резонанса при образовании аниона, но уже в парамагнитную сторону.

Естественно, всякое изменение полярности NO-связей сопровождается некоторым изменением заряда на атомах нитрогруппы, но по-видимому, начиная с достаточно малополярных NO-связей, когда отрицательный заряд на нитрогруппе относительно невелик, на изменение химических сдвигов N^{14} более эффективно влияет механизм, прямо не связанный с изменением заряда.

Экспериментальная часть.

Все спектры ядерного магнитного резонанса N^{14} снимались на частоте 4,32 Мгц на универсальном спектрометре, описание которого приведено в⁸. Использовались тонкостенные пробирки с внутренним диаметром 15 мм; стандартное количество исследуемого раствора составляло от 3 до 4 мл. Эталоном веществом служил нитрометан (внешний стандарт) и все сдвиги измерены в сторону сильного поля от стандарта в миллионных долях (м.д.).

Калиевые соли гем-динитросоединений были получены по методикам, описанным в⁷ и измерялись в виде водных растворов (5+15 % по весу). Неионизированные соединения были получены нейтрализацией калиевых солей с последующей экстракцией малым количеством дихлорметана до получения около 10%-ного раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.В.Целинский, А.С.Космынина, В.Н.Дронов, И.Н.Шохор, Реакц.способн.орг.соед. 7, 50 (1970).
2. В.Н.Дронов, И.В.Целинский, Реакц.способн.орг.соед. 7, 263 (1970).
3. В.К.Крылов, И.В.Целинский, Реакц.способн.орг.соед. 7, 78 (1970).
4. В.К.Крылов, И.В.Целинский, Л.И.Багал, М.Ф.Козлова, Реакц.способн.орг.соед. 7, 612 (1970).

5. И.В.Целинский, И.Н.Шохор, С.Л.Чураков, Ж.орг.хим. 5, 1572 (1969).
6. Н.В.Григорьева, Н.В.Марголис, И.Н.Шохор, И.В.Целинский, В.В.Мельников, Ж.структ.хим. 10, 943 (1969).
7. И.Н.Шохор, И.В.Целинский, А.Г.Гальковская, В.В.Мельников, Ж.орг.хим. 3, 489 (1967).
8. Э.Т.Липпмаа, М.Я.Мяги, Я.О.Паст, С.А.Шевелев, В.И.Ерашко, А.А.Файнзильберг, Изв. АН СССР, сер.хим., 1971, 1006, 1012.
9. Л.Т.Еременко, А.А.Борисенко, С.И.Петров, В.Ф.Андронов, Изв. АН СССР, сер.хим. 1968. 428.
10. В.И.Словецкий, А.А.Файнзильберг, Изв. АН СССР, сер.хим. 1966, 1488.
11. M.Witanowski, T.Urbanski, L.Stefaniak, J.Am.Chem.Soc. 86, 2569 (1964).
12. С.Ф.Poranski, W.V.Moniz, J.Phys.Chem. 71, 1142 (1967).
13. М.Мяги, В.И.Ерашко, С.А.Шевелев, А.А.Файнзильберг, Изв. АН ЭССР, Химия, Геология, 20, № 4 (1971).
14. M.Witanowski, L.Stefaniak, J.Chem.Soc. 1967 B, 1061.
15. L.J.Bellamy, Advances in Infrared Group Frequencies, Methuen & Co. Ltd., Bungay, Suffolk, 1968.
16. В.И.Словецкий, Изв. АН СССР, сер.хим., 1970. 2215.
17. Л.Т.Еременко, А.А.Борисенко, Изв. АН СССР, сер.хим. 1968, 675.
18. Л.В.Охлобыстина, Т.А.Бабушкина, В.М.Хуторецкий, Г.К.Семи́н, Изв. АН СССР, сер.хим., 1970. 1899.
19. Г.К.Семи́н, А.В.Кессених, Л.В.Охлобыстина, А.А.Файнзильберг, Н.Н.Шапетко, Л.А.Курковская, Теоретическая и экспериментальная химия, 3, 233 (1967).
20. В.М.Хуторецкий, Л.В.Охлобыстина, А.Д.Наумов, А.В.Кессених, А.А.Файнзильберг, Изв.АН СССР, сер.хим.1970,2374.
21. Н.И.Головина, В.М.Шелестов, Л.О.Атовмян, Ж.структ.хим. 10, 152 (1969).
22. В.А.Шляпочников, С.Г.Гагарин, Изв. АН СССР, сер.хим. 1971, 1107.

23. С.С.Новиков, В.А.Шляпочников, Г.И.Оленева, В.А.Коншев, В.Г.Осипов, Ж.Физ.Хим. 44, 2718 (1970).
24. R.K.Ritchie, H.Spending, Spectrochimica Acta 26A, 9 (1970).
25. А.И.Тальвик, В.Г.Тимотхеус, Х.Р.Тимотхеус, Реакц.способн. орг.соед. 4, 478 (1967).

Nitrogen N¹⁴ Chemical Shifts of Aliphatic gem-Dinitro Compounds and of their Charged Species

M.J.Mägi, E.T.Lippmaa

Institute of Cybernetics of the Estonian Academy of Sciences, 200 001 Tallinn, Estonian S.S.R.

I.V.Tselinsky

Leningrad Lensoviet Institute of Technology,
Leningrad L-13.

Received December 1, 1971

S u m m a r y

Nitrogen N¹⁴ NMR spectra of a series of gem-dinitro compounds and of their charged species have been measured. The nitrogen chemical shift of nitro groups, $\delta_{N^{14}}$ (from external CH₃NO₂ with diamagnetic shifts positive), is a function of both the gross atomic charge on the nitrogen atom and of the NO bond polarity, as represented by the frequency of the asymmetric stretching vibration of the nitro group, and correlates with the substituent inductive constants $\sigma^{\#}$ as well as with the acid dissociation rates K_D of the same compounds. The atomic charge effect predominates in the charged species and introduction of electronegative substituents leads to a decrease of the anionic charge and to a corresponding relative paramagnetic shift. On the other hand in the neutral nitro compounds the influence of the NO bond polarity predominates

and electronegative substituents give rise to relative diamagnetic shifts of the nitrogen resonance. All deviations from a perfect correlation between $\delta_{N^{14}}$ and σ^{\oplus} (white circles on the Figures), that are mostly caused by resonance effects of conjugated substituents in the charged species and by the 1,4-nonbonded interaction with the nitro group, are discussed in detail. It is also shown that changes of the nitrogen chemical shift upon ionization, $\Delta\delta = \delta_{N^{14}}(\text{anion}) - \delta_{N^{14}}(\text{neutral compound})$, reflect some very characteristic gradual changes in the electronic structure of nitro groups in the sequence: mononitro anions \leftarrow gem-dinitro anions \leftarrow trinitro anions \leftarrow neutral nitro compounds. The N^{14} chemical shift is practically totally determined by atomic charge densities in the first and by the NO bond polarities in the last case.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОННОЙ СИЛЫ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ КАРБИНОЛОВ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВОГО РЯДА.

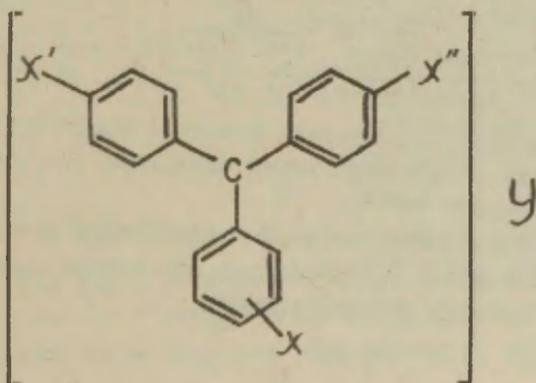
М. М. Лившиц, В. В. Синёв, О. Ф. Гинзбург

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

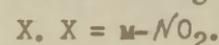
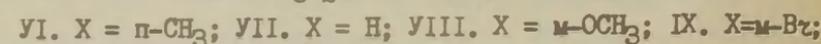
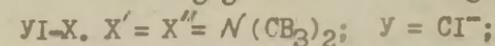
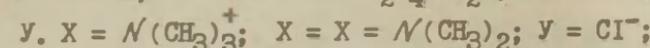
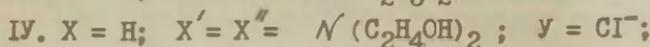
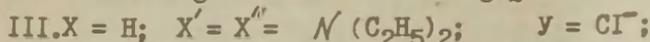
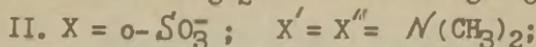
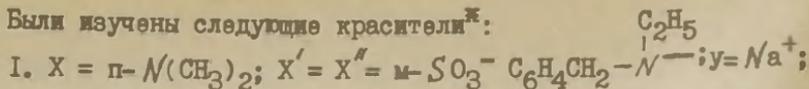
Поступило 13 декабря 1971 г.

При 30°C спектрофотометрическим методом изучена кинетика образования ряда производных трифенилкарбинола в воде, а также в системе растворителей вода-ацетон. Показано, что влияние ионной силы на константу скорости в ряду изученных соединений подчиняется теории Бренстеда. При изучении влияния диэлектрической проницаемости обнаружены отклонения от электростатической теории. Приведены результаты корреляционного анализа кинетических данных для серии производных малахитового зеленого /МЗ/.

Спектрофотометрическим методом, по описанной ранее методике,^{1,2} изучена кинетика взаимодействия со щелочью ряда трифенилметановых красителей ($t = 30^\circ\text{C}$):



Были изучены следующие красители^ж:



Анализ полученных данных позволил установить, что влияние ионной силы на константу скорости исследуемой реакции (красители I - V) в водном растворе подчиняется уравнению Бренстеда для первичного солевого эффекта.³ Об этом свидетельствует прямолинейный характер зависимости $\lg k$ от параметра $\frac{\sqrt{\mu}}{1 + a_i \beta \sqrt{\mu}}$ (Рис. I).

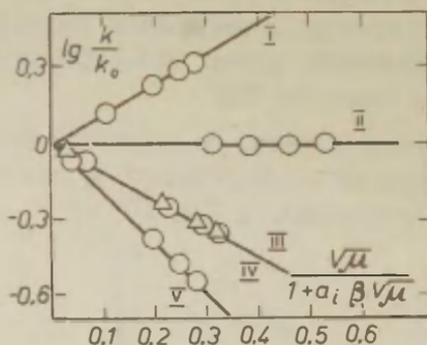


Рис. I. Влияние ионной силы на кинетику процесса образования производных трифенилкарбинола (КСI; $t = 30^\circ\text{C}$).

В табл. I приведены значения параметров уравнения Бренстеда, полученные путем обработки кинетических данных

Образцы трифенилметановых красителей любезно предоставлены нам Г.С.Идлисом, за что авторы выражают ему свою глубокую признательность.

на ЭВМ ("Одра-1204"). Из рассмотрения данных этой таблицы следует, что найденные значения параметров ($Z_A Z_B$) согласуются с величиной и знаком произведений зарядов реагирующих ионов.

Таблица I.

Параметры уравнения Бренстеда для реакции образования триарилкарбинолов (30°C ; вода).

Краситель (Тип заряда)	I (+ I)	II(0)	III(-I)	IV(-I)	V(-2)
$Z_A Z_B$	+ 1,1	0,0	- 1,1	-1,1	-2,0
$a_i, (\text{Å})$	4,6	-	2,8	3,0	4,3
$\lg k_0$	-1,08	-3,05	+0,105	0,946	0,972

При изучении влияния диэлектрической проницаемости на кинетику реакции образования производных трифенилкарбинола установлено, что, в соответствии с электростатической теорией,^{4,5} уменьшение диэлектрической проницаемости приводит к понижению константы скорости взаимодействия одноименных ионов (I) и практически не влияет на константу скорости в случае о- SO_3^- -производного (II), для которого $Z_A = 0$ (Рис. 2).

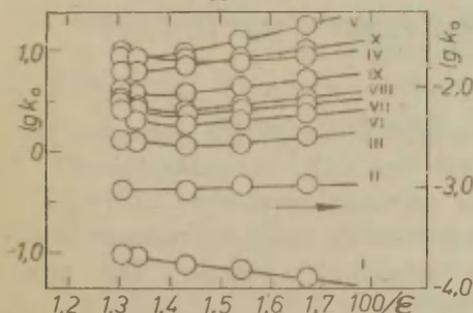


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции образования триарилкарбинолов от диэлектрической проницаемости (30°C , вода-ацетон).

Наблюдаемый для карбокатионов (III - X) нелинейный характер зависимости $\lg k_0$ от $1/\epsilon$ (Рис. 2), по всей вероятности обусловлен совместным влиянием двух факторов: эффекта

специфической сольватации карбокатиона органическим компонентом смешанного растворителя и электростатическим притяжением реагирующих ионов, причем по мере уменьшения диэлектрической проницаемости второй фактор становится преобладающим.^{5,6} Как это следует из рассмотрения рис. 2, с усилением электроноакцептарного характера заместителя наблюдается тенденция к сглаживанию минимума на кривой в координатах $\lg k^0 - 1/\epsilon$, что, по-видимому, объясняется увеличением вылада электростатического взаимодействия вследствие возрастания δ^+ -заряда на центральном углеродном атоме карбокатиона.

Таблица 2.

Результаты кинетического исследования реакции образования карбинолов красителей группы малахитового зеленого (30°C, вода-ацетон).^{х)}

Краситель	Константы скорости, л/моль.сек.				
	0,0% ^{xxx)}	9,6% ^{xx)}	18,0%	26,0%	34,0%
У	2,51	1,75	1,91	2,12	2,28
УI	3,02	2,24	2,42	2,70	2,93
УII	3,19	2,46	2,64	3,00	3,28
УIII	3,97	3,53	3,94	4,55	5,07
IX	5,89	6,37	7,52	8,96	10,1

х) - Нормированные константы скорости⁵ при $\mu = 0$.

xx) - Весовые % ацетона.

xxx) - Данные работы⁷.

Корреляционный анализ кинетических данных, экстраполированных к нулевой ионной силе (табл. 2), позволил установить, что при всех изученных составах смешанного растворителя влияние заместителя на константу скорости реакции образования карбинолов группы малахитового зеленого (МЗ) подчиняется уравнению Гаммета (табл. 3).

Таблица 3.

Корреляция кинетических данных для реакции образования карбинолов группы МЗ по уравнению Гаммета (Вода-ацетон, 30°C).

% весов. ацетона	ρ	S_3	$(\lg k_0)_{\text{расч.}}$	z	S
0,0	0,40	0,03	0,466	0,992	0,02
9,6	0,62	0,04	0,337	0,994	0,03
18,0	0,67	0,05	0,372	0,991	0,03
26,0	0,70	0,05	0,422	0,992	0,03
34,0	0,73	0,05	0,458	0,993	0,03

Из рассмотрения данных табл.3 следует, что с увеличением содержания ацетона в смешанном растворителе происходит возрастание реакционной константы, по-видимому, за счет усиления электростатического притяжения реагирующих ионов в результате уменьшения диэлектрической проницаемости среды.

Л и т е р а т у р а

1. В.В.Синёв, М.М.Лившиц, Реакц.способн.орг.соед., Тарту, 6(1), 292(1969).
2. В.В.Синёв, М.М.Лившиц, Реакц.способн.орг.соед., Тарту, 8(2), 557(1971).
3. Э.Амис, Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций, "Мир", М., 1968.
4. С.Глесстон, К.Лейдлер, Г.Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 413(1948).
5. J.C.Turgeon, V.K.La Mer, J.Amer.Chem.Soc., & 74, 5989 (1952).
6. Ray A.K., Dae M.N., J.Chem.Soc., A.1970 (9), 1576.
7. Г.С.Идлис, О.Ф.Гинзбург, Реакц.способн.орг.соед., Тарту, 4(6), 46(1965).
8. В.В.Синёв, М.М.Лившиц, Реакц.способн.орг.соед., Тарту, 8(2), 567(1971).

Investigation on Influence of Ionic Strength and
Dielectric Constant on Kinetics of Triphenylmethane
Carbinols Formation Process

M.M.Livshits, V.V.Sinev, O.P.Ginsburg

Leningrad Lenseviet Institute of Technology,
Leningrad

Received December 13, 1971

S u m m a r y

The ionic strength and dielectric constant of mixed solvent water-acetone influence on the kinetics of the triphenylcarbinol derivative formation process at 30°C has been investigated spectrophotometrically.

It is shown that the ionic strength effects on the rate constant for all the investigated compounds obey the Brønsted theory (see Table I; Fig. I).

Some deviations from the electrostatic theory were found while investigating the dielectric constant influence. The non-linear character of the relationship between the $\log k^0$ and the $1/\epsilon$ values (see Fig.2) appears to be due to the joint influence of two factors: the effect of the carbocation specific solvation by acetone and the electrostatic attraction of reacting ions.

The correlation analysis of kinetic data (see Table 2) permitted us to show that for all the investigated compositions of mixed water-acetone solvent the influence of the substituents on the rate of the formation of carbinols related to the Malachite Green obeys the Hammett equation (see Table 3).

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ГИДРОЛИЗА МЕТИЛИОДИДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
ИОНОВ СЕРЕБРА

Е.С.Рудаков, В.В.Замашиков, В.Д.Беляев

Институт катализа Сибирского отделения АН СССР

Поступило 13 декабря 1971 г.

Манометрическим и хроматографическим методами исследована кинетика реакции MeJ с Ag^+ и растворимость MeJ в водных растворах $AgNO_3$ (0,03–0,5 М) при постоянной ионной силе $\mu = 0,51$ и 25^0 . Результаты работы согласуются с найденными ранее Мелвином-Хьюзом и передаются уравнениями для скорости реакции

$$-\frac{d[MeJ]}{d\tau} = \frac{k_1[Ag^+] + k_2[Ag^+]^2}{1 + K[Ag^+]}$$

и для коэффициента распределения субстрата между газом и раствором $\alpha = \alpha_c / (1 + K[Ag^+])$

При $\mu = 0$ $k_1^0 = (2,55 \pm 0,22) \cdot 10^{-1} \text{М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$

и $k_2^0 = (0,152 \pm 0,003) \text{М}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. При $\mu = 0,51$

$\alpha_p = 0,28$, $k_2 = (0,411 \pm 0,006) \text{М}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$,

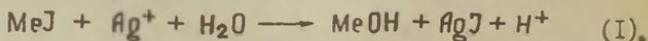
$K = 15 \pm 2 \text{М}^{-1}$ (не зависит от μ). Показано,

что трактовка Мелвином-Хьюзом механизма реакции была неправильна, корректный механизм включает быстрое образование интермедиатов $MeJ \cdots Ag^+$ и $MeJ \cdots \begin{matrix} Ag^+ \\ Ag^+ \end{matrix}$,

которые медленно распадаются с разрывом связи $C-J$

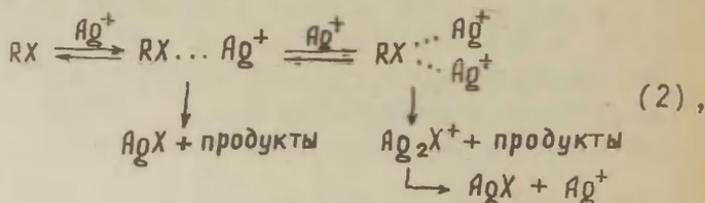
Первый интермедиат имеет константу устойчивости K , второй – присутствует в неизмеримо малой концентрации. Обсуждается три группы экспериментальных фактов, показывающих, что предложенный механизм имеет общее значение для реакций алкилгалогенидов с ионами серебра.

Недавно были установлены две особенности реакций алкилгалогенидов RX с ионами серебра в водных растворах: 1) образование интермедиатов $RX \cdots Ag^+$ /1/ и 2) наличие маршрутов с участием одного и двух ионов Ag^+ /1,2/. Эти необычные черты механизма и осложнения, связанные с влиянием ионной силы на константы скорости, были причиной того, что кинетика реакций RX с Ag^+ долгое время оставалась непонятной. Наблюдаемые дробные порядки по Ag^+ , изменяющиеся от 0 /3/ до 2 и более высоких /4,5/, интерпретировали /3-6/ с точки зрения ассоциации ионов и участия в реакции анионов. Не избежал этой ошибки и Мелвин-Хьюз /7/, который получил весьма точные данные о кинетике реакции



но при обработке их не принял во внимание образование интермедиата.

В настоящей работе реакция (I) исследована методами, которые дают сведения о ее скорости и константах равновесия промежуточных стадий. Полученные результаты позволили корректно интерпретировать данные работы /7/ и подтвердили предложенный ранее механизм реакций этого класса /1,2/



включающий быстрое образование комплексов RX с одним и двумя ионами серебра и их медленный распад с разрывом связи $C-X$.

Экспериментальные результаты

Кинетику гидролиза и растворимость MeJ в водных растворах нитрата серебра изучали при большом избытке AgNO_3 по отношению к MeJ и постоянной ионной силе $\mu = 0,51$ распределительными методами: манометрическим /I,8/ и ГЖХ /9,10/ Вкладом самопроизвольного гидролиза MeJ в наших условиях можно пренебречь /II/. При каждом составе раствора определяли константу скорости I порядка по субстрату $k = -\frac{1}{[\text{MeJ}]} \frac{d[\text{MeJ}]}{dt}$, не зависящую от глубины реакции, и коэффициент распределения субстрата между газовой фазой и раствором

$\alpha = [\text{MeJ}]^g / [\text{MeJ}]^r$. Методика эксперимента, техника расчета и исходные вещества были такими же, как в работах /I,8-10/.

Результаты суммированы в табл. I. Из-за низких значений α ошибки измерений k и α были значительными: до 5% в k и до 15% в α . Хроматографический метод в этих условиях дает более точные значения α .

Таблица I

Кинетика гидролиза и растворимость MeJ в водных растворах AgNO_3 , $[\text{AgNO}_3] + [\text{KNO}_3] = 0,5 \text{ M}$, $[\text{HNO}_3] = 0,01 \text{ M}$, 25° ; методы: М - манометрический, Х - хроматографический.

Метод	$[\text{Ag}^+], \text{M}$	$k \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$	α
X	0	-	0,28
X	0,032	0,387	0,17
M	0,06	0,86	0,15
X	0,08	1,29	0,12
M	0,1	1,58	0,13
X	0,1	1,71	0,091
M	0,2	4,51	0,091
X	0,2	4,12	0,064
M	0,3	6,95	0,042
X	0,4	9,60	0,036
M	0,4	9,50	-
M	0,5	12,5	-

Устойчивость комплекса $MeJ \dots Ag^+$

Закономерное снижение α с ростом концентрации серебра указывает на комплексообразование MeJ с Ag^+ /1/. Для расчета константы устойчивости K воспользуемся уравнением /1/

$$\alpha = \frac{\alpha_c}{1 + K [Ag^+]}, \quad (3)$$

где α_c - значение α при $[Ag^+] = 0$ и заданной ионной силе. Концентрация второго интермедата

$MeJ \dots Ag_0^+$ мала и не влияет на растворимость MeJ и кинетику реакции.

На рис. 1 показана зависимость α_c/α от $[Ag^+]$

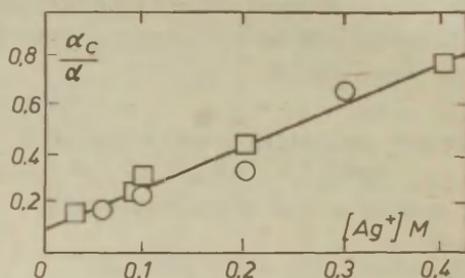


Рис. 1. Зависимость α_c/α от $[Ag^+]$. Методы: ○ - манометрический; □ - хроматографический.

Выполнение уравнения (3) позволяет заключить, что в реакции образуется комплекс $MeJ \dots Ag^+$ состава 1:1. Из наклона прямой находим $K = 17 \pm 4 \text{ M}^{-1}$.

Скорость реакции с двумя ионами Ag^+ .

Механизму реакции (2) отвечает кинетическое уравнение /1,12/

$$k = \frac{k_1[AQ^+] + k_2[AQ^+]^2}{1 + K[AQ^+]}; \quad (4)$$

$$k_1 = k_1^0 \frac{\gamma_{AQ^+} \gamma_{MeJ}}{\gamma_{\pm,1}}; \quad k_2 = k_2^0 \frac{\gamma_{AQ^+}^2 \gamma_{MeJ}}{\gamma_{\pm,2}}$$

где k_1 и k_2 - константы скорости реакции с одним и двумя ионами AQ^+ ; k_1^0 и k_2^0 - значения k_1 и k_2 при ионной силе $\mu = 0$; γ_i - коэффициенты активности.

В соответствии с данными /1/ K не зависит от μ . Заметим, что k_1^0 и k_2^0 включают константы скорости медленных стадий и константы устойчивости интермедиагов. При $\mu = \text{const}$ значения k_1 и k_2 остаются постоянными.

Мы нашли, что при $[AQ^+] \geq 0,1 \text{ M}$ в (4) можно пренебречь членом $k_1[AQ^+]$ и представить это уравнение в виде

$$[AQ^+]^2/k = 1/k_2 + K[AQ^+]/k_2.$$

В этих координатах при $[AQ^+] \geq 0,1 \text{ M}$ получается прямая (рис.2), что позволяет найти $k_2 = 0,42 \pm 0,05 \text{ M}^{-2} \text{сек}^{-1}$ и $K = 15 \pm 2 \text{ M}^{-1}$. Последняя величина согласуется с

$K = 17 \pm 4$ (см. выше). В дальнейшем используется более точное значение $K = 15 \text{ M}^{-1}$.

При малых концентрациях AQ^+ член $k_1[AQ^+]$ в (4) становится существенным, что ведет к искривлению начального участка на рис.2 (пунктир, $[AQ^+]^2/k = 0$ при $[AQ^+] = 0$). Используя $K = 15 \text{ M}^{-1}$, представим уравнение (4) в форме

$$k(1 + 15[AQ^+])/[AQ^+] = k_1 + k_2[AQ^+].$$

Результаты показаны на рис. 3 (линия А). Расчет по этому уравнению для всей изученной области $[AQ^+]$ дает уточненное значение $k_2 = (0,411 \pm 0,006) \text{ M}^{-2} \text{сек}^{-1}$.

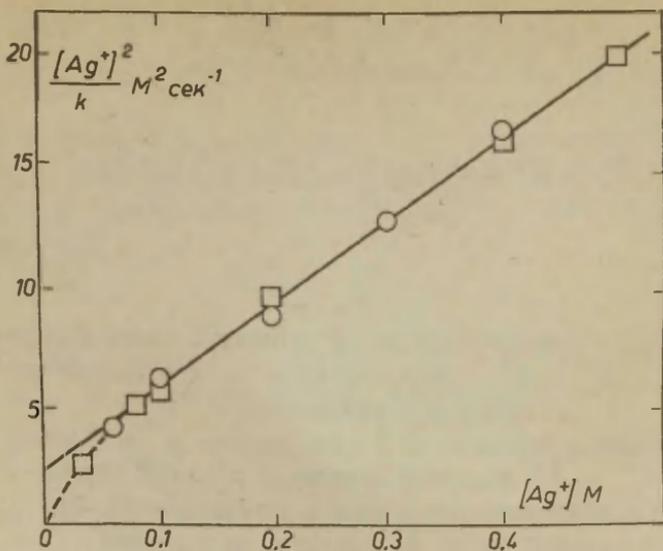


Рис. 2. Зависимость $[Ag^+]^2/k$ от $[Ag^+]$
 Проверка уравнения (4). Методы: O - манометрический, □ - хроматографический.

Скорость реакции с одним ионом Ag^+

Поскольку вклад члена $k_1[Ag^+]$ в скорость реакции мал, наши данные позволяют лишь оценить $k_1 \approx 3 \cdot 10^{-3} M^{-1} \cdot сек^{-1}$.

Ранее Мелвин-Хьюз и сотр. /7/ исследовали реакцию (I) при низких концентрациях Ag^+ (0,01 - 0,08 M) в отсутствии газовой фазы титрационным и кондуктометрическими методами. Поскольку реакция имела дробный (между 1 и 2) порядок по $AgNO_3$ (или $AgClO_4$) был сделан вывод об участии в лимитирующей стадии анионов. Это заключение не согласуется с наблюдением авторов, что NO_3^- химически не включается в реакцию (эфир $MeONO_2$, устойчивый в условиях опыта, не образуется).

Интересно было проверить согласие уравнения (4) с результатами работы /7/, учитывая, что они имеют высокую точность (до 1%) и относятся к области $[Ag^+]$, в которой реализуются оба маршрута реакции.

В статье /7/ приведены данные при переменной ионной силе $\mu = [AgNO_3]$. Для иона с зарядом Z при $\mu \leq 0,1$ можно принять /13/

$$\lg \gamma_z = - \frac{0,51 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}, \quad (5)$$

для незаряженной частицы $\lg \gamma_1 = 0$. При этом в уравнении (4) $k_1 = k_1^0$ и $k_2 = k_2^0 \gamma_1^{-2}$, где γ_1 - коэффициент активности иона с $Z = 1$.

Результаты расчета в форме $k(1 + 15[Ag^+])/[Ag^+] = k_1^0 + k_2^0[Ag^+]\gamma_1^{-2}$ показаны на рис. 3 (линия Б).

Уравнение (4) выполняется. Находим $k_1^0 = (2,55 \pm 0,22) \cdot 10^{-3} \text{ М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ и $k_2^0 = (0,152 \pm 0,003) \text{ М}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Сравним параметры прямых А и Б. Оцененная нами величина $k_1 \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ близка к k_1^0 (отрезки, отсекаемые на оси ординат, совпадают). Наклоны прямых А и Б дают значения $k_2 = 0,411 \text{ М}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ ($\mu = 0,51$) и

$$k_2^0 = 0,152 \text{ М}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}. \text{ Отсюда } k_2/k_2^0 = \gamma_{Ag^+} \cdot \gamma_{MeJ} / \gamma_{\pm,2} = 2,7.$$

Рост k_2 с увеличением ионной силы объясняется тем, что второй маршрут (в отличие от первого) - реакция между заряженными частицами $MeJ \cdots Ag^+$ и Ag^+ . Не существует способов расчета коэффициентов активности заряженных переходных состояний при $\mu = 0,5$. Но если для грубой оценки принять уравнение (5), то мы получаем $k_2/k_2^0 = \gamma_1^{-2} = 2,6$, что близко к отношению наклонов (2,7).

Обсуждение результатов

Проведенный расчет показывает, что механизм реакции передается моделью (2), которая количественно подтверждается данными настоящего исследования и работы /7/.

Вероятно, механизм (2) имеет общее значение для реакций гетеролитического отрыва галогена (Cl, Br, J) ионами Ag^+ . Это положение находится в согласии с тремя

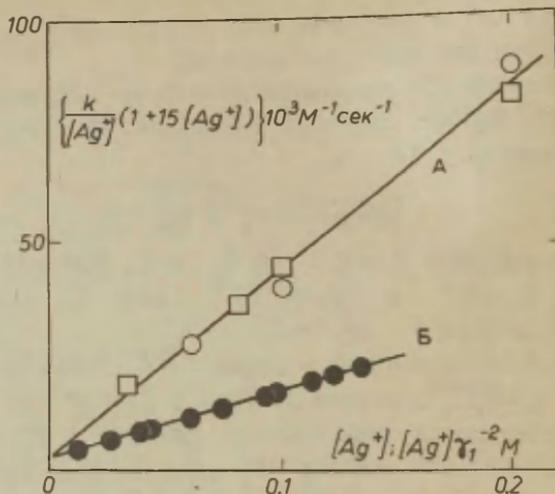


Рис. 3. Зависимость $k(1 + 15 [Ag^+]) / [Ag^+]$ от $[Ag^+]$ (линия А, настоящая работа, показана часть результатов) и от $[Ag^+] \cdot \gamma_1^{-2}$ (линия, Б, по данным /7/).

группами фактов, которые касаются: 1) образования интермедиатов, 2) наличия маршрута 2-го порядка по Ag^+ и 3) соответствия между скоростью этого маршрута и устойчивостью комплекса Ag_2X^+ . Рассмотрим имеющиеся данные.

Комплексы $RX \cdots Ag^+$. Образование комплексов $MeJ \cdots Ag^+$ и $EtBr \cdots Ag^+$ /1/ показано на основании кинетических данных и растворимости субстратов.

В работе /14/ изучалось комплексообразование Ag^+ с $[H_2X_2]$ ($X = Cl, Br, J$) и $[NH_2]_3$ спектрофотометрическим методом. Результаты собраны в табл. 2. Для сравнения приведены также данные о комплексах $RX \cdots Hg^{++}$

Таблица 2

Константы устойчивости K (M^{-1}) комплексов
 $RX \cdots M^+$ в водных растворах, 25°

M^+	RX	Cl	Br	J
Ag^+	$CN X_3$	0,2 /14/		
	$CN_2 X_2$	слабое комплексообразование /14/	0,50 /14/	20,2 /14/
	$CN_3 X$	-	-	15 (эта работа)
	$C_2H_5 X$	-	1,6 /1/	-
Hg^{++}	$CN_3 X$	-	$\leq 0,1$ /10/	-
	$C_2H_5 X$	-	$\leq 0,3$ /15/	-

Устойчивость комплексов $RX \cdots Ag^+$ увеличивается в ряду $RCI < RBr < RJ$, что может быть следствием роста поляризуемости галогенида. Интересно, что Hg^{++} образует с RX более слабые комплексы по сравнению с Ag^+ , хотя устойчивость галогенидных комплексов HgX^+ на несколько порядков, выше, чем AgX .

Реакция 2 порядка по ионам Ag^+ . Строгие кинетические доказательства участия в реакциях гидролиза RX двух ионов Ag^+ сейчас имеются для $EtBr$ /1/, $t-BuCl$ /2/ и MeJ (настоящая работа). Одновременно с нашей первой публикацией по этому вопросу Пасто и сотр. /16/ установи-

ли аналогичный эффект в гидролизе $C_6H_5 - \overset{O}{\parallel} C - \overset{CH_3}{\underset{|}{C}} - Br$
 в водно-этанольном растворе $AgClO_4$. В работе /17/ мы нашли, что второй ион серебра можно заменить ионом Hg^{++} или Cd^{++} . Скорости этих реакций передаются членами $k_2[Ag^+][Hg^{++}]$ и $k_2[Ag^+][Cd^{++}]$. Осуществление та-
 ких необычных случаев смешанного полиионного катализа указывает, вероятно, на то, что интермедиат $RX \cdots Ag^+$ способен подвергаться электрофильной атаке различными ионами (Ag^+, Cd^{++}, Hg^{++} и др.). Отметим, что маршруты 2 по-
 рядка с другими ионами (кроме Ag^+) пока не обнаружены. Например, в работе /10/ мы не нашли заметного вклада в скорость гидролиза $MeBr$ члена $k_2[Hg^{++}]^2$ даже при $[Hg^{++}] = 2,0 \text{ м.}$

Механизм (2) не является уникальным для алкилгалогенидов. Так, маршрут с участием двух ионов Ag^+ был найден в реакциях расщепления связей $P-S$ и $C-S$ /18,19/. По данным Сэвила /19/ гидролиз органических сульфидов идет через стадии образования комплексов $R' \cdots S \cdots Ag$ и $R' \cdots S \cdots Ag$ с последующим гетеролитическим разрывом связи $R'-S$.

О связи между скоростью реакций и устойчивостью комплексов AgX и Ag_2X^+ . Третий аргумент в пользу правильности модели (2) основан на сопоставлении переходного состояния $R^{s+} \cdots X^{s-} \cdots Ag^+$ реакции RX с двумя ионами Ag^+ и комплекса Ag_2X^+ , образующегося в конце лимитирующей стадии. Этот вопрос рассмотрен в работах /1,2/. Было показано, что второй ион серебра играет роль катализатора, который способствует отрыву X^- за счет высокой устойчивости комплекса Ag_2X^+ с анионом в качестве центра координации. Существование таких соединений доказано /20,21/. Оценены устойчивости комплексов Ag_2Cl^+ , Ag_3Cl^{++} , Ag_2Br^+ , Ag_3Br^{++} , Ag_2J^+ , Ag_3J^{++} , Cd_2J^{+++} , Hg_2J^{+++} и ряда других /22/.

При сопоставлении кинетических и термодинамических данных используется общая корреляция /9,10/ между скоростью реакций $RX + M^+ \rightarrow R^+ + XM$ и устойчивостью образующихся комплексов XM , которая приблизительно выполняется также для реакций с участием двух ионов металла. На примере реакций $EtBr + 2Ag^+$ /1/ и $t-BuCl + 2Ag^+$ /2/ показано, что их высокие скорости вполне могут быть объяснены высокой устойчивостью образующихся комплексов Ag_2Br^+ и Ag_2Cl^+ . На этой основе были оценены /17/ устойчивости комплексов $AgBrHg^{++}$ и $AgBrCd^{++}$.

При этом этот метод к константам скорости k_1^0 и k_2^0 , найденным в настоящей работе. К сожалению, литературные значения $K_{уст.}$ для комплексов AgJ и Ag_2J^+ имеют низкую точность. Для AgJ известны значения $\lg K_{уст.} = 6,6$ /21/, $8,13$ /23/ ($K_{уст.}$ в M^{-1}) и для Ag_2J^+ $\lg K_{уст.} = 11$ /21/ ($K_{уст.}$ в M^{-2}). Этим величинам на основании корреляции /10/ отвечают скорости реакции: $\lg k_1^0 = -5,2$; $-4,2$ и $\lg k_2^0 = -2,2$ (k_1^0 в $M^{-1} \text{сек}^{-1}$; k_2^0 в $M^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$). Измеренные величины ($\lg k_1^0 = -2,6$ и $\lg k_2^0 = -0,8$) в обоих случаях выше ожидаемых. Пока трудно сказать, чем обусловлено это расхождение: ошибками в $K_{уст.}$ или кинетическими особенностями реакции MeJ с ионами Ag^+ .

В заключение отметим, что в реакции (I) в связи с высокой устойчивостью комплекса Ag_2J^{++} можно было ожидать /1/ также маршрут, имеющий 3 порядок по ионам Ag^+ . Такой эффект в настоящей работе не обнаружен. Возможно он реализуется при $[Ag^+] > 0,5 M$.

Литература

- I. Е.С.Рудаков, В.В.Замашиков, Р.И.Рудакова,
Реакц. способн. орган. соедин., 7, 804, (1970).
2. И.В.Кожевников, Е.С.Рудаков, Там же, 8, 517, (1971).
3. E. Band, *Bull. Soc. Chim. France*, 13, 303 (1945).
4. У. Packer, D.N. Kevil, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4760,
4771 (1965).
5. E.S. Hammond, M.F. Hawthorne, J.H. Waters, B.M.
Fraybill, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 704 (1960)
6. C.K. Ingold. *Structure and mechanism in
Organic Chemistry. Second edition. Cornell
University Press, L., 1969.*
7. D.W. Colclough, E.A. Moelwyn - Hughes, *J. Chem. Soc.*,
1964, 2542.
8. В.Н.Третьяков, Е.С.Рудаков, В.Б.Быстренко,
Реакц. способн. орган. соедин., 6, 542 (1969).
9. И.В.Кожевников, Е.С.Рудаков, Н.П.Школьная, Там же,
8, 499, (1971).
10. Е.С.Рудаков, В.В.Замашиков, В.Д.Беляев, Е.Г.Гущина,
Там же, 8, 219, (1971).
11. R.E. Robertson, "Solvolysis in Water" *Progress
in Physical Organic Chemistry, vol. 4, p. 213,
N.Y., 1967.*
12. Е.С.Рудаков, Реакц. способн. орган. соедин., 7, 779
(1970).
13. Р.Робинсон, Р.Стокс, Растворы электролитов. Инлит.,
М., 1963.
14. L.J. Andrews, R.M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5733
(1951).
15. Е.С.Рудаков, В.В.Замашиков, Е.Г.Гущина, В.П.Третьяков,
В.Д.Беляев, Реакц. способн. орган. соедин., 7, 788
(1970).

16. D.J. Pato, J.P. Sevenair, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 711 (1971).
17. Е.С.Рудаков, В.Д.Беляев, В.В.Замашиков, Реакц. способн. орган. соедин., 8, 207 (1971).
18. B. Savill, *J. Chem. Soc.*, 1961, 4624.
19. B. Savill, *J. Chem. Soc.*, 1962, 4062.
20. К.Б.Яцимирский, ДАН, 77, 819 (1951).
21. K.H. Liser, *Z. anorg. allg. Chem.*, 304, 296 (1960).
22. L.G. Sillen. *Stability Constants of Metal-ion complexes*, Sec.1, L., 1964
23. I. Leden, P. Park, *Acta Chem. Scand.*, 10, 535 (1956)

Kinetics and Mechanism of Hydrolysis of Methyl Iodide Influenced by Silver Ions

E.S.Rudakov, V.V.Zamashchikov, V.D.Belayev

Institute of Catalysis, Siberian Branch, A.S. of the U.S.S.R., Irkutsk

Received December 13, 1971

S u m m a r y

The kinetics of the reaction of methyl iodide with silver ions and the solubility of Mel in aqueous solutions of AgNO_3 (0.03-0.5 M) at the constant ionic strength and at 25°C have been investigated. The manometric and the chromatographic methods were made use of.

The results obtained are listed in Table 1 (see the Russian text). The dependence of the rate constant k and that of the distribution coefficient α for the substitute distribution between gas and liquid upon the concentration of silver ions have been represented by Eqns.(4) and (3) (see also Figs. 1,2,3).

This reaction has been investigated previously⁷. We have shown that the Moelwyn-Huges⁷ interpretation of the reaction mechanism (I) is not correct. The correct mechanism includes a rapid formation of intermediates $\text{MeI} \cdots \text{Ag}^+$ and $\text{MeI} \cdots \overset{\text{Ag}^+}{\text{C}}$, which slowly decompose involving the C - I bond breaking (see Scheme 2).

Using the data of this study and those of an earlier paper⁷ the stability constant K for the intermediate $\text{MeI} \cdots \text{Ag}$ and the rate constants k_1 and k_2 have been determined for the first and the second pathway, respectively.

A conclusion that the second mechanism is of general meaning for the reactions of alkyl halides with silver ions could be drawn from

- (i) the experimental observations of the complexes of alkyl halides with silver ions $\text{RX} \cdots \text{Ag}^+$ (ref. 1, this paper),
- (ii) the kinetical verification of the second order of the reaction with respect to Ag^+ (refs. 1, 2, 16, this paper),
- (iii) the correlation between the rates of the reactions with one or two silver ions and the stability of the complexes AgI or Ag_2I^+ .

КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА АЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ АЛКЕН-
■ АЛКАНСУЛЬФОКИСЛОТ

Р.В.Визгерт, Ю.Г.Скрышник

Львовский ордена Ленина политехнический институт
Кафедра общей и неорганической химии, Львов

Поступило 23 декабря 1971 г

Изучена кинетика некатализируемого гидролиза различных алкиловых эфиров аллил-, β -метилаллил-пропан- и метансульфокислот в 70% диоксано-водном растворе. Определены константы скорости и активационные параметры реакции гидролиза. Изменение спиртовой составляющей оказывает значительно большее влияние на реакционную способность алкилалкансульфонатов, нежели изменение сульфокислотной части. Показано, что влияние заместителей в сульфокислотной составляющей на скорость реакции гидролиза подчиняется уравнению Тафта, коррелируясь с σ^* Тафта, ρ^* -положительно и невелико $+0.66 \pm 0.74$. Гидролитическая устойчивость эфиров зависит от величины частичного положительного заряда $+\delta$ на α -углеродном атоме и от полярности связи C-O и легкости ее разрыва.

Настоящая работа является продолжением проводимых на кафедре исследований по изучению реакционной способности производных сульфокислот [1] - арилсульфохлоридов [2], арилсульфонатов [3], алкенилсульфонатов [4] - в реакциях с нуклеофильными реагентами с целью изучения влияния структурных факторов и полярности среды на скорость и механизм реакций.

Если производные ароматических сульфокислот, как-то арилсульфохлориды, алкиловые и ариловые эфиры и сульфамиды достаточно широко исследованы и описаны в литературе, то сведения по реакционной способности эфиров алкан- и, особенно, алкенилсульфокислот крайне ограничены [5,6]. Поэтому представляло интерес изучить влияние строения сульфокислотной и спиртовой составляющих алкиловых эфиров алкан- и алкенилсульфокислот на скорость гидролиза, а также сопоставить полученные результаты с данными по кинетике гидролиза соответствующих эфиров арилсульфокислот.

Ранее [4], при изучении кинетики гидролиза алкенил-арилсульфонатов, было показано, что реакционная способность аллиловых эфиров замещенной бензолсульфокислоты примерно на полтора порядка выше соответствующих насыщенных аналогов /например, этиловых эфиров/. На объектах, исследуемых в настоящей работе, можно проследить влияние ненасыщенности связей в сульфокислотной части эфира (эфиры аллил-, пропансульфокислоты и др.) и сопоставить влияние различных спиртовых составляющих на константы скорости и активационные параметры некатализированного гидролиза.

В качестве объектов исследования были использованы эфиры RSO_2OR' при $R = CH_2=CHCH_2$ и $R' = CH_3$ (1), C_2H_5 (2), $n-C_3H_7$ (3), $n-C_4H_9$ (4), $изо-C_3H_7$ (5), $цикл-C_5H_9$ (6), $C_6H_5CH_2$ (7), $CH_2=CHCH_2$ (8), $CH_2=C(CH_3)CH_2$ (9), $CH=CCH_2$ (10), $CH_2=CHCH_2CH_2$ (11), $ClCH_2CH_2$ (12) а также эфиры при $R = CH_2=C(CH_3)CH_2$, CH_3 , $n-C_3H_7$ и $R' = CH_3$ и $CH_2=CHCH_2$

Результаты исследования представлены в табл. I-4 и на рис. I.

Эфиры были получены по методике [7] взаимодействием аллилсульфохлорида [9], β -метилаллилсульфохлорида [10], метан- и *n*-пропансульфохлоридов с соответствующими спиртами в абсолютном эфире в присутствии порошкообразного КОН с последующим выделением и перегонкой в вакууме. Эфиры (1-3, 5-10, 12) описаны нами [11], константы эфиров пред-

ставлены в табл. I.

Таблица I

Константы эфиров алкансульфоокислот $R SO_2 OR'$

№ п/п	R'	Т.к., °C (p 10 ⁻¹ мм)	d_4^{20}	n_D^{20}
$R = CH_2 = CHCH_2$				
1.	CH_3 * *	46 - 48 ⁰	1.1933	1.4448
2.	C_2H_5 * *	47 - 50	1.1413	1.4430
3.	n- C_3H_7	48 - 50	1.0905	1.4446
4.	n- C_4H_9	48 - 50	1.0720	1.4487
5.	Изо- C_3H_7	48 - 51	1.1024	1.4440
6.	Цикло- C_5H_9	53 - 54	1.1358	1.4681
7.	$C_6H_5CH_2$ *	80 разл.	1.1976	1.5260
8.	$CH_2 = CHCH_2$	54 - 57	1.1367	1.4606
9.	$CH_2 = C(CH_3)CH_2$	54 - 58	1.1127	1.4615
10.	$CH \equiv CCH_2$	57 - 60	1.1874	1.4705
11.	$CH_2 = CH_2CH_2CH_2$	52 - 55	1.1204	1.4652
12.	$ClCH_2CH_2$	53 - 56	1.2962	1.4732
$R = CH_2 = C(CH_3)CH_2$				
13.	CH_3	45 - 48	1.1584	1.4538
14.	$CH_2 = CHCH_2$	55 - 57	1.1175	1.4648
$R = CH_3$				
15.	CH_3 * * *	34 - 36	1.3182	1.4292
16.	$CH_2 = CHCH_2$	44 - 48	1.2070	1.4468
$R = n-C_3H_7$				
17.	CH_3	44 - 47	1.1590	1.4307
18.	$CH_2 = CHCH_2$	52 - 56	1.1035	1.4462

* Эфир (7) переосажден петролеинным эфиром из бензола.

** Литературные данные [8]: эфир (1) n_D^{20} 1.4457, эфир (2) n_D^{20} 1.4444.

*** Литературные данные [5]: т. кип. 168-178/12, n_D^{20} 1.431, d_4^{20} 1.321.

Для изучения кинетики гидролиза нами был использован титрометрический метод (индикатор - метилрот). Методика изучения кинетики гидролиза описана [12,2], расчет констант скоростей и активационных параметров проводился аналогично данным работам. Некатализированный гидролиз осуществлялся в 70% по объему диоксано-водном (д.в.) растворе при температурах 30, 40, 50 и 70° и концентрации эфира 0.0125 моль/л. В качестве примера приводится расчет константы скорости гидролиза метилового эфира аллилсульфокислоты (табл. 2).

Таблица 2

Кинетика гидролиза метилаллилсульфоната (50 ± 0.02°)

№	Время, мин.	KOH, мл.	в - х	$K \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$
	0	-	5.85	
1.	180	0.55	5.30	0.917
2.	300	0.90	4.95	0.930
3.	415	1.20	4.65	0.922
4.	790	2.08	3.77	0.927
5.	1180	2.80	3.05	0.920
6.	1800	3.62	2.23	0.893
7.	3000	4.72	1.13	0.912
8.	4100	5.20	0.65	0.894
	10000	5.82		

$$K_{\text{ср.}} = (0.914 \pm 0.014) \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}.$$

Результаты кинетических исследований представлены в табл. 3,4 и на рис. 1. Корреляционные параметры рассчитаны по методу наименьших квадратов [13,15] на ЭВМ "Проминь-2", оценка точности кинетических измерений производилась методами математической статистики [14].

Обсуждение результатов

Из рассмотрения данных, приведенных в табл. 3, следует, что изменение природы спиртовой составляющей оказывает значительно большее влияние на реакционную способность ал-

Таблица 3. Влияние природы спиртовой и кислотной составляющих алкиловых эфиров алкансульфонокислот на скорость водного гидролиза (70% д.в.) $AlkSO_2OR$

№ №	Alk	R	$K_{30} \cdot 10^5 \text{сек.}^{-1}$	$K_{40} \cdot 10^5$	$K_{50} \cdot 10^5$	E	$\lg A$	$-\Delta S^\ddagger$	
1.	$CH_2=CHCH_2$	CH_3	0.104 ± 0.002	0.321 ± 0.007	0.917 ± 0.019	21.1	9.20	18.4	
2.		C_2H_5		0.203 ± 0.005	0.596 ± 0.012	21.7	9.43	17.5	
3.		$n-C_3H_7$		0.104 ± 0.002	0.316 ± 0.011	22.3	9.56	16.6	
4.		$n-C_4H_9$		0.063 ± 0.003	0.194 ± 0.008	22.5	9.60	16.4	
5.		$iso-C_3H_7$		0.446 ± 0.011	1.430 ± 0.030	4.260 ± 0.086	21.9	11.43	13.1
6.		цикло- C_5H_9		3.22 ± 0.18	10.20 ± 0.40	30.16 ± 1.50	21.6	11.51	9.3
7.		$C_6H_5CH_2$		6.10 ± 0.24	17.80 ± 0.90	47.90 ± 1.94	20.0	10.20	14.3
8.		$CH_2=CHCH_2$		1.133 ± 0.021	3.28 ± 0.06	8.85 ± 0.18	19.9	9.43	17.4
9.		$CH_2=C(CH_3)CH_2$		1.535 ± 0.050	3.98 ± 0.12	10.86 ± 0.22	19.2	9.02	19.3
10.		$CH \equiv CCH_2$			0.095 ± 0.003	0.297 ± 0.011	22.9	9.96	15.2
11.		$CH_2=CHCH_2CH_2$			0.081 ± 0.005	0.245 ± 0.016	21.8	9.60	16.3
12.		$ClCH_2CH_2$ *				0.014 ± 0.001	23.4	8.96	19.6
13.	$CH_2=C(CH_3)CH_2$	CH_3	0.090 ± 0.003	0.279 ± 0.010	0.803 ± 0.023	21.2	9.30	18.2	
14.		$CH_2=CHCH_2$	1.010 ± 0.024	2.96 ± 0.13	8.06 ± 0.30	20.0	9.45	17.4	
15.	CH_3	CH_3	0.076 ± 0.04	0.245 ± 0.011	0.704 ± 0.026	21.4	9.31	18.0	
16.		$CH_2=CHCH_2$	0.828 ± 0.020	2.50 ± 0.04	6.93 ± 0.14	20.3	9.70	17.3	
17.	$n-C_3H_7$	CH_3	0.061 ± 0.003	0.196 ± 0.007	0.575 ± 0.023	21.8	9.50	16.9	
18.		$CH_2=CHCH_2$	0.693 ± 0.017	2.06 ± 0.07	5.75 ± 0.18	20.7	9.82	16.3	
19.	C_6H_5 **	CH_3	0.194	0.598	1.625	20.3	9.65	18.2	
20.		$CH_2=CHCH_2$	2.250	6.47	18.17	19.8	9.63	17.95	

* $K_{30} = 0.117 \cdot 10^{-5} \text{сек.}^{-1}$

** По данным работы [4].

кислсульфонатов, нежели изменение сульфокислотной части. Аллиловый эфир аллилсульфокислоты (8) гидролизруется в 25-30 раз быстрее, чем *n*-пропилаллилсульфонат (3), в то же время скорость гидролиза эфира (8) всего в 1.6-1.7 раза выше скорости гидролиза аллилпропансульфоната (18).

Эти данные находятся в соответствии с ранее полученными результатами по кинетике гидролиза этиловых и алкениловых эфиров замещенной бензолсульфокислоты [1,4]. Значения ρ^* , полученные при корреляции $\lg K$ по σ^* индукционным константам Тафта по уравнению $\lg K = \lg K_0 + \rho^* \sigma^*$ (рис. I, табл. 4),

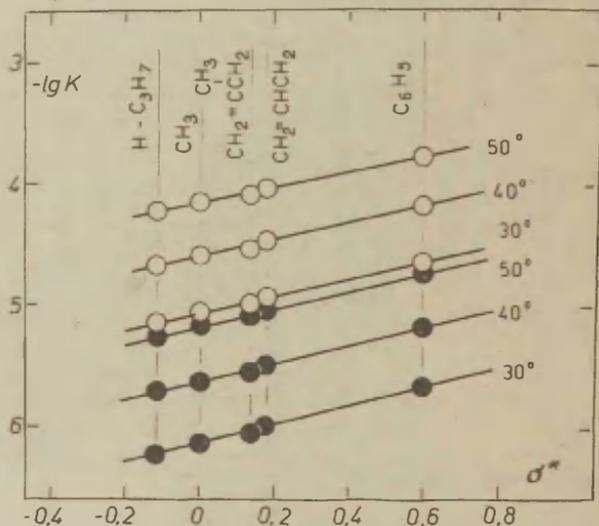
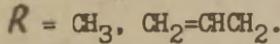


Рис. I. Зависимость констант скоростей гидролиза эфиров алкансульфокислот от индукционных констант σ^* Тафта $AlkSO_2OR$, $Alk = C_3H_7, CH_3, CH_2=C(CH_3)CH_2, CH_2=CHCH_2, C_6H_5$
 $R = CH_3 (\bullet), CH_2=CHCH_2 (O)$.

положительны, малы $\rho^* = +0.669; +0.678$, и примерно в два раза меньше значения $\rho^0 = +1.42$, корреляция $\lg K$ по σ^0

Таблица 4

Корреляция констант скоростей гидролиза алкиловых эфиров $AlkSO_2OR$ при $Alk = n-C_3H_7, CH_3, CH_2=CHCH_2, C_6H_5$.



Температура, °C	$-\lg K_0$	ρ^*	r	S
$R = CH_3$				
30	6.11 ± 0.09	0.732 ± 0.011	0.999	0.015
40	5.61 ± 0.07	0.714 ± 0.009	0.998	0.013
50	5.15 ± 0.07	0.694 ± 0.014	0.988	0.016
$R = CH_2=CHCH_2$				
30	5.07 ± 0.06	0.696 ± 0.008	0.998	0.013
40	4.60 ± 0.04	0.678 ± 0.010	0.990	0.014
50	4.16 ± 0.06	0.660 ± 0.015	0.982	0.017

константам Гаммета-Тафта для алкиловых и алкениловых эфиров замещённой бензолсульфо кислоты. Необходимо отметить, что для группы $CH_2=CHCH_2$ использовано $\sigma^* = +0.18$ [15, 16]. Использование для группы $CH_2=C(CH_3)CH_2$ $\sigma^* = +0.13$ [16] (кстати, $\sigma^* = +0.13$ было получено по одной точке при $r = 0.91$ и значительном разбросе точек) приводит к заметному и однозначному отклонению от линейной зависимости $\lg K - \sigma^*$ (табл. 3) (рис. 1), по этой причине при корреляции $\lg K - \sigma^*$ (табл. 4) были исключены точки, соответствующие эфирам β -метилаллилсульфо кислоты. Исходя из корреляционных параметров (рис. 1, табл. 4) нами получено для группы $CH_2=C(CH_3)CH_2$ $\sigma^* = +0.10$.

Наличие алкил-кислородного разрыва связи у алкиловых эфиров алкансульфо кислот [11], а также данные кинетических исследований позволяют заключить, что реакционным центром алкиловых эфиров алкан- и алкенсульфо кислот является α -углеродный атом спиртовой составляющей. Гидролитическая устойчивость эфиров зависит от величины частичного положительного заряда $+ \delta$ на α -углеродном атоме и от полярности связи $C - O$ и лёгкости её разрыва. Для влияния заместителей в спиртовой составляющей наблюдается общая закономерность:

электроноакцепторные заместители уменьшают (эфиры (10,12)), а электронодонорные увеличивают реакционную способность алкиловых эфиров. В случае заместителей, способных стабилизировать положительный заряд на α -углеродном атоме, а, следовательно и карбоний-ион в переходном состоянии, реакционная способность резко возрастает, что мы и наблюдаем у эфиров изопропилового (5), аллиловых (8,9) и бензилового (7) спиртов.

Интересно отметить, что влияние C=C группы в спиртовой составляющей резко ослабевает с удалением от реакционного центра α -углеродного атома, так аллиловый эфир (8) гидролизуеться в 25-30 раз быстрее н-пропилового (3), в то же время δ -бутениловый эфир (14) гидролизуеться всего лишь в 1,3 раза быстрее н-бутилового (4).

Л и т е р а т у р а

- [1] Р.В.Визгерт, Усп. хим., 32, 3 (1963).
- [2] Р.В.Визгерт, Е.К.Савчук, ЖОХ, 26, 2261, (1956).
- [3] В.А.Пальм, Р.В.Визгерт, ДАН СССР, 142, 1091 (1962)
- [4] Р.В.Визгерт, Р.В.Сендега, Реакц. способн. орг. соед., 5, III (1968).
- [5] А.Г.Косцова, Е.Д.Федосова, И.Д.Рожкова, Л.С.Шведова, Тр. Воронежского университета, 28, 28 (1953).
- [6] R. F. Hudson, R. J. Witey, J. Chem. Soc., B, 1966, 237.
- [7] F. Hahn, H. Walter, Berichte, B, 54, 1540 (1921).
- [8] W. Trace, H. Campbell, J. Am. Chem. Soc., 88, 3599, (1966).
- [9] М.А.Велоус, И.Я.Постовский, ЖОХ, 20, 1703 (1950).
- [10] Д.Г.Скрыпник, Р.В.Визгерт, Укр. хим. ж., 37 (в печати).
- [11] Р.В.Визгерт, Д.Г.Скрыпник, ЖОХ, 6, 2060 (1970).
- [12] Р.В.Визгерт, Укр. хим. ж., 20, 272 (1954).
- [13] Д.В.Линник, Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений, физматгиз, М., 1962.
- [14] Л.М.Батунер, М.Е.Позин, Математические методы в химической технике, ГХИ, Л., 1963.
- [15] Д.А.Жданов, В.Н.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Ростов, 314, 1966.
- [16] R. O. Kan, J. Am. Chem. Soc., 86, 5180 (1964).

Kinetics of Non-Catalyzed Hydrolysis of Alkyl
Esters of Alkene and Alkane Sulphonic Acids

R.V.Vizgert, Yu.G.Skrypnik

Chair of General and Inorganic Chemistry, Lvov
Polytechnical Institute, Lvov, Ukr. SSR.

Received December 23, 1971

S u m m a r y

The kinetics of the noncatalyzed hydrolysis of alkyl esters of allyl, β -methylallyl, methane and n-propane sulphonic acids have been investigated. The hydrolysis rate constants and the corresponding activation parameters have been calculated (see Tables 2 through 4 in the Russian text). Changes in the alkyl part of the ester were observed to have a greater influence on the reactivity than the changes in the sulphonic part. The influence of the substituent in the sulphonic part on the hydrolysis rate obeys the Taft equation, i.e. the plot of $\log k$ vs. σ^* for the aliphatic substituents is linear (see Fig. 1), whereas the ρ^* values are positive and comparatively low (see Table 4). The hydrolysis rates of esters depend on the partial positive charge $+\delta$ at the α -C atom (reaction centre) and on the polarity of the C-O bond.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ БЕНЗТИАЗОЛИЛ-
2-СУЛЬФЕНАМИДОВ С 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛОМ

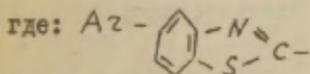
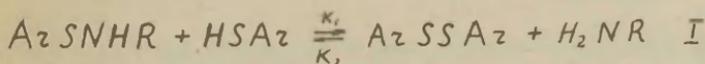
В.А. Игнатов, Р.А. Акчурина

Научно-исследовательский институт химикатов
для полимерных материалов (НИИХИМПОЛИМЕР)

Поступило 10 января 1972 г.

Изучена кинетика реакции бензтиазолил-2-сульфенамидов с 2-меркаптобензтиазолом в бензоле. Между константами скорости реакций и основностью амидной группы имеется корреляционная зависимость. Изучена температурная зависимость этой серии реакций. Рассчитана изокинетическая температура, которая оказалась равной 486°К. На основании полученных кинетических данных высказано предположение о протекании реакции через протонизацию сульфенамидов.

В предыдущих работах (1,2) было показано, что при взаимодействии бензтиазолил-2-сульфенамидов с нуклеофильным реагентом 2-меркаптобензтиазолом происходит образование дисульфида по схеме:



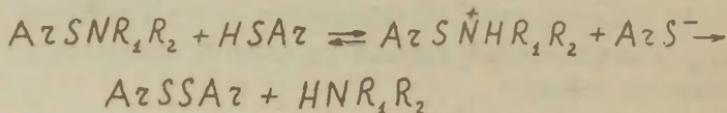
R - алкил.

В индифферентных органических растворителях с избытком 2-меркаптобензтиазола реакция протекает на 95-98% с образованием в качестве конечного продукта дисульфида. Механизм этой реакции можно представить двояко. Возможна прямая атака нуклеофильным реагентом атома серы, несущего положительный заряд, и отщепление амина.

Реакция может идти также путем протонизации неподеленной пары азота в сульфенамиде и последующей атакой нуклеофилом атома серы. Последнее предположение было высказано авторами работы (3) при изучении взаимодействия *N*-циклогексилбензтиазолил-2-сульфенамида с различными тиолами.

Нами при изучении реакции *N*-алкилбензтиазолил-2-сульфенамидов с 2-меркаптобензтиазолом показано, что введение электронодонорных заместителей в амидную группу сульфенамидов, т.е. увеличение основности последних, приводит к увеличению констант скорости реакций (таблица I). Между константой основности (РКв) аминов (4), на основе которых получен сульфенамид, и константами скорости реакций имеется линейная зависимость (рис. I).

Полученные экспериментальные данные указывают на то, что лимитирующей стадией реакции является атака положительно заряженной частицы. Это позволило нам предложить следующий механизм реакции:



Нами изучена температурная зависимость констант скорости реакций в температурном интервале (25, 35, 50, 75°C). Прямые в координатах $\lg K - 1/T$ для шести сульфенамидов перекрещиваются в одной точке, которая соответствует 486°K (рис. 2).

Таблица I.

Кинетика реакции бензтиазолил-2-сульфенами-
дов с 2-меркаптобензтиазолом в бензоле.
(Концентрация сульфенамидов $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

№ пп	Наименование сульфенамидов	РК _в	Тем- пера- тура реак- ции, °C	Константа скорости реакции, л/моль·сек	Энер- гия акти- ва ции, ккал/ моль	Пред- экс- по- нен- циал. множ.
I	2	3	4	5	6	7
I	$\text{AzSN} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{-CH}_2 \diagdown \text{O} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{-CH}_2 \diagup \end{array}$	5,6	25	$1,08 \pm 0,04$	5,74	4,246
			35	$1,54 \pm 0,09$		
			50	$2,24 \pm 0,08$		
			75	$4,43 \pm 0,12$		
2	AzSNH_2	4,8	25	$1,35 \pm 0,08$	5,54	4,18
			35	$1,75 \pm 0,12$		
			50	$2,75 \pm 0,08$		
			75	$5,10 \pm 0,05$		
3	$\text{AzSN} \begin{array}{l} \\ \text{H} \end{array} \text{-CH}_2 \text{-} \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle$	4,7	25	$2,90 \pm 0,07$	4,43	3,71
			35	$3,70 \pm 0,15$		
			50	$5,20 \pm 0,11$		
			75	$8,50 \pm 0,11$		

I	2	3	4	5	6	7
4	$\text{AzSN}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	3,4	25	$4,95 \pm 0,13$	3,40	3,20
			35	$5,82 \pm 0,11$		
			50	$7,80 \pm 0,12$		
			75	$11,25 \pm 0,11$		
5	$\text{AzSN}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{C}_4\text{H}_9$	3,4	25	$5,80 \pm 0,15$	3,24	3,10
			35	$6,77 \pm 0,11$		
			50	$8,92 \pm 0,12$		
			75	$12,60 \pm 0,14$		
6	$\text{AzSN}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{C}_2\text{H}_5$	3,3	25	$8,62 \pm 0,12$	2,72	2,93
			35	$9,98 \pm 0,19$		
			50	$12,10 \pm 0,14$		
			75	$16,70 \pm 0,29$		

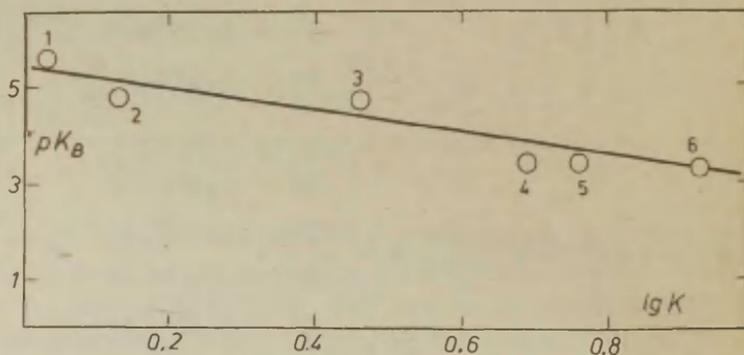


Рис. I. Зависимость константы скорости реакций от основности аминов при 25°C ($r = -0,948$, $s_0 = 0,105$)
 Номера точек соответствуют номерам соединений в таблице I.

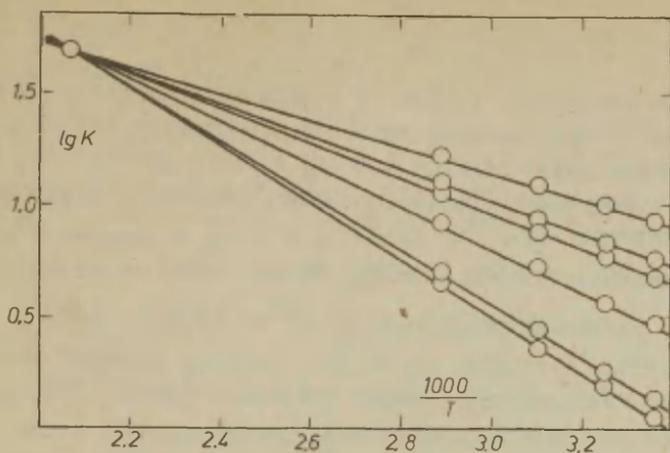


Рис. 2. Зависимость $\lg K - 1/T$

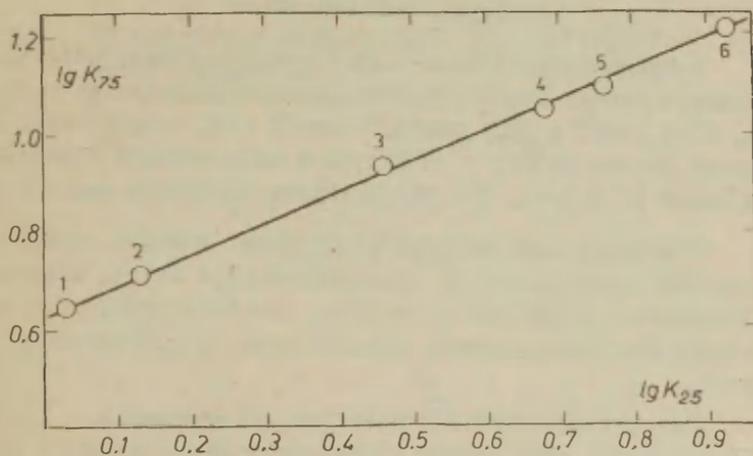


Рис. 3. Зависимость между величинами $\lg K^{75}$ и $\lg K^{25}$
 ($r = 0,999$, $s_0 = 0,012$)

Номера точек соответствуют номерам соединений в таблице I.

При построении графика в координатах $\lg k^{75} - \lg k^{25}$ соблюдается превосходная линейная зависимость (рис.3). При использовании величин E и $\lg A$ также наблюдается линейная зависимость (рис.4). Хорошая линейная зависимость в координатах $\lg k^{75} - \lg k^{25}$ и $E - \lg A$ говорит о соблюдении изокинетической зависимости для нашей серии опытов.

Из уравнения регрессии $\lg k^{75} = 0,63 + 0,63 \lg k^{25}$ ($r = 0,999$, $S_y = 0,012$, $S_x = 0,014$) найдена величина изокинетической температуры, которая оказалась равной 486° . Наличие изокинетической зависимости, подтвержденной тремя независимыми методами, свидетельствует об однородном взаимодействии заместителей (R_1, R_2) с реакционным центром для всей серии опытов.

Экспериментальная часть

2-Меркаптобензтиазол и ди-(2-бензтиазолил) дисульфид применяли после многократной перекристаллизации из бензола. Т.пл. 180° и 185° соответственно (5). Сульфенамиды получали по методу (6) с последующей многократной перекристаллизацией из спирта. Все растворители применяли марки чда.

Измерение концентрации реагирующих веществ определяли спектрофотометрически на спектрофотометре СФ-4А. Спектры поглощения 2-меркаптобензтиазола, ди-(2-бензтиазолил) дисульфида и бензтиазолил-2-сульфенамида представлены на рис.5.

При эквимольных соотношениях сульфенамидов и 2-меркаптобензтиазола наблюдается небольшое падение констант скоростей реакции, а при соотношении 1:2 константы скорости постоянны.

В связи с этим реакцию проводили с молярным соотношением сульфенамид:2-меркаптобензтиазол 1:2.

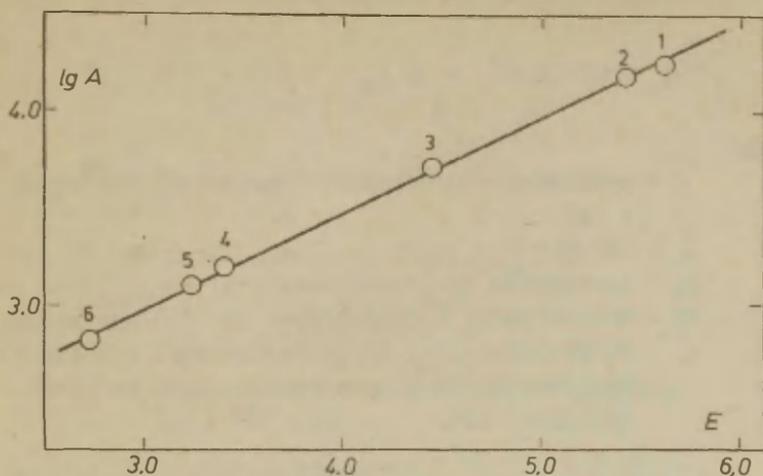


Рис.4. Зависимость между параметрами активации
($r = 0,999$, $s_0 = 0,026$)

Номера точек соответствуют номерам соединений в таблице I.

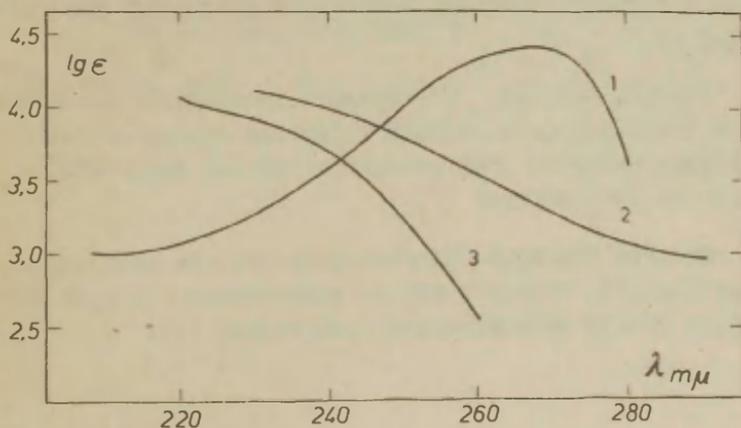


Рис.5. Ультрафиолетовые спектры поглощения:
1-2-меркаптобензтиазол; 2-ди-(2-бензтиазолил) ди-
сульфид; 3-бензтиазолил-2-сульфенамид.

Расчет изменения концентрации 2-меркаптобензтиазола осуществляли следующим образом. В момент времени t ,

$$D_{\lambda_1} = (c-x)\varepsilon_1 + x\varepsilon_2 \quad \text{II},$$

где:

c - начальная концентрация 2-меркаптобензтиазола в (м)

$$\lambda_1 = 330 \text{ м}\mu$$

ε_1 - экстинкция ди-(2-бензтиазолил) дисульфида

x - концентрация образующегося ди-(2-бензтиазолил) дисульфида, т.е. прореагировавшего 2-меркаптобензтиазола (в м) или сульфенамида согласно уравнения (I).

Оптическая плотность сульфенамидов при D_{λ_1} не учитывалась, так как составляла 0,4-0,2% от общей плотности (рис.5). Решая уравнение (II), находим x .

Измерение кинетики проводили в термостатированных кюветах в термостате ТС-16, точность поддержания температур $\pm 0,1-0,2^\circ$.

Порядок реакции N -алкилбензтиазолил-2-сульфенамидов с 2-меркаптобензтиазолом в бензоле найден равным 2. Константу скорости этих реакций в бензоле вычисляли по уравнению 2-го порядка (7).

Энергию активации рассчитывали методом наименьших квадратов (8), оценку точности вычисленных констант проводили по методу математической статистики (9).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В.А. Игнатов, П.А. Пирогов, М.С. Фельдштейн, *ЖОрХ*, 4, 2025 (1968)
2. В.А. Игнатов, П.А. Пирогов, *ЖГС*, 1970, 89.
3. D.J. Banks, P. Wiseman, *Tetrahedron*, 24, 6791 (1968)
4. Ж.Матъе, А.Алле, *Принципы органического синтеза*, ИИЛ, 590 (1962)
5. *Словарь органических соединений*, 2, 568 (1949)
6. N. Kharach, S.J. Potempa, H.L. Wehrmeister, *Chem. Rev.*, 39, 269 (1946)
7. Лейдлер, *Кинетика органических реакций*, ИМ, 18 (1966)
8. Л.М.Батунер, М.Е.Позин, *Математические методы в химической технике*, ГХИ, 488 (1960)
9. Н.П. Комарь, *ЖАХ*, 7, 325 (1952)

A Kinetic Study of the Reaction of Benzthiazolyl-
-2-Sulphenamides with 2-Mercaptobenzothiazole in
Benzene

V.A. Ignatov, R.A. Akchurina

Research Institute of Chemicals for Polymeric
Materials, Tambov

Received January 10, 1972

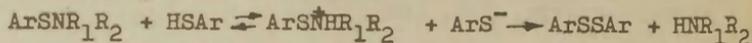
S u m m a r y

The reaction of benzthiazolyl-2-sulphenamides with 2-mercaptobenzothiazole in benzene has been studied. It has been shown that the presence of the electron-donating substituents in the amide group of sulphenamides means an increase of the basicity of the amides and brings about an increase in the rate constant (see Table 1 and Fig. 1 in the Russian text).

The temperature dependence of the rate constant has been studied (temperatures 25, 35, 50 and 75°C).

The isokinetic temperature proved to be equal to 486°K (see Figs. 2, 3, 4).

The experimental data obtained allowed us to suggest the following reaction mechanism:



УДК 541.65 + 543.45 + 547.31 + 547.53 + 547.6
МОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕФРАКЦИЯ И ЭФФЕКТЫ СТРОЕНИЯ
VII. ВЛИЯНИЕ СВЕРХСОПРЯЖЕНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ РЕФРАКЦИЮ

Б.А.Зайцев

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР.
Ленинград, В-4, В.О., Большой пр. 31.

Поступило 10 января 1972 г.

Рассмотрены молекулярные рефракции и экзальтации некоторых алкилзамещённых ароматических и ненасыщенных соединений высокой степени чистоты. С помощью новой системы аддитивных констант определены рефракционные вклады Δn° алкил(макс.), обусловленные взаимодействием (сверхсопряжением) алкильных групп с ароматическими и ненасыщенными системами. Обсуждена зависимость величины вклада Δn° алкил(макс.) от структуры алкильной группы (числа углеродных атомов и разветвлённости алкила). Установлено, что Δn° алкил(макс.) не находится в линейной зависимости от σ -констант алкильных заместителей. Показано, что при множественном замещении в ароматической или ненасыщенной системе имеет место аддитивность экзальтаций Δn° наобл., если участвующие в сверхсопряжении алкильные группы не оказывают пространственного влияния друг на друга.

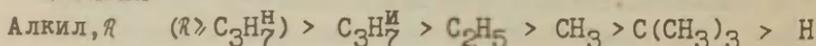
Впервые увеличение экзальтации у алкилзамещённых ароматических и ненасыщенных соединений по сравнению с незамещёнными было приписано влиянию сверхсопряжения Малликемом^{1/}. Поскольку, однако, этот эффект оказался небольшим, а данные о рефракциях углеводородов, использованные автором, были неточны и весьма ограничены, то его выводы имели чисто качественный характер. Обычно влияние, которое оказывает на экзальтацию алкильные группы, находящиеся в сопряжённых системах, является почти незаметным, т.к. аддитивные схемы не приспособлены для

его выявления. Ранее нами было показано^{2/}, что одним из наиболее существенных недостатков широко известных аддитивных схем расчёта молекулярной рефракции Айзенлора и Фогеля^{3/} является пренебрежение влиянием сверхсопряжения на молекулярную рефракцию при выведении атомных, групповых и связей рефракций. С появлением рефракционных констант и инкрементов, которые свободны от гиперконъюгационных вкладов^{2/}, а также точных значений физических констант ароматических и ненасыщенных углеводородов^{4-10/}, появилась возможность количественного изучения влияния сверхсопряжения на молекулярную рефракцию.

В настоящей работе рассмотрение этого влияния проведено на ароматических и ненасыщенных системах, в которых отсутствуют, как правило, пространственные затруднения сверхсопряжению.

Как видно из таблицы 1, в которой приведены рефракции и экзальтации^{х)} некоторых моно- и полиалкилпроизводных бензола, рефракционные вклады $\Delta\Delta R_{\text{алкил}}^{\circ}$ (макс.^{хх}), обусловленные максимально возможным взаимодействием алкильных групп с бензольным кольцом, уменьшаются в следующей последовательности:

$$\Delta\Delta R_{\text{алкил}}^{\circ}, \text{ см}^3 \quad 0,33 \quad 0,32 \quad 0,30 \quad 0,27 \quad 0,24 \quad 0,00$$



Хотя различие в величинах вкладов $\Delta\Delta R_{\text{алкил}}^{\circ}$ (макс.) очень мало, высокая точность использованных экспериментальных данных всё же позволяет его заметить. Наименьшее значение $\Delta\Delta R_{\text{алкил}}^{\circ}$ наблюдается для третично-бутиль-

х) Молекулярные рефракции, рефракционные вклады и экзальтации, определённые с помощью новой аддитивной схемы^{2/}, отмечены верхним индексом "о".

хх) Вклад $\Delta\Delta R_{\text{алкил}}^{\circ} = \Delta R_{\text{алкил-X}}^{\circ} - \Delta\Delta R_X^{\circ}$,

где X - заместитель.

Таблица 1.

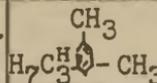
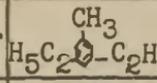
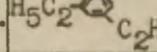
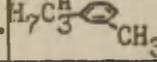
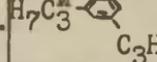
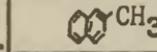
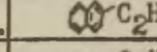
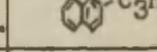
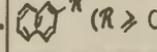
Молекулярные рефракции, экзальтации и рефракционные вклады $\Delta\Delta R_D$ алкил алкилзамещённых ароматических соединений.

№ п/п	Соединение	Степень чистоты % мол.	R_D^{20} набл. см ³	R_D^0 адд. см ³	$\Delta R_D^{0 \text{ набл}}$ см ³	$\Delta\Delta R_X^0$ см ³	$\Delta\Delta R_{CH_3}^0$ см ³	$\Delta\Delta R_{C_2H_5}^0$ см ³	$\Delta\Delta R_{C_3H_7}^0$ см ³	$\Delta\Delta R_{C_3H_7}^0$ см ³	$\Delta\Delta R_{C_2H_5}^0$ см ³	ΔR_{29}^0 см ³
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1.	<chem>c1ccccc1</chem>	99,996	24,184 ^{4,5/}	25,752	0,432	0,43	-	-	-	-	-	0,43
2.	<chem>Cc1ccccc1</chem>	99,999	31,095 ^{4,5/}	30,393	0,702	0,43	0,27	-	-	-	-	0,70
3.	<chem>CCc1ccccc1</chem>	99,995	35,761 ^{4,5/}	35,034	0,73	0,43	-	0,30	-	-	-	0,73
4.	<chem>CCc1ccc(C)cc1</chem>	99,72	40,45 ^{4,5/}	39,675	0,76	0,43	-	-	0,33	-	-	0,76
5.	<chem>CCc1ccc(C)cc1</chem>	99,999	40,422 ^{4,5/}	39,675	0,75	0,43	-	-	-	0,32	-	0,75
6.	<chem>CC(C)(C)c1ccccc1</chem>	99,94	44,99 ^{4,5/}	44,32	0,67	0,43	-	-	-	-	0,24	0,67
7.	<chem>CC(C)c1ccc(C)cc1</chem>	99,999	36,005 ^{4,5/}	35,034	0,971	0,43	0,27	-	-	-	-	0,97
8.	<chem>CCc1ccc(C)cc1</chem>	99,94	40,699 ^{4,5/}	39,675	1,024	0,43	0,27	0,30	-	-	-	1,00
9.	<chem>CCc1ccc(C)cc1</chem>	-	45,35 ^{4,5/}	44,32	1,03	0,43	0,27	-	0,33	-	-	1,03
10.	<chem>CCc1ccc(C)cc1</chem>	99,93	45,39 ^{4,5/}	44,32	1,07	0,43	-	0,30	-	-	-	1,03
11.	<chem>CCc1ccc(C)cc1</chem>	-	50,05 ^{4,5/}	48,96	1,09	0,43	-	0,30	0,33	-	-	1,06

Таблица 1 (продолжение).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
12.	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_7^{\text{H}}$	99,95	45,33 ^{4,5/}	44,32	1,01	0,43	0,27	-	-	0,32	-	1,02
13.	$\text{H}_5\text{C}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_7^{\text{H}}$	-	50,12 ^{4,5/}	48,96	1,06	0,43	-	0,30	-	0,32	-	1,05
14.	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-	49,92 ^{4,5/}	48,96	0,96	0,43	0,27	-	-	-	0,24	0,94
15.	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-	49,8 ^{4,13/}	48,96	0,8	0,43	-	-	0,33	-	-	0,76
16.	$\text{H}_7\text{C}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_7^{\text{H}}$	99,8	54,75 ^{12/}	53,60	1,15	0,43	-	-	-	0,32	-	1,07
17.	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{C}_3\text{H}_7^{\text{H}}$	99,997	35,961 ^{4,5/}	35,034	0,93	0,43	0,27	-	-	-	-	0,97
18.	$\text{H}_5\text{C}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{C}_3\text{H}_7^{\text{H}}$	99,77	40,652 ^{4,5/}	39,675	0,97	0,43	0,27	0,30	-	-	-	1,00
19.	$\text{H}_7\text{C}_3-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{C}_3\text{H}_7^{\text{H}}$	-	45,35 ^{11/}	44,32	1,03	0,43	0,27	-	0,33	-	-	1,03
20.	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-\text{C}_3\text{H}_7^{\text{H}}$	99,96	40,81 ^{5/}	39,675	1,13	0,43	0,27	-	-	-	-	1,24
21.	$\text{H}_5\text{C}_2-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-\text{C}_3\text{H}_7^{\text{H}}$	99,7 99,89	45,564 ^{4/} 45,521 ^{11/} 45,50 ^{5/}	44,316	1,21 ^(*)	0,43	0,27	0,30	-	-	-	1,27

Таблица 1 (продолжение).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
22.		-	50,24 ^{4,5/}	48,957	1,28	0,43	0,27	-	0,33	-	-	1,30
23.		-	50,26 ^{4,5/}	48,957	1,30	0,43	0,27	0,30	-	-	-	1,30
24.		99,98	45,34 ^{11/}	44,316	1,02	0,43	-	0,30	-	-	-	1,03
25.		99,96	45,305 ^{11/}	44,316	0,99	0,43	0,27	-	-	0,32	-	1,02
26.		99,6	54,616 ^{4,5/}	53,60	1,02	0,43	-	-	-	0,32	-	1,07
27.		-	44,10 ^{4,5/}	40,85	3,25	3,25	-	-	-	-	-	3,25
28.		-	49,16 ^{16/}	45,49	3,67	3,25	0,42	-	-	-	-	-
29.		-	53,88 ^{4,5/}	50,13	3,75	3,25	0,50	-	-	-	-	-
30.		-	58,67 ^{4,5/} 58,58 ^{15/}	54,78	3,85 ^{11/}	3,25	-	-	0,60	-	-	-
31.	 (R ≥ C ₄ H ₉)	-	-	-	3,93 ^{11/}	3,25	-	-	-	-	-	-

х) Усреднённое значение.

xx) Усреднённое значение, полученное из данных^{4,5,15/}.

xxx) Эквальтация ΔR° адд. вычислена по формуле (1).

ной группы, что, повидимому, связано с ухудшением условий для α -углеродной гиперконъюгации в третично-бутилбензоле из-за пространственного влияния орто-водородных атомов бензольного кольца^{x)}. Действительно, если третично-бутильная группа отделена от бензольного кольца метиленовой группой, как в 2,2-диметил-1-пропилбензоле, в котором пространственное влияние орто-водородных атомов отсутствует, то вклад $\Delta\Delta\mathcal{R}_{\text{алкил}}^{\circ}$ становится как у n-алкила.

В β -алкилпроизводных нафталина наблюдается более сильное взаимодействие алкильных групп с ароматической системой (табл. 1, соед. 27-31), чем в алкилпроизводных бензола, но характер зависимости между $\Delta\Delta\mathcal{R}_{\text{алкил}}^{\circ}$ и структурой алкила сохраняется:

$\Delta\Delta\mathcal{R}_{\text{алкил}}^{\circ}$, см ³	0,68	0,60	0,50	0,42	0,00
n-Алкил, \mathcal{R}	($\mathcal{R} > \text{C}_4\text{H}_9$)	C_3H_7	C_2H_5	CH_3	H

Далее рассмотрим влияние множественного замещения в бензольном кольце на молекулярную рефракцию. Как видно из таблицы 1, экзальтация ди- и тризамещенного бензола, у которого алкильные группы находятся в пара (1,4)- или мета (1,3,5) положениях и, следовательно, не могут оказывать пространственного влияния друг на друга, является аддитивной величиной: $\Delta\mathcal{R}_{\text{адд.}}^{\circ} = \Delta\Delta\mathcal{R}_{\text{X}}^{\circ} + \sum \Delta\Delta\mathcal{R}_{\text{алкил}}^{\circ}$ (макс.) (1) где $\Delta\Delta\mathcal{R}_{\text{X}}^{\circ}$ - экзальтация π -электронной системы.

Коэффициент корреляции между $\Delta\mathcal{R}_{\text{набл.}}^{\circ}$ и $\Delta\mathcal{R}_{\text{адд.}}^{\circ}$ ди- и полиалкилбензолов $r = 0,96$, средне-квадратичное отклонение $s = 0,04$ см³ и число соединений в корреляции $n = 20$

В моно- и транс-диалкилпроизводных этилена вклад $\Delta\Delta\mathcal{R}_{\text{алкил}}^{\circ}$ (макс.) (табл. 2) изменяется в следующей последовательности:

$\Delta\Delta\mathcal{R}_{\text{алкил}}^{\circ}$, см ³	0,40	0,33	0,28	0,15	0,00
$\sigma_c = \sigma - \sigma_j$	-0,13	-0,12	-0,11	-0,10	0,00
$\sigma_{\text{Ф}}$ Кабачника	-1,55	-1,30	-1,10	-0,97	0,00
Алкил, \mathcal{R}	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	C_3H_7	C_2H_5	CH_3	H

x) Вероятно, по этой же причине ослаблено взаимодействие изопропильной группы с бензольным кольцом.

Таблица 2.

Молекулярные рефракции, экзальтации и рефракционные вклады $\Delta\Delta R^\circ$ алкил (макс.) моно- и транс-диалкилпроизводных этилена.

№ п/п	Соединение	R_D^{20} набл. см ³	R_D° адд. см ³	ΔR_D° набл. см ³	$\Delta\Delta R^\circ$ CH ₃ см ³	$\Delta\Delta R^\circ$ алкил см ³	$\Delta\Delta R^\circ$ втор. алкил см ³	$\Delta\Delta R^\circ$ трет. алкил см ³	ΔR° адд. см ³
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	C ₂ H ₅ -CH=CH-CH ₃	25,02 ^{4,5,16/}	24,58	0,44	0,15	0,28	-	-	0,43
2.	C ₃ H ₇ ^H -CH=CH-CH ₃	29,64 ^{4,5/} 29,67 ^{7/}	29,22	0,42 0,45	0,15	0,28	-	-	0,43
3.	C ₄ H ₉ -CH=CH-CH ₃	34,28 ^{4,5/}	33,86	0,42	0,15	0,28	-	-	0,43
4.	C ₅ H ₁₁ -CH=CH-CH ₃	38,88 ^{4,5/}	38,50	0,38	0,15	0,28	-	-	0,43
5.	C ₂ H ₅ -CH=CH-C ₂ H ₅	29,75 ^{4,5/}	29,22	0,53	-	0,28	-	-	0,56
6.	C ₃ H ₇ ^H -CH=CH-C ₂ H ₅	34,42 ^{4,5/}	33,86	0,56	-	0,28	-	-	0,56
7.	C ₃ H ₇ ^H -CH=CH-C ₃ H ₇ ^H	39,08 ^{4,5/}	38,50	0,58	-	0,28	-	-	0,56
8.	C ₄ H ₉ ^H -CH=CH-C ₂ H ₅	39,01 ^{4,5/}	38,50	0,51	-	0,28	-	-	0,56
9.	CH ₂ =CH-CH(CH ₃) ₂	24,94 ^{4,5/} 24,96 ^{16/}	24,58	0,38 ^{xxx)}	-	-	0,33	-	0,33
10.	CH ₂ =CH-CH-C ₂ H ₅ CH ₃	29,49 ^{4,5/} 29,496 ^{7/}	29,22	0,27	-	-	0,33	-	0,33

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
11.	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}(\text{CH}_3)_2$	29,76 ^{4,5,7/}	29,22	0,54	0,15	-	0,33	-	0,48
12.	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}(\text{CH}_3)\text{-C}_2\text{H}_5$	34,30 ^{4,5/}	33,86	0,44	0,15	-	0,33	-	0,48
13.	$\text{C}_3\text{H}_7^{\text{H}}\text{-CH=CH-CH}(\text{CH}_3)_2$	39,1 ^{4,5/}	38,50	0,60	-	0,28	0,33	-	0,61
14.	$\text{CH}_2\text{-CH-C}(\text{CH}_3)_3$	29,58 ^{4,5,7/}	29,22	0,36	-	-	-	0,40	0,40
15.	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-C}(\text{CH}_3)_3$	34,41 ^{4,5/}	33,86	0,55	0,15	-	-	0,40	0,55
16.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CH=CH-C}(\text{CH}_3)_3$	39,18 ^{4,5/}	38,50	0,68	-	0,28	-	0,40	0,68
17.	$\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$	34,23 ^{4,5/}	33,86	0,37	-	0,28	-	-	0,28
18.	$\text{CH}_2\text{-CH-(CH}_2)_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$	38,8 ^{4,5/}	38,50	0,3	-	0,28	-	-	0,28
19.	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3$	38,96 ^{4,5/}	38,50	0,46	0,15	0,28	-	-	0,43

х) Вклад $\Delta\Delta\mathcal{A}^{\circ}$ алкил(макс.) определен в работе²¹.

xx) Вклады $\Delta\Delta\mathcal{A}^{\circ}$ метил(макс.), $\Delta\Delta\mathcal{A}^{\circ}$ изоалкил(макс.), $\Delta\Delta\mathcal{A}^{\circ}$ трет. алкил(макс.) рассчитаны из данных, приведённых в пп 1-4, 9-13 и 14-17 таблицы 2.

xxx) Экзальтация $\Delta\mathcal{A}^{\circ}$ адд. вычислена по формуле (1).

xxxx) Усреднённое значение.

Такой же характер зависимости $\Delta\Delta\eta^{\circ}_{\text{алкил(макс.)}}$ от строения алкильной группы наблюдается и для моно- и диалкилпроизводных ацетилена (табл. 3) :

$\Delta\Delta\eta^{\circ}_{\text{алкил, см}^3}$	0,73	0,44	0,40	0,27	0,00
Алкил, η	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_3\text{H}_7^{\text{H}}$	C_2H_5	CH_3	H

Можно заметить, что в ненасыщенных соединениях последовательность изменения величины вклада $\Delta\Delta\eta^{\circ}_{\text{алкил(макс.)}}$ и индукционного эффекта алкильных групп совпадает, так что третично-бутильная группа, проявляющая наибольший индукционный эффект, имеет максимальную величину вклада $\Delta\Delta\eta^{\circ}_{\text{алкил}}$ ^{x)}. Однако, из этого факта не следует делать вывод о том, что рефракционный вклад $\Delta\Delta\eta^{\circ}_{\text{алкил(макс.)}}$ обусловлен преимущественно индукционным влиянием алкильного заместителя, поскольку примерно такая же последовательность наблюдается при сопоставлении $\Delta\Delta\eta^{\circ}_{\text{алкил(макс.)}}$ и $\sigma_{\text{с}} = \sigma_{\text{Гаммета}} - \sigma_{\text{т}}$. Вероятно, что довольно значительная экзальтация ненасыщенных соединений, имеющих третично-бутильную группу, является следствием α -углеродной гиперконъюгации^{19, 33, 35/}. К тому же предпринятая нами попытка получить линейную корреляцию между $\Delta\Delta\eta^{\circ}_{\text{алкил}}$ для алкилпроизводных ненасыщенных и ароматических соединений и σ -константами заместителей^{14/} ($\sigma_{\text{т}}$, $\sigma_{\text{Гаммета}}$, $\sigma^{\circ}_{\text{Тафта}}$, $\sigma_{\text{РКабачника}}$) оказалась безуспешной. Существенно, что вклады $\Delta\Delta\eta^{\circ}_{\text{алкил(макс.)}}$ больше по величине у производных ацетилена, чем у соответствующих алкилпроизводных этилена. Это находится в соответствии с представлением о большем сверхсопряжении тройной связи с алкильной группой по сравнению с двойной связью^{34/}.

Согласно представлению об экзальтации рефракции как об избыточной поляризуемости, обусловленной η -электронной делокализацией (сопряжением), можно полагать, что вклад $\Delta\Delta\eta^{\circ}_{\text{алкил}}$ количественно характеризует именно де-

х) В ароматических соединениях нарушение этой последовательности, как уже отмечалось, связано с пространственными факторами.

Молекулярные рефракции, экзальтации и рефракционные вклады $\Delta\Delta\mathcal{R}^{\circ}$ алкил (макс.) алкил-производных ацетилена.

Таблица 3.

№ п/п	Соединение	n_D^{20} набл. см ³	n_D° адд. см ³	$\Delta\mathcal{R}^{\circ}$ набл. см ³	$\Delta\Delta\mathcal{R}^{\circ}(\text{CH}_3)$		$\Delta\Delta\mathcal{R}^{\circ}(\text{н-алкил})$ см ³	$\Delta\Delta\mathcal{R}^{\circ}(\text{н-алкил})$ см ³	$\Delta\Delta\mathcal{R}^{\circ}(\text{трет. алкил})$ см ³	$\Delta\Delta\mathcal{R}^{\circ}$ адд. см ³
					см ³	см ³				
1.	<chem>CH3-C#C-CH3</chem>	18,64 ^x 5,8,18,10,20/	18,11	0,53	0,27	-	-	-	-	0,,54
2.	<chem>C2H5-C#C-CH3</chem>	23,44 ^x 5,8,17,22,23/	22,75	0,69	0,27	0,40	-	-	-	0,67
3.	<chem>C3H7-C#C-CH3</chem>	28,05 ^x 8,10/	27,39	0,66	0,27	0,40	-	-	-	0,67
4.	<chem>C5H11-C#C-CH3</chem>	37,33 ^x 23/ 37,29 ^x 10/ 37,27 24/ 37,31 18/	36,67	0,64	0,27	0,40	-	-	-	0,67
5.	<chem>C2H5-C#C-C2H5</chem>	28,21 ^x 8,10,17,22,24/	27,38	0,81	-	0,40	-	-	-	0,80
6.	<chem>C3H7-C#C-C3H7</chem>	37,51 ^x 10,17,18,22/	36,67	0,84	-	0,40	-	-	-	0,80
7.	<chem>C4H9-C#C-C2H5</chem>	37,45 ^x 10,17,18,22,24,25/	36,67	0,78	-	0,40	-	-	-	0,80
8.	<chem>C5H11-C#C-C2H5</chem>	42,09 177	41,31	0,78	-	0,40	-	-	-	0,80
9.	<chem>C3H7-C#C-C2H5</chem>	32,83 227	32,03	0,80	-	0,40	-	-	-	0,80
10.	<chem>C4H9-C#C-C4H9</chem>	46,75 ^x 10,22,24,25/	45,95	0,80	-	0,40	-	-	-	0,80
11.	<chem>CH#C-CH(CH3)2</chem>	23,21 8/	22,75	0,46	-	-	0,44	-	-	0,44
12.	<chem>CH#C-CH(CH3)-C2H5</chem>	27,77 8/	27,39	0,38	-	-	0,44	-	-	0,44

Таблица 3 (продолжение).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
13.	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}_2\text{H}_5$	32,75 ^{x)} 8/	32,03	0,72	0,27	-	0,44	-	0,71
14.	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	33,02 ^{8/} 32,91 ^{26/}	32,03	0,93	-	0,40	0,44	-	0,84
15.	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	32,46 ^{27/}	32,03	0,43	-	-	0,44	-	0,44
16.	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	28,17 ^{8,21/}	27,39	0,78	0,27	-	0,44	-	0,71
17.	$\text{CH}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}_4\text{H}_9^{\text{H}}$	37,15 ^{28/}	36,67	0,48	-	-	0,44	-	0,44
18.	$\text{CH}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}_5\text{H}_{11}^{\text{H}}$	41,79 ^{28/}	41,31	0,48	-	-	0,44	-	0,44
19.	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	28,07 ^{8,17,20/} 28,15 ^{10,23,29/}	27,39	0,72	-	-	-	0,73	0,73
20.	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	33,00 ^{30/} 33,05 ^{20,31/}	32,03	0,99	0,27	-	-	0,73	1,00
21.	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_5$	47,10 ^{32/}	45,95	1,15	-	0,40	-	0,73	1,13

x) Для определения рефракций были использованы вещества со степенью чистоты выше 99% мол.

xx) Вклад $\Delta\Delta R^{\circ}$ метил(макс.) определен из данных табл.3, пп. 1-4; вклад $\Delta\Delta R^{\circ}_{\text{H-алкил}}$ получен в работе^{2/}; вклады $\Delta\Delta R^{\circ}$ втор.алкил(макс.) и $\Delta\Delta R^{\circ}$ трет.алкил(макс.) определены из данных табл.3, пп. 11-18 и 19-21 соответственно.

локализационную (неполярную) составляющую сверхсопряжения алкильной группы с π -электронной системой, а не определяемый b -константой полярный эффект.

Вклады $\Delta\Delta\kappa_{\text{алкил}}^0$ (макс.), обусловленные взаимодействием алкильных групп с сопряженными связями в диенах, составляют 0,3–0,4 см³/моль. Хотя зависимость между величиной вклада $\Delta\Delta\kappa_{\text{алкил}}^0$ и степенью делокализации сопряженной системы представляется несомненной, однако отсутствие надёжных рефрактометрических данных для высокосопряженных систем не позволяет пока её количественно выявить.

Л и т е р а т у р а

- 1 R.S. Mulliken, J. Chem. Phys., **7**, 356 (1939).
- 2 Б.А. Зайцев, Реакц. способн. орг. соед., **6**, вып. 2 (20), 398, 414; вып. 4 (22), 1022, 1034, 1045 (1969).
- 3 Б.В. Иоффе. Рефрактометрические методы химии. Изд. хим. лит..Л., 1960.
- 4 F.D. Rossini, K.S. Pitzer, R.L. Arnett, R.M. Braun, G.C. Pimentel. Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds. Carnegie Press, Pittsburgh, 1953.
- 5 R.R. Dresbach. Physical Properties of Chemical Compounds. Vol. 1–3, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1955–1961.
- 6 J. Timmermans. Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds. Vol. 1–2, Amsterdam, London, N.Y., 1950, 1965.
- 7 D.L. Camin, F.D. Rossini, J. Phys. Chem., **60**, 1446 (1956).
- 8 P. Pomerantz, A. Fookson, T.W. Mears, S. Rothberg, F.L. Howard, J. Res. Natl. Bur. Stand., **52**, 51 (1954).
- 9 E.N. Miller, K.W. Greenlee, J.M. Derfer, C.E. Boord, J. Org. Chem., **19**, 1882 (1954).

10. В. Wojtkowiak, Ann. Chim. (Paris), 2, (1-2), 5 (1964).
11. S. F. Birch, R. A. Dean, F. A. Fidler, R. A. Lowry, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1362 (1949).
12. F. W. Melpolder, J. E. Woodbridge, C. E. Headington, J. Amer. Chem. Soc., 70, 935 (1948).
13. V. N. Ipatieff, L. Schmerling, J. Amer. Chem. Soc., 60, 1476 (1938).
14. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин. Корреляционный анализ в органической химии. Изд. Ростовского ун-та, 1966, стр. 85, 169, 192, 274.
15. G. V. Arroswith, G. H. Jeffery, A. I. Vogel, J. Chem. Soc. 1965, 2072.
16. Физико-химические свойства индивидуальных углеводов. Ред. В. М. Татевский, М., 1960.
17. G. F. Hennion, T. F. Vanigan, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1381 (1946).
18. A. L. Henne, K. W. Greenlee, J. Amer. Chem. Soc., 67, 484 (1945).
19. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин. Корреляционный анализ в органической химии. Изд. Ростовского ун-та, 1966, стр. 339.
20. H. Neel, W. Zeil, Z. Elektrochem., 64, 962 (1960).
21. Selected Values of Properties of Hydrocarbons. Amer. Petrol. Inst. Res. Pr. 44, table 38a, april, 30, 1954; S. W. Ferris. Handbook of Hydrocarbons. Acad. Press, Inc., N. Y., 1955.
22. K. N. Campbell, S. L. Eveslage, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1851 (1945).
23. H. N. Miller, K. W. Greenlee, L. M. Derfer, C. E. Boord, J. Org. Chem., 19, 1882 (1954).
24. K. N. Campbell, L. T. Eby, J. Amer. Chem. Soc., 63, 2683 (1941).
25. K. N. Campbell, L. T. Eby, J. Amer. Chem. Soc., 63, 216 (1941).
26. Л. С. Дедусенко, Изв. АЗФАН, № 3, 87 (1940).
27. M. M. Lespieau, Bull. Soc. Chim., 45, 627 (1929).
28. В. И. Брегадзе, А. А. Пономаренко, Л. И. Захаркин, Нефтехимия, 1, 752 (1961).
29. L. F. Hatch, H. D. Weiss, T. P. Li, J. Org. Chem., 26, 61 (1961).
30. H. de Graef, Bull. Soc. Chim. Belg., 34, 427 (1925).
31. T. L. Jacobs, R. A. Meyers, J. Amer. Chem. Soc., 86, 5244 (1964).
32. K. N. Campbell, L. T. Eby, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1798 (1940).
33. F. D. Bartlett, J. Chem. Educ., 30, 29 (1953).
34. Е. Мюллер. Новые воззрения в органической химии. Изд. ИЛ, М., 1960, стр. 538.
35. М. Дьюар. Сверхсопряжение. Изд. "Мир", М., 1965, гл. 2, стр. 36.

Molecular Refraction and Structural Effects. VII.
Effect of Hyperconjugation on Molecular Refraction

B.A.Zaitsev

Institute of High Molecular Compounds, A.S. of the
U.S.S.R., Leningrad

Received January 10, 1972

S u m m a r y

Molecular refractions have been investigated for some alkylsubstituted aromatic and unsaturated compounds of high purity. The refraction contributions of $\Delta\Delta R_{\text{alkyl(max)}}^{\circ}$ due to the interaction (hyperconjugation) of alkyl groups with aromatic and unsaturated systems (see Tables 1-3 in the Russian text) were determined with the aid of a new system of additive constants². The dependence of the contribution of $\Delta\Delta R_{\text{alkyl(max)}}^{\circ}$ on the structure of alkyl group (the numbers of carbon atoms and the alkyl branching) is discussed. It was found that the $\Delta\Delta R_{\text{alkyl(max)}}^{\circ}$ values have no linear dependence on the σ constants of alkyl substituents. In multiple substitution in an aromatic or in an unsaturated system an additivity of exaltations $\Delta R_{\text{obs}}^{\circ}$ (see Eqn. (1)) could be observed if the alkyl groups participating in hyperconjugation do not affect each other sterically.

ОСНОВНОСТЬ ТРАНС-ЭТИЛЕНОВАХ АМИНОВ И ПЕРЕДАЧА ПОЛЯРНОГО
ЭФФЕКТА ЧЕРЕЗ АЛЛИЛЬНУЮ ГРУППУ.

Р.И.Кругликова, Г.Р.Калинина, Э.Ф.Абрамова.

Московский институт тонкой химической технологии
им.М.В.Ломоносова, М.Пироговская, I.

Поступило 18 января 1972 г.

Потенциометрическим титрованием определена относительная основность ряда транс-этиленовых аминов в нитробензоле. Показано, что транс-этиленовые амины более сильные основания по сравнению с аналогичными цис-этиленовыми аминами. Проведена корреляция основности аминов с σ^* заместителей, находящихся в γ -положении аллильной группы. Вычислены индукционные константы ряда γ -замещенных аллильных групп. Методом " $\rho - \rho$ " и " $\sigma - \sigma$ " найден трансмиссионный коэффициент аллильной группы, равный 0.28.

Продолжая изучение вопроса о передаче полярного эффекта через кратные связи мы синтезировали ряд транс-этиленовых аминов I вида $RCH=CHCH_2NR'_2$ и определили их относительную основность в нитробензоле (таблица I).

Сопоставление полученных данных по основности транс-этиленовых аминов с таковыми для цис-этиленовых аминов² показало, что транс-этиленовые амины являются более сильными основаниями по сравнению со своими цис-изомерами. Как видно из таблицы 2 основность транс-изомеров в среднем выше основности цис-изомеров на 15-25 мв, (что соответствует 0.25-0.4 ед. ρK_e). Полученный результат хорошо согласуется с данными, приведенными Оломуки³ для пяти пар цис- и транс-этиленовых

аминов, разность между основностью которых в воде оставляет ~ 0.2 ед. pK_a^X . Транс конфигурация полученных этиленовых аминов исключает прямое взаимодействие заместителя с реакционным центром через пространство, поэтому можно ожидать, что влияние заместителя на реакционный центр будет описываться уравнением Тафта. Для подтверждения этого была изучена зависимость основности $RCH=CHCH_2N(C_2H_5)_2$ и $RCH=CHCH_2NC_5H_{10}$ в нитробензоле, выраженной через $E_{I/2}$, от σ_R^* . Оказалось, что между величинами $E_{I/2}$ и σ_R^* существует линейная зависимость (см. рис. I)

$$E_{I/2} = E_{I/2}^0 + \alpha\rho\sigma_R^*$$

со следующими параметрами корреляции:

1. для соединений $RCH=CHCH_2N(C_2H_5)_2$

$$E_{I/2} = -362 \text{ мВ}, \alpha\rho = 57 \pm 12 \text{ мВ}, \gamma = 0.931, r = 7.9$$

2. для соединений $RCH=CHCH_2NC_5H_{10}$

$$E_{I/2} = -355 \text{ мВ}, \alpha\rho = 59 \pm 10 \text{ мВ}, \gamma = 0.955, r = 6.4$$

("а"-коэффициент Нернста, равный -59 мВ^5).

Убедившись в том, что существует линейная зависимость между основностью транс-этиленовых аминов и σ_R^* , мы вычислили индукционные константы χ -замещенных аллильных групп. Для этой цели были использованы значения относительной основности аминов в нитробензоле (табл. I) и параметры корреляции основности третичных алифатических аминов в нитробензоле, которые были получены ранее ⁴ и подтверждены в данной работе ($\alpha\rho = 208 \pm 7 \text{ мВ}$, $\gamma = 0.992$, $E_{I/2} = -316 \pm 4 \text{ мВ}$; значение $E_{I/2}$ уменьшилось на 50 мВ по сравнению с приведенным ранее вследствие использования другого стеклянного электрода).

X

Относительная основность цис-этиленовых аминов бралась с поправкой -50 мВ по отношению к данным, приведенным ранее ², так как транс-этиленовые амины были оттитрованы с другим стеклянным электродом. При титровании с этим электродом стандартных аминов, которые использовались в качестве таковых и в предыдущих наших работах ^{2,4,5}, были получены значения $E_{I/2}$ для них на 50 мВ ниже, чем ранее: $HC\equiv CCH_2N(C_2H_5)_2 - 189 \text{ мВ}$, $HC\equiv CCH_2NC_5H_{10} - 200 \text{ мВ}$, $C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_2 - 288 \text{ мВ}$.

R	-E _I /2		
	(CH ₃) ₂ N	(C ₂ H ₅) ₂ N	C ₅ H ₁₀ N
C ₆ H ₅	-	319	311
CH ₃ OCH ₂	304	326	321
CH ₃ COOCH ₂	285	315	307
CH ₃	-	360	354
HOCN ₂	321	344	332

Таблица I
Относительная основность транс-этиленовых аминов RCH=CHCH₂NR'₂ в нитробензоле

Формула	E _I /2 транс-E _I /2 цис
C ₆ H ₅ CH=CHCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	18
HOCH ₂ CH=CHN(C ₂ H ₅) ₂	25
HOCH ₂ CH=CHCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	22
CH ₃ OCH ₂ CH=CHCH ₂ N(CH ₃) ₂	15
CH ₃ OCH ₂ CH=CHCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	8

Таблица 2.
Разница в относительной основности цис- и транс-этиленовых аминов в нитробензоле.

Таблица 3.

Индукционные константы δ -замещенных аллильных групп.

Транс- RCH=CHCH ₂	$\sigma_{\text{транс-RCH=CHCH}_2}^*$	по литер. данным ⁶
C ₆ H ₅ CH=CHCH ₂	0.18	0.62
CH ₃ OCH ₂ CH=CHCH ₂	0.14	0.64
CH ₃ COOCH ₂ CH=CHCH ₂	0.18	0.80
CH ₃ CH=CHCH ₂	-0.027 ^{x/}	0
HOCH ₂ CH=CHCH ₂	0.07	0.51

^{x/} Индукционная константа кротильной группы, определенная на основании диссоциации карбоновых кислот в воде, равна 0.13⁶. С другой стороны, σ^* аллильной группы, определенная Холлом по данным основности алифатических аминов, так же равна 0.13⁷. Одна из этих величин, очевидно, не точна, так как σ^* кротильной группы должна быть меньше таковой аллила.

Индукционные константы γ -замещенных аллильных групп рассчитывались из уравнения:

$$E_{I/2} = 316 + 208 \sigma_{RCH=CHCH_2}^* + 208 \sum \sigma_R^*$$

Значения $\sigma_{RCH=CHCH_2}^*$, найденные по данным основности аналогов с диэтиламинной и пиперидиновой группами, хорошо совпадают между собой. Средние значения индукционных констант γ -замещенных аллильных групп приведены в таблице 3.

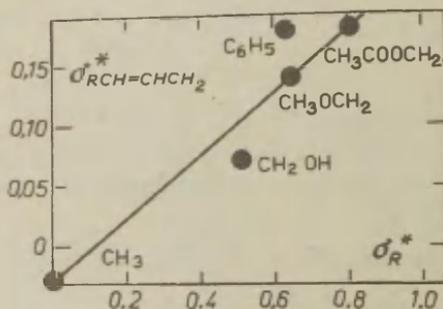


Рис. I

Корреляция относительной основности в нитробензоле соединений $RCH=CHCH_2N(C_2H_5)_2$ (I) и $RCH=CHCH_2NC_5H_{10}$ (II) с индукционными константами заместителей

Полученные данные о корреляции основности транс-этиленовых аминов с σ_R^* и об индукционных константах γ -замещенных аллильных групп позволили поставить вопрос о вычислении эффективности передачи полярного влияния заместителя через аллильную группу. Для решения этого вопроса мы воспользовались двумя методами: "ρ-ρ" и "σ-σ".

1. "ρ-ρ" способом трансмиссионный коэффициент аллильной группы был найден по формуле

$$\Sigma_{CH=CHCH_2}^* = \frac{\sigma_{RCH=CHCH_2NR'_2}}{\sigma_{RNR'_2}} = \frac{58}{208} = 0.28$$

где значение $\sigma_{RCH=CHCH_2NR'_2}$ было взято как среднее из корреляций I и II (рис. I), а $\sigma_{RNR'_2}$ - из корреляции установочных третичных аминов.

2. "σ-σ" способом трансмиссионный коэффициент аллильной группы был найден при сопоставлении величин $\sigma_{RCH=CHCH_2}^*$ с известными из литературы σ_R^* (см. таблицу 3 и рис. 2).

Между этими величинами существует линейная зависимость:

$$\sigma_{R^oCH=CHCH_2}^* = \sigma_{R^oCH=CHCH_2}^* + \chi_{CH=CHCH_2}^* \cdot \sigma_R^*$$

Расчет полученной зависимости методом наименьших квадратов дал следующие значения:

$$\sigma_{R^oCH=CHCH_2}^* = -0.03, \quad \chi_{CH=CHCH_2}^* = 0.027 \pm 0.05, \quad r = 0.945, \\ s = 0.033$$

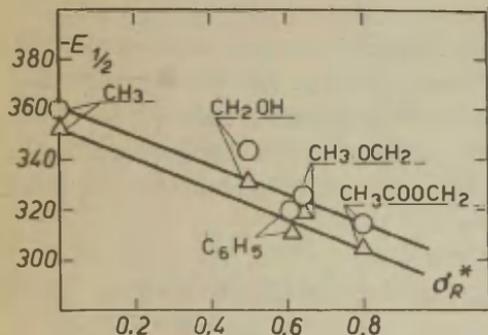


Рис. 2.

Корреляция индукционных констант χ -замещенных транс-аллильных групп с индукционными константами заместителей.

Значения эффективности передачи индукционного влияния через аллильную группу, найденные "ρ-ρ" и "σ-σ" способами хорошо совпадают. На их основе рассчитано среднее значение этой величины

$$\chi_{CH=CHCH_2}^* = 0.28 \pm 0.05$$

Эту величину, правда, следует рассматривать как оценочную, так как использованные корреляции имеют приближенный характер (коэффициенты корреляции 0.930, 0.955 и 0.945).

Сопоставление трансмиссионного коэффициента аллильной группы с ранее определенным из серии χ -замещенных пропаргил-аминов трансмиссионным коэффициентом пропаргильной группы ³ (0.33±0.03) показывает, что передача индукционного влияния через несопряженную тройную связь близка или несколько выше таковой через несопряженную двойную связь.

Надо отметить, что из рассмотрения реакционных серий, в которых кратные связи сопряжены с реакционным центром или заместителями были сделаны выводы о большей эффективности передачи полярного влияния через двойную связь, чем через трой-

Для титрования использовались соединения, чистота которых была не менее 99% по данным ГЖХ (Хроматограф ЛХМ-7А, детектор - катарометр, колонка 1м×6мм, 10% ПЭГ на целите-545).

Потенциометрическое титрование проводили на рН-метре ЛПУ-01 со стеклянным электродом марки ННТ-12-015 и каломельным электродом, заполненным насыщенным раствором хлористого калия в метаноле. Растворителем служил нитробензол марки "Для ячеек Керра" без дополнительной очистки. В качестве титранта использовали 0.1 н раствор хлорной кислоты в диоксане, который готовили растворением рассчитанного количества 72%-ной хлорной кислоты. Методика определения и расчета основности приведена в ⁵. Расчеты корреляций проведены методом наименьших квадратов на ЭВМ "Мир".

Л и т е р а т у р а

1. Р.И.Кругликова, Г.Р.Калинина, З.И.Абрамова, ЖОрХ, в печати
2. Р.И.Кругликова, Г.Р.Калинина, ЖОрХ, 7, 894 (1971).
3. M. Olovuki, *Ann.Chim.*, 5, 854 (1960).
4. Р.И.Кругликова, Г.Р.Калинина, ЖОрХ, 7, 857 (1971).
5. Р.И.Кругликова, С.В.Васильев, Л.А.Кундряцкова, Г.Р.Калинина, ЖОХ, 38, 1961, (1968).
6. а/. Справочник химика, т. III, "Химия", 1964.
б/. В.А.Пальм "Основы количественной теории органических реакций", "Химия", 1967.
7. H.K.Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5441 (1957).
8. M.Charton, *J. Org. Chem.*, 26, 735 (1961); 30, 974 (1965);
J. Am. Chem. Soc., 80, 5940 (1958).
9. J.J. Bloomfield, R. Fuchs, *J. Org. Chem.*, 26, 299 (1961); 28, 3209 (1963).

Basicity of trans-Ethyl Amines and the Transmission of Polar Effect by the Allyl Group

R.I.Kruglikova, G.R.Kalinina, Z.F.Abramova

Moscow M.V.Lomonossov Institute of Fine Chemical Technology, Moscow

Received January 18, 1972

S u m m a r y

Relative basicity of a number of γ -substituted trans-allylamines in nitrobenzene has been determined by potentiometric titration (see Table 1 in the Russian text). The $E_{1/2}$ values for γ -substituted allyldiethylamines (I) and for allylpiperidines (II) are in correlation with the σ^* values for substituents in the γ -position in the allyl group (see Fig. 1). The inductive constants for a series of γ -substituted trans-allyl groups have been calculated (see Table 3). The " $\rho - \rho$ " and the " $\sigma - \sigma$ " method have been used to determine the transmission coefficient for the allyl group of $Z \text{ CH=CHCH}_2 = 0.28 \pm 0.05$

К ВОПРОСУ О РАВНОВЕСНОМ
СОСТАВЕ МОНОГИДРАТА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

О.Л.Халдна, М.Э.-Э.Тамме

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

Поступило 19 января 1972 года.

Обсуждается выдвинутая гипотеза о том, что жидкий моногидрат серной кислоты практически не содержит H_2O и H_2SO_4 . Показано, что эта гипотеза не согласуется с зависимостью температуры затвердывания системы $H_2O - H_2SO_4$ от ее состава вблизи моногидрата серной кислоты.

Равновесный состав системы вода - серная кислота исследовался в ряде работ [1 - 6]. Что касается состава моногидрата серной кислоты (МГСК) (т.е. 84,482% H_2SO_4 по массе), то обычно считают его состоящей из частиц H_3O^+ , HSO_4^- , H_2O и H_2SO_4 [1 - 5, 7]. Однако недавно опубликована работа [6], в которой относительно равновесного состава МГСК высказано два новых положения: а) МГСК не содержит как H_2O так и H_2SO_4 ; б) в состав МГСК входит наряду с ионами H_3O^+ , HSO_4^- и ионная пара $H_3O^+ \cdot HSO_4^-$ (или $H_2O \cdot H_2SO_4$).

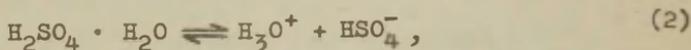
Ниже сделана попытка рассмотреть, согласуется ли такая точка зрения с кривыми затвердывания системы $H_2O - H_2SO_4$ вблизи МГСК.

МГСК имеет т.пл. $8,49^\circ C$ [8]. Добавление к МГСК как воды так и серной кислоты приводит к понижению т.пл. системы [8]. Обозначая депрессию т.пл. (считая от т.пл. МГСК) через θ , мы имеем [9]

$$\theta = - K_0 \ln a_1 \quad (1)$$

где K_0 - криоскопическая постоянная МГСК, a_1 - активность МГСК.

Если состав жидкого МГСК определяется положением равновесия



то a_1 равняется активности недиссоциированной части $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [10]. В таком случае, в первом приближении [11, 12], мы имеем:

$$a_1 = \frac{x_{\Gamma}}{x_{\Gamma}^0} \quad (3)$$

где x_{Γ} - мольная доля $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ в растворе, полученном путем добавления воды (серной кислоты) к чистому МГСК, x_{Γ}^0 - мольная доля $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ в чистом жидком МГСК. При этом следует помнить, что уравнение (3) представляет весьма грубое приближение; оно по-видимому применимо только в узком интервале концентраций серной кислоты, где коэффициент активности $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{HSO}_4^-$ ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) практически постоянен.

Если содержание H_2SO_4 (H_2O) в МГСК ничтожно, то добавленная к нему вода (серная кислота) практически не может вступать в реакцию согласно уравнению



Следовательно, добавка H_2SO_4 (H_2O) только разбавляет МГСК, вызывая лишь пренебрежимо малое смещение равновесия (2). Соответствующую константу равновесия

$$K = \frac{x_{\Gamma}}{x_{\text{H}_3\text{O}^+} x_{\text{HSO}_4^-}} \quad (5)$$

(где $x_{\text{H}_3\text{O}^+}$ и $x_{\text{HSO}_4^-}$ - мольные доли соответствующих ионов) можно считать постоянной в рассматриваемом узком интервале концентраций серной кислоты, где применимо уравнение (3). Из работы [6] следует, что в растворах, содержащих от 85,92 до 81,89% H_2SO_4 (по массе) $1,54 \leq K \leq 1,63$.

Для вычисления зависимости a_1 (3) от K (5) и добавленных к МГСК количеств $H_2O(H_2SO_4)$ допустим, что дана смесь, состоящая из M г-молей H_2O и M г-молей H_2SO_4 . Тогда

$$N_{\Gamma} + N_{H_3O^+} = M \quad (6)$$

и

$$N_{H_3O^+} = N_{HSO_4^-} = N_1 \quad (7)$$

где N_{Γ} , $N_{H_3O^+}$ и $N_{HSO_4^-}$ — количества г-молей жидкого $H_2O \cdot H_2SO_4 (H_3O^+ \cdot HSO_4^-)$, H_3O^+ и HSO_4^- соответственно. Теперь можно записать

$$x_{\Gamma} = \frac{N_{\Gamma}}{N_{\Gamma} + 2N_1 + N_s} \quad (8)$$

$$x_1 = x_{H_3O^+} = x_{HSO_4^-} = \frac{N_1}{N_{\Gamma} + 2N_1 + N_s} \quad (9)$$

где N_s — число г-молей добавленной воды (серной кислоты). Нетрудно показать, что при $M = 8,614$ г-молей N_s численно равно моляльной концентрации добавленного соединения. В чистом моногидрате серной кислоты $N_s = 0$.

Подставляя (8) и (9) в (5) получим после преобразований:

$$N_{\Gamma}^2 (K + 1) - N_{\Gamma} [2M (K + 1) + N_s] + KM^2 = 0 \quad (10)$$

откуда

$$N_{\Gamma} = M \left[1 + z - \sqrt{(1 + z)^2 - \frac{K}{K + 1}} \right] \quad (11)$$

где

$$z = \frac{N_s}{2M(K + 1)} \quad (12)$$

Задавая численные значения для K и N_S , по уравнению (I2), (II); (8), (9) и (3) нетрудно вычислить значения a_T , входящие в (I). Принимая в (I) $K_0 = 33,91$ [7], таким путем вычислены зависимости θ (I) от заданных значений K и N_S (см. табл. I). Оказалось (см. табл. I), что θ весьма слабо зависит от численного значения K . Поэтому зависимость θ от N_S при $K=1$ представляет достаточно точно и другие аналогичные зависимости, (часть из которых приведено в табл. I). Такая зависимость $\theta = \varphi(N_S, K=1)$ показана и на рис. I откуда видно, что она не совпадает с соответствующей экспериментальной зависимостью [8]. Из этого может быть сделан вывод, что допущение о практически полном отсутствии в равновесном составе МГСК H_2O и H_2SO_4 вряд ли соответствует действительности. Это тем более вероятно, что инфракрасная полоса поглощения при 965 см^{-1} , принадлежащая недиссоциированным молекулам серной кислоты отсутствует лишь в растворах, содержащих менее $82\% H_2SO_4$ (по массе). [6]. Кроме того, в работе [7] удалось описать экспериментальную зависимость θ от состава системы $H_2O-H_2SO_4$ вблизи МГСК, исходя из допущения, что в равновесный состав МГСК входят H_2O , H_3O^+ , H_2SO_4 и HSO_4^- .

Что же касается присутствия в равновесном составе МГСК ионных пар H_3O^+ , HSO_4^- (или H_2SO_4 , H_2O) наряду с H_2O , H_2SO_4 , H_3O^+ и HSO_4^- , то этот вопрос пока еще не нашел своего ответа.

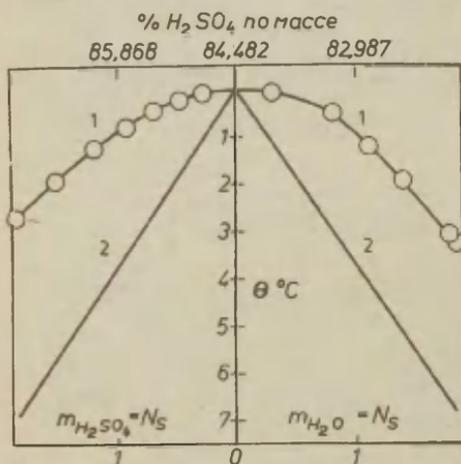


Рис. I. Зависимость температуры затвердывания от состава системы вода - серная кислота

1 - экспериментальные данные [8]

2 - рассчитано согласно (I) исходя из гипотезы, что МГСК практически не содержит H_2O и H_2SO_4 .

Таблица I

Зависимость $\theta = \varphi(N_s, K = 1)$

K(5)	$\theta (1) \text{ } ^\circ\text{C}$		
	$N_s = m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,073$	$N_s = m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,6966$	$N_s = m_{\text{H}_2\text{O}} = 1,7584$
0,01	0,2868	2,688	6,590
0,1	0,2867	2,686	6,578
I	0,2865	2,673	6,506
10	0,2863	2,652	6,387
100	0,2862	2,642	6,328
$\theta_{\text{эксп.}} \text{ } ^\circ\text{C}$ из [8]	0,0059	0,497	3,077
% H_2SO_4 по массе [8]	84,371	83,435	81,888

Л и т е р а т у р а

1. T.F.Young, L.A.Blatz, Chem. Rev., 44, 93, 1949.
2. T.F.Young, Rec. Chem. Progr., 12, 81, 1951.
3. T.F.Young, L.F.Maranville, H.M.Smith, The Structure of Electrolytic Solutions, J.Wiley, N.Y., 1959 p. 35.
4. T.F.Young, G.E.Walrafen, Trans. Faraday Soc., 57, N 1, 34, 1961.
5. Н.Г.Зарахани, М.И. Винник, Ж. физ. химии, 34, 503, 1963.
6. Н.Г.Зарахани, Н.Б. Либрович, М.И. Винник, Ж. физ. химии, 45, 1733, 1971.
7. М.Э.-Э.Тамме, Ю.Л.Халдна, Этот сборник, 8, 247, 1971.

8. J. E. Kunzler, W. F. Giauque, J. Am. Chem. Soc., 74, 5271, 1952.
9. Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. И. Еремин, А. В. Киселев, В. П. Лебедев, Г. М. Панченков, А. И. Шлыгин, Курс физической химии I, Госхимиздат, Москва, 233, 1963.
10. Л. И. Антропов, Теоретическая электрохимия, Изд. "Высшая школа", М. 38, 1965.
11. P. A. H. Wyatt, Trans. Faraday Soc. 52, 806, 1956.
12. А. А. Акопян, Химическая термодинамика, Изд. "Высшая школа" М. 395, 1963.

About the Equilibrium Composition of Liquid
Sulphuric Acid Monohydrate

Ü. Haldna, M. Tamme

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

Received January 19, 1972

S u m m a r y

As it is generally accepted the liquid sulphuric acid monohydrate $H_2O \cdot H_2SO_4$ (84,482 % H_2SO_4) consists of HSO_4^- , H_3O^+ , H_2SO_4 and H_2O . But recently M. Vinnik⁵ has suggested that liquid sulphuric acid monohydrate contain neither H_2SO_4 nor H_2O . His hypothesis proved not to be consistent with the dependence of the melting points of the system $H_2SO_4-H_2O$ on its composition being close to that of pure sulphuric acid monohydrate.

ОСНОВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ПИПЕРИДИНА И ПЕРЕДАЧА ПОЛЯРНЫХ
ЭФФЕКТОВ ЧЕРЕЗ ПИПЕРИДИНОВЫЙ ЦИКЛ.

УП. Основность геометрических изомеров 4-замещенных
1,2,5-триметил-4-окси- и 1,2,5-триметил-4-ацетокси-
пиперидинов в водном метаноле.

К.И.Рсманова, С.В.Богатков, Т.Д.Сокслова, Ю.Ф.Малина,
Б.В.Унковский

Московский институт тонкой химической технологии
им.М.В.Ломоносова, М.Пироговская, д.1.

Поступило 31 января 1972 г.

Методом потенциометрического титрования в 50% (об.) водном метаноле при 25° изучена основность геометрических изомеров 4-замещенных 1,2,5-триметил-4-окси- и 1,2,5-триметил-4-ацетоксипиперидинов. Показано, что во всех случаях основность соединений с экваториальной OH- или ОСОСН₃- группой подчиняется корреляции по Тафту значительно хуже и с меньшим значением ρ^* , чем основность их эпимеров. Этот эффект, таким образом, не связан с влиянием растворителя или внутримолекулярной водородной связи между геминальными заместителями при C₄ и, возможно, объясняется диполь-дипольным взаимодействием этих заместителей.

В последние годы было надежно установлено, что основность геометрических изомеров замещенных пиперидинов и 2-метилдекагидрохинолинов различается в зависимости от пространственной ориентации заместителей при C₄ пиперидинового цикла¹⁻⁴. Однако характер этого различия в основности стереоизомерных соединений, названного нами ранее "стереополярным эффектом", по данным разных работ¹⁻⁴ оказался неодинаковым.

Так, при изучении основности нескольких серий 4-замещенных 4-оксипиперидинов было выяснено^{1,2}, что в ряду геометрических изомеров с аксиально ориентированной OH-группой и меняющимся экваториальным заместителем при C₄ пиперидинового цикла (γ -изомеры) основность в метаноле и нитробензоле хорошо коррелируется с индукционными константами заместителей σ^* . В то же время в ряду их эпимеров с экваториальным гидроксилем и аксиально ориентированной переменной группой при C₄ (β -изомеры) корреляция основности с σ^* -константами заместителей резко ухудшается.

Различие в основности стереоизомеров (в воде) было установлено также в работах^{3,4} на примере некоторых 4-замещенных 2-метилдекагидрохинолинов, однако у этих соединений в обоих рядах геометрических изомеров основность коррелировалась с индукционными константами заместителей при C₄ пиперидинового цикла независимо от их пространственного расположения, при этом величина ΔpK_a эпимеров всегда оставалась постоянной.

Необходимо было попытаться выяснить причины такой противоречивости результатов. Надо сказать, что нарушение корреляции между основностью β -изомеров 4-замещенных 4-оксипиперидинов и σ^* не может являться следствием конформационной лабильности этих соединений, как это предполагалось в работе⁴. Это было показано нами в работе² при изучении основности конформационно стабильных геометрических изомеров 4-замещенных 2-метил-4-оксидекагидрохинолинов с исключаящим возможность конверсии транс-сочленением пиперидинового и циклогексанового циклов. Было найдено, что и у этих соединений при аксиальной ориентации переменных заместителей при C₄ корреляция основности с σ^* нарушается точно так же, как и у их моноциклических аналогов¹. В связи с этим надо было рассмотреть другие причины отмеченных выше нарушений корреляции, к которым могли относиться влияние растворителя, а также взаимодействие геминальных гидроксила и второго заместителя при C₄ за счет возникновения внутримолекулярной водородной связи типа $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}<$ или $\text{OH}\cdots\pi$. По дан-

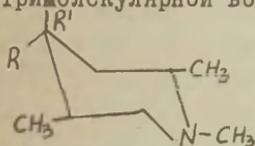
ным⁵ геометрические изомеры некоторых замещенных 1,2,5-триметил-4-оксиперидинов существенно различаются между собой по склонности к образованию внутримолекулярной водородной связи между заместителями при C_4 в зависимости от их пространственной ориентации, кислотно-основных свойств гидроксильной группы и от конформации молекулы в целом.

С целью выяснения влияния этих факторов на основность исследуемых соединений была предпринята настоящая работа, включавшая две задачи:

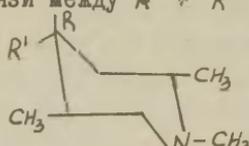
а/ изучить основность геометрических изомеров 4-замещенных 1,2,5-триметил-4-оксиперидинов (I β, γ -УП β, γ) в 50% (об.) водном метаноле (в связи с нерастворимостью большинства веществ в воде);

б/ изучить в том же растворителе основность геометрических изомеров 4-замещенных 1,2,5-триметил-4-этоксиперидинов (УШ β, γ -XIII β, γ); структура неизменного заместителя

$R' = CH_3COO$ в этом случае исключала возможность образования внутримолекулярной водородной связи между R и R' .



γ -изомеры (I γ -XIII γ)



β -изомеры (I β -XIII β)

$R' = OH, OCOCH_3$; $R = H, C_2H_5, C_6H_5, C \equiv CH, C \equiv N, COCH_3, COOCH_3$.

Экспериментальная часть.

Все исследуемые соединения были получены по ранее описанным методикам^{6,7}. Основность определялась методом потенциометрического титрования в 50% (об.) водном метаноле с помощью прецизионного pH-метра ОР-205 (Radelkis, Венгрия) со стеклянным электродом ОР 717-I/A и каломельным электродом ОР 810, заполненным насыщенным водно-метанольным раствором KCl . Раствор термостатировался при 25° . Методика титрования и расчета pK_a приведена в⁸. Результаты приведены в табл. I, 2. Все корреляции рассчитывались методом наименьших квадратов на ЭВМ "Мир", полученные ре-

зультаты приведены в табл.3.

Основность геометрических изомеров 4-замещенных I,2,5-триметил-4-окси- и I,2,5-триметил-4-ацетокси-пиперидинов в 50% (об.) водном метаноле при 25⁰.

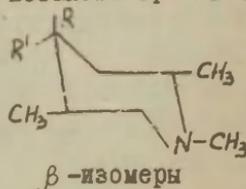
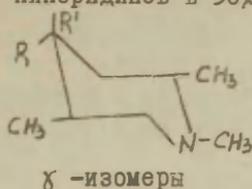


Табл. I

R	Заместитель R' = OH			Заместитель R' = OCOCH ₃		
	№ соединения	pK _a		№ соединения	pK _a	
		γ-изомеры	ε-изомеры		γ-изомеры	β-изомеры
H	I	8.99	8.52	УШ	8.28	7.90
C ₂ H ₅	III	9.05	8.59	IX	8.43	8.22
O=CH	III	8.28	8.00	X	7.69	7.50
C ₆ H ₅	IV	8.67	8.34	XI	8.02	7.88
COCH ₃	V	8.11	8.30	XII	7.48	7.83
C≡N	VI	6.94	-	XIII	6.70	-
COOCH ₃	VI	8.09	8.16	-	-	-

Средняя ошибка объемного определения 2%.
 Число расчетных точек 15-18.
 Средне-квадратичная ошибка определения pK_a не более 0.03.

Обсуждение результатов.

1,2 Сопоставление полученных данных с результатами работ показывает, что в водно-метанольном растворе полностью соблюдаются все найденные ранее в абсолютном метаноле и нитробензоле закономерности взаимосвязи основности геометрических изомеров исследуемых соединений и индукционными константами заместителей при C₄, а именно:

I/ Геометрические изомеры 4-замещенных I,2,5-триметил-

-4-оксипиперидинов с аксиально ориентированной OH-группой /I α - УIII δ / имеют, как правило, большую основность, чем их эпимеры по C₄ пиперидинового цикла (I β -УП β).

2/ Основность соединений I δ -УП δ хорошо коррелируется с σ^* -константами экваториальных заместителей R (рис. I и табл. 3)^{ж/}, при этом величина $\rho^* \approx -1.5$, т.е. хорошо совпадает с определенной ранее¹⁰ для аналогичного ряда 4-замещенных I-метилпиперидинов в том же растворителе^{жж/}.

3/ Корреляция основности β -эпимеров (I β -УП β) с индукционными константами аксиальных заместителей R при C₄ выполняется значительно хуже, причем величина ρ^* в этой реакционной серии намного меньше, чем в ряду соединений I δ -УП δ (рис. I и табл. 3).

Из этих данных вытекает, что природа растворителя не оказывает существенного влияния на характер зависимости ρ_K от пространственной ориентации заместителей при C₄ у соединений типа I-УП и на проявление у них "стереополярного эффекта". Нарушение корреляции ρ_K - σ^* в ряду геометрических изомеров I β -УП β не может быть также объяснено конверсией их молекул в растворе, поскольку в работах^{6,7} нами с помощью спектров ЯМР была установлена конформационная стабильность этих соединений в растворах.

Чтобы проверить, не связаны ли наблюдаемые факты с влиянием внутримолекулярных водородных связей между гидроксидом и заместителями при C₄ пиперидинового цикла, нами была изучена основность геометрических изомеров 4-замещенных I,2,5-триметил-4-ацетокси-пиперидинов (УШ β, δ -ХШ β, δ) (табл. I). Из данных табл. 3 и рис. 2 видно, что и в этой

ж/ Как и в безводном метаноле, корреляция заметно ухудшается за счет точки для ацетиленового спирта (Ш δ) (см. табл. 3). Возможно, это связано с отсутствием в литературе однозначного значения σ^* для C \equiv CH-группы⁹.

жж/ Хорошо совпадает также значение ρ^* для установочных веществ (-2.98 \pm 0.04) с найденным ранее¹⁰. Отличие в ρ_K на 0.23 ед. связано с изменением температуры от 18-20⁰ в ¹⁰ до 25⁰.

реакционной серии геометрические изомеры с аксиальной ОСОСН₃-группой (УШ δ -ХШ δ) имеют, как правило, большую основность, чем их эпимеры по С₄ (УШ β -ХШ β). В ряду 4-замещенных 4-ацетоксипиперидинов (УШ δ -ХШ δ), также, как и у пиперидолов (I δ -УП δ) основность хорошо коррелируется с σ^* для экваториальных заместителей R, причем величина ρ^* лишь незначительно отличается от значения ρ^* для пиперидолов (I δ -УП δ) (см. табл. 3). В ряду геометрических изомеров 4-ацетоксисоединений с переменным аксиальным заместителем R при С₄ и экваториальной СН₃СОО-группой (УШ β -ХШ β), также, как и в ряду пиперидолов (I β -УП β) корреляция выполняется значительно хуже, и величина ρ^* мала (табл. 3 и рис. 2). Эти данные показывают, что взаимодействие геминальных заместителей при С₄ пиперидинового цикла у стереоизомерных пиперидолов за счет внутримолекулярных водородных связей не оказывает заметного влияния на основность этих соединений.

В то же время анализ всех данных о зависимости основности геометрических изомеров 4-замещенных производных пиперидина моно- и бициклической структуры от пространственной ориентации заместителей при С₄ пиперидинового цикла^{I-4}, убеждает в том, что взаимодействие геминальных заместителей является важным фактором, но оно, по-видимому, носит главным образом характер электростатического (диполь-дипольного) взаимодействия и определяется прежде всего электроотрицательностью атомов, непосредственно связанных с С₄-атомом. Хорошая корреляция основности и σ^* соблюдается при этом у геометрических изомеров, у которых С₄-атом пиперидинового цикла связан с электроотрицательным атомом (O, Cl) аксиальной связью, а со слабо электроотрицательным атомом (C, H) переменного заместителя R - экваториальной связью - соединения типа I δ -ХШ δ и 4-моно-замещенные 2-метилдекагидрохинолины с аксиальным заместителем (тип А). У соединений типа А специфический эффект аксиального заместителя остается постоянным, независимо от σ^* экваториальных заместителей. Аналогичная ситуация имеет место для любых моно-замещенных производных с экваториальным переменным заместителем, т.е.

Основность установочных аминов в 50% (об.) водном метаноле при 25°.

Табл.2

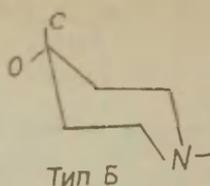
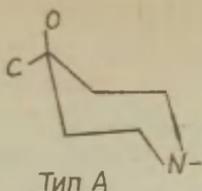
№ соединения	Ф о р м у л а	$\Sigma \sigma^*$	pK _a
XIV	C ₆ H ₅ /CH ₂ / ₃ N /C ₂ H ₅ / ₂	-0.173	9.60
XV	C ₆ H ₅ CH ₂ N C ₅ H ₁₀	0.075	8.82
XVI	C ₆ H ₅ CH ₂ N /CH ₃ / ₂	0.215	8.39
XVII	C ₆ H ₅ /CH ₂ / ₃ N /CH ₃ / ₂	0.030	8.98
XVIII	HC≡CCH ₂ N /C ₂ H ₅ / ₂	0.560	7.23

Корреляция основности геометрических изомеров 4-замещенных 1,2,5-триметил-4-окси- и 1,2,5-триметил-4-ацетоксипиперидинов в 50% (об.) водном метаноле при 25° с индукционными константами переменных заместителей при C₄.

Табл.3

Соединения, включенные в корреляцию	П а р а м е т р ы к о р р е л я ц и и			
	ρ^*	γ	S	pK _a ⁰
I α -уп δ	-1.49±0.16	0.972	0.18	9.08
I α , II α , IV α -уп β	-1.56±0.08	0.994	0.09	9.06
I β -уп β	-0.59±0.11	0.941	0.08	8.55
УШ α -ХШ α	-1.21±0.14	0.973	0.16	8.36
УШ α , IX α , XI α -ХШ α	-1.28±0.08	0.994	0.08	8.33
УШ β -ХШ β	-0.61±0.23	0.835	0.16	8.06
XIV - XVIII	-2.98±0.04	0.999	0.02	9.06

специфический эффект аксиального Н также остается постоянным (или равен 0). Напротив, эпимерные соединения типа Б, у которых C₄-атом пиперидинового цикла связан экваториальной связью с атомом кислорода, а аксиальной - с C-атомом переменного заместителя (производные β -ряда),



подчиняются уравнению Тафта намного хуже и со значительно меньшей реакционной константой ρ^* . Можно предположить, что это различие обусловлено взаимодействием диполей связей C_4 -атома пиперидинового цикла, с непосредственно присоединенными к нему атомами, причем характер такого взаимодействия оказывается различным в зависимости от того, аксиально или экваториально располагается высоко-полярная связь. В последнем случае влияние заместителей оказывается неаддитивным, что и приводит к рассмотренным выше явлениям. Эта гипотеза будет нами проверена и обсуждена в одной из последующих работ.

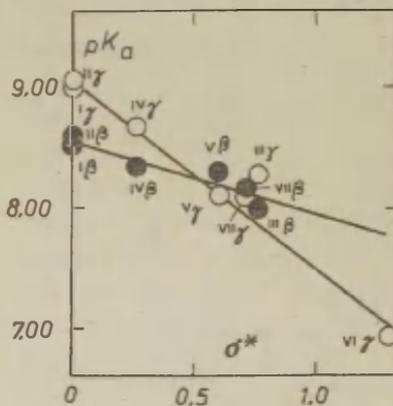
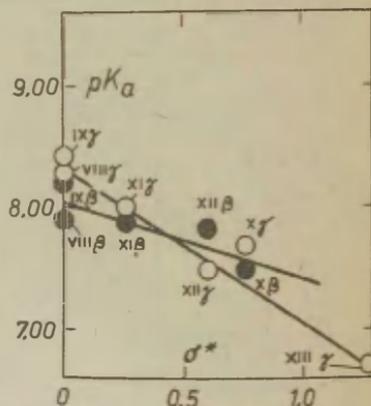


Рис. I



Л и т е р а т у р а

1. Т.Д.Соколова,С.В.Богатков,Ю.Ф.Малина,Б.В.Унковский, Е.М.Черкасова, Этот сборник,4,68,445 (1967).
2. Т.Д.Соколова,С.В.Богатков,Ю.Ф.Малина,Б.В.Унковский, Этот сборник,7,626 (1970).
3. Д.В.Соколов,Г.С.Литвиненко,В.И.Артюхин,А.А.Андрусенко, Изв.АН КазССР,1965,сер.хим.№ 4,73.
4. Г.С.Литвиненко,В.И.Артюхин,А.А.Андрусенко,Д.В.Соколов, В.В.Соснова,М.Н.Акимова, Этот сборник,7,960 (1970).
5. Б.В.Унковский,В.Б.Белянин,И.А.Мохир,Е.М.Уринович,ЖОХ,33, 2540 (1963);Б.В.Унковский,В.Б.Белянин,Е.М.Уринович, Ю.Ф.Малина,ЖОРХ,2,1148 (1966);В.И.Мамонов,Г.Г.Дворянцева,Н.П.Шулаев,Б.В.Унковский,ХГС,1969,664.
6. И.Н.Назаров,Д.В.Соколов,В.Н.Ракчеева,Изв.АН СССР,ОХН, 1954,80; И.Н.Назаров,В.Н.Райгородская,В.А.Руденко, Изв.АН СССР,ОХН,1949,504; И.Н.Назаров,И.А.Мохир,Б.В.Унковский,Г.С.Гусакова,ЖОХ,29,1867 (1959); И.Н.Назаров, Б.В.Унковский,ЖОХ,26,3181 (1956); Н.С.Простаков,Н.И.Михеева,ЖОХ,31,108 (1961).
7. Т.Д.Соколова,Ю.В.Колосов,Ю.Ф.Малина,С.В.Богатков,Б.В.Унковский,ХГС,1972 (в печати).
8. С.В.Богатков,Е.Я.Скобелева,Е.М.Черкасова,ЖОХ,36,134 (1966); Т.И.Рулева,С.В.Богатков,Е.М.Черкасова,Т.А.Антонова,ЖОХ,37,66 (1967).
9. Р.И.Кругликова,С.В.Богатков,Л.Н.Жесткова,Л.А.Кундрюцкова,Б.К.Берестевич,Б.В.Унковский, Этот сборник,8, (1971).
- 10.Т.Д.Соколова,С.В.Богатков,Ю.Ф.Малина,Б.В.Унковский, Е.М.Черкасова, Этот сборник,6,610 (1969).

Basicity of Piperidine Derivatives and Transmission of Polar Effects through Piperidine Ring. VII. Basicity of Geometric Isomers of 4-Substituted 1,2,5-Trimethyl-4-hydroxy- and 1,2,5-Trimethyl-4-acetoxy-piperidines in Aqueous Methanol

K.I.Romanova, S.V.Bogatkov, T.D.Sokolova,
Yu.F.Malina, B.V.Unkovsky

Moscow M.V.Lomonosov Institute of Fine Chemical Technology, Moscow

Received January 31, 1972

S u m m a r y

The basicity of the geometric isomers of 4-substituted 1,2,5-trimethyl-4-hydroxy- (I-VII) and 1,2,5-trimethyl-4-acetoxy-piperidines (VIII-XIII) in aqueous methanol (50 % vol. of methanol) at 25°C has been studied. The potentiometric titration method was made use of. The data obtained (see Table 1 in the Russian text) collated with those in previous papers^{1,2} seem to prove that the basicity of isomers containing an axially oriented OH-group and the variable equatorial substituent R (α -isomers) can be correlated with the σ^* values for R irrespective of the solvent used. In contrast, the basicity of β -isomers containing an equatorial OH-group and the variable axial substituent R shows a considerably worse correlation with the σ^* values for R, the ρ^* values being lower (see Table 3, Fig. 1). Thus, the so-called "stereopolar effect" does not depend on the nature of the solvent. Neither the geometric lability of compounds studied nor the influence of intramolecular hydrogen bonding between the geminal substituents at C₄ of the piperidine ring can be taken to account for the phenomenon, because analogous effects can be observed in the series both of 4-hydroxy- (I - VII) and as well as of the 4-acetoxy-derivatives (VIII-XIII), though in the latter case such a bonding cannot occur.

The data obtained together with those in our previous papers^{1,2} and those in papers by other authors^{3,4}, led us to the assumption that the specific effect of the axial substituents depends upon the dipole-dipole interaction of the geminal substituents, first of all upon the electronegativity of atoms directly bound to C₄ of the piperidine ring. If the C₄ atom is bound to an electronegative atom (C,Cl) through an axial bond, or even if one of the substituents R is equal to H, a good Taft correlation and equal ρ^* values can be obtained for both series of epimers. On the contrary, if the C₄ atom is bound to the O-atom through an equatorial bond and to the C-atom of the variable substituent through an axial bond, the effect of the latter is not constant and it cannot be satisfactorily described by the Taft equation.

АЦИЛИРОВАНИЕ АРСМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ ТИОУКСУСНЫМ
АНГИДРИДОМ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ.

М.Н.Сорокин, Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник

Донецкий государственный университет
Донецкое отделение физико-органической химии
института физической химии им. Л.В.Писаржев-
ского АН УССР

Поступило 31 января 1972 г.

Изучено влияние кинетика ацилирования ариламинов тиоуксусным ангидридом в ряде растворителей. Несмотря на то, что растворители различаются между собой и полярностью и механизмом сольватации, константы скорости реакций при переходе от одного растворителя к другому изменяются крайне незначительно. Изучено влияние температуры и структуры ацилируемых аминов на эти реакции. На примере реакций ацилирования *p*-хлоранилина и *N*-метил-*m*-нитроанилина изучен кинетический дейтериевый изотопный эффект. Высказаны соображения о механизме реакции.

Ранее [1] было показано, что реакции ацилирования ариламинов тиоангидридами имеют ряд характерных особенностей, отличающих их от аналогичных реакций с участием как ангидридов, так и галогенангидридов карбоновых кислот. В связи с этим представляет интерес исследовать влияние природы растворителя на кинетику ацилирования ариламинов тиоангидридом, чтобы полнее охарактеризовать механизм этой реакции. С указанной целью в настоящей работе сопоставлены данные по изучению кинетики реакций тиоуксусного ангидрида с анилином, *p*-хлор-, *m*-хлор- и *m*-нитроанилином в различных растворителях. Из всех этих реакций только реакции в бензоле были исследованы нами ранее [1]. Кроме того, было изучено влияние

температуры и структуры ацилируемого ариламина на данный процесс. Определен также кинетический дейтериевый изотопный эффект (путем дейтерирования - NH_2 и - NH групп соответственно в *p*-хлоранилине и *N*-метил-*m*-нитроанилине), что помогает установить лимитирующие скорость стадии в такого рода превращениях.

ВЕЩЕСТВА, МЕТОДИКА, РАСЧЕТЫ.

Тиоуксусный ангидрид синтезирован по известной методике [2] и очищен многократной перегонкой в вакууме.

Анилин и *m*-хлоранилин [3], *p*-хлоранилин [4], *m*-нитроанилин и нитробензол [5], циклогексан и хлорбензол [6], толуол [7] очищены, как указано ранее.

N-Метил-*m*-нитроанилин синтезирован по известной методике [8] и очищен, как указано в [9].

N, *N*-Дидейтеро-*p*-хлоранилин и *N*, *N*-метилдейтеро-*m*-нитроанилин синтезированы известным способом [10, 11]. Анализ ИК-спектров показал, что дейтерирование аминогруппы в продуктах прошло не менее, чем на 96%.

Измерение скорости реакции производилось по методике [12]. При проведении опытов с дейтерированными аминами принимались указанные в [11] меры предосторожности, позволяющие исключить обмен дейтерия на водород при контакте с влагой воздуха. Эффективные константы скорости k во всех растворителях вычислялись по уравнению второго порядка:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right), \quad (1)$$

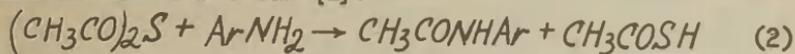
где a - начальная концентрация ацилирующего агента (моль/л), равная начальной концентрации амина, x - глубина превращения, t - время (сек).

При обработке экспериментальных данных применяли метод наименьших квадратов. Энергия активации (E_A) и энтропия активации (ΔS^*) вычислялись, как указано ранее [13, 14]. Оценка точности вычислений характеризовалась средним квадратичным отклонением S , которое определялось методами

математической статистики [15]. Коэффициенты корреляции ζ рассчитывались обычным способом.

РЕЗУЛЬТАТЫ.

Реакция взаимодействия тиоуксусного ангидрида с ариламином описывается схемой [1]:



Выделяющаяся здесь тиоуксусная кислота в отличие от уксусной [3] каталитически не воздействует на процесс [12], а образующийся по ходу реакции ацетанилд в условиях эксперимента в осадок не выпадает.

Эффективные константы скорости k , вычисленные по уравнению (1), во всех растворителях, кроме циклогексана, практически не меняются по ходу реакции. При ацилировании анилина тиоуксусным ангидридом в циклогексане при $a = 0,005$ моль/л эффективная константа скорости реакции не остается постоянной (табл. I) и возрастает с увеличением выхода продуктов реакции. Известно, что кинетика многих реакций в циклогексане и подобных ему растворителях осложнена [6, 16, 17]. Например, в случае галогенангидридов это осложнение вызвано гетерогенным катализом, выпадающим в осадок продуктов реакции [6, 16, 17]. Чтобы уточнить причину роста скорости реакции по ходу процесса в данном случае, мы изучили кинетику реакции анилина с тиоуксусным ангидридом при 10-ном избытке ацетанилида по сравнению с реагентами. В циклогексане ацетанилд в таком количестве не растворяется полностью: одна часть его образует насыщенный раствор, а другая находится в гетерогенном состоянии. Эффективная константа скорости в этих опытах остается постоянной по ходу процесса. По своей величине эта константа больше, чем константа скорости реакции в начальный момент реакции без добавок ацетанилида, и примерно равна соответствующей величине при значительных выходах в тех же опытах (табл. I). Из этого можно сделать вывод, что причиной наблюдаемой аномалии является ацетанилд, образующий в условиях эксперимента насыщенные и даже перенасыщенные растворы. Из той же табл. I видно, что каталитический эффект ацетанилида в циклогексане невелик, а

Таблица I.

Величины k (в л/моль·сек.) для взаимодействия тиоуксусного ангидрида с анилином в циклогексане при 25°.

Без добавок ацетанилида			С добавкой ацетанилида		
$a = 0,0025$			$a = 0,005$		
Время (мин)	Выход (%)	$k \cdot 10^2$	Время (мин)	Выход (%)	$k \cdot 10^2$
20	16,8	6,87	5	9,2	6,78
40	26,2	6,02	10	20,2	8,44
80	43,5	6,58	15	31,0	9,95
150	56,8	5,89	20	40,0	11,2
			25	48,0	12,3
			30	54,2	13,1
			5	14,4	11,3
			10	25,2	11,2
			15	35,2	12,0
			20	41,5	11,8
			30	52,4	12,2

при небольших концентрациях он уже совсем не проявляется (см. опыты при $a = 0,0025$).

Как видно из рис. I, между k и x для рассматриваемой реакции имеет место линейная зависимость, что позволяет вычислить путем экстраполяции (ср. [13]) не осложненную влиянием продуктов реакции константу k в начальный момент времени. Её вычисленное значение (0,0555 л/моль сек.) мало отличается от практически не меняющихся по ходу процесса констант скорости реакции при $a = 0,0025$ моль/л (табл. I), что позволяет считать эту константу близкой к истинной, не осложненной влиянием продуктов реакции.

В табл. 2 приведены константы скорости реакции ацилирования ряда ариламинов тиоуксусным ангидридом в различных растворителях. Несмотря на то, что приведенные растворители отличаются и полярностью и механизмом сольватации [19], константы скорости ацилирования во всех растворителях (в том числе в бензоле и толуоле) остаются практически постоянными для одного и того же амина. В случае однотипных превращений с участием уксусного ангидрида в растворителях, в которых специфическая сольватация практически не проявляется [19], процесс тормозится по мере увеличения полярности растворителя [18]. При аналогичных же реакциях бензоилхлорида в тех

Таблица 2.

Величины k (в л/моль сек) для взаимодействия тиоуксусного ангидрида с ариламинами в различных растворителях при 25°. Здесь и далее N - число точек, по которым вычислен данный параметр.

Растворитель	$\xi_{[18]}: \frac{\xi-1}{2\xi+1} : N$		$a : k \cdot 10^3$		$N : a : k \cdot 10^3$		
			Анилин		п-Хлоранилин		
Циклогексан	2,03	0,20	6	0,005	55,5±0,7		
Циклогексан+ хлорбензол, 50%	2,82	0,27	6	0,005	48,4±1,2		
Хлорбензол	5,54	0,38	7	0,01	55,3±0,9		
Нитробензол	34,8	0,48	5	0,01	72,2±0,4	6 0,01 16,1±0,3	
Бензол [I]	2,28	0,23	6	0,005	31,5		
Толуол	2,38	0,24	7	0,01	45,4±0,6	15 0,01 15,8±0,3	
				м-Хлоранилин		м-Нитроанилин	
Хлорбензол	5,54	0,38	5	0,001	4,44±0,10	5 0,01 0,574±0,015	
Нитробензол	34,8	0,48	6	0,01	4,18±0,07	6 0,01 0,565±0,026	
Бензол [I]	2,28	0,23	7	0,005	4,17	7 0,005 0,596	
Толуол	2,38	0,24	7	0,01	4,39±0,11	7 0,01 0,610±0,010	

же средах скорость, наоборот, при этом возрастает [19]. Для всех трех названных ацилирующих агентов в отсутствие специфической сольватации удовлетворительно соблюдается уравнение Кирквуда [20] (рис.2)*:

$$\lg k = \lg k_{\text{газ}} + b \cdot \frac{\xi-1}{2\xi+1} \quad (3)$$

*Для реакции с участием тиоуксусного ангидрида на соответствующий график III (рис.2) также ложатся точки для бензола и толуола (см. выше), специфическое влияние которых здесь несущественно. В случае же бензоилхлорида и уксусного ангидрида эффект специфической сольватации в указанных растворителях имеет место, вследствие чего наблюдается отклонение точек для них от зависимости (3) (см. [18, 19]). Поэтому на графике III в целях однотипности точки для бензола и толуола не приведены.

Для бимолекулярной реакции:

$$b = -\frac{1}{2,3k^*T} \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{\ddagger}^2}{r_{\ddagger}^3} \right), \quad (4)$$

где $\mu_A, \mu_B, \mu_{\ddagger}$ и r_A, r_B, r_{\ddagger} - соответственно дипольные моменты и радиусы исходных молекул и переходного состояния, k^* - постоянная Больцмана.

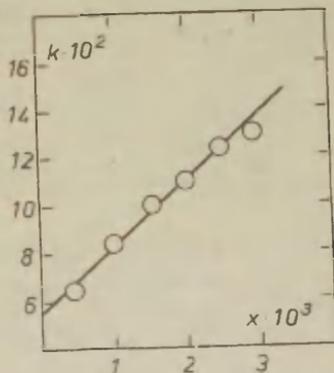


Рис. I. Зависимость k от x для реакции тиоуксусного ангидрида с анилином в циклогексане при 25° ; $\alpha = 0,005$.

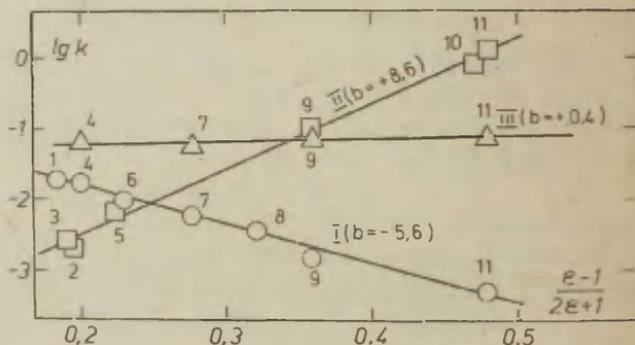


Рис. 2. Зависимость k от $\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$ для реакций ацилирования: м-хлоранилина уксусным ангидридом (I) [18], анилина бензонилхлоридом (II) [19], анилина тиоуксусным ангидридом (III). I-Гексан; 2-октан; 3-декан; 4-циклогексан; 5-CCl₄; 6, 7 и 8-смеси циклогексана с хлорбензолом; 9-хлорбензол; 10-бензонитрил; 11-нитробензол.

Таблица 3.

Величины E_A (в ккал/моль) и ΔS^* (в кал/моль·град) для реакции ацилирования ариламинов бензоилхлоридом, уксусным и тиоуксусным ангидридами в различных растворителях при 25°.
($N = 3$).

Растворитель:	$(CH_3CO)_2S$	$(CH_3CO)_2O$ [18]	C_6H_5COCl [5]			
	E_A	ΔS^*	E_A	ΔS^*	E_A	ΔS^*

АНИЛИН

Циклогексан	-1,7	-58,5	-0,5	-66,6	-	-
Бензол	8,7 [I]	-38,3 [I]	0	-71,7	7,7	-40,2
Нитробензол	8,0	-38,9	-	-	6,5	-38,1

М-НИТРОАНИЛИН

Бензол	6,6 [I]	-53,3 [I]	0	-76,1	10,5	-41,7
Нитробензол	11,1	-38,2	9,3	-48,4	8,9	-39,2

Таблица 4.

Параметры корреляции для ацилирования производных анилина уксусным (некаталитический процесс), тиоуксусным ангидридами и бензоилхлоридом в различных растворителях при 25°.

Растворитель:	$(CH_3CO)_2O$ [18]	$(CH_3CO)_2S$	C_6H_5COCl [21]						
	N	ρ	τ	N	ρ	τ	N	ρ	τ
Циклогексан	3	-2,18	0,989	-	-	-	-	-	-
Бензол	3	-2,14	1,000	4	-2,43 [I]	0,994	5	-3,37	0,999
Хлорбензол	4	-2,08	0,995	3	-2,80±0,09	0,999	-	-	-
Нитробензол	3	-2,89	0,998	4	-3,00±0,09	0,997	4	-2,88	0,998

В соответствии с этим механизмом промежуточные продукты \bar{I} распадаются через циклические переходные состояния \bar{II} с отрывом уходящей группы $-ЭCOR$ и протона в медленной стадии.

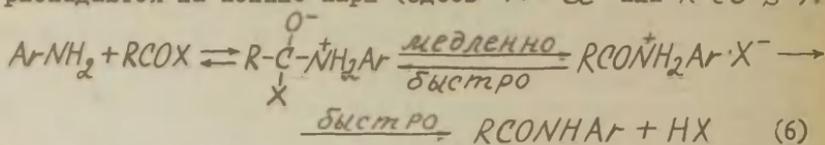
Ниже будут приведены доводы, указывающие на то, что между механизмами ацилирования ангидридами и тиоангидридами кислот все же существуют тонкие различия. По-видимому, механизм ацилирования тиоуксусным ангидридом ($\mathcal{E} = S$) занимает промежуточное положение между механизмами реакций с участием уксусного ангидрида ($\mathcal{E} = O$) и бензоилхлорида (см.

схему (6)). Так, величина δ , характеризующая тангенс угла наклона зависимости (3), для ацилирования анилина тиоуксусным ангидридом (представлена на рис.2) практически равна нулю, тогда как для бензоилхлорида больше, а для уксусного ангидрида меньше нуля. Следовательно, в соответствии с (4) переходное состояние в случае тиоангидрида по своей полярности должно быть сравнимым с исходным состоянием и занимать промежуточное положение между переходным состоянием, характерным для ацилирования уксусным ангидридом (менее полярно, чем исходное [18]), и переходным состоянием для реакции с участием бензоилхлорида (существенно более полярное, чем исходное [19]). Это согласуется с тем, что разрыв старых связей и образование новых в циклическом переходном состоянии II в случае тиоангидрида происходит менее синхронно, чем при ацилировании уксусным ангидридом, т.е. в первом случае роль циклических переходных состояний меньше, чем во втором. В реакциях же с участием галогенангидридов состояния II вовсе не осуществляются, ибо отрыв галогена и водорода происходит в разных стадиях [1]. Эти же выводы вытекают из сравнения для рассматриваемых реакций энергий и энтропий активации, а также величин ρ (см. ниже).

В циклогексане образование циклических переходных состояний типа II в случае тиоангидрида, по-видимому, более выражено, чем в других исследованных здесь растворителях. Об этом свидетельствуют нулевое значение энергии активации в циклогексане и значительно более низкая величина энтропии активации по сравнению с данными для других растворителей (табл.3). Последнее указывает на большую упорядоченность переходных состояний для реакций в этом наиболее инертном растворителе. Однако, в реакции тиоуксусного ангидрида роль циклических переходных состояний все же заметно меньше, чем при ацилировании уксусным ангидридом, о чем свидетельствуют более низкие значения и энергии и энтропии активации последней реакции в бензоле и даже в полярном нитробензоле (в циклогексане различаются только энтропии активации).

Увеличение полярности растворителя затрудняет образование циклических переходных состояний вследствие сольватации

исходных реагентов и промежуточных продуктов реакции полярными молекулами растворителя. Так, уже при переходе от циклогексана к бензолу энтропия активации реакции ацилирования анилина тиоуксусным ангидридом растет и становится одинаковой с соответствующей величиной для бензоилхлорида. Правда, с уменьшением основности амина (переход от анилина к м-нитроанилину) в бензоле, когда в случае реакции с участием тиоангидрида роль циклических состояний возрастает [I], энтропия активации падает. В сильно же полярном нитробензоле для реакций с участием тиоуксусного ангидрида и бензоилхлорида энтропии активации также одинаковы и к тому же не меняются с уменьшением основности амина, а энергии активации при этом возрастают (табл.3). Это указывает на полную аналогию между этими процессами и на идентичность механизмов ацилирования указанными агентами в нитробензоле. О том же говорит и сближение величин ρ для этих реакций в нитробензоле (табл.4). Следовательно, в нитробензоле реакция с участием тиоуксусного ангидрида протекает, вероятнее всего, в близком соответствии с механизмом, предложенным для реакции с участием бензоилхлорида [I], когда промежуточные продукты распадаются на ионные пары (здесь X - Cl или R-CO-S⁻):



Что касается уксусного ангидрида, то здесь также с увеличением полярности среды наблюдается тенденция к уменьшению роли циклических переходных состояний [I8], но, по-видимому, в меньшей степени, чем в случае тиоуксусного ангидрида, поскольку даже в нитробензоле энтропия активации этой реакции не снижается до уровня реакции бензоилхлорида.

Величина ρ для реакций тиоуксусного ангидрида с производными анилина в неполярном бензоле имеет промежуточное значение (табл.4) между величинами ρ для реакций уксусного ангидрида и бензоилхлорида в том же растворителе. Последнее также свидетельствует о том, что при ацилировании тиоуксусным ангидридом роль циклообразования значительно меньше,

Таблица 5.

Дейтериевый кинетический изотопный эффект для взаимодействия тиоуксусного ангидрида с ариламинами в толуоле при 25°.

А М И Н	a	Ar-NH ₂ (-NHR)		Ar-ND ₂ (-NDR)		k _H / k _D
		N	k · 10 ²	N	k · 10 ²	
p-Хлоранилин	0,01	II	1,58±0,03	17	1,53±0,04	1,03
N-Метил-m-нитроанилин	0,05	9	0,146±0,002	9	0,185±0,006	0,79

чем в случае уксусного ангидрида.

На заметно меньшую роль циклических переходных состояний в реакциях тиоуксусного ангидрида указывает также и дейтериевый изотопный эффект. Как видно из табл.5, в случае p-хлоранилина скорость реакции при замене водорода аминогруппы на дейтерий практически не меняется, тогда как для N-метил-m-нитроанилина происходит возрастание скорости реакции. Небольшое увеличение скорости реакции при замене водорода на дейтерий в случае вторичного амина обусловлено, по-видимому, вторичным изотопным эффектом [22], связанным с большей основностью дейтерированного амина по сравнению с протонсодержащим, вследствие чего реакционная способность дейтерированного соединения выше. Отсутствие же наблюдаемого изотопного эффекта при ацилировании p-хлоранилина, где вторичный изотопный эффект должен быть больше, чем для вторичного амина (у первичного амина при атоме азота два атома водорода, тогда как у вторичного - один), можно объяснить, допустив, что вторичный эффект здесь компенсирован противоположно направленным первичным изотопным эффектом, связанным с переносом водорода в скорость определяющей стадии (ср. [22,23]). Это, с одной стороны, соответствует механизму (5), а, с другой, показывает, что введение метильной группы вместо водорода в аминогруппу, по-видимому, создает стерические препятствия переносу водорода в скорость определяющей стадии при ацилировании ароматических аминов тиоуксус-

ным ангидридом^{*}, вследствие чего роль первичного изотопного эффекта должна заметно снижаться.

Тот факт, что в реакции тиоуксусного ангидрида с первичным амином первичный изотопный эффект очень мал (по крайней мере по абсолютной величине он не превышает вторичный эффект), согласуется с предположением об образовании циклических переходных состояний типа \overline{II} , поскольку именно для таких процессов изотопный эффект не должен сильно отличаться от единицы [24]. Однако, последнее указывает еще и на то, что роль этого процесса для реакций с участием тиоуксусного ангидрида значительно менее существенна, чем в случае уксусного ангидрида, для которого в реакции с п-хлоранилином в хлорбензоле $k_H/k_D = 1.75$ [18].

^{*} Аналогичные стерические препятствия переносу водорода при введении метильной группы вместо водорода в аминогруппу, очевидно, имеет место и при некаталитическом ацилировании аминов уксусным ангидридом. Данные по этому вопросу будут рассмотрены в последующих статьях.

Л и т е р а т у р а

1. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, Л.П.Курченко, Реакц. способн. орг. соед., 6, вып.3, 832 (1969).
2. H. Böhme, H. Loubeau, *Chem. Ber.*, 92, 362 (1959).
3. Л.М.Литвиненко, Д.М.Александрова, Н.И.Пилук, Укр. хим. ж., 25, 81 (1959).
4. Л.М.Литвиненко, И.Г.Сироватка, Т.С.Скорописова, С.В.Островская, Укр. хим. ж., 25, 189 (1959).
5. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, *ЖОХ*, 32, 2990 (1962).
6. Л.М.Литвиненко, В.А.Савелова, Реакц. способн. орг. соед., 5, вып.3, 862 (1968).
7. Л.М.Литвиненко, А.П.Греков, Укр. хим. ж., 20, 194 (1954).
8. И.Губен, Методы органической химии, Госхимиздат, М.-Л., т.4, вып.1, кн.1, 148, 628 (1949).
9. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, Реакц. способн. орг. соед., 2, вып.2, 57 (1965).

10. *J. Briody, D. Satchell, Tetrahedron, 22, 2649 (1966).*
11. Л.М.Литвиненко, Г.В.Семенюк, Н.М.Олейник, ЖОХ, в печати.
12. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, ЖОрХ, 2, 1671 (1966).
13. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, Укр. хим. х., 32, 174 (1966).
14. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Полов, ЖОХ, 33, 1059 (1963).
15. Ю.В.Линник, Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений, М., 167 (1962).
16. Л.В.КУрицын, Н.К.Воробьёв, Изв. ВУЗ СССР, Химия и хим. техн., 7, 400 (1964).
17. *L. Briant, C. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1933, 1351.*
18. Н.М.Олейник, М.Н.Сорокин, Л.М.Литвиненко, Укр. хим. х., в печати.
19. В.А.Савелова, Л.М.Литвиненко, Реакц. способн. орг. соед., 5, вып.3, 838 (1968).
20. С.Глестон, К.Лейдлер, Г.Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 403 (1948).
21. Г.В.Семенюк, Н.М.Олейник, Л.М.Литвиненко, ЖОХ, 38, 2009 (1968).
22. Е.А.Халеви, в кн. "Современные проблемы физической органической химии", ИЛ, М., 95 (1967).
23. Л.Меландер, Изотопные эффекты в скоростях реакций, ИЛ, М., 13, 75, 98 (1964).
24. Г.П.Миклухин, Изотопы в органической химии, Изд. АН УССР, К., 634(1961).

Acylation of Aromatic Amines with Thioacetic Anhydride in Various Solvents

M.N.Sorokin, L.M.Litvinenko, N.M.Oleinik

Donetsk State University, Donetsk;
Donetsk Branch of Physico-Organic Chemistry,
L.V.Pissarzhevsky Institute of Physical Chemistry,
A.S. of the Ukr.S.S.R., Donetsk

Received January 31, 1972

S u m m a r y

The acylation kinetics of aryl amines with thioacetic anhydride in various solvents has been studied. Although solvents differ widely in polarity and in the solvation mechanism, differences in the rate constants are insignificant, whereas an increase in the solvent polarity is observed to bring about a rate increase in the reactions with benzoylchloride and a rate decrease in the reactions with acetic anhydride. The influence of the reaction temperature and of the structures of the amines acylated on the process has been investigated. Acylation of p-chloroaniline and N-methyl-m-nitroaniline served as model reactions for studying the kinetic isotopic effect of deuterium. On the basis of the results obtained a conclusion has been drawn that in the reaction of thioacetic anhydride with primary aryl amine the hydrogen is transferred in the rate controlling step in which the cyclic transition states of type II should be formed, whereas the presence of a methyl radical in the amino group of aryl amine considerably hampers their formation.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОНОАКЦЕПТОРНОЙ СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ
ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ МЕТИЛКЕТОНОВ МЕТОДОМ ПМРС.В.Цукерман, Л.П.Пивоваревич, Л.А.Кутуля, Н.С.Пивненко,
В.Ф.ЛаврушинХарьковский государственный университет им. А.М.Горького
Кафедра органической химии

Харьков, УССР

Поступило 3 февраля 1972 г.

Методом ПМР в водной серной кислоте изучено протонирование ацетофенона, 2-ацетил-, 5-метил-2-ацетил-, 5-этил-2-ацетил-, 5-метокси-2-ацетилтиофена, 2-ацетилфурана и 2-ацетилселенофена. Показано, что все изученные соединения не являются гамметовскими основаниями и не следуют амидной функции кислотности H_A , но их протонирование удовлетворительно описывается бензофеноновой функцией кислотности H_B . Определены величины H_O -полупротонирования и pK_a (в бензофеноновой шкале), которые хорошо коррелируют с электрофильными константами заместителей.

Интерпретация протонноакцепторных свойств ряда карбонильных соединений в сильноокислых средах значительно затруднена вследствие противоречивости имеющих в литературе сведений. Даже для простейших алифатических кетонов нет окончательной количественной оценки их протонноакцепторной способности, а также отсутствует единое мнение о возможности применения функции кислотности H_O для описания их протонирования.

В работах Халдна¹ показано, что ацетон, метилэтилкетон, диэтилкетон не являются основаниями Гаммета, в то время как Багал с сотр.² спектрофотометрически и методом ПМР нашли, что протонирование гексана-2 правильно описывается функ-

цией кислотности H_0 . Весьма противоречивы и литературные данные о протонировании ароматических кетонов - ацетофенона³⁻⁶, бензофенона и их производных⁵⁻⁷. Существующая ситуация, по-видимому, связана с трудностью точного и однозначного учета влияния среды на электронные спектры нейтральной и протонированной форм основания и их равновесных смесей.

В последние годы для исследования основности органических соединений успешно применялся метод ЯМР^{2,8-II}. Критический анализ этих работ показал, что для слабых оснований, у которых молекулярная и ионная формы поглощают при близких значениях длин волн в УФ или видимой области, применение ЯМР спектроскопии более целесообразно.

В связи с этим мы использовали метод ПМР для изучения протоноакцепторной способности в водной серной кислоте ряда ароматических и гетероциклических метилкетонов (табл. I), сигнал метильных протонов которых является удобным индикатором для определения положения протолитического равновесия.

Экспериментальная часть

Исследуемые вещества (за исключением ацетофенона) синтезированы согласно указаниям¹² и дополнительно очищены трехкратной фракционной перегонкой в вакууме. Растворы кислот приготовили путем разбавления серной кислоты марки х.ч., выдерживавшей пробу Савалы, бидистиллятом; концентрация растворов устанавливалась весовым титрованием раствором едкого кали в присутствии метилрота.

ПМР измерения проводили на приборе ЯМР-535 с рабочей частотой 40 Мгц при температуре $25 \pm 1^{\circ}$, концентрация веществ составляла 0,03-0,04М/л. Химические сдвиги измеряли методом боковых полос относительно внешнего эталона - циклогексана. При этом учитывали различия магнитных восприимчивостей эталона и исследуемых растворов серной кислоты¹³. Величины поправок определяли в отдельной серии опытов путем сравнения химического сдвига внутреннего эталона (катиона

тетраметиламмония) относительно внешнего эталона (циклогексана) в воде и в растворах серной кислоты различной концентрации¹⁴.

В спектрах кислотных растворов, содержащих кетон и его протонированную форму, вследствие больших скоростей протонного обмена, проявляется одиночный сигнал протонов метильной группы, химический сдвиг которого (δ) определяется соотношением¹³:

$$\delta = \frac{x}{c} \delta_{\text{BH}^+} + \frac{c-x}{c} \delta_{\text{B}} \quad (1)$$

(где c и x - соответственно начальная концентрация кетона и равновесная концентрация его протонированной формы, δ_{B} и δ_{BH^+} - наблюдаемые химические сдвиги метильных протонов молекулярной и ионной форм основания), которое позволяет рассчитать ионизационное отношение

$$\lg \sigma = \frac{x}{c-x} = \frac{\delta - \delta_{\text{B}}}{\delta_{\text{BH}^+} - \delta} \quad (2)$$

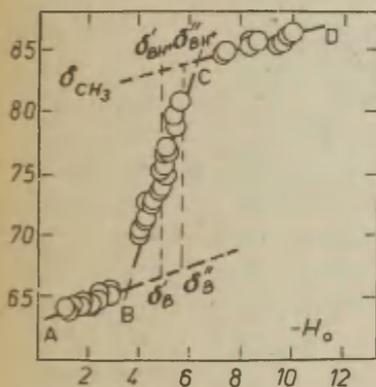


Рис.1

Зависимость химического сдвига метильных протонов 2-ацетилсенофена от кислотности среды.

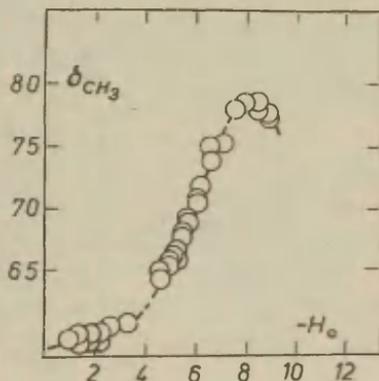


Рис.2

Зависимость химического сдвига метильных протонов 2-ацетилфурана от кислотности среды.

Для учета изменений δ_{B} и δ_{BH^+} , не связанных с процессом протонирования (см. рис.1, участки АВ и СД) использовали ме-

годику, аналогичную предложенной Халдна¹⁶ и Катрицким¹⁷ для случая спектральных измерений в УФ и видимой области, после чего рассчитывали величины $lg J$ по формуле (2) и с помощью метода наименьших квадратов характеризовали их зависимость от различных функций кислотности.

Таблица I
Зависимость логарифма индикаторного отношения от концентрации кислоты^{*)}

H_2SO_4	$lg J^{**}$	H_2SO_4	$lg J^{**}$	H_2SO_4	$lg J^{**}$	H_2SO_4	$lg J^{**}$
1	2	1	2	1	2	1	2
Ацетофенон							
79,75	0,760	74,70	0,106	70,06	-0,285	67,24	-0,475
79,18	0,590	74,19	0,200	69,20	-0,370	66,23	-0,590
77,87	0,595	73,91	0,040	69,14	-0,360	66,00	-0,700
76,79	0,385	73,80	0,090	68,47	-0,450		
75,78	0,325	72,15	-0,045	68,21	-0,490		
74,80	0,130	71,30	-0,180	68,04	-0,490		
2-Ацетилфуран ^{***)}							
77,70	-	71,30	0,020	66,23	-0,510	62,70	-0,710
"	<u>0,770</u>	"	<u>0,100</u>	"	-0,800	"	- <u>0,910</u>
74,40	-	69,20	-0,155	65,53	-0,520		
"	<u>0,600</u>	"	<u>-0,245</u>	"	<u>-0,810</u>		
72,21	-	68,04	-0,280	64,70	-0,590		
"	<u>0,220</u>	"	<u>-0,590</u>	"	<u>-0,850</u>		

Продолжение табл. следует дальше

*) При расчете величин $lg J$ использовали H_0 водных растворов серной кислоты¹⁵.

**) Приведены средние значения $lg J$ из нескольких опытов, при расчете же различные v -ны $lg J$ при одной и той же концентрации принимались как независимые.

***) Подчеркнутые величины $lg J$ рассчитаны по H_0 .

Продолжение табл. I

I	2	I	2	I	2	I	2
2-Ацетилтиофен							
74,19	0,790	71,30	0,550	65,53	-0,130	60,34	-0,630
73,91	0,590	69,20	0,300	65,32	-0,230	59,39	-0,780
73,80	0,590	68,04	0,150	64,70	-0,250		
72,21	0,780	66,23	-0,080	62,70	-0,360		
2-Ацетилселенофен							
69,20	0,540	65,59	0,092	64,02	-0,122	60,89	-0,382
68,04	0,342	65,53	0,045	62,70	-0,237	60,78	-0,395
67,92	0,384	65,36	0,134	62,68	-0,231	60,34	-0,392
67,68	0,447	65,32	0,000	62,21	-0,295	59,58	-0,498
66,23	0,077	64,70	-0,102	61,07	-0,310	59,50	-0,554
5-Метил-2-ацетилтиофен							
68,21	0,810	62,57	0,191	59,73	-0,115	50,76	-0,819
67,74	0,788	61,97	0,133	58,10	-0,137		
66,00	0,512	59,89	0,023	55,63	-0,519		
64,97	0,522	59,82	-0,100	52,10	-0,745		
5-Этил-2-ацетилтиофен							
68,21	0,548	66,00	0,367	61,91	0,068	58,10	-0,268
68,04	0,576	64,97	0,431	59,82	-0,315	55,63	-0,854
67,74	0,442	62,57	0,114	59,73	-0,285		
5-Метокси-2-ацетилтиофен							
52,60	1,025	46,82	0,281	42,35	-0,154	36,20	-0,458
50,19	0,771	45,21	0,037	41,51	-0,200	35,28	-0,659
49,74	0,728	44,70	0,161	40,74	-0,378		
47,00	0,355	44,00	-0,122	39,55	-0,234		

Для 2-ацетилфурана (II), ввиду быстро протекающих побочных процессов в концентрированных растворах серной кислоты, не удалось надежно получить участок СД кривой титрования (рис. 2), вследствие чего величины $\delta_{\text{вн}}$ в этом случае рас-

считывали из экспериментальных значений δ и δ_B , используя значение отрезка прямой (4), уравнение которой получается из уравнений (1) и (3) для концентрационной (в данной узкой области кислотности) константы диссоциации кислоты BH^+

$$K = \frac{(C-X)}{X} \cdot h \quad (3)$$

$$\frac{I}{\delta - \delta_B} = \frac{K}{\delta_{BH^+} - \delta_B} \cdot \frac{I}{h} + \frac{I}{\delta_{BH^+} - \delta_B} \quad (4)$$

(где h — мера активности ионов водорода, определяемая через функцию кислотности $H = -\lg h$; в качестве H применяли величины H_0^{15} или H_0^{17}).

Величины pK_a и pK (равные H_0 — полупротонирования) рассчитывали по уравнению (5):

$$pK = H + \lg J \quad (5)$$

Результаты обрабатывали статистически¹⁸.

Обсуждение результатов

Исследование зависимостей $\lg J$ от функции кислотности H_0 для изученных метилкетонов показало, что величины $m = \frac{d \lg J}{d H_0}$ значительно меньше 1 (табл.2) и только для 5-метокси-2-ацетилтиофена $m = 1,26$. Полученная величина m для ацетофенона (0,60) согласуется с найденной Хакке (0,52)⁹. Наблюдаемые отличия параметров m от единицы (табл.2) не могут быть отнесены за счет случайных погрешностей эксперимента и, следовательно, функция кислотности H_0 не применима для описания протонирования исследуемых гетероароматических кетонов.

Коэффициент m характеризует степень отклонения отношения коэффициентов активности молекулярной и протонированной форм кетонов от соответствующего отношения для оснований Гаммета¹⁹. Следует заметить, что в ряду кетонов I, III—VI величины m меняются мало, однако при введении метоксигруппы в тиофеновое ядро (VII) поведение основания существенно меняется. В соответствии с современными представлениями о факторах, влияющих на коэффициенты активности молекулярных и ионных форм слабых оснований²⁰, это может быть связано с изменением спе-

Таблица 2

Экспериментальные данные протонирования некоторых метилгетарилкетонов
в водной серной кислоте

	Вещество	$m \pm S_m^{*)}$	$pK \pm \varepsilon_o^{**)}$	$m_A \pm S_{m_A}^{*)}$	$m_B \pm S_{m_B}^{*)}$	$pK_a \pm \varepsilon^{**)}$
I	Ацетофенон	$0,60 \pm 0,02$	$6,33 \pm 0,10$	$1,21 \pm 0,04$	$1,04 \pm 0,02$	$5,66 \pm 0,04$
II	2-Ацетилфуран	-	$5,16 \pm 0,08$	-	-	$5,41 \pm 0,10$
III	2-Ацетилтиофен	$0,65 \pm 0,03$	$5,38 \pm 0,16$	$1,42 \pm 0,02$	$1,06 \pm 0,06$	$5,06 \pm 0,06$
IV	2-Ацетилселенофен	$0,62 \pm 0,03$	$4,95 \pm 0,06$	$1,42 \pm 0,07$	$0,90 \pm 0,02$	$4,87 \pm 0,04$
V	5-Метил-2-ацетилтиофен	$0,69 \pm 0,03$	$4,36 \pm 0,04$	$1,42 \pm 0,01$	$0,98 \pm 0,02$	$4,43 \pm 0,04$
VI	5-Этил-2-ацетилтиофен	$0,63 \pm 0,04$	$4,74 \pm 0,10$	$1,38 \pm 0,02$	$1,03 \pm 0,05$	$4,65 \pm 0,04$
VII	5-Метокси-2-ацетилтиофен	$1,26 \pm 0,05$	$2,67 \pm 0,10$	-	$0,90 \pm 0,03$	$2,72 \pm 0,04$

*) S_m, S_{m_A}, S_{m_B} - средние квадратичные погрешности результата измерений

***) $\varepsilon_o, \varepsilon$ - доверительные интервалы полученных величин pK и pK_a при надежности 0,95¹⁸

цифической сольватации кетона VII по сравнению с другими соединениями этого ряда.

Для кетонов I, III-VI мы исследовали также зависимость полученных величин $\lg J$ от амидной функции кислотности H_A ²¹. Расчеты показали, что для всех исследуемых соединений величины m_A (равные $\frac{d \lg J}{d H_A}$) гораздо больше I (табл.2). Опять-таки это различие $\frac{d \lg J}{d H_A}$ не может быть следствием случайных погрешностей, так как вероятность допущения $m_A = I$, оцененная по отношению $\frac{I - m_A}{S_{m_A}}$ при $n=2$ степенях свободы, меньше 0,01¹⁸. Следовательно, протонирование исследуемых кетонов не подчиняется не только функции H_0 , но и амидной функции кислотности. Таким образом, полученные нами методом ПМР данные не подтверждают результаты спектрофотометрического исследования Залевского⁶, согласно которым протонирование ацетофенона и других ароматических кетонов описывается функцией H_A .

Боннер и Филлипс⁷ предложили функцию кислотности H_E , определенную с использованием замещенных бензофенонов. Несмотря на отсутствие строгого термодинамического обоснования, эта функция с успехом использовалась и в²². Оценив наклоны зависимостей $\lg J - H_E$ для исследованных метилкетонов, мы пришли к заключению, что именно эта функция кислотности H_E наиболее удовлетворительно описывает протонирование этих соединений. Но поскольку определенные величины pK_a в бензофеноновой шкале кислотности (табл.2) не являются строго термодинамическими, отнесенными к стандартному состоянию бесконечно разбавленного водного раствора, мы с целью сопоставления полученных результатов с литературными рассчитали также величины pK , равные H_0 в точке полупротонирования. Следует заметить, что величина pK ацетофенона 6,33 хорошо согласуется с полученной ранее^{4,5,9,10}.

Из сопоставления величин pK_a и pK ацетофенона (I) и его гетероциклических аналогов (II-IV) следует, что замена фенила в ацетофеноне на 2-фурил, 2-тиенил и 2-селениенил сопровождается существенным увеличением основности. При этом 2-селениенил оказывает большее электронодонорное влияние, чем 2-тиенил. Аналогичная закономерность отмечена для гетероциклических аналогов халкона²³. Однако 2-фурил в исследуемом ряду

проявляет уже меньшее электронодошорное влияние, чем 2-селениенид и 2-тиенил, что не согласуется с полученными ранее данными при исследовании протонноакцепторной способности аналогов халкона в уксуснокислых растворах²³. Аномальное поведение 2-фурила может быть связано с некоторой неточностью определения величин pK_a и pK для 2-ацетилфурана. Кроме того, не исключено, что в водных растворах серной кислоты специфическая сольватация фуранового цикла имеет несколько иной характер, чем в уксуснокислых растворах, что может приводить к уменьшению сопряжения 2-фурила с карбонильной группой кетона.

Величины pK_a и pK ацетилтиофенов и их аналогов хорошо коррелируют с электрфильными σ^+ -константами заместителей²⁴ и гетероароматических радикалов^{ж)} (рис.3), что указывает на

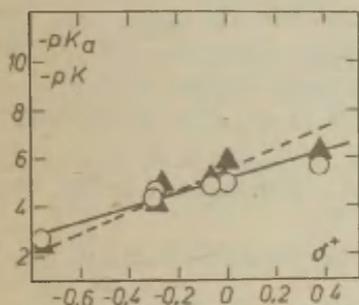


Рис.3
Зависимость величин pK_a (○) и pK (▲) некоторых метилкетонов от электрфильных σ^+ -констант заместителей и гетариллов.

наличие прямого полярного сопряжения заместителей и радикалов с протонированной карбонильной группой в этих соединениях. При этом коэффициент корреляции и абсолютная величина реакционной константы несколько больше в случае величин pK ($r = 0,98$, $\rho = -3,1 \pm 0,2$), чем для pK_a ($r = 0,96$, $\rho = -2,5 \pm 0,3$). Следовательно, несмотря на то, что для исследуемых соедине-

ж) Изменение способности к сопряжению при замене 2-тиенила на 2-селениенил характеризовали эффективной константой $-0,05$ равной разности определенных в²⁵ σ^+ -констант 2-селениенила и 2-тиенила. Аналогичная количественная характеристика для фенильного радикала составляет $+0,38$.

ний не представляется возможным определить точные термодинамические величины pK_a , влияние структурных факторов на их протоноакцепторную способность может быть хорошо охарактеризовано как с помощью приближенных величин pK_a в бензофеноновой шкале, так и с помощью величин H_0 - полупротонирования.

Л и т е р а т у р а

1. М.Э.Тамме, Д.Л.Халдна, В.А.Пальм, Этот журнал, 4, вып.4, 912 (1967); Л.Э.И.Эгрелине, Т.К.Родима, Д.Л.Халдна, Этот журнал, 5, вып.2, 419 (1968); Э.Э.Соонике, Д.Л.Халдна, Этот журнал, 6, вып.4, 1133 (1969).
2. Л.И.Багал, Г.Ф.Терещенко, Г.И.Колдобский, Б.И.Ионин, *ЖОрХ*, 5, 2106 (1969).
3. R.Stewart, K.Yates, *J.Am.Chem.Soc.*, 80, 6355 (1958).
4. K.Jates, H.Wai, *Canad.J.Chem.*, 43, 2131 (1965).
5. C.C.Creic, C.D. Johnson, *J.Am.Chem.Soc.*, 90, 6453 (1968).
6. R.J.Zalewski, C.E.Dunn, *Canad.J.Chem.*, 46, 2468 (1968).
7. T.C.Bonner, J. Phillips, *J.Chem.Soc.*, B, 1966, 650.
8. Г.Ф.Терещенко, Б.И.Ионин, Л.И.Багал, Г.И.Колдобский, *ЖОрХ*, 4, 1125 (1968).
9. P.Naake, R.D.Cook, C.H.Hurst, *J.Am.Chem.Soc.*, 89, 650. (1967).
10. C.C.Levy, J.Cargioli, W.Racela, *J.Am.Chem.Soc.*, 92, 6238 (1970).
11. E.M.Arnett, R. P.Quirk, J.J.Burke, J.W.Larsen, *J.Am.Chem.Soc.*, 92, 1260, 1770, 3977 (1970); P.Naake, R.D.Cook, *Tetrahedron Letters*, 1968, 427.
12. Г.Н.Дорофеенко, В.И.Дуленко, Л.М.Антоненко, *ЖОХ*, 32, 3047 (1962); М.А.Ряжанцева, О.А.Калиновский, Х.М.Миничев, Я.Л.Гольдфарб, *ХГС*, 1966, 694; Е.Г.Катаев, М.В.Палкина, Уч.зап.Казанского унив., 113, 115 (1953); С.В.Цукерман, В.М.Никитченко, Лам Нгок Тхием, В.Ф.Лаврушин, *Методы получения химических реактивов и препаратов*, 1969, вып. 20, 67.
13. Дж.Попл, В.Шнейдер, Г.Бернстейн, *Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения*, Ин.лит., М., 1962г.

14. G.C.Hood, J.Chem.Phys., 27, 1126 (1957).
15. C.D.Johnson, A.R.Katritzky, S.A.Shapiro, J.Am.Chem.Soc., 91, 6654 (1970).
16. Д.Л.Халдна, Этот сборник, I, вып.2, 180 (1964).
17. C.D.Johnson, A.R.Katritzky, B.J.Ridgenell, N.Chakir, A.M.White, Tetrahedron, 21, 1055 (1965).
18. Л.М.Багунер, М.Е.Позин, Математические методы в химической технике, Химия, 1971 г.
19. J.F. Bunnett, F.P.Olson, Canad.J. Chem., 44, 1899 (1966).
20. Д.Л.Халдна, Этот журнал, 5, 489 (1968).
21. K.Yates, J.B.Stewens, A.R.Katritzky, Canad.J.Chem., 42, 957 (1964).
22. J.Mindi, M.Vesera, Collect. Czechosl.Chem.Communs., 35, 950 (1970).
23. С.В.Цукерман, Л.А.Кутуля, Ю.Н.Суров, В.Ф.Лаврушин, Д.К.Дрьев, ДАН СССР, 164, 354 (1965).
24. J. Okamoto, H.C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 80, 4976 (1968).
25. С.В.Цукерман, Л.А.Кутуля, В.Ф.Лаврушин, Нгуен Минь Тяу, ХХ, 42, 1930 (1968).

A Study on the Proton-Acceptor Capacity of Some Heteroaromatic Methyl Ketones by the PMR Method

S.V.Zukerman, L.P.Pivovarevich, L.A.Kutulya,
N.S.Pivnenko, V.F.Lavrushin

Kharkov A.M.Gorky State University, Kharkov,
Ukr. S.S.R.

Received February 3, 1972

S u m m a r y

The PMR method has been used to investigate quantitatively the protonation of acetophenone, 2-acetyl furan, 2-acetylselenophene, 2-acetyl-, 5-methyl-2-acetyl-, 5-ethyl-2-acetyl-, and 5-methoxy-2-acetylthiophene in aqueous solutions of sulphuric acid. Figure 1 represents a typical titration curve used for the determination of the values of $\log I = \log \frac{[B]}{[BH^+]}$ according to Eqn. (2) (see the Russian text). Investigating the dependence of the $\log I$ values (see Table 1) on the acidity function H_0 , it has been shown that all the compounds studied are not bases of the Hammett type and that they even do not obey the amide function H_A because the values of $m = d\log I/dH$ (H stands for various acidity functions) considerably differ from the unit (see Table 2). The benzophenone acidity function H_b best of all shows the protonation of methyl ketones studied. The pK_a values (in H_b) and the pK values are equal to the H_0 values at the point of halfprotonation (see Table 2). The H_0 values are in good correlation with the substituent constants for electrophilic substituents in the thiophene nucleus and in heteroaromatic radicals (see Fig. 3, $r = 0.96$, $\rho' = -2.5 \pm \pm 0.3$; $z' = 0.98$, $\rho' = -3.1 \pm 0.2$).

КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ 4-(2-ОКСИАРИЛ)-
СЕМИКАРБАЗИДОВ И АМИНОФЕНОЛОВ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ
ЭТАНОЛ-ВОДА.

А.А. Шаповалов, С.Д. Данилов, О.Н. Власов,
Н.И. Швецов-Шиловский.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
химических средств защиты растений
г. Москва

Поступило 9 февраля 1972 года.

Измерены константы ионизации восьми замещенных 4-(2-оксиарил)-семикарбазидов, а также шести замещенных аминифенолов, в водно-этанольном растворе при 25°C, методом потенциометрического титрования. Проведена корреляция $\Sigma\sigma(\Sigma\sigma_m + \Sigma\sigma_o + \Sigma\sigma_p)$ и оценка трансмиссионного фактора моотиковой группы $-NHCONH-$ с целью определения местоположения кислых и основных групп в молекуле 4-(2-оксиарил)-семикарбазидов.

В настоящем сообщении приводятся результаты измерений констант ионизации ряда замещенных 4-(2-оксиарил)-семикарбазидов в смешанном растворителе, содержащем 40% (объемных) этилового спирта и 60% воды. Использование смешанного растворителя вызвано слабой растворимостью в воде большинства объектов измерения.

Для определения кислотно-основных констант использован метод потенциометрического титрования (методика измерения и расчета констант не отличались от приведенных в литературе [1]). Измерения производились на рН-метре ОР-205 (воспроизводимость 0,005 ед. рН) со стеклянным измерительным электро-

дом, каломельным электродом сравнения. Калибровка электродной системы производилась по стандартным буферным растворам (рН: I, 68 6,86 9, IV). Измерительная ячейка снабжена термостатируемой рубашкой, в которой поддерживалась температура $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Произведенные измерения показали, что 4-(2-оксиарил)-семикарбазиды обладают как кислотными, так и основными свойствами. Величины полученных нами констант ионизации приведены в таблице I.

Таблица I

Значения pK_a кислотной и основной диссоциации замещенных 4-(2-оксиарил)-семикарбазидов и о-аминофенолов в смеси вода-этанол.

№ пп	Класс соединений	Заместители в бензольном ядре	Кислые св-ва	Основные св-ва
I.	4-(2-оксиарил)-семикарбазиды	0^1	$10,15 \pm 0,01$	$3,05 \pm 0,03$
2.		3-CE	$9,50 \pm 0,02$	$3,02 \pm 0,02$
3.		4-CE	$9,15 \pm 0,02$	$2,94 \pm 0,02$
4.		4-Br	$9,11 \pm 0,01$	$2,85 \pm 0,02$
5.		$4\text{-NH}_2\text{SO}_2$	$8,51 \pm 0,01$	$2,94 \pm 0,01$
6.		4-NO_2	$8,25 \pm 0,05$	$2,87 \pm 0,01$
7.		4-NH_2	$10,26 \pm 0,01$	-
8.	о-аминофенолы	0	-	$4,62 \pm 0,04$
9.		3-CE	-	$3,52 \pm 0,04$
10.		4-CE	-	$3,93 \pm 0,04$
11.		4-Br	-	$3,85 \pm 0,04$
12.		3-NO_2	-	$2,64 \pm 0,02$
13.		4-NO_2	-	$2,41 \pm 0,02$

Положение заместителей для 4-(2-оксиарил)-семикарбазидов дано относительно семикарбазидного радикала, в о-аминофенилах - относительно $-\text{NH}_2$ группы.

Сравнение констант ионизации, полученных титрованием кислотой в воде и растворе 40% этанола, указывает на то, что исследуемые вещества не являются цвиттериснами. Для 4-(2-оксиарил)-семикарбазида, который достаточно хорошо растворим в воде, такие константы в 40% этанола и в воде составляют соответственно 3,05 и 3,30 ед. рН, в то время как у цвиттерионов первая величина обычно больше второй.

Нами была предпринята попытка определить положение основной и кислой группы в молекуле 4-(2-оксиарил)-семикарбазида для того, чтобы установить согласуется ли структурная формула, приписываемая этим соединениям в работе [2], с их кислотно-основными свойствами.

Непосредственно из рассмотрения формулы 4-(2-оксиарил)-семикарбазида $O-NH-C_6H_3X-NHCONH_2$, предлагаемой в работе [2], можно сделать предположение, что кислые свойства этих соединений определяются $-OH$ группой, а основные - каким-либо из азотов семикарбазидной группы.

На основании этих предположений была проведена корреляция кислых и основных свойств с использованием уравнения $pK_a = pK_a^0 + \rho \sum \sigma$. В качестве постоянных для $\sigma_n, \sigma_o, \sigma_p$ приняты величины, взятые из работы [3]. Результаты обработки приведены в таблице 2 и рис. 1.

Таблица 2

Параметры корреляционных уравнений pK_a кислотной и основной диссоциации замещенных 4-(2-оксиарил)-семикарбазидов и о-аминофенолов в смеси вода-этанол.

№ пп	Наименование класса соед.	Исследуемые св-ва	№ соед. из табл. I	ρ	pK_a^0	r	S
1.	4-(2-оксиарил)-семикарбазида	кислые	I-7	-2,25 $\pm 0,09$	10,04	0,995	0,16
2.	карбазида	основные	2-6	-0,17 $\pm 0,11$	3,03	0,685	0,16
3.	о-аминофенол	-	8-13	-2,38 $\pm 0,11$	4,54	0,997	0,16

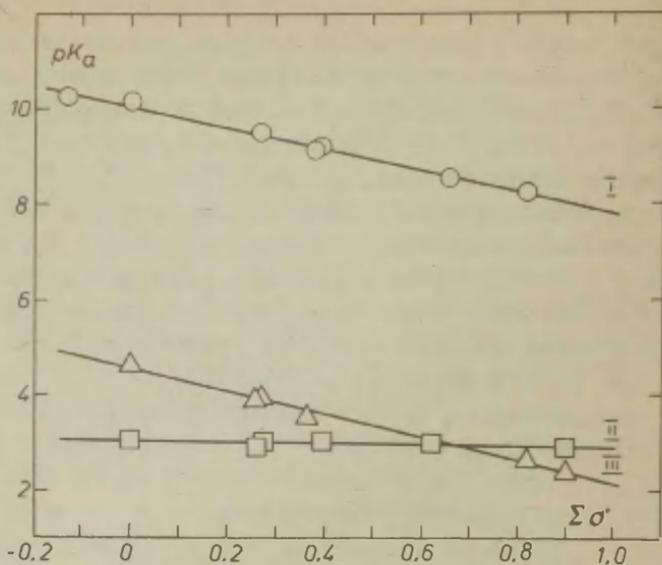


Рис. 1. Зависимость pK_a от $\Sigma\sigma$.

1. Кислые свойства 4-(2-оксиарил)-семикарбазидов.
2. Основные свойства 4-(2-оксиарил)-семикарбазидов.
3. Основные свойства о-аминофенолов.

Как видно из таблицы 2, существует удовлетворительная корреляционная зависимость между кислыми свойствами 4-(2-оксиарил)-семикарбазидов и величинами $\Sigma\sigma$. Значение pK_a для них оказалось равным 10,04, что близко к соответствующей величине у фенолов, даже с учетом влияния смешанного растворителя. Показателен и тот факт, что у 4-фенилсемикарбазидов, не содержащего $-OH$ группы в фенильном ядре, кислые свойства настолько ослаблены, что мы их не смогли измерить потенциометрическим методом. Все это

подтверждает предположение о том, что -ОН группа определяет кислые свойства 4-(2-оксиарил)-семикарбазидов.

Заместители в фенильном ядре очень слабо влияют на основные свойства 4-(2-оксиарил)-семикарбазидов. В исследованном ряду величины pK_a меняются всего на 0,2 ед. Этот факт указывает на то, что основные свойства 4-(2-оксиарил)-семикарбазидов определяет один из двух азотов N^1 или N^2 . Следствием слабого влияния заместителей в фенильном ядре на основные свойства исследуемых соединений, является также маленькое значение ρ и очень низкий коэффициент корреляции.

Однако, мы сочли возможным определить величину трансмиссионного фактора Π'_x для фрагмента цепочки отделяющего фенильное ядро от группы определяющей основные свойства. С этой целью измерены величины pK_a основных свойств ряда замещенных о-аминофенолов и получено для этого ряда значение ρ_o . Результаты измерений и обработки полученных данных приведены в таблице I, 2 и рис. I. Величина $\Pi'_x = \frac{\rho}{\rho_o} = 0,078 \pm 0,04$ [5 ; 6] (доверительный интервал для нее получен исходя из доверительных интервалов величин ρ и ρ_o [6]). Расчетные значения Π' соответственно равны 0,19 и 0,078 для -NHCO- и -NHCONH- цепочек. Последняя величина получена как произведение $\Pi'_{COHN} \cdot \Pi'_{NH}$ [4; 5]. Сравнение расчетных величин Π' и полученной экспериментально Π'_x , с большой степенью вероятности указывает на то, что основные свойства 4-(2-оксиарил)-семикарбазидов определяет -NH₂ группа.

Литература.

1. А. Альберт, Е. Сергент
"Константы ионизации кислот и оснований",
изд. "Химия", М., 1964, стр. 21-40, 107-115.
2. J.D. Bower, F.F. Stephens, J. Chem. Soc.
1951, 325, 8.
3. И.А. Коппель, В.М. Маремяэ, А.В. Туулеметс
Этот сборник т. II, вып. III, стр. 39, (1965).
4. Е.В. Титов, А.П. Гряков
"Теоретическая и экспериментальная химия",
т. IV, вып. 6, стр. 742, (1968).
5. Д.А. Жданов, В.И. Минкин
"Корреляционный анализ в органической химии",
изд. Ростовского ун-та, (1966), стр. 56-69.
6. Л.М. Багунер, М.Е. Позин
"Математические методы в химической технике",
изд. Госхимиздат, М., 1960, стр. 488-500.

Ionization Constants for Substituted 4-(2-hydroxy-
-aryl)-Semicarbazides and Aminophenols in Ethanol-
-Water Mixtures

A.A.Shapalov, S.D.Danilov, O.N.Vlassov,
N.I.Shvetsov-Shilovsky

All-Union Research Institute of Pesticides,
Moscow

Received February 9, 1972

S u m m a r y .

The aim of the present study is to find some confirmation to the structural formula set for 4-(2-hydroxy-aryl)-semicarbazides.

Acid-base constants of ionization for 7 substituted 4-(2-hydroxy-aryl)-semicarbazides and 6 aminophenols have been measured in the aqueous ethanol (40 vol % of ethanol) at 25°C by the potentiometric titration (see Table 1 in the Russian text). A correlation between the pK_a values of the acid-base properties and the $\Sigma\sigma$ values (where $\Sigma\sigma = \Sigma\sigma_m + \Sigma\sigma_o + \Sigma\sigma_p$) has been established (see Table 2). Fig. 1 reports all the correlation parameters.

If it is assumed that the OH-group determines the acidic properties of 4-(2-hydroxy-aryl)-semicarbazides then the pK_a values are well correlated with the Hammett substituent constants (see Table 2, Fig. 1). The pK values reflecting the basic properties of 4-2-hydroxy-aryl)-semicarbazides can hardly be correlated with the Hammett constants.

The fact can be explained by a weak dependence of these values upon the substituents in the phenyl ring and by the remoteness of the group determining the basic properties from the phenyl ring. For the basic properties of 4-(2-hydroxy-aryl)-semicarbazides the transmission factor has been determined by the comparison of the f values for 4-(2-hydroxy-aryl)-semicarbazides and those for o-aminophenols. The pK_a values reflecting the basic properties have been measured for a number of substituted o-aminophenols and correlated with

the Hammett constants.

As a result of the treatment a conclusion has been drawn that the basic properties of the compounds studied are determined by the NH_2 -group.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ АРИЛПИРОВИНОГРАДНЫХ
КИСЛОТ С РОДАНИНОМ И ЕГО N-ЗАМЕЩЕННЫМИ

Б.А.Алексеевко, С.Н.Баранов

Львовский политехнический институт,
Донецкий госуниверситет.

Поступило 25 февраля 1972 г.

Спектрофотометрическим методом измерена кинетика реакции конденсации арилпировиноградных кислот с роданином и его N-производными в спиртовой среде в присутствии водного аммиака и хлористого аммония при 20°, 35°, 50°. Реакционная способность карбонильной группы этих кислот несколько ниже, чем у ароматических альдегидов. Электронодонорные пара-заместители в ядре кислот уменьшают, а электроноакцепторные увеличивают константу скорости реакции $\rho = +0,46$. Замещение атома водорода в NN группе роданина алкильными и арильными радикалами приводит к возрастанию реактивности его метиленовой группы. Скорость реакции ароматических альдегидов с роданином в спиртовой среде в присутствии аммиака и хлористого аммония значительно выше, чем в ацетатной смеси.

Предыдущими исследованиями установлено, что арилпировиноградные кислоты легко конденсируются с роданином и его N-производными /1/ в спиртовой среде в присутствии хлористого аммония и водного аммиака /катализатор Жирара/ /2/.

В настоящей работе по выходу 5-производных роданина изучена кинетика этой реакции, которая, как показали предварительные исследования, является реакцией второго порядка и протекает однозначно и необратимо.

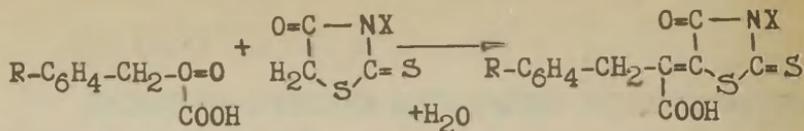


Таблица 1.

Сводные данные по кинетике образования 5-/ α -карбоксии- β -арилэтилиден/роданинов. /C=0,05 моль/л/

№	R	X	K · 10 ³ л/моль · сек		
			20°	35°	50°
1	H	H	0,67 ± 0,005	1,61 ± 0,04	3,85 ± 0,10
2	п-CH ₃ O	H	0,40 ± 0,005	1,13 ± 0,03	2,85 ± 0,15
3	п-CH ₃	H	0,56 ± 0,005	1,37 ± 0,03	3,29 ± 0,10
4	п-Cl	H	0,61 ± 0,007	1,83 ± 0,05	4,75 ± 0,20
5	п-NO ₂	H	0,98 ± 0,010	3,55 ± 0,07	8,81 ± 0,20
6	H	CH ₃	1,38 ± 0,015	4,08 ± 0,08	11,3 ± 0,30
7	H	C ₆ H ₅	1,94 ± 0,020	5,46 ± 0,10	14,6 ± 0,30
8	Бензальдегид		2,16 ± 0,080	5,30 ± 0,15	12,5 ± 0,30
9	Пировиноградная кислота		0,34 ± 0,006	0,95 ± 0,06	2,31 ± 0,10

№	E _{акт} кал/моль	lg A	-AS [#] кал/град моль	r
1	11,0 ± 0,30	5,2 ± 0,15	37,5 ± 0,10	0,999
2	12,3 ± 0,10	5,8 ± 0,10	34,1 ± 0,10	0,998
3	11,1 ± 0,25	5,0 ± 0,05	37,5 ± 0,10	0,999
4	12,8 ± 0,26	6,3 ± 0,10	31,3 ± 0,07	0,999
5	13,7 ± 0,20	7,2 ± 0,05	27,4 ± 0,10	0,998
6	13,2 ± 0,40	7,0 ± 0,10	28,5 ± 0,15	0,998
7	12,7 ± 0,30	6,7 ± 0,10	29,8 ± 0,10	0,998
8	11,0 ± 0,20	5,5 ± 0,05	35,2 ± 0,10	0,999
9	12,0 ± 0,20	5,5 ± 0,05	35,5 ± 0,15	0,999

Из полученных данных видно, что реакционная способность карбонильной группы α -кетоникислот /пировиноградной кислоты и ее арилзамещенных/ несколько ниже, чем у ароматических альдегидов /бензальдегид/ в реакции с роданином.

Влияние пара-заместителей в фенильном ядре арилпировиноградных кислот аналогично влиянию таких для ароматических альдегидов /3/, - электронодонорные заместители уменьшают, а электроноакцепторные - увеличивают константу скорости реакции. Корреляция $\lg K$ по σ константам Гаммета /4/ дает значение постоянной реакции $\rho = 0,46$ / $r = 0,999$; $S = 0,031$ /. Для ароматических альдегидов $\rho = 1,5$ /3/. Меньшее влияние полярных эффектов заместителей в случае арилпировиноградных кислот, по всей вероятности, обусловлено разобщающим действием метиленовой группы.

Сопоставление скорости реакции конденсации бензальдегида с роданином в уксуснокислой среде в присутствии безводного ацетата натрия /3, $K_{60^\circ} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек/ с данными, полученными в условиях Жирара, показывает, что даже при более низкой температуре скорость реакции в этих условиях выше, чем в ацетатной смеси. Близкие значения энергетических параметров для реакции ароматических альдегидов и арилпировиноградных кислот в аммиачной среде и ароматических альдегидов в ацетатной смеси /3/ с роданином указывают на идентичность механизма этих процессов в изучаемых условиях.

По реактивности метиленовой группы исследованные роданины можно расположить в ряд: 3-фенилроданин > 3-метилроданин > роданин. Незамещенный роданин, обладая за счет NH группы кислыми свойствами, способен в щелочных средах образовывать соли со структурой сопряженного иона /5/, реакционная способность которых должна быть понижена вследствие уменьшения электрофильности C=S группы, передающей электроноакцепторный эффект на метиленовую группу через гетероатом серы. У N-замещенных роданина образование исключено, что

Л и т е р а т у р а

1. Б.А.Алексеевко, Т.Е.Гориздра, С.Н.Баранов, ХГС, 2, 1969, 230.
2. M.Girard, Ann. Chem., 1941, 16, 326.
3. С.Н.Баранов, И.Д.Комарица, ХГС, 4, 1967, 653.
4. В. Holmberg, J. prakt. Chem., 2, 79, 253, (1909).
5. H. Jaffé, Chem. Rev., 53, 191, (1953).
6. Ю.В.Линник, "Методы наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений", Физматгиз, 1962, стр. 167.

Condensation Kinetics of the Reaction of Aryl-
pyruvic Acids with Rhodanine and its N-Substituted
Derivatives

B.A.Alekseyenko, S.N.Baranov

Lvov Polytechnical Institute, Lvov;
Donetsk State University, Donetsk

Received February 25, 1972

S u m m a r y

The spectrophotometric method was used to measure the condensation kinetics of the reaction of arylpyruvic acids with rhodanine and its N-substitutes or of pyruvic acid and benzaldehyde with rhodanine in alcoholic medium with addition of aqueous ammonia and ammonium chloride. The reactivity of the carbonyl group in the acids studied proved to be lower to some extent than that in aromatic aldehydes. The presence of electron-donating para-substituents in the nucleus of arylpyruvic acids decrease, that of electron-withdrawing para-substituents increase the rate constant ($\rho = +0.46$). The replacement of the hydrogen atom with alkyl or aryl radicals in the NH group of rhodanine leads to an increase in the reactivity of its methylene group. The rate of the reaction of benzaldehyde with rhodanine in alcoholic medium with addition of aqueous ammonia and ammonium chloride is considerably higher than that in the acetate mixture.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ 5-ЗАМЕЩЕННЫХ РОДАНИНА И
ИЗОРОДАНИНА С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Б.А.Алексеевко, С.Н.Баранов

Львовский политехнический институт,
Донецкий госуниверситет

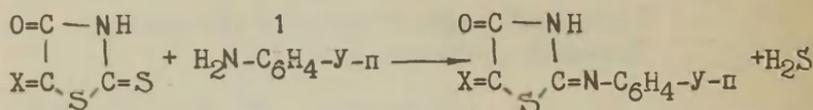
Поступило 25 февраля 1972 г.

Измерена кинетика реакции конденсации роданина, 5-ар/алк/илиденпроизводных роданина и изороданина с ароматическими аминами по тиокетонной группе иодометрическим титрованием выделяющегося сероводорода. Приведены константы скорости реакции при температурах 70°, 90°, 110°, 130°. Введение бензилиденового радикала в положение 5 роданина мало изменяет реактивность C=S группы по сравнению с незамещенным роданином, тогда как для изороданина наблюдается значительное ее уменьшение. Электронодонорные заместители в пара-положении 5-арилидензамещенных гетероциклов уменьшают, а в ядре анилина увеличивают константу скорости реакции; влияние электроноакцепторных заместителей противоположно. Наличие карбоксида у заместителя в 5-ом положении роданина повышает реактивность тионной группы.

Тиокетонный характер групп в роданине, изороданине и их 5-ар/алкилиденпроизводных позволяет проводить реакции конденсации с ароматическими аминами, арилгидразинами и другими нуклеофильными реагентами /1,2/. В предыдущих исследованиях /2,3/ показано, что реакционная способность незамещенных гетероциклов зависит от положения C=S группы и значительно выше у 4-тионов по сравнению с 2-тионами.

В настоящей работе изучена зависимость реактивности

тиокарбонила указанных гетероциклов от наличия в положении 5 ар/алк/илиденового заместителя. Реакционная способность указанных соединений определялась скоростью их взаимодействия с ароматическими аминами в амилловом спирте. Количество образующихся продуктов конденсации определялось иодометрическим титрованием выделяющегося сероводорода.

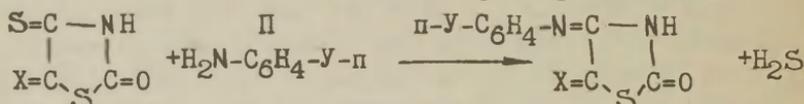


Роданин

1-а X=H₂; 1-б X=п-R-C₆H₄-CH=; 1-г X= CH₃-C=

1-в X= п-R-C₆H₄-CH₂-C=

Во всех случаях: Y= H, CH₃, CH₃O, Cl,
R= H, CH₃, CH₃O, Cl, NO₂.



Изороданин П X= п-R-C₆H₄-CH= ; Y= H, CH₃,
CH₃O, Cl ; R= H, CH₃, CH₃O, Cl, NO₂.

Из полученных данных следует, что наличие бензильного радикала в положении 5 роданина мало влияет на реактивность тионной группы по сравнению с незамещенным роданином, тогда как для изороданина значительно ее уменьшает, что видно из сопоставления приведенных данных в табл. 1 с полученными ранее [3] /K₇₀⁰= 21,0·10⁻⁴ л/моль·сек/ для реакции изороданина с п-анилином в гексиловом спирте.

Влияние пара-заместителей в фенильном ядре 5-производных роданина и изороданина и в ядре анилина на кинетику реакции конденсации противоположно: так, электронодонорные заместители в ядре производных гетеро-

Таблица 1

Сводные данные по кинетике образования продуктов конденсации 5-производных роданина и изороданина с п-анилидином /С 0,2 моль/л/

№	Реакция	R	K · 10 ⁵ л/моль · сек				E ккал моль	r
			70°	90°	110°	130°		
1	1-а	--	--	5,14 ± 0,10	7,20 ± 0,15	9,90 ± 0,20	4,77 ± 0,10	0,999
2	1-б	H	--	4,22 ± 0,10	8,61 ± 0,20	15,7 ± 0,30	9,53 ± 0,20	0,999
3	1-в	NO ₂	--	11,1 ± 0,20	37,2 ± 0,50	115 ± 1,20	17,0 ± 0,20	0,998
4	1-г	--	--	7,85 ± 0,20	21,6 ± 0,45	56,3 ± 0,80	14,3 ± 0,20	0,999
5	II	H	12,2 0,20	19,6 ± 0,30	29,9 0,50	43,0 ± 0,70	5,70 ± 0,10	0,999

Таблица 2

Сводные данные по кинетике реакции конденсации 5-производных роданина и изороданина с ароматическими аминами /С 0,2 моль/л/

№	Реакция	R	У	K _{130°} · 10 ⁵ л/моль · сек
1	1-б	H	H	2,24 ± 0,05
2	1-б	H	H	3,57 ± 0,05
3	1-б	H	CH ₃	6,10 ± 0,10
4	1-б	H	C1	0,47 ± 0,01
5	1-б	NO ₂	CH ₃ O	36,8 ± 0,70
6	1-б	C1	CH ₃ O	19,7 ± 0,20
7	1-б	CH ₃	CH ₃ O	13,2 ± 0,15
8	1-б	CH ₃ O	CH ₃ O	11,2 ± 0,10
9	1-в	NO ₂	H	27,3 ± 0,30

1	2	3	4	5
10	1-в	C1	H	19,5 ± 0,20
11	1-в	H	H	16,8 ± 0,10
12	1-в	CH ₃	H	15,3 ± 0,10
13	1-в	CH ₃ O	H	14,8 ± 0,10
14	П	NO ₂	CH ₃ O	170 ± 1,50
15	П	C1	CH ₃ O	83,2 ± 0,80
16	П	CH ₃	CH ₃ O	32,4 ± 0,40
17	П	CH ₃ O	CH ₃ O	25,4 ± 0,30

В присутствии бензойной кислоты при молярном соотношении реагенты- бензойная кислота 2:1

Таблица 3

Корреляционные параметры влияния пара-заместителей в фенильном ядре 5-производных роданина и изороданина и в ядре анилина на скорость реакции конденсации

№	Реакция	R	у	ρ	r	s
1	1-б	H, CH ₃ , C1, CH ₃ O, NO ₂	CH ₃ O	+0,481	0,999	0,0321
2	1-б	H	H, CH ₃ , CH ₃ O, C1	-3,00	0,997	0,0431
3	1-в	H, CH ₃ , C1, CH ₃ O, NO ₂	H	+0,249	0,993	0,0418
4	П	H, CH ₃ , C1, CH ₃ O, NO ₂	CH ₃ O	+0,783	0,985	0,176

циклов уменьшает, а в ядре анилина увеличивает константу скорости реакции, тогда как влияние электронодонорных заместителей на константу скорости реакции обратно.

Корреляция $\lg K$ по σ константам Гаммета дает следующие значения постоянных реакции ρ /табл.3/. Чувст-

видимость к передаче влияния заместителей в ядре производных гетероциклов на константу скорости реакции значительно ниже, чем в ядре анилина. Большое значение ρ для 5-производных изороданина, чем для соответствующих производных роданина связано с тем, что в случае изороданина соседний с тионной группой арилиденный радикал в большей мере снижает положительный заряд на углероде тиокарбонила, уменьшая тем самым его электрофильность, чем в случае роданина, когда влияние арилиденного радикала на тионную группу передается через атом серы в цикле. Понижение значения ρ для 5- α -карбоксо- β -арилэтилиден/роданинов /реакция 1-в/ вызвано разобщающим действием метиленовой группы.

Реактивность C=S группы у 5-производных роданина, содержащих в α -положении карбоксильную группу несколько выше, причем, из сопоставления констант скорости реакций 1-в и 1-г видно, что фенильное ядро оказывает малое влияние. Это увеличение реактивности, видимо, связано не только с -C и -J эффектами карбоксила, но и с его каталитическим действием вызванным протонизацией тиокарбонила. Каталитическое действие бензойной кислоты на реакцию 5-бензилиденроданина с анилином подтверждает возможность такой протонизации.

Экспериментальная часть

Очистка исходных веществ производилась трехкратной перекристаллизацией из уксусной кислоты и спирта до достижения постоянной температуры плавления. Очистка амидового спирта производилась по /4/. Постановка опытов аналогична /3/. Опыты при каждой температуре повторялись трехкратно при числе измерений в каждом опыте равным 10.

Оценка точности полученных результатов осуществлялась на вычислительной машине по методу математической статистики при коэффициенте надежности 0,95 /5/.

Таблица 4

Кинетика реакции взаимодействия 5-бензилиденпро-
данина с п-анизидином /С 0,2 моль/л/

90°			110°		
Время, час.	Выход, моль/л	K _{90°}	Время, час.	Выход, моль/л	K _{110°}
8	0,0385	0,0000414	2	0,0218	0,0000848
16	0,0663	0,0000430	4	0,0402	0,0000873
22	0,0806	0,0000426	8	0,0660	0,0000855
26	0,0875	0,0000416	12	0,0864	0,0000880
30	0,0956	0,0000424	15	0,0965	0,0000864
K=0,0000422 ± 0,0000010			K=0,0000864 ± 0,0000020		

Л и т е р а т у р а

1. Ch. Gränacher, *Helv. Chim. Acta*, 3, 152, (1920).
2. А.П.Гришук, И.Д.Комарица, С.Н.Баранов, *ХГС*, 5, 1966, 706
3. С.Н.Баранов, В.Е.Кононенко, Реакционная способность органических соединений, 7, № 1 /23/, 146, /1970/.
4. А.Вайсбергер, Э.Проскауэр, Дж. Риддак, "Органические растворители", ИЛ, М., 1958, стр. 317.
5. Ю.В.Линник, "Методы наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений", Физматгиз, М., 1962, стр. 167.

Condensation Kinetics of the Reaction of 5-Substituted Rhodanine and Isorhodanine with Aromatic Amines

B.A.Alekseyenko, S.N.Baranov

Lvov Polytechnical Institute, Lvov;
Donetsk State University, Donetsk

Received February 25, 1972

S u m m a r y

The condensation kinetics of the reaction of rhodanine, 5-ar(alk)al-derivatives of rhodanine and isorhodanine by the thioketone group with aromatic amines at 70, 90, 110, and 130°C has been studied. The iodometric titration of hydrogen sulphide given off has made use of. The presence of the benzal radical in position 5 of rhodanine results in only insignificant changes in the reactivity of its C = S group in comparison with unsubstituted rhodanine, whereas the same locating in isorhodanine brings about a considerable decrease in reactivity. An electron-donating substituent located in the para-position of 5-aral-substituted hetero-cycles brings about a decrease in the rate constant whereas in the aniline nucleus it results in an increase of the rate constant. The electron-withdrawing substituents show the contrary effect. The presence of the carboxylic group in the substituent in position 5 of rhodanine increases the reactivity of the thiocarbonyl group.

УДК 543.257.1 : 661.733.1

АМИДЫ И ГИДРАЗИДЫ ШАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ. XXIII. КОН-
СТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ АРЕНСУЛЬФОГИДРАЗИДОВ ШАВЕЛЕВОЙ
КИСЛОТЫ И ЕЕ ЗАМЕЩЕННЫХ АМИДОВ

П.А.Петянин, В.П.Черных, В.И.Макурина

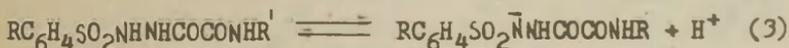
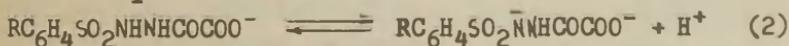
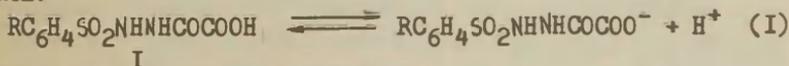
Харьковский фармацевтический институт

Харьков, УССР

Поступило 28 февраля 1972 г.

Методом потенциометрического титрования в воде и 60% водном диоксиде при 25°C измерены константы ионизации аренсульфогидраЗИДОВ шавелевой кислоты и ее замещенных амидов. Получены корреляционные уравнения, связывающие рKa изученных соединений с σ -константами Гаммета. Методом ρ - ρ вычислена константа проводимости индукционного эффекта оксамидной группы.

Ранее I,² были изучены константы ионизации замещенных амидов аренсульфонилоксиаминовых кислот. Настоящее исследование предпринято с целью выяснения влияния заместителей в аренсульфогидраЗИДАХ шавелевой кислоты (I) и ее замещенных амидах (II)³ на кислотность карбоксильной и сульфогидраЗИДНОЙ групп, а также для получения информации об электронной проводимости оксамидной (NHCOCONH) группы. В связи с этим представлялись интересными равновесия I-3, описывающие процесс кислотной ионизации вышеуказанных соединений, согласно схем:



II

Для выполнения поставленной задачи были определены константы ионизации кислот (I) (реакционная серия А) и замещенных амидов (II) при R = H (серия Б), CH₃ (серия В),

C_6H_5 (серия Г), C_6H_4R (серия Д), $R=H$, $R=Alk$ (серия Е), $R=n-C_2H_5$, $R=Alk$ (серия И), а также N -замещенных бензолсульфамидов формулы $C_6H_5SO_2NHC_6H_4R$ (серия З).

Экспериментальная часть

Константы ионизации соединений I и II определены потенциометрическим титрованием с использованием рН-метра ЛВУ-01 при температуре $25,0 \pm 0,2^\circ C$. Измерительным электродом служил стеклянный, электродом сравнения - хлорсеребряный. Ежедневно осуществлялась калибровка электродов по водным буферным растворам. В качестве растворителей использовали дистиллированную воду и 60% водный диоксан. Последний применялся для соединений с низкой растворимостью в воде. Титрантом служил 0,01 н. раствор КОН. Очистку диоксана и приготовление титранта производили согласно ^{4,5}. Измерения рКа производили по методике ⁵. Константы ионизации определяли в растворах с концентрацией веществ 0,001 М. и рассчитывали по уравнению Гендерсона. Для титрования использовали соединения, индивидуальность которых подтверждалась данными элементарного анализа, ИК- и УФ-спектров. Найденные константы ионизации (табл. I, 2) являются средними из 2-3 опытов, включающих 7-9 измерений каждый; значения рКа обрабатывали статистически ⁶, погрешности посчитаны с доверительной вероятностью 0,95.

Обсуждение результатов

Соединения I имеют две константы ионизации: pK_{a1} характеризует кислотность карбоксильной, а pK_{a2} - сульфогидразидной групп; причем pK_{a2} приблизительно в 2 раза больше pK_{a1} ($\Delta pK_a = pK_{a2} - pK_{a1}$ изменяется в пределах 3,80 - 4,68 ед. рКа). Интересно отметить, что pK_{a2} кислот I почти на единицу превышает значения рКа амидов II, что, очевидно, связано с наличием в анионе кислот (И) внутримолекулярной водородной связи, которая препятствует ионизации сульфогидразидной группы:

Таблица I
 Константы ионизации аренсульфогидразидов щавелевой
 кислоты $RC_6H_4SO_2NHNHCOOH$

№ соед.	Серия	R	pKa _I		pKa ₂	
			в воде	в 60% в. диоксане	в воде	в 60% в. диоксане
1	A	п-OCH ₃	3,48±0,01	3,75±0,02	8,15±0,01	9,65±0,02
2		п-CH ₃	3,47±0,02	3,72±0,02	8,01±0,02	9,30±0,02
3		м-CH ₃	3,47±0,01	3,69±0,01	7,89±0,02	9,28±0,01
4		Н	3,47±0,02	3,75±0,01	7,85±0,03	9,25±0,01
5		п-Cl	3,47±0,02	3,81±0,02	7,56±0,01	9,17±0,02
6		п-Br	3,47±0,03	3,85±0,02	7,54±0,02	9,20±0,03
7		п-NO ₂	3,52±0,02	3,77±0,01	7,29±0,02	8,64±0,02

Таблица 2
 Константы ионизации замещенных амидов аренсульфогид-
 разидов щавелевой кислоты $RC_6H_4SO_2NHNHCOONHR$

№ соед.	Серия	R	R	pKa	
				в воде	в 60% в. диоксане
↓	2	3	4	5	6
8	B	п-OCH ₃	H	7,23±0,01	8,90±0,02
9		п-CH ₃		7,00*	8,72±0,01
10		м-CH ₃		7,03±0,03	8,75±0,02
11		Н		6,98*	8,69±0,02
12		п-Cl		6,67±0,02	8,33±0,01
13		п-Br		6,68±0,01	8,32±0,03
14		п-NO ₂		6,13±0,02	7,65±0,02

Таблица 2 (продолжение)

I	2	3	4	5	6
15	B	п-ОСН ₃	СН ₃	7,28 [±] 0,01	8,86 [±] 0,02
16		п-СН ₃		7,14 [±] 0,02	8,75 [±] 0,02
17		м-СН ₃		7,12 [±] 0,02	8,70 [±] 0,02
18		Н		6,98 [±] 0,02	8,62 [±] 0,01
19		п-СI		6,79 [±] 0,01	8,31 [±] 0,02
20		п-Вr		6,80 [±] 0,03	8,32 [±] 0,02
21		п-NO ₂		6,18 [±] 0,03	7,63 [±] 0,01
22	Г	п-ОСН ₃	С ₆ Н ₅	-	8,76 [±] 0,02
23		п-СН ₃		-	8,72 [±] 0,02
24		Н		-	8,60 [±] 0,01
25		п-Вr		-	8,11 [±] 0,03
26		п-NO ₂		-	7,61 [±] 0,02
27	Д	Н	п-СН ₃ ОС ₆ Н ₄	-	8,66 [±] 0,01
28			п-СН ₃ С ₆ Н ₄	-	8,57 [±] 0,02
29			м-СН ₃ С ₆ Н ₄	-	8,60 [±] 0,02
30			С ₆ Н ₅	-	8,65 [±] 0,02
31			п-СIС ₆ Н ₄	-	8,54 [±] 0,02
32			м-СIС ₆ Н ₄	-	8,46 [±] 0,02
33			п-NO ₂ С ₆ Н ₄	-	8,17 [±] 0,01
34			СН ₂ ОНСН ₂	-	8,61 [±] 0,02
35			н-С ₃ Н ₇	-	8,67 [±] 0,02
36			E	Н	СН ₂ СН(СН ₃) ₂
37	цикл. С ₆ Н ₁₁	-			8,76 [±] 0,02
38	I	СН ₃	СН ₂ ОНСН ₂	7,20 [±] 0,02	9,17 [±] 0,02
39			н-С ₃ Н ₇	7,41 [±] 0,03	8,96 [±] 0,01

ческой постоянной растворителя и способности последнего участвовать в образовании водородной связи с анионами соединений I и II. Подобная закономерность наблюдалась при изучении кислотности фенолов⁸ и бензойных кислот⁹ в различных растворителях.

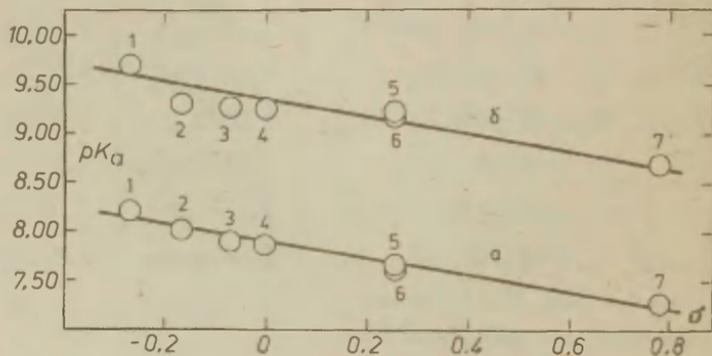


Рис.1. Зависимость pK_a $RC_6H_4SO_2NHNHCOCOOH$ от σ -Гаммета (серия А)*.

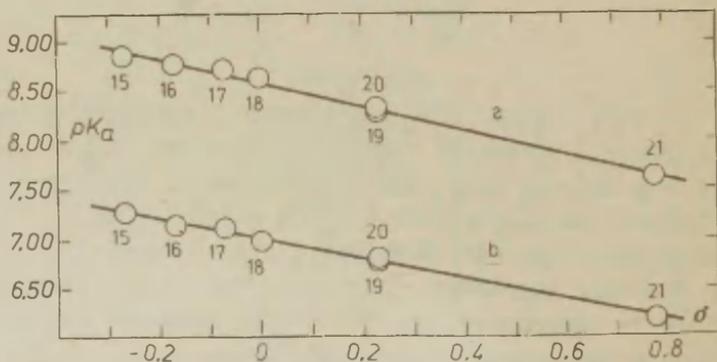


Рис.2. Зависимость pK_a $RC_6H_4SO_2NHNHCOCONHCH_3$ от σ -Гаммета (серия В)**.

* На всех рисунках номера точек соответствуют номерам соединений в табл.1 и 2.

** Буквенным обозначениям прямых на рисунках соответствуют данные табл.3.

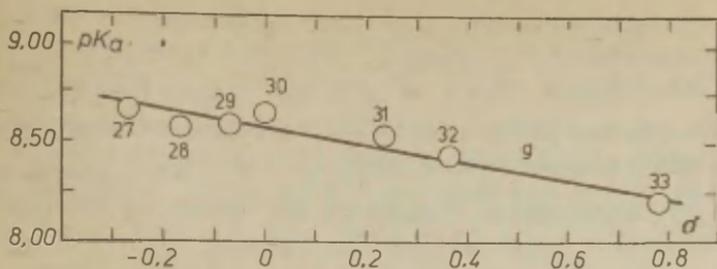


Рис.3. Зависимость pK_a $C_6H_5SO_2NHNHCOCONHR$ от σ -Гаммета (серия Д).

Таблица 3

Корреляционные уравнения зависимости констант ионизации от σ -Гаммета для $RC_6H_4SO_2NHNHCOCOOH$ и $RC_6H_4SO_2NHNHCOCONHR$

Серия	Кривая на рис.	Растворитель	Корреляционное уравнение	Уравнение	r^*	S_p
А	а, рис. I	вода	$pK_{a2} = 7,832 - 0,814 \cdot \sigma$	I	0,996	0,040
	б, рис. I	60% в. диоксан	$pK_{a2} = 9,324 - 0,891 \cdot \sigma$	2	0,991	0,053
Б	-	вода	$pK_a = 6,909 - 0,996 \cdot \sigma$	3	0,960	0,069
	-	60% в. диоксан	$pK_a = 8,590 - 1,195 \cdot \sigma$	4	0,982	0,068
В	в, рис. 2	вода	$pK_a = 7,010 - 1,020 \cdot \sigma$	5	0,989	0,025
	г, рис. 2	60% в. диоксан	$pK_a = 8,571 - 1,181 \cdot \sigma$	6	0,976	0,046
Г	-	- " -	$pK_a = 8,490 - 1,351 \cdot \sigma$	7	0,992	0,021
Д	д, рис. 3	- " -	$pK_a = 8,582 - 0,563 \cdot \sigma$	8	0,985	0,062
Д	-	вода	$pK_a = 7,268 - 1,845 \cdot \sigma$	9**	0,946	0,082

* Значения реакционных констант (p), коэффициентов корреляции (r) и стандартных отклонений (S) были рассчитаны методом наименьших квадратов.

** Для составления уравнения использовались pK_a соединений № 36, 39, 41, 42, 45, 46.

Наличие корреляционной зависимости pK_a в воде и 60% водном диоксане с σ -Гаммета уже само по себе подразумевает существование корреляции между $pK_a(H_2O)$ и $pK_a(60\% \text{ в. диоксан})$. На основании полученных экспериментальных данных была найдена зависимость $pK_a(H_2O) - pK_a(60\% \text{ в. диоксан})$ (рис.4), позволившая определить pK_a некоторых веществ нерастворимых в воде (ББ 9 и II, табл.2).

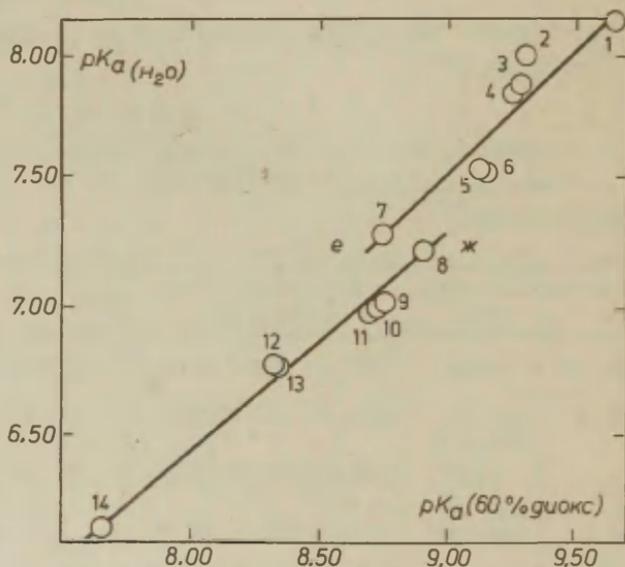


Рис.4. Зависимость $pK_a(H_2O) - pK_a(60\% \text{ в. диоксан})$.

е. Серия А. $pK_a(H_2O) = -0,409 + 0,883 pK_a(60\% \text{ в. диоксан})$ (10)
 $\gamma = 0,946, \quad s = 0,063.$

ж. Серия Б. $pK_a(H_2O) = -0,467 + 0,857 pK_a(60\% \text{ в. диоксан})$ (11)
 $\gamma = 0,976, \quad s = 0,037.$

Уравнения (10, 11) могут оказаться полезными для расчета pK_a при переходе от одного растворителя к другому.

Известно, что как на скорость реакции, так и на положение равновесия влияют одни и те же факторы, поэтому между

логарифмами констант скоростей и pK_a полученных соединений должна существовать линейная зависимость. На рис.5 представлена корреляция между константами скорости ацилирования натриевых солей аренсульфогидразидов эфирами оксиминовых кислот 10 и константами ионизации амидов II, связывающая свободную энергию активации со свободной энергией ионизации 11 .

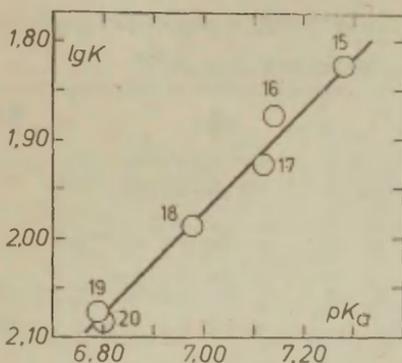


Рис.5. Зависимость между lgK реакции $RC_6H_4SO_2NHNH_2 + CH_3NHCOCOO C_2H_5$ и pK_a $RC_6H_4SO_2NHNHCONHCH_3$ (уравнение прямой: $lgK = -5,397 + 0,489pK_a$ $r = 0,994$, $S = 0,024$).

Величина ρ в уравнении 5 (табл.3) мало отличается от ρ констант ионизации аренсульфонилоксамидов I ($\Delta\rho = 0,062$). Это значит, что последние также как и амиды II проявляют примерно одинаковую чувствительность к полярным влияниям заместителей в сульфонильной части молекулы на диссоциацию сульфамидной и сульфогидразидной групп.

Сравнивая значения реакционных констант серий Г и Д (табл.3) ($\rho = -1,351$ и $0,563$ соответственно) можно сделать вывод о том, что сульфонильная группа в 2,4 раза лучше проводит электронные влияния, чем оксамидная. В литературе отсутствуют данные по электронной проводимости оксамидной

группы. Количественной характеристикой электронной проводимости влияния заместителей через группу $-\text{NHCOCONH}-$ может служить коэффициент проводимости \mathcal{L} , равный $\rho/\rho_{\text{ст.}}$ ¹², где $\rho_{\text{ст.}}$ и ρ - константы стандартной реакционной серии и серии, содержащей оксамидную группу соответственно. Для определения $\rho_{\text{ст.}}$ были измерены рКа N-замещенных арилбензолсульфамидов (серия З, табл.4).

Таблица 4
Константы ионизации $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5\text{R}$ в 60% водном диоксане при 25°C

№ соед.	R	рКа	Корреляционное уравнение
47	п- CH_3O	$10,98 \pm 0,03$	$\text{pKa} = 9,881 - 2,876\sigma$ $\rho = 0,988, \quad S = 0,112$
48	п- CH_3	$10,80 \pm 0,02$	
49	H	$10,46 \pm 0,02$	
50	п-Cl	$9,77 \pm 0,03$	
51	п- NO_2	$7,97 \pm 0,02$	

Используя реакционные константы серий Д и З ($\rho = -0,563$ и $-2,876$ соответственно) была вычислена константа проводимости индукционного эффекта оксамидной группы: $\mathcal{L} = 0,195$.

Л и т е р а т у р а

1. П.А.Петвник, В.П.Черных, ЖОрХ, 3, 130 (1967).
2. П.А.Петвник, В.П.Черных, И.П.Банний, ЖОрХ, 6, 1015 (1970).
3. П.А.Петвник, В.П.Черных, В.И.Макурина, ЖОрХ (в печати).
4. А.П.Крешков, Л.Н.Быкова, Н.А.Казарян. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. Изд."Химия", 1967.
5. А.Альберт, Е.Сергент. Константы ионизации кислот и оснований, М.-Л., Изд."Химия", 1964.
6. Н.П.Комарь, ЖАХ, 7, 325 (1952).
7. Спр.химика, Изд."Химия", 3, 959 (1965).

8. A.Fisher, G.I.Geary, K.D.Topson, I.Vaughan, J. Chem. Soc., 9 B, 846 (1967).
9. C.D.Ritchie, R.E. Uschold, J. Amer. Chem. Soc., 90, 2821 (1968).
10. П.А.Петунин, В.П.Черных, В.И.Макурнна, Этот выпуск, стр. 153.
11. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Л., "Химия", 1967.
12. В.А.Пальм, Усп. хим., 30, 1069 (1961).

Amides and Hydrazides of Oxalic Acid. XXIII. Ionization Constants for Arene Sulphonic Hydrazides and Substituted Amides of Oxalic Acid

P.A.Petyunin, V.P.Chernykh, V.I.Makurina

Kharkov Pharmaceutical Institute, Kharkov, Ukr.S.S.R.

Received February 28, 1972

S u m m a r y

The ionization constants for arene sulphonic hydrazides and substituted amides of oxalic acid in water and in aqueous dioxan at 25 C° have been measured by the potentiometric titration method. Linear correlation equations reflecting the relationships between the pKa values and the Hammett σ constants have been established (see Tables and Figures in the Russian text). The " $\rho - \rho$ " method has been used to calculate the attenuation constant for the inductive effect transmission through the oxamide group.

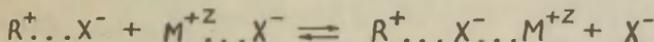
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СКОРОСТЕЙ ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИХ
 РЕАКЦИЙ. I. S_N1 -ГИДРОЛИЗ ГАЛОГЕНИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
 ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Е.С.Рудаков, И.В.Кожевников

Институт катализа Сибирского отделения АН СССР

Поступило 28 февраля 1972 г.

Обсуждается возможность расчета скоростей S_N1 гидролиза трет. бутилгалогенидов RX , индуцированного ионами металлов M^{+Z} , на основе допущений: I. Переходные состояния - тесные ионные пары $R^+ \dots X^-$ (реакция с растворителем) и тройники $R^+ \dots X^- \dots M^{+Z}$ (реакция с M^{+Z}). Равновесие реакции



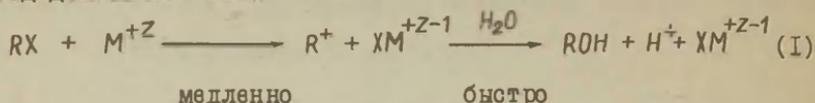
не зависит от локальных сольватационных взаимодействий и определяется только кулоновским взаимодействием концевых групп R^+ и M^{+Z} . Теоретическое уравнение, отвечающее модели

$$\lg k_1 = \lg k_0 + \lg K_{MX} - \frac{Ne^2Z}{2,303RTDl_{R-M}}$$

(где k_1 и k_0 - константы скорости реакции с M^{+Z} и растворителем, K_{MX} - константа устойчивости галогенидного комплекса металла XM^{+Z-1} , D - диэлектрическая проницаемость среды, l_{R-M} - расстояние между R^+ и M^{+Z} , определяемое с помощью кристаллографических радиусов) в пределах точности опытных значений k_1 , k_0 и K_{MX} согласуется с экспериментом при вариации субстрата ($X = F, Cl, Br$), электрофила ($Z = 0, -4$)

и среды. На примерах индуцированного гидролиза BF_4^- , PF_6^- , $Co(NH_3)_5 Br^{2+}$ и $Rh(NH_3)_5 Cl^{2+}$ показана применимость модели к S_{N1} реакциям неорганических (анионных и катионных) галогенидных комплексов.

В работах /1-5/ была широко исследована кинетика гидролиза трет. бутилгалогенидов RX ($X = F, Cl, Br$) под действием ионов металлов M^{+Z} :



В водных и водно-спиртовых средах реакция обычно следует уравнению

$$-\frac{d[RX]}{dt} = k_0[RX] + k_1[RX][M^{+Z}], \quad (2)$$

где k_1 и k_0 - константы скорости реакции с растворителем и ионом металла. Установлено /6,7/, что величина k_1/k_0 связана с константой устойчивости K_{MX} галогенидного комплекса металла XM^{+Z-1} корреляционным уравнением

$$\lg \frac{k_1}{k_0} = -0,7 + 0,84 \lg K_{MX}, \quad (3)$$

которое выполняется при вариации M^{+Z} (использовались все доступные металлы таблицы Менделеева), субстрата и растворителя. Значения k_1/k_0 и K_{MX} взяты при нулевой ионной силе $\mu = 0$. Рассматривая данные по индуцированным S_{N1} - реакциям катионных галогенидных комплексов $Co(III)$, $Cr(III)$ и $Rh(III)$, мы нашли позднее /5/, что уравнение (3) следует дополнить членом, учитывающим кулоновское отталкивание комплекса и иона металла, заряды которых - Z_K и Z_M :

$$\lg \frac{k_1}{k_0} = -0,7 + 0,84 \lg K_{MX} - c Z_K Z_M, \quad (4)$$

где c - положительная константа.

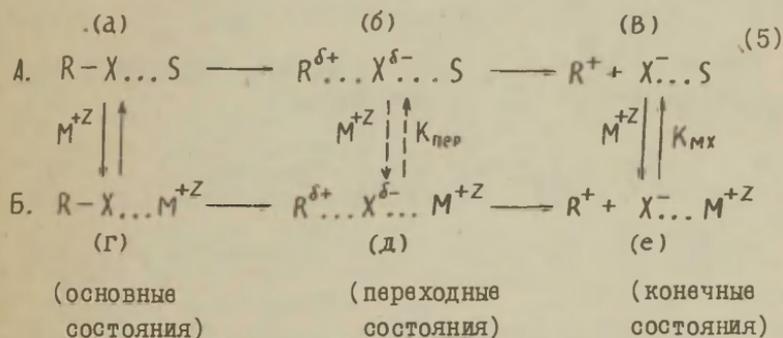
В настоящей работе развит теоретический подход к расчету скоростей реакций этого класса и получены уравнения, из которых корреляции (3) и (4) следуют как частные случаи. Рассмотрим положения, лежащие в основе модели.

О равновесной сольватации переходных состояний

Ранее /8,9/ было высказано и обосновано положение о равновесной сольватации переходных состояний. Перед активацией молекулы происходит перестройка ее сольватной оболочки таким образом, чтобы новая оболочка оказалась равновесной для переходного состояния данной структуры. Значение положения в том, что к переходным состояниям, время жизни которых $\sim 10^{-13}$ сек⁻¹, можно применять обычные физико-химические методы учета энергий сольватации, равновесий, эффектов высаливания и др.

Развитием этой идеи явилось понятие о константе равновесия переходных состояний /I, IO/. S_{N1} - гидролиз

RX происходит за счет электрофильной сольватации галогена растворителем S (маршрут А) и ионом металла (маршрут Б):



Учет цепочки равновесий (б) - (а) - (г) - (д) ведет к заключению, что переходные состояния двух маршрутов (б) и (д) находятся в равновесии в том смысле, что они возникают одновременно и в пропорции, отвечающей равновес-

модействий, внутримолекулярных и межмолекулярных. Межмолекулярные взаимодействия будем учитывать только через локальные сольватационные связи в пределах первой координационной сферы.

Так, для частицы (в) имеем

$$\mu_B^0 = -n_X \phi_{X-S}, \quad (II)$$

где n_X - координационное число, ϕ_{X-S} - средняя свободная энергия локальной связи $X^{\dots S}$. Для упрощения записи в реакции (8) обозначены только две связи $X^{\dots S}$;

n_X может быть равно 4, 6 или 8 /II/. Для частицы (д) учитываем также внутримолекулярные взаимодействия между ионами R^+ , X^- и M^{+Z} :

$$\mu_D^0 = -\phi_{R-X} - \phi_{M-X} - \phi_{R-M} - (n_R-1)\phi_{R-S} - (n_X-2)\phi_{X-S} - (n_M-1)\phi_{M-S} \quad (I2)$$

где n_R и n_M - координационные числа R^+ и M^{+Z} ; n_X-2 учитывает, что из n_X мест в сфере X^- два уже заняты ионами R^+ и M^{+Z} . Для (б) и (е) имеем

$$\mu_B^0 = -\phi_{R-X} - (n_X-1)\phi_{X-S} - (n_R-1)\phi_{R-S}, \quad (I3)$$

$$\mu_E^0 = -\phi_{X-M} - (n_X-1)\phi_{X-S} - (n_M-1)\phi_{M-S} \quad (I4)$$

Суммируя (II-I4), находим

$$\Delta \mu^0 = (\phi_{R-X} - \phi_{R-X}) + (\phi_{X-M} - \phi_{X-M}) - \phi_{R-M} \quad (I5)$$

Величины ϕ_{X-S} , ϕ_{R-S} и ϕ_{M-S} сокращаются, поскольку число сольватационных связей каждого типа в левой и правой частях (8) одинаково. Это означает, что положение равновесия реакции (8) не зависит от химической природы молекул среды и что влияние среды на $\Delta \mu^0$ может передаваться только по каналу дальних ион-атмосферных взаимодействий и по каналу внутримолекулярных ион-ионных взаимодействий (через диэлектрическую проницаемость среды, см. ниже). В результате приходим к важному обобщению: при сохранении координационных чисел и нулевой ионной силе рав-

новесие диспропорционирования ионных пар (8) определяется только внутримолекулярными взаимодействиями.

Нетривиальность этого результата можно показать на примере реакции $M^{+Z} + X^- = MX^{+Z-Z}$, для которой сольватационные эффекты не скомпенсированы: $\Delta \mu^0 = -\phi_{M-X} + \phi_{M-S} + \phi_{X-S}$.

Теоретическая модель

Естественно принять наиболее простые допущения о природе реакций (5):

1) Полное разделение зарядов в переходных состояниях (б) и (д), т.е. $\delta = 1$. Частица (б) - тесная ионная пара, частица (д) - линейный ионный тройник.

2) Энергии связей $R^+ \dots X^-$ и $X^- \dots M^{+Z}$ в ионных парах и тройниках одинаковы, т.е. $\phi_{R-X} = \phi'_{R-X}$ и $\phi_{M-X} = \phi'_{M-X}$.

3) Расстояния между ионами определяются с помощью кристаллографических радиусов $/I2/$.

4) Отталкивание концевых групп R^+ и M^{+Z} в частице (д) может быть учтено в рамках простой теории ион-ионного взаимодействия с макроскопической диэлектрической проницаемостью D .

При этом вместо (15) имеем

$$\Delta \mu^0 = -\phi_{R-M} = \frac{Ne^2Z}{Dl_{R-M}} \quad (16)$$

где N - число Авогадро, e - заряд электрона, Z - формальный заряд иона M , l_{R-M} - расстояние между центрами ионов R^+ и M^{+Z} в тройнике (д). Используя (7), (8) и (16), находим

$$\lg k_1 = \lg k_0 + \lg K_{MX} - \frac{Ne^2Z}{2,303 RT D l_{R-M}} \quad (17)$$

Последний член в (17) - теоретическое значение поправки на кулоновокую дестабилизацию переходного состояния (д) по сравнению с ионными парами (б) и (в). Уравнение (17) легко обобщается на случай, когда концевые группы R и M имеют сложное строение и состоят из системы зарядов.

После подстановки численных коэффициентов получаем

$$\frac{\Delta \mu^0}{2,303 RT} = \frac{7,24 \cdot 10^4 Z}{D T l'_{R-M}} \quad (18)$$

где l'_{R-M} в Å.
 Если R^+ , X^- и M^{+Z} - сферы с радиусами r_R , r_X
 и r_M , то

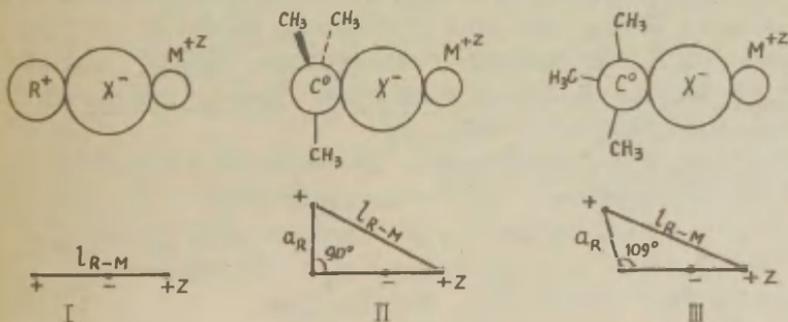
$$l'_{R-M} = r_R + 2r_X + r_M \quad (19)$$

Индукционный ионами металлов гидролиз
 трет. бутилгалогенидов

Точность значений k_1 , k_0 и K_{MX} . Значения k_1 (табл. I-3) взяты из работ /I-5/. Основную ошибку в k_1 вносит экстраполяция к $\mu = 0$. В некоторых случаях экстраполяция проведена приближенно. Данные с возможными ошибками в $\lg k_1$ более 0,3 из рассмотрения исключены. $\lg k_0$ известны с точностью не хуже $\pm 0,1$.

Все значения K_{MX} пересчитаны по данным справочника /I3/, экстраполированы к $\mu = 0$ по уравнению Васильева /I4/, когда это не сделано в оригинальной работе, и усреднены. Поэтому некоторые значения K_{MX} , приведенные в табл. I-3, несколько отличаются от использованных ранее /I-7/.

Радиус R^+ . Значения r_M приведены в табл. I и 2, значения r_X равны 1,33; 1,81 и 1,96 для F^- , Cl^- и Br^- . Были рассмотрены три модели переходного состояния:



В I R^+ - шар радиуса r_R . Обратным расчетом по уравнениям (17) и (19) и данным для гидролиза RF (табл. I) мы нашли $r_R = 1,8 \pm 0,2 \text{ \AA}$. Это значение больше радиуса C^+ ($\sim 0,6 \text{ \AA}$), поскольку вследствие индукционного эффекта CH_3 - групп положительный заряд делокализован на периферийные атомы H. Расчет "радиуса делокализации" a_R путем вычисления l_{R-M} из кинетических данных показывает, что модель III (тетраэдрическая конфигурация R^+) лучше отвечает кинетическим данным по сравнению с моделью II (плоская sp^2 - конфигурация R^+). Но возможно, что "кинетические" значения l_{R-M} и, следовательно r_R или a_R , завышены за счет делокализации заряда на акво-лиганды в ионе M^{+Z} .

Поскольку структура переходного состояния не известна, примем наиболее простую модель I и $r_R = 1,8$ для всех RX . Расчеты по модели III ведут к совпадающим значениям $\Delta\mu^\circ$.

Трет. бутилфторид (табл. I, водные растворы, $25,0^\circ$ /4/, вариация M^{+Z}). Теоретическое уравнение: $\Delta\mu^\circ/2,3RT = 3,1 Z/(4,5 + r_M)$; $\lg k_0 = -6,50/3$, k_0 в сек $^{-1}$.

Трет. бутилхлорид (табл. 2, 31,9 вес.% $C_2H_5OH-H_2O$, $25,0^\circ$ /1/, вариация M^{+Z}). При $D = 59,9$ /15/ теоретическое уравнение: $\Delta\mu^\circ/2,3RT = 4,1 Z/(5,4 + r_M)$; $\lg k_0 = -2,70$ (в сек $^{-1}$) /1/. Значений K_{Mx} для этой среды нет, но по данным для ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} /16,17/ при переходе от воды к 31,9 вес.% водному этанолу $\lg K_{Mx}$ изменяется мало - на 0,3. Для оценки этих поправок мы воспользовались приближенным уравнением Денисона-Рамсея /16/. Ошибка в $\lg K_{Mx}$ при этом возрастает, вероятно, не более чем на $\pm 0,1$. Рассчитанные таким образом $\lg K_{Mx}$ для 31,9% этанола вместе со значениями $\lg K_{Mx}$ для водных растворов приведены в табл. 2.

Трет. бутилбромид (табл. 2, 44,6 вес.% $C_2H_5OH-H_2O$, $20,0^\circ$ /5/, вариация M^{+Z}). По данным /15/ $D = 53,4$; $\lg k_0 = -2,16$ (в сек $^{-1}$) /5/. Теоретическое уравнение: $\Delta\mu^\circ/2,3RT = 4,6 Z/(5,7 + r_M)$. Значения K_{Mx} оценены как в случае трет. бутилхлорида.

Таблица I

Расчет скоростей реакции
 $M^{+Z} + H_2O \rightarrow M^{+Z} + 2H^+$, k_{Mx} в M^{-1} .

$RF + M^{+Z}$; k_1 в

M^{+Z}	r_M	$\Delta M^\circ/2,3RT$ (теорет.)	$\lg k_{Mx}$	$\lg k_1$		
				расч.	изм.	раз- ность
Zr ⁴⁺	0,82	2,3	9,8 \pm 0,2	+1,0	+0,7 \pm 0,3	+0,3
Th ⁴⁺	0,95	2,3	8,8 \pm 0,1	0,0	-0,2 \pm 0,3	+0,2
Sc ³⁺	0,83	1,8	7,1 \pm 0,1	-1,2	-1,16 \pm 0,1	0
Al ³⁺	0,57	1,9	7,0 \pm 0,1	-1,4	-1,70 \pm 0,1	+0,3
Fe ³⁺	0,67	1,8	6,1 \pm 0,1	-2,2	-1,92 \pm 0,2	-0,3
Be ²⁺	0,34	1,3	5,6 \pm 0,1	-2,2	-2,02 \pm 0,1	-0,2
Ga ³⁺	0,62	1,8	5,6 \pm 0,2	-2,7	-2,4 \pm 0,3	-0,3
Y ³⁺	0,92	1,7	4,8 \pm 0,1	-3,4	-3,7 \pm 0,3	+0,3
In ³⁺	0,92	1,7	4,6 \pm 0,1	-3,6	-3,4 \pm 0,3	-0,2
H ⁺	0	0,7	3,3 \pm 0,1	-3,9	-3,74 \pm 0,1	-0,2
La ³⁺	1,04	1,7	3,6 \pm 0,1	-4,6	-4,4 \pm 0,2	-0,2
Mg ²⁺	0,74	1,2	1,8 \pm 0,1	-5,9	-5,9 \pm 0,2	0
Zn ²⁺	0,83	1,2	1,3 \pm 0,1	-6,4	-6,1 \pm 0,2	-0,3
Cd ²⁺	0,99	1,1	1,1 \pm 0,1	-6,5	-6,3 \pm 0,2	-0,2
H ₂ O	-	(0)	(-1,74)	(-8,2)	(-8,2) ^a	(0)

а) Для воды $\lg k_0 = -6,50$ и $\lg k_1 = \lg(k_0/55,5)$

Таблица 2

Расчет скоростей реакций $RC1 + M^{+Z}$ в 3I,9 вес.%
 C_2H_5OH и $RBr + M^{+Z}$ в 44,6 вес.% C_2H_5OH ; k_1 в
 $M^{-I}сек^{-I}$, K_{Mx} в M^{-I} .

M^{+Z}	r_M	$\Delta\mu^\circ/2,3RT$ (теорет.)	$lg K_{Mx}$		$lg k_1$		
			вода	водный спирт	расч.	изм.	разность
RC1							
Hg ²⁺	1,12	1,2	7,3±0,1	7,6±0,2	+3,7	>0	-
Tl ³⁺	1,05	1,9	8,0±0,2	8,5±0,3	+3,9	>0	-
Ag ⁺	1,13	0,6	3,3±0,1	3,5±0,2	±0,2	0,0±0,2	+0,2
Bi ³⁺	1,20	1,8	3,1±0,2	3,6±0,3	-0,9	-1,0±0,1	+0,1
Cd ²⁺	0,99	1,3	2,0±0,1	2,3±0,2	-1,7	-1,8±0,1	+0,1
In ³⁺	0,92	1,9	2,7±0,4	3,2±0,5	-1,4	-1,5±0,1	+0,1
Pb ²⁺	1,26	1,2	1,5±0,1	1,8±0,2	-2,1	-2,2±0,1	+0,1
Mn ²⁺	0,91	1,3	0,6±0,2	0,9±0,3	-3,1	-3,1±0,3	0
Tl ⁺	1,36	0,6	0,6±0,1	0,8±0,2	-2,5	-3,0±0,3	+0,5
Co ²⁺	0,78	1,3	0,3±0,1	0,6±0,2	-3,4	-3,0±0,2	-0,4
Cu ²⁺	0,80	1,3	0,3±0,3	0,6±0,4	-3,4	-3,3±0,3	-0,1
H ₂ O	-	(0)	(-1,7)	(-1,6)	(-4,3)	(-4,3)	(0)
RBr							
Cd ²⁺	0,99	1,4	2,2±0,1	2,7±0,2	-0,9	-1,2±0,1	+0,3
Pb ²⁺	1,26	1,3	2,0±0,2	2,5±0,3	-1,0	-1,4±0,1	+0,4
Zn ²⁺	0,83	1,4	-0,1±0,2	0,4±0,3	-3,2	-2,5±0,3	-0,7
Co ²⁺	0,78	1,4	0,5±0,2	0,9±0,3	-2,7	-2,3±0,3	-0,2
Ni ²⁺	0,74	1,4	0,5±0,2	0,9±0,3	-2,7	-2,7±0,3	0
Cu ²⁺	0,80	1,4	0,0±0,1	0,5±0,2	-3,1	-2,7±0,3	-0,4

Вариация среды (табл. 3, реакция $RC1 + Cd^{2+}$.

водно-этанольные среды, 25,0°), Теоретическое уравнение для этого случая: $\Delta \mu^{\circ}/2,3 RT = 76/D$. Значения K_{Mx} интерполированы по данным /16/.

Таблица 3

Расчет скоростей реакции $RCl + Cd^{2+}$ в водно-этанольных растворах различного состава; k_0 в сек^{-1} , k_1 в $\text{M}^{-1}\text{сек}^{-1}$, K_{Mx} в M^{-1} (вероятная ошибка в $\lg K_{Mx}$ равна $\pm 0,2$)/5,10/.

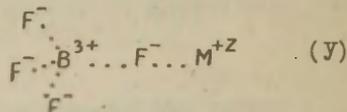
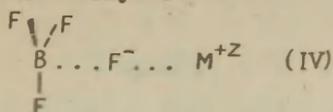
Вес.% C ₂ H ₅ OH	D /15/	$\Delta \mu^{\circ}/2,3RT$ (теорет.)	$\lg K_{Mx}$	$\lg k_0$	$\lg k_1$		
					расч.	изм.	раз- ность
30,0	61,1	1,2	2,5	-2,63	-1,3	-1,7+0,1	+0,4
35,0	58,1	1,3	2,6	-2,94	-1,6	-2,0+0,1	+0,4
40,0	55,0	1,4	2,7	-3,24	-1,9	-2,2+0,1	+0,3
49,7	49,2	1,6	2,9	-3,67	-2,3	-2,4+0,1	+0,1
64,7	40,9	1,9	3,4	-4,44	-2,9	-3,0+0,2	+0,1

Индукированный гидролиз анионных галогенидных комплексов

Кларк и Джонс /18/ сообщили данные по индуцированному гидролизу в водных растворах анионов BF_4^- и PF_6^- . Скорость реакций растет при переходе от H^+ к Tl^{4+} , что, как было отмечено /4/, качественно согласуется с корреляцией (3). Для этих реакций вероятен S_N1 механизм, поскольку центральные атомы в BF_4^- и PF_6^- закрыты для S_N2 - атаки. По аналогии с RX примем, что в переходных состояниях отщепляемый ион F^- несет единичный заряд. Значения $\lg k_1$ в табл. 4 рассчитаны нами по данным /18/. Заметим, что гидролиз BF_4^- изучался при $[HCl] = 1 \text{ M}$, а PF_6^- - при $[HCl] = 2 \text{ M}$. Экстраполяция данных к $\mu = 0$ не проводилась, поэтому точность их

оценить трудно.

Рассмотрим две модели переходного состояния - ионную IV и ковалентную V.



В IV для группы BF_3 принято плоское строение, как для свободной молекулы. Поскольку связи $B-F$ ковалентны, энергия стабилизации близка к нулю. Следовательно, для модели IV

$$\Delta \mu^0 = 0 \quad \text{и} \quad \lg k_1 = \lg k_0 + \lg K_{MX} \quad (20)$$

В V все атомы F несут заряд $-I$. Заряд B равен $+3$. Конфигурация - тетраэдрическая. Из данных $r_F = 1,33$ и $r_B = 0,20$ находим

$$\lg k_1 = \lg k_0 + \lg K_{MX} - 3,1 \left(\frac{3Z}{2,9 + r_M} - \frac{3Z}{\sqrt{2,1 + (3,4 + r_M)^2}} \right) \quad (21)$$

В этом уравнении учтены взаимодействия между M^{+Z} и B^{+3} и между M^{+Z} и $3F^-$. Первый эффект ведет к дестабилизации переходного состояния, второй - к стабилизации. Суммарный эффект, как и для RX - дестабилизация, т.е.

$$\Delta \mu^0 > 0 \quad \text{и} \quad K_{пер} < K_{MX}.$$

Реакция PF_6^- с M^{+Z} подобна рассмотренной выше.

В ковалентной модели переходное состояние имеет структуру $PF_5 \dots F^- \dots M^{+Z}$. При этом $\Delta \mu^0 = 0$. Для ионной октаэдрической модели $(F^-)_5 P^{+5} \dots F^- \dots M^{+Z}$ при $r_P = 0,35$ находим

$$\lg k_1 = \lg k_0 + \lg K_{MX} - 3,1 \left(\frac{5Z}{3,0 + r_M} - \frac{4Z}{\sqrt{2,8 + (3,0 + r_M)^2}} - \frac{1}{4,7 + r_M} \right) \quad (22)$$

Здесь эффект стабилизации складывается из трех взаимодействий: $M^{+Z} - P^{+5}$, $M^{+Z} - 4F^-$ (цис) и $M^{+Z} - F^-$ (транс).

Поскольку k_0 для этих реакций не измерены, расчет k_1 невозможен. Однако значения $\lg k_0$ можно получить обратным путем по уравнениям (20)–(22). Постоянство $\lg k_0$ при вариации M^{+Z} может служить косвенным критерием правильности модели. Результаты расчета (табл. 4) показывают, что ионные модели для обоих субстратов несколько лучше обеспечивают постоянство $\lg k_0$ при вариации M^{+Z} .

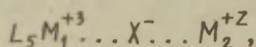
Таблица 4

Расчет k_0 для реакций BF_4^- и PF_6^- с M^{+Z} в водном растворе, 25° , k_1 в $M^{-1}сек^{-1}$, k_0 в $сек^{-1}$, K_{IX} в M^{-1} .

M^{+Z}	r_M	$\lg K_{MX}$	$5 + \lg k_1 / I_8$	Ковалентная модель		Ионная модель	
				$\Delta \mu^\circ / 2,3RT$ (теорет.)	$\lg k_0$	$\Delta \mu^\circ / 2,3RT$ (теорет.)	$\lg k_0$
BF_4^-							
H^+	0	3,3	I, I	0	-7,2	0,7	-6,5
Be^{2+}	0,34	5,6	4,0	0	-6,6	I,2	-5,4
Al^{3+}	0,57	7,0	4,2	0	-7,8	I,6	-6,2
Tl^{4+}	0,95	8,8	5,2	0	-8,4	I,6	-6,8
Средние значения $\lg k_0$				-7,5 \pm 0,6		-6,2 \pm 0,4	
PF_6^-							
H^+	0	3,3	-I,8	0	-I0, I	0,9	-9,2
Be^{2+}	0,34	5,6	-0,7	0	-9,9	I,3	-8,6
Al^{3+}	0,57	7,0	-I,0	0	-II,0	I,9	-9, I
Tl^{4+}	0,95	8,8	-I,8	0	-II,8	I,9	-9,9
Средние значения $\lg k_0$				-I0,7 \pm 0,7		-9,2 \pm 0,3	

Индукцированная аквотация катионных октаэдрических галогенидных комплексов

Были собраны и обработаны значения k_1 и k_0 для 34 таких реакций /5/, идущих, как обычно полагают /19/, по механизму S_N1 . Показано, что они в общем удовлетворяют корреляции (3) и несколько лучше — корреляции (4). Для иллюстрации применимости модели к реакциям этого класса рассмотрим два примера (табл. 5). Для этих реакций предполагаем октаэдрическое ионное переходное состояние с зарядом +3 на M_1



где L — лиганды (NH_3). Теоретическое уравнение:

$$\frac{\Delta M^\circ}{2,3RT} = \frac{3,1 \cdot 3 \cdot Z}{l_{M_1-M_2}} \quad (23)$$

Таблица 5

Расчет скоростей индуцированной ионами Hg^{2+} аквотации комплексов $Co(NH_3)_5Br^{2+}$ /19,20/ и $Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$ /21/ в водном растворе, 25°; k_0 в сек⁻¹, k_1 в M⁻¹сек⁻¹, K_{Mx} в M⁻¹.

Комплексо	r_{M_1}	$l_{M_1-M_2}$	$\frac{\Delta M^\circ}{2,3RT}$	$lg K_{Mx}$	$lg k_0$	$lg k_1$		
						расч.	изм.	разность
$Co(NH_3)_5Br^{2+}$	0,64	5,68	3,3	9,6	-5,20	+1,1	+1,08	0
$Rh(NH_3)_5Cl^{2+}$	0,75	5,49	3,4	7,3	-7,42	-3,5	-3,05	-0,4

Расчет и эксперимент лучше согласуются для первой реакции, когда k_1 измерено при $\mu = 0,03$. Для второй реакции экспериментальное значение $lg k_1$, измеренное при

$\mu = 0,17$, несколько превышает расчетное. Это обусловлено, вероятно, влиянием ионной силы.

Обсуждение результатов

Данные табл. I-5 показывают совпадение рассчитанных и измеренных скоростей индуцированных S_N1 - реакций во всей области вариации условий (субстрат, отходящая группа, электрофил, заряды реагентов, среда) в пределах точности опытных значений k_1 , k_0 и K_{Mx} . Согласие с экспериментом для столь широкого круга систем не может быть случайным и указывает, что исходные положения теории в основном правильны. Полученные уравнения (I6-I8), например, для трет. бутилгалогенидов

$$k_1 = k_0 K_{Mx} \exp\left(-\frac{Ne^2Z}{RTDl_{R-M}}\right) \quad (24)$$

имеют достаточно простой вид и не содержат произвольных параметров. Некоторая неопределенность в l_{R-M} , обусловленная, как отмечалось, делокализацией зарядов концевых групп по трет. бутилкатиону и акво-лигандам иона M^{+Z} , не может внести заметной ошибки вследствие больших расстояний l_{R-M} . Например, для реакции $RCl + Cd^{2+}$ (табл. 2) $l_{R-M} = 6,4 \text{ \AA}$; поэтому неточность r_R , равная даже $\pm 0,5 \text{ \AA}$, приводит к изменению $l_0 k_1$ только на $\pm 0,1$, что находится в пределах точности эксперимента.

Уравнение (24) ведет к ряду существенных выводов о характере зависимостей, определяющих скорости S_N1 - реакций. Оно устанавливает строгую пропорциональность между k_1 и k_0 , а также между k_1 и K_{Mx} , т.е. между скоростью реакции и ее равновесием. Уравнение (24) показывает, что вариации строения реагентов и растворителя передаются на k_1 одновременно по многим каналам. Так, изменение M^{+Z} влияет на k_1 через значения K_{Mx} и $\Delta\mu^0$. Изменение среды и отходящей группы X передается по трем каналам: через k_0 , K_{Mx}

и ΔM° , в частности, через изменение D . Уравнение (24) позволяет количественно предсказывать значения k_1 , если известны k_0 , K_{MX} и строение переходного состояния. Оно полезно также для решения обратных задач - нахождения k_0 или K_{MX} , если известны остальные величины. Еще более интересна третья обратная задача - нахождение параметров типа l_{R-M} по известным значениям k_1 , k_0 и K_{MX} . Здесь открываются реальные возможности исследования структуры переходных состояний путем сравнения экспериментальных значений ΔM° с расчетом на основании моделей.

Изложенный в этой работе подход, несомненно, требует дальнейшего развития. Необходимы независимые квантово-механические доказательства полного ($\delta = 1$) или почти полного разделения зарядов по связи $R-X$. Следует учесть статистические факторы, в частности, - статистику распределения расстояний и углов в переходных состояниях с последующим усреднением. Более существенное пожелание относится к детализации моделей переходных состояний, таких как $(CH_3)_3C^+ \dots X^- \dots M^{+Z}(H_2O)_n$ и уточнению расчета энергий стабилизации ΔM° с учетом эффектов делокализации.

Рассмотрим теперь вопрос о связи теоретического уравнения с установленной ранее корреляцией (3). Хотя соотношение (3) имеет большую общность, оно не во всех случаях дает точные результаты. Например, не точно выполняется для чистого растворителя, когда электрофил - молекула воды. Для этой узловой точки должно быть

$$l_9 K_{пер} = l_9 K_{MX} = -l_9 [H_2O] = -1,74, \quad (25)$$

а уравнение (3) при $l_9 K_{MX} = -1,74$ дает $l_9 K_{пер} = -2,2$. Другая трудность связана с интерпретацией дробного значения наклона $\beta = 0,84$.

Рис. 1 (а-в) иллюстрирует характер изменения зависимостей по мере перехода от первоначальной корреляции типа Бренстеда к соотношению (3) и далее к теоретическому

уравнению (17). Не исключено, что подобная "эволюция" предстоит и другим известным сейчас корреляционным уравнениям /22/, в частности, - бренстедовским /23/, которые обсуждаются пока на уровне "первоначальной корреляции" (рис. 1а).

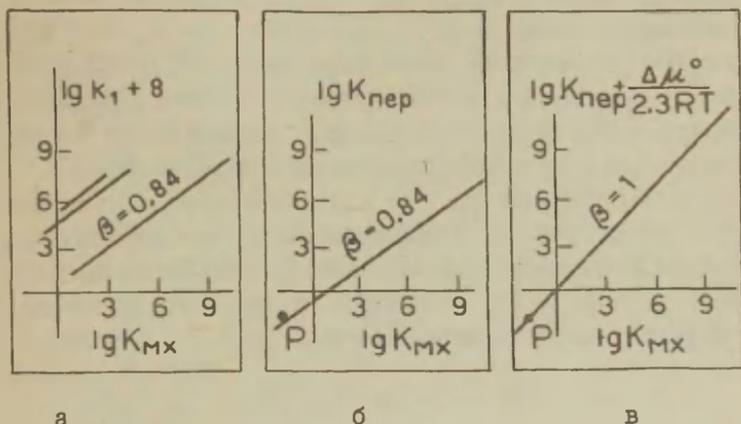


Рис. 1. Характер изменения зависимости по мере перехода от корреляции типа Бренстеда к теоретическому уравнению.

- а. Первоначальная корреляция в координатах типа Бренстеда $\lg k_1 - \lg K_{Mx}$ /1,2,5/. Прямые для RF , $RC1$ и RBv параллельны ($\beta = 0,84$).
- б. Переход к координатам $\lg K_{пер} - \lg K_{Mx}$ ведет к совмещению линий для RF , $RC1$ и RBv /6,7/. Общая прямая проходит ниже узловой точки - P , см. уравнение (25). Для всех электрофилов $K_{пер} < K_{Mx}$.
- в. Учет поправки $\Delta \mu^\circ$ на дестабилизацию переходного состояния. Теоретическая зависимость (17) имеет наклон $\beta = 1$ и проходит через узловую точку P .

Остается пояснить, почему соотношение (3), не будучи строгим, все же хорошо передает экспериментальные данные. Рассмотрим этот вопрос на примере реакции RF с M^{+Z} . Дело оказывается в существовании корреляций между $\lg K_{Mx}$, зарядом и радиусом ионов M^{+Z} , см. напр. /24/, что ведет к корреляции между $\lg K_{Mx}$ и $\Delta\mu^0$. По данным табл. I эта зависимость имеет вид: $\Delta\mu^0/2,3RT = -0,8 - 0,16x$

$\lg K_{Mx}$. Подставляя это соотношение в (17), получаем уравнение, совпадающее с (3). Значение $\beta = 0,84$ в (3) оказывается разностью теоретического наклона $\beta = 1$ и поправки $-0,16$, обусловленной вторичной корреляцией.

В заключение отметим, что для более строгой проверки теории и, особенно, для использования ее как средства изучения переходных состояний необходимы экспериментальные значения k_1 , k_0 и K_{Mx} на порядок точнее тех, которыми мы располагаем сейчас.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е.С.Рудаков, И.В.Кожевников, Реакц. способн. орган. соедин., 6, 560 (1969).
2. Е.С.Рудаков, И.В.Кожевников, В.В.Замашников, там же, 6, 573 (1969).
3. И.В.Кожевников, Е.С.Рудаков, там же, 7, 761 (1970).
4. И.В.Кожевников, Е.С.Рудаков, Н.П.Школьная, там же, 8, 499 (1971).
5. И.В.Кожевников, Диссертация, Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1972.
6. Е.С.Рудаков, И.В.Кожевников, Реакц. способн. орган. соедин., 7, 771 (1970).
7. E.S.Rudakov, I.V.Kozhevnikov, Tetrahedron Letters, 1333, 1971.
8. Е.С.Рудаков, В.П.Третьяков, Реакц. способн. орган. соедин., 2, 141 (1965).
9. Е.С.Рудаков, Термодинамика межмолекулярного взаимодействия, "Наука", Новосибирск, 1968.

10. В.П.Третьяков, Е.С.Рудаков, В.Б.Быстренко, Реакц. способн. орган. соедин., 6, 542 (1969).
11. К.П.Мищенко, Г.М.Полторацкий, Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов, "Химия", Л., 1968.
12. Справочник химика, т.1, стр. 382, "Химия" М. - Л., 1962.
13. L.G.Sillen, Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Inorganic Ligands, London, 1964.
14. В.П.Васильев, Теор. и экспер. химия, 2, 353 (1966).
15. Г.Харнед, Б.Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИЛ, М., 1952.
16. Я.И.Турьян, Б.П.Жанталай, ЖНХ, 5, 1748 (1960).
17. Я.И.Турьян, Н.Г.Чеботарь, ЖНХ, 4, 599 (1959).
18. H.R.Clark, M.M.Jones, J.Am.Chem.Soc., 92, 816 (1970).
19. Ф.Басоло, Р.Г.Пирсон, Механизмы неорганических реакций, "Мир", М., 1971.
20. J.N.Bronsted, R.Livingston, J.Am. Chem. Soc., 49, 433 (1927).
21. А.Б.Венедиктов, А.В.Беллев, ЖНХ, в печати.
22. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 1967.
23. R.P.Bell, Acid-Base Catalysis, Clarendon Press, Oxford, 1949.
24. R.E.Mesmer, C.F.Baes, Inorg. Chem., 8, 618 (1969).

Thermodynamical Theory of Rates of Heterolytic
Reactions. I. S_N1 Hydrolysis of Halogenides Ca-
talyzed by Metal Ions

R.S.Rudakov, I.V.Kozhevnikov

Institute of Catalysis, Siberian Branch of A.S. of
the U.S.S.R., Irkutsk

Received February 28, 1972

S u m m a r y

In previous papers¹⁻⁷ the kinetics of hydrolysis of tertiary butyl halogenides RX ($X = F, Cl, Br$) affected by metal ions M^{+z} in aqueous and aqueous alcoholic media have been investigated (see Eqns (1) and (4) in the Russian text). A general correlation has been established for the above - mentioned reactions (k_0 and k_1 denote the rate constants for the reaction of RX with solvent and with metal ion M^{+z} respectively; K_{MX} denotes the stability constant for the halogenide complex (6b). Correlation (4) comprises an additional term to reflect the Colomb repulsion between the substitute and the electrophile in the induced hydrolysis of the charged halogenides of Co (III), Cr (III), and Rh (III).

In this paper a theory on the rate of reaction of this class has been developed. The theory is based on the following assumptions:

(i) In transition states there is a full separation of the charge in the RX bond. The transition state is thought to be an ion pair in the reaction with the solvent (5A) and an ion triplet in the reaction with the metal ion (5B).

(ii) The transition states are equilibriumally solvated by the solvent molecules. First this hypothesis was presented in a previous paper⁸.

(iii) The equilibrium of the disproportionation of ion pairs (8) does not depend on the local solvation but is determined only by the Colomb repulsion between the terminal groups R^+ and M^{+z} in the triplet $R^+ \dots X^- \dots M^{+z}$. The standard chemical potentials for particles taking part in the equilibrium

formation (8) are represented by Eqns (11) - (14), where ϕ_{A-S} , ϕ_{X-S} , and ϕ_{M-S} denote the free energy for the local solvation bonds between the solvent molecule S and the ions R^+ , X^- , and M^{+z} , respectively; n_R , n_X , and n_M denote the coordination numbers of corresponding ions. In the final equation (15) for the changes in the standard chemical potentials $\Delta\mu^\circ$ in reaction (8) the quantities ϕ_{X-S} , ϕ_{R-S} , and ϕ_{M-S} reduce so far as the number of the local bonds of each type is the same both in the left and in the right side of Eqn. (8). The importance of this conclusion and that of the quantity $\Delta\mu^\circ$ (see Eqn. (10)) lies in the fact that with the help of $\Delta\mu^\circ$ a relationship between the stability constant of the halogenide complex and the rate constants k_1 and k_0 can be established (see Eqns. (6), (7), (9), (10)).

(iv) The bond energies for $R^+ \dots X^-$ and $X^- \dots M^{+z}$ in the ion pairs and in the ion triplets in scheme (5) are equal, i.e. $\phi_{R-X} = \phi_{R-X}$ and $\phi_{X-M} = \phi_{X-M}$ (see Eqns. (13)-(15)).

(v) The Coloumb repulsion between R^+ and M^{+z} in the transition state $R^+ \dots X^- \dots M^{+z}$ is taken into account within the limits of a simple electrostatic model in the form of macroscopic dielectric constant D. The distance between ions r_{R-M} is determined with the help of crystallographic radii r, as presented by Eqn. (19).

The theoretical equations (17) and (18) are in accordance with the experimental data (within the error limits) for the following series:

(i) Reactions of RF with M^{+z} in aqueous solvents (variations of M^{+z} are given in Table 1).

(ii) Reactions of RCl and RBr with M^{+z} in aqueous alcoholic solvents (variations of M^{+z} are given in Table 2).

(iii) Reactions of RCl with Cd^{+2} (variations of solvents are given in Table 3).

(iv) Induced hydrolysis of anionic halogenide complexes BF_4^- and PF_6^- (variations of M^{+z} are given in Table 4). The independence of the calculated k_0 values with respect to the nature of M^{+z} has been checked.

(v) Induced hydrolysis of cationic octahedral complex (see Table 5).

All the k_1 values, represented in Tables 1-3, and the K_{MX} values have been extrapolated to the zero ionic strength, which appears essential in the verification of the theory. It has been shown that an error in the r_R value even of $\pm 0.5 \text{ \AA}$ does not affect the accuracy of the $\Delta\mu^\circ$ calculation due to the great distances denoted by l_{R-M} .

The theoretical equation (24) shows that in general the effect of the substrate nature and that of the medium are transferred to the k_1 value through three channels: (i) through the k_o value, (ii) through the K_{MX} and the $\Delta\mu^\circ$ values, and, in particular, (iii) through the dielectric constant D . In Fig. 1 the "evolution" of our ideas is shown in the form of the dependence between $\lg k_1$ and $\lg K_{MX}$ values, starting from the "primary" correlation of the Brönsted type, passing to the generalized correlation (3) and arriving at the strict theoretical equation (24).

To develop and check the theory it is necessary to obtain some ten times more exact experimental values for k_1 , k_o and K_{MX} in comparison with those at our disposal if one wants to use the theory in investigations on the structure of the transition state (e.g. distances of the type l_{R-M} , distribution of charges, etc.).

РАЗЛОЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ
В ЗАДАННОЕ ЧИСЛО ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ

Ю.Л. Халдна

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

Поступило 28 февраля 1972 г.

С точки зрения экспериментальных исследований про-
толитических и других равновесий в растворах, пред-
ставляет интерес разложение электронных спектров пог-
лощения на заданное число гауссовских компонентов.
Предложен метод разложения таких спектров на гауссов-
ские компоненты с использованием дигитальной ЭВМ,
применяя метод Ньютона.

Положение химического равновесия определяется часто
по электронным спектрам поглощения. Иногда при этом встре-
чаются трудности из-за т.н. эффектов среды. Последние вы-
ражаются в том, что вычисляемое по электронным спектрам
поглощения отношение равновесных форм исследуемого соеди-
нения (индикаторное отношение - I) зависит от длины волны
(λ). Такое явление наблюдается нередко, например, при ис-
следовании основности слабых органических оснований (кетон-
ны, амиды и т.д.)¹⁻⁷. В литературе¹⁻⁶ предложен ряд методов
для устранения указанных "эффектов среды". Однако все эти
приемы основаны на тех или иных произвольных допущениях³⁻⁵.
Поэтому весьма актуальной задачей является отыскание новых,
по возможности физически более обоснованных методов опреде-
ления положения химического равновесия, пригодных и в случае
наличия "эффектов среды" в электронных спектрах поглощения.
Возможно, что решению этой задачи содействует разложение

измеренного электронного спектра поглощения на ряд полос с последующим исследованием зависимости параметров (интегральная и максимальная интенсивности, полуширина и положение максимума полосы поглощения) отдельных полос поглощения от состава среды.

Предварительным условием такого подхода является разложение измеренного спектра на соответствующие составляющие. Ниже изложен один из возможных вариантов такого разложения.

Примем следующие предпосылки:

- задана математическая форма зависимости, описывающей контур каждой полосы поглощения;
- исследователю известно, из скольких полос поглощения состоит рассматриваемый спектр.

Поскольку строгая проверка этих предположений не осуществимо⁸, то и предлагаемая ниже методика обработки спектров также содержит некоторый элемент произвола.

Следуя работам⁹⁻¹¹ допустим, что форма полос в электронных спектрах поглощения задана уравнением Гаусса¹²

$$\epsilon = a e^{-\frac{k(\nu-c)^2}{b^2}} \quad (1)$$

где ϵ - молярный коэффициент погашения при частоте ν [см^{-1}]; a - максимальное значение ϵ ; c - частота при которой $\epsilon = a$; b - ширина полосы на уровне $\epsilon = 0,5a$ (в см^{-1}); $k = -4 \ln 2 = -2,7726$

Число полос (1) n , составляющих данный спектр поглощения, определяется по внешнему виду наблюдаемого спектра (суммарное число максимумов и "плеч"). Тогда наблюдаемое значение ϵ (при частоте ν) дается уравнением

$$\epsilon = \sum_{i=1}^{i=n} a_i e^{-\frac{k(\nu-c_i)^2}{b_i^2}} \quad (2)$$

Соотношение (2) является трансцендентным уравнением с $3n$ неизвестными. Выписывая это уравнение для $3n$ разных частот, получим трансцендентную систему уравнений с $3n$ уравнениями и $3n$ неизвестными. Решение этой системы представляет значительные математические трудности, если неизвестны исходные приближенные значения искомых величин $(a_1 \dots a_n, b_1 \dots b_n, c_1 \dots c_n)$. Однако последние могут быть (хотя и грубо) заданы, пользуясь соответствующими параметрами исходного спектра. В таком случае задача сводится к уточнению исходных значений $a_1 \dots a_n, b_1 \dots b_n, c_1 \dots c_n$. Для этих целей пригоден метод Ньютона, приводящий к системе уравнений

$$\sum_{i=1}^{l=n} \frac{\partial \epsilon_1}{\partial a_i} \alpha_i + \sum_{i=1}^{l=n} \frac{\partial \epsilon_1}{\partial b_i} \beta_i + \sum_{i=1}^{l=n} \frac{\partial \epsilon_1}{\partial c_i} \gamma_i = E_1 - \sum_{i=1}^{l=n} a_i e^{-\frac{k(\nu_1 - c_i)^2}{b_i^2}} \quad (3)$$

$$\sum_{i=1}^{l=n} \frac{\partial \epsilon_q}{\partial a_i} \alpha_i + \sum_{i=1}^{l=n} \frac{\partial \epsilon_q}{\partial b_i} \beta_i + \sum_{i=1}^{l=n} \frac{\partial \epsilon_q}{\partial c_i} \gamma_i = E_q - \sum_{i=1}^{l=n} a_i e^{-\frac{k(\nu_q - c_i)^2}{b_i^2}}$$

где ϵ дается уравнением (2); $E_1 \dots E_q$ - экспериментальные значения ϵ при частотах $\nu_1 \dots \nu_q$ соответственно; $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ - "поправки" к значениям a_i, b_i, c_i соответственно. Заметим, что

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial a} = e^{-\frac{k(\nu - c_i)^2}{b^2}} \quad (4)$$

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial b_i} = -\frac{2a_i k}{b_i^3} (\nu - c_i)^2 e^{-\frac{k(\nu - c_i)^2}{b_i^2}} \quad (5)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_i} = - \frac{2a_i k}{b_i^2} (v - c_i) e^{\frac{k(v - c_i)^2}{b_i^2}} \quad (6)$$

(3) представляет систему линейных уравнений относительно $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$. Коэффициенты перед $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$, как и свободный член вычисляются с использованием исходных значений $a_1 \dots a_n, b_1 \dots b_n, c_1 \dots c_n$. Для сглаживания случайных ошибок в значениях $E_1 \dots E_n$ желательно, чтобы $3n + 10 \leq q \leq 3n + 20$. Поскольку в таком случае число уравнений q больше числа неизвестных ($3n$), систему уравнений (3) следует решать методом наименьших квадратов.

После нахождения таким путем "поправок" $\alpha_{i(1)}, \beta_{i(1)}, \gamma_{i(1)}$ вычисляются уточненные значения $a_{i(2)}, b_{i(2)}, c_{i(2)}$:

$$a_{i(m+1)} = a_{i(m)} + \alpha_{i(m)} \quad (7)$$

$$b_{i(m+1)} = b_{i(m)} + \beta_{i(m)} \quad (8)$$

$$c_{i(m+1)} = c_{i(m)} + \gamma_{i(m)} \quad (9)$$

которые опять используются для построения новой системы условных уравнений (3) и т.д. Этот процесс повторяется до тех пор, пока достигнута заданная точность величин a_i, b_i, c_i .

Нами были заданы следующие критерии точности:

$$\frac{\alpha_{i(m)}}{a_{i(m)}} < 0,01 \quad (10)$$

$$\frac{\beta_{i(m)}}{b_{i(m)}} < 0,01 \quad (11)$$

$$\frac{\gamma_{i(1)}}{c_{i(1)}} < 0,01 \quad (12)$$

для всех значений $i (1 \leq i \leq n)$. Если все уравнения (10),

(II), (I2) удовлетворены, цикл уточнения значений a_1 b_1 c_1 больше не повторялся. После этого вычислялись интегральные интенсивности поглощения (S) для всех полос

$$S_1 = 1,0645 a_1 b_1 \quad (13)$$

Следует отметить, что значение S_1 может не зависеть от смещения максимума поглощения (c_1) вдоль оси λ (ν). Последнее явление служит часто причиной появления упомянутых выше "эффектов среды".

Объем вычислительной работы при этой методике требует применения электронно-вычислительных машин (ЭВМ). Нами использовалась ЭВМ "Найри-2". Имеющийся опыт применения программы с $n=3$ и $q=25$ позволяет сделать следующие выводы:

1. Исходные значения величин a_1 b_1 c_1 выбираются по наблюдаемому спектру с относительными погрешностями, колеблющимися в большинстве случаев в пределах: от 5 до 50% для a_1 , от 5 до 70% для b_1 и от 1 до 3% для c_1 .

2. Используя исходные данные вышеуказанной точности, процесс в большинстве случаев сходится, если в наблюдаемом спектре более-менее отчетливо наблюдается n полос поглощения (см. рис. I).

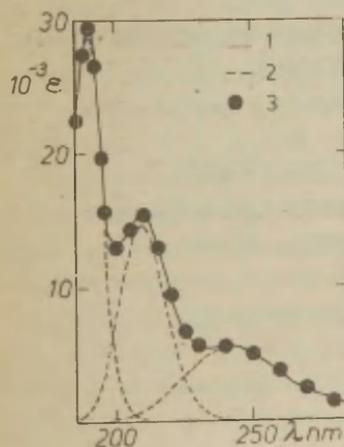


Рис. I. Разложение спектра поглощения 3-метиланилида пивалевой кислоты в водной серной кислоте (80,1% H_2SO_4 по массе) на три гауссовские кривые:
 1 - экспериментальная кривая (измеренный спектр);
 2 - найденные (гауссовские) полосы поглощения;
 3 - суммарная зависимость ϵ от λ , полученная в результате сложения трех найденных полос поглощения.

3. Для достижения заданной точности значений a_i b_i c_i (см. уравнения (I2), (I3), (I4)) в большинстве случаев требуется от 5 до 12 циклов. Продолжительность одного цикла для ЭВМ "Найри-2" составляет около 60 сек.

Для иллюстрации вышеизложенного на рис. I приводится пример разложения ультрафиолетового спектра поглощения (анилид пивалевой кислоты в 80,1%-ной серной кислоте) на три полосы поглощения.

Автор выражает свою глубокую благодарность Р.А.Ноормаа, Х.В.Кийс и Д.Лауметс за помощь, оказанную ими при использовании ЭВМ "Найри-2".

Л и т е р а т у р а

1. L.A.Flexser, L.P.Hammett, A.Dingwall, J. Am. Chem. Soc., 57, 2103, (1935).
2. C.T.Davis, T.A.Geisman, J. Am. Chem. Soc. 76, 3507, (1954).
3. D.S.Noyce, M.J.Jorgenson, J. Am. Chem. Soc. 84, 4312, (1962).
4. A.R.Katritzky, A.J.Waring, K. Yates, Tetrahedron, 19, 465, (1963).
5. Д.Л.Халдна, Известия высших учебных заведений, химия и химическая технология 9, 214, (1966).
6. K.Yates, J.B.Stevens, A.R.Katritzky, Can. J. Chem. 42, 1957, (1964).
7. М.И.Винник, Успехи химии, 35, 1931, (1966).
8. C.N.R.Rao Ultra-Violet and Visible Spectroscopy. Chemical Applications. Butterworths, London, 4, (1967).
9. A.T.Giese, C.S.French, Appl. Spectrosc. 9, 78, (1955).
10. Mitsuo Ito, Pih-Kuei C.Huang, E.M. Kosower, Trans. Faraday Soc. 57, N^o466, 1, (1961).

11. K. Kimura, S. Nagakura, Mol. Physics, 9, 117, (1965).
12. Э. Лейбниц, Х. Г. Струше, Руководство по газовой хроматографии, "Мир," Москва, 116, (1969).
13. В. Л. Загускин, Справочник по численным методам решения уравнений, Физматгиз, 193, (1960).
14. К. А. Гольберт, М. С. Видергауз, Курс газовой хроматографии, "Химия" Москва, 242, (1967).

Resolving of Electronic Absorption Spectra into
Gaussian Absorption Bands

Ü. Haldna

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

Received February 28, 1972

S u m m a r y

The method of Newton has been used to resolve the measured UV absorption spectra into Gaussian components. The respective algorithm for a computer has been described (see Eqns (4) - (14) in the Russian text).

The determination of the indicator ratio (I) values for a chemical equilibrium is sometimes interfered with by the "medium effects" in the UV-absorption spectra (the calculated values of I depend upon the choice of the wave length λ). Since these "medium effects" cannot be eliminated satisfactorily by the methods known so far, it has been suggested that at the evaluation of the indicator ratio I the molar extinction coefficients ϵ should be replaced by the corresponding integrated intensities (or/and some other calculated parameters) of single absorption bands obtained. As an example, the computer analysis of the pivalic acid anilide spectrum in 80.1 % H_2SO_4 is illustrated in Fig. 1.

УДК 546.110.2:547.52/59:547:821+541.127:541.124

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПОЛИЗАМЕЩЕННЫХ ТОЛУОЛАХ И ИХ ГЕТЕРОАНАЛОГАХ МЕТОДОМ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА.

Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.В.Кирова

Государственный институт прикладной химии, г.Ленинград

Поступило 26 февраля 1972 г.

Изучена кинетика дейтерообмена CH_3 -группы ряда метильных производных азотистых гетероциклов и их N-окисей, а также некоторых полизамещенных толуолов в спиртовом растворе алкоголята калия. Суммарное электронное влияние заместителей на скорость реакции во многих случаях не удовлетворяет линейному соотношению $\lg k - \sigma^-$, справедливому для монозамещенных производных. Наблюдаемые отклонения от правила аддитивности обусловлены: а) непрямими резонансными взаимодействиями между реакционным центром и электронодонорным м-заместителем, находящимися в положениях, сопряженных с гетероатомной группировкой; б) двойственной природой N-окисной функции, способной изменять свои электроноакцепторные свойства под влиянием -M- или +M-заместителя в ароматическом кольце; в) изменением эффекта специфической сольватации гетероатома азота в спиртовой среде. Показано, что скорость дейтерообмена метильной группы зависит от стерических напряжений, создаваемых о-заместителями, лишь в таких пространственно перегруженных молекулах, как 2-нитро-м-ксилол и 1-нитромезитилен.

Предпринятое ранее /1-3/ изучение кинетических и спектроскопических параметров метильной группы в молекулах незамещенных метилпиридинов и их N-окисей позво-

лило получить ряд сведений о характеристиках резонансного и индукционного эффектов гетероатома азота и

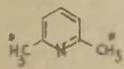
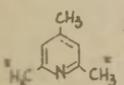
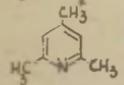
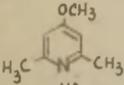
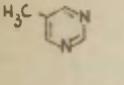
N-окисной группировки. До настоящего времени, однако, практически не исследованным остается вопрос о механизме электронных взаимодействий в аналогичных полизамещенных гетероароматических соединениях. В тех немногих работах /4-7/, где делались попытки выяснения закономерностей электронных влияний в полизамещенных гетероциклах (с иными реакционными центрами, нежели метильная группа) отмечалась значительная специфика их химического поведения и физико-химических свойств. Мы решили провести соответствующее исследование, используя для этой цели как кинетический метод - измерение констант скорости основного дейтерообмена метильных групп, сочлененных с гетероароматическим кольцом, так и спектроскопические методы - определение величины химического сдвига протонов метильной группы в ПМР-спектрах (δ_{CH_3}) и интенсивности полос валентных колебаний алифатических CН-связей в ИК-спектрах ($A_{\text{CН}}$). Для проведения сравнительных оценок внутримолекулярных взаимодействий в гетеро- и карбоциклических системах нами исследована также серия полизамещенных толуолов. В данной работе излагаются результаты изучения кинетики дейтерообмена, выполненного, как и ранее /1/, в спиртовом растворе алкоголята калия. Спектроскопическому исследованию посвящено следующее сообщение /8/.

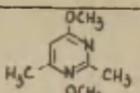
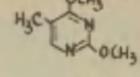
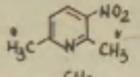
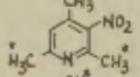
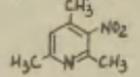
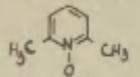
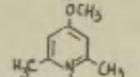
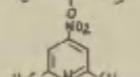
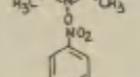
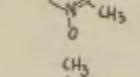
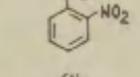
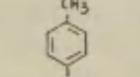
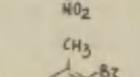
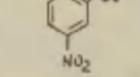
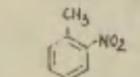
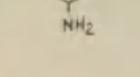
Объекты исследования, условия обменной реакции и результаты кинетических измерений представлены в табл.1. Анализ полученных данных произведен путем проверки применимости к ним принципа аддитивных и независимых электронных влияний. Один из способов подобной проверки состоит в рассмотрении возможности распространения на полизамещенные соединения соотношения Гамметта в форме /7/

$$\lg k/k_0 = \rho \sum \sigma_x \quad (1)$$

Таблица 1.

Изотопный обмен водорода метильных групп в замещенных гетероциклах и бензолах.

№ п/п	Соединение	Сре- да ^{1,4)}	t, °C	K·10 ⁵ сек ⁻¹	E, ккал моль	lg A	- lg k _{25°} в среде А		лит. ссыл. ка ⁵⁾
							эксп.	выч.	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		A	105	0,86	27,7	10,9	9,4	8,6	-
			120	3,8				(9,4)	
			140	19,0					
2		A	105	1,2	27,6	11,0	9,2	8,6	-
			115	3,0				(9,4)	
			130	12,0					
3		A	65	0,5	26,3	11,6	7,7	7,2	-
			85	4,0				(7,7)	
			95	11,0					
4		A	105	0,44	28,4	11,1	9,7	9,4	-
			120	1,9				(10,0)	
			135	7,1					
5		A	80	0,72	26,5	11,2	8,2	7,8	-
			90	2,1				(8,2)	
			105	8,5					
6		A	105	1,0	26,1	9,9	9,2	7,8	/12/
			120	3,7				(9,7)	
			140	19,0					
7		A B	25	Нет обмена, разлагается				/12/	
8		A	25	6,2	-	-	4,2	3,6	/12/
9		A	75	0,15	27,9	11,7	8,8	7,6	-
			95	1,4				(9,4)	
			110	6,1					
10		A	105	1,0	30,1	12,4	9,7	7,3	/19/
			110	1,7				(9,9)	
			120	4,6					
11		B	35	0,56	20,6	9,4	4,9	3,7	-
			50	2,7				(4,9)	
			65	11,0					
12		A	105	1,3	25,2	9,2	9,3	8,3	-
			120	5,1				(9,4)	
			140	22,0					

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
13		A	25	3,0	-	-	4,5	-3,0 (4,8)	/20/
14		A	160 180 200	0,26 0,74 1,8	19,7	4,3	10,0	8,4 (10,7)	/20/
15		Б Г	25 25	7,8 4,5	-	-	2,6	-1,8 (3,2)	/21/
16		Б	40 50 65	0,68 1,83 8,35	21,1	9,5	4,4	-1,3 (3,7)	/21/
17		A	25	3,5	-	-	2,7	-2,4 (2,6)	
18		A	0 20 35	0,15 2,6 14,0	21,5	11,5	4,3	4,5 (5,1)	-
19		A	0 20 35	0,08 1,3 7,9	22,1	11,6	4,6	3,0 (5,4)	/12/
20		Д	-10 0 15	1,3 5,1 29,0	18,8	10,7	2,1	-1,5 (2,7)	/21/
21		Б	25	36	-	-	1,9	-1,3 (2,2)	/21/
22		Б	55 75 95	0,42 3,2 19,0	22,8	9,8			-
23		A	25	1,4	-	-	4,9		
23		Б	35 55 75	0,085 0,75 6,0	22,7	10,0			-
24		A	25	2,4	-	-	4,6		
24		Б	20 35 45	0,49 3,0 8,4	20,9	10,3			
24		Г	25	1,4	-	-	3,1	3,1	/22/
25		Б	90 105 120	0,9 3,4 11,2	23,9	9,9			-
25		A	25	0,028	-	-	6,6	6,5	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
26		Е	25	13,5	-	-	1,1	0,7	-
27		А	25	3,1	-	-	4,5	4,5	/23/
28		А	25	0,0071	-	-	7,2	6,2	/24/
29		А	25	0,33	-	-	5,5	5,7	/25/
30		А	25	1,6	-	-	4,8	6,1	-
31		А	25	0,036	-	-	7,4	5,9	-
32		А	25	1,1	-	-	5,0	5,9	-

- 1) Принятые обозначения: А-0,57н $C_2H_5OK + C_2H_5OD$; Б-0,1н $CH_3OK + CH_3OD$; В-0,6н $CH_3OK + CH_3OD$; Г-0,01н $C_2H_5OK + C_2H_5OD$; Д-0,05н $C_2H_5OK + C_2H_5OD$; Е-0,001н $C_2H_5OK + C_2H_5OD$.
- 2) Величины $\lg k$ вычислены по уравнению (1а) в соответствии с принципом аддитивности электронных влияний. В скобках приведены значения $\lg k$, рассчитанные с учетом "непрямых" взаимодействий.
- 3) При расчете констант скорости внесена поправка на предшествующий изотопному обмену водорода CH_3 -групп в положениях 2 и 6 более быстрый обмен CH_3 -группы в положении 4.
- 4) При переходе от среды (Б) к (А) константа скорости возрастает в 36 раз. 5) Ссылка на использованный метод синтеза.

Из табл.1 видно, что для подавляющего большинства гетероароматических соединений экспериментальные константы скорости заметно отличаются от рассчитанных согласно уравнению (1а):

$$\lg k_{25^\circ} = -15,9 + 7,6 \sigma^- \quad (1a),$$

которое справедливо в случае проведения реакции основного дейтерообмена монозамещенных толуолов и гетеросцик-

лов в спиртовой среде $/1/x)$. В зависимости от характера причин, вызывающих нарушение аддитивности ρ_k , исследуемые соединения могут быть разбиты на несколько групп.

1. Если +M-заместитель находится в м-положении к реакционному центру, но в о- или л-положении к гетероатому азота, то измеряемое значение константы скорости дейтерообмена, как правило, оказывается меньшим, чем следует из аддитивной схемы (№№ 1-5, 9, 10, 13 в табл.1). Это указывает на наличие так называемого "непрямого" электронного влияния заместителя на реакционный центр $/10/$, которое в данном случае может быть интерпретировано как следствие сильного резонансного взаимодействия между +M-заместителем и гетероатомом, вызывающего пропорциональное уменьшение электроакцепторного действия последнего^{xx)}. Сказанное находится в согласии с тем фактом, что удовлетворительное описание хода изменений константы скорости дейтерообмена рассматриваемой группы соединений по уравнению (1а) в большинстве случаев достигается при использовании суммы $(\sigma_{л-х} + \sigma_N)$ вместо $(\sigma_{л-х} + \sigma_N)$ (рис.1)^{xxx)}. Сходное, хотя и не тождественное

x) σ -постоянные заместителей взяты из /9/; σ -постоянные гетероатомных групп принимались равными: $\sigma_{2N}^- = 1,0$, $\sigma_{3N}^- = 0,6$, $\sigma_{4N}^- = 1,23$, $\sigma_{4N}^0 = 0,7$, $\sigma_{2N0}^0 = 1,57$, $\sigma_{2N0}^+ = 1,0/1,3/$

xx) Наряду с "непрямыми" резонансными взаимодействиями, приводящими к отрицательным отклонениям от аддитивности, в рассматриваемой группе соединений может проявляться эффект, связанный с вовлечением электронов гетероатома азота в водородную связь с молекулами растворителя. В соответствии с /11/ последний эффект должен усиливать электроакцепторное воздействие гетероатома на метильную группу. По-видимому, в молекуле 4-метокси-2,6-лутидина оба эффекта приблизительно компенсируют друг друга, так что результирующее изменение константы скорости в целом мало отличается от значения ρ_k для незамещенного 2,6-лутидина.

xxx) При наличии в пиридиновом кольце двух электронодонорных м-заместителей используется сумма $(\sigma_{л-х}^+ + \sigma_{л-х}^-)$.

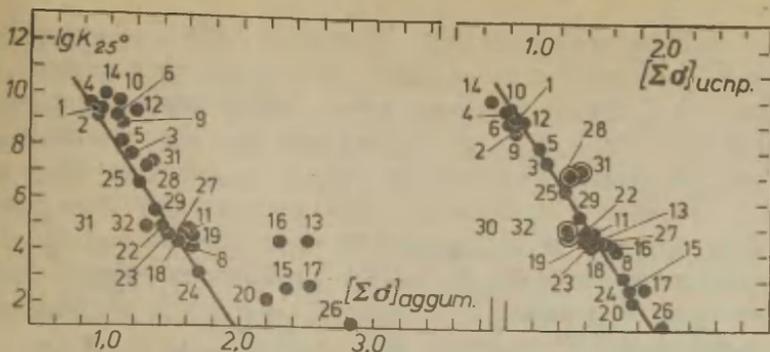


Рис.1. Применимость соотношения (1а) к полизамещенным гетероциклам и толуолам.
Цифры соответствуют номерам соединений в табл.1.

венное, проявление "непрямых" резонансных взаимодействий наблюдается в реакции щелочного гидролиза эфиров пиридинкарбоновых кислот /4/ и в реакции пиперидин-деchlorирования замещенных пиримидинов /5/. Интересно отметить, что указанная специфика не обнаруживается в кинетическом поведении замещенных толуолов, не содержащих гетероатома. Как и в других реакциях полизамещенных бензолов, имеющих реакционный центр в боковой цепи /17,18/, обменная способность метильной группы соединений №№ 27, 29 подчиняется правилу аддитивности.

2. Имеющихся данных недостаточно, для того чтобы решить, в какой мере сделанные выше заключения справедливы для замещенных ароматических N-оксидов. Однако, судя по тому, что введение OCN_3 -заместителя в л-положение N-азотистого кольца уменьшает скорость дейтериеобмена CH_3 -групп в положениях 2 и 6 (ср. №№ 18 и 19 в табл.1), разумно предположить, что особенности механизма электронных взаимодействий +M-заместителя с гетероатомом в карбанионном переходном состоянии обменной реакции азотистых гетероциклов сохраняются и в случае их N-оксидов.

3. В основе неаддитивности величины ρ_{g} при дейтеробмене метильных производных азотистых гетероциклов, содержащих в кольце -M-заместитель или второй гетероатом (РР 11,12,15-17 в табл.1), по-видимому, лежат изменения в распределении электронной плотности, которые наступают в результате проявления эффекта специфической сольватации. Обусловленное введением электроноакцепторного заместителя заметное понижение основности гетероароматического соединения ($\Delta\rho_{\text{Ka}} \approx 5$) приводит к ослаблению сольватирующего действия растворителя, от которого, как известно /9,11/, зависит степень проявления -C-эффекта. По указанной причине константы скорости рассмотренной группы соединений подчиняются корреляционному уравнению (1а) при противопоставлении их сумме ($\sigma_{2\text{N}} + \sigma_{\text{X}}^{\ominus}$) вместо суммы ($\sigma_{2\text{N}} + \sigma_{\text{X}}^{-\text{X}}$).

4. На примере данных, полученных для 4-нитрозамещенных N-окисей видно, что при введении -M-заместителя в л-положение N-окисного кольца экспериментальное значение константы скорости заметно ниже ожидаемого ($\Delta\rho_{\text{gk}} = 3,6$) и подчиняется соотношению (1а) лишь при её противопоставлении сумме ($\sigma_{\text{л-NO}_2}^{\ominus} + \sigma_{2\text{NO}}^{\ominus}$) вместо ($\sigma_{\text{л-NO}_2} + \sigma_{2\text{NO}}^{\ominus}$). Одно из возможных объяснений относительного замедления скорости состоит в том, что под влиянием электроноакцепторного заместителя усиливается способность электронной системы N-окисного кольца к поляризации типа (А) /12/. Увеличению электронодонорного эффекта NO-группы



в карбанионе, по-видимому, способствует кулоновское отталкивание отрицательных зарядов близко расположенных атомов O^{\ominus} (NO-функция) и C^{\ominus} (метиленовая группа)^{XX}. В пользу высказанного предположения свиде-

X) В диазинах (РР 11,12) влияние гетероатома азота из м-положения передается значением $\sigma^{\ominus} = 0,45$, что несколько отличается от среднего значения $\sigma_{3\text{N}}$, приведенного в /1/.

XX) О влиянии эффекта электростатического отталкивания на химическую реакционную способность ароматических N-окисей см. например, /13/.

тельствуют результаты спектроскопического исследования /8/, согласно которому вызываемое NO_2 -заместителем перераспределение электронной плотности в исходном состоянии реакции (где эффект электростатического отталкивания незначителен) не приводит к нарушению аддитивности.

Результаты кинетических измерений нитрометилбензолов и их гетероаналогов (РР 15-17, 22-32) позволяют оценить чувствительность константы скорости дейтерообмена метильной группы к стерическим препятствиям, создаваемым о-заместителями (NO_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, Br , CH_3). Как известно /14-16/, введение объемистого заместителя в о-положение к реакционному центру в большей или меньшей степени увеличивает угол его поворота относительно плоскости ароматического кольца^{x)}. Соответствующая деформация молекулы, обнаруживается в специфичности ряда кинетических и физико-химических характеристик о-замещенных бензолов (4, 14-16).

Из сопоставления кинетических данных для о- и л-изомеров нитротолуола и их замещенных производных видно, что влияния NO_2 -заместителя из о- и л-положений почти равны друг другу. Тот факт, что влияние о-заместителей на величину ρ описывается соотношением (1а) при использовании $b_{\text{л}}$ -постоянных^{xx)}, свидетельствует о том, что в исследуемой серии соединений электронные эффекты из о-положения являются, в основном, полярными; количественно они

^{x)} В о-нитротолуоле $\psi = 32^\circ$, в 4-нитро-м-ксилоле $\psi = 22^\circ$, в 2-нитро-м-ксилоле $\psi = 66^\circ$, в нитромезитиле $\psi = 60^\circ/15/$.

^{xx)} В исследованных соединениях электронный эффект о- и л- NO_2 -заместителя передается нуклеофильными постоянными $b_{\text{o-no}_2}^- = 1,40$ и $b_{\text{л-no}_2}^- = 1,43$; влияние двух нитро-групп в 2,4-динитротолуоле отвечает эффективному значению $b^- = 2,0/1/$. Для о- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ - и л- NH_2 -заместителей использованы $b_{\text{л}}^0$ -постоянные Вебстера, равные $-0,13$ и $-0,17$, соответственно /9/.

подобны эффектам же п-положения. Отклонения от аддитивности заметно превышают погрешность измерения константы скорости лишь в таких пространственно перегруженных молекулах как нитромезитилен (№ 28), 2-нитро-м-ксилол (№ 31) и 4-нитро-о-ксилол (№ 30), 4-нитро-2-диметил-аминотолуол (№ 32).

Резюмируя обсуждение полученных результатов, можно заключить, что наблюдаемая картина изменений констант скорости дейтерообмена в полизамещенных ароматических и гетероароматических соединениях определяется сложным комплексом внутри- и межмолекулярных взаимодействий; нарушения аддитивности электронных влияний, как правило, связаны с особенностями механизма передачи М-(или С-)-эффекта.

Экспериментальная часть.

Все исследуемые соединения и растворители были подвергнуты тщательной очистке и обладали константами, соответствующими литературным данным.

Методика проведения обменной реакции описана ранее /26/. Содержание дейтерия определялось методом низковольтовой масс-спектрометрии. Константы скорости рассчитаны по уравнению первого порядка; точность определения 10-15%.

Литература.

1. Н.Н. Зацепина, А.В. Кирова, И.Ф. Тупицын, Реакционная способность органических соединений 5, 70(1968).
2. Н.Н. Зацепина, И.Ф. Тупицын, Л.С. Эфрос, ЖОХ 33, 2705 (1963); 34, 4067, 4073 (1964).
3. И.Ф. Тупицын, Н.Н. Зацепина, Н.С. Колодина, А.А. Кане, Реакционная способность органических соединений, 5, 931(1968).
4. A.D. Campbell et al., J. Chem. Soc. B, 1063, 1069, 1078 (1970).

5. В.П.Мамаев, О.А.Загуляева, В.П.Кривопапов, ДАН СССР 193, 600 (1970).
6. J.N.Holman, R.C.Garway, R.O.Radford, J.Nat.Chem., 4, 591 (1967).
7. H.N.Jaffe, H.L.Jones, Adv.Nat.Chem., 2, 209 (1964).
8. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, Н.С.Колодина, Этот выпуск, стр. 207
9. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд.Ростовского Университета, 1966.
10. B.Shppard, J.Federick, Adv.Nat.Chem., 2, 145 (1965).
11. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.В.Кирова, Ю.М.Капустин, А.И.Беляшова, Реакционная способность органических соединений, 5, 806(1968); 6, 257 (1969).
12. H.Schiel, Aromatic Amine Oxides, Amsterdam London New York, 1967.
13. E.M.Johnson, J.Chem.Soc.(B), 1966, 1603.
14. М.С.Ньюмен, Пространственные эффекты в органической химии, Изд.ИЛ, 1960.
15. J.Yamaguchi, Mol.Phys., 6, 108 (1963)
16. Y.Iskander et al., J.Chem.Soc.(B), 1966, 424
17. H.N.Jaffe, Chem.Rev., 53, 191 (1953)
18. S.Nishida, J.Org.Chem., 32, 2695 (1967).
19. В.М.Березовский, ЖОХ, 20, 1187 (1950)
20. G.E.Hilbert, T.V.Johnson, J.Am.Chem.Soc., 52, 2004 (1930)
21. J.Suoko, H.Szafran, Roczniki Chem., 39, (5), 709 (1965)
22. Общий практикум по органической химии, под.ред.Коста, Изд."Мир", (1965), 229.
23. O.Schultz, Ber., 40, 4322 (1907).
24. Синтезы органических препаратов, 2, 377(1949).
25. W.R.Boon, J.Chem.Soc., 1949, Suppl., 231
26. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Л.С.Эфрос, в сб."Химия и технология изотопов", стр.117, 125, Изд."Химия", Ленинград (1967).

On Electronic Interactions in Polysubstituted
Toluenes and their Heteroanalogues Studied by
Hydrogen Isotopic Exchange Method

N.N.Zatsepina, I.F.Tupitsyn, A.V.Kirova

State Institute of Applied Chemistry, Leningrad

Received February 28, 1972

S u m m a r y

The kinetics of the methyl group hydrogen isotopic exchange for a series of substituted methylpyrimidines, methylpyridines, their N-oxides and some polysubstituted toluenes in $C_2H_5OK + C_2H_5OD$ solutions have been studied.

The results are listed in the Table in the Russian text.

It has been shown that the observed values for $\log k$, as a rule, do not agree with those calculated from the linear relationship between the $\log k$ and the σ^- values valid for monosubstituted compounds. Deviations from the additivity rule for the substituent effects on the kinetical CH-acidity are due to (i) cross-conjugation between the reaction site and the electron-donating m-substituent, both of them being in conjugate positions as to the heteroatomic group; (ii) ability of N-oxide function to change its electron-withdrawing properties under the influence of -M or +M substituent in aromatic nucleus; (iii) changes in the effect of specific solvation of heteroatomic N in alcoholic medium.

It has been shown that the deuterium exchange rate of the methyl group depends on the steric strain created by o-substituents only in spatially overcrowded molecules, e.g. in 2-nitro-m-xylene and 1-nitromesitylene.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПОЛИЗАМЕЩЕННЫХ ТОЛУОЛАХ И ИХ ГЕТЕРОАНАЛОГАХ МЕТОДАМИ ПМР- и ИК-СПЕКТРОСКОПИИ.

И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, Н.С.Колодина
 Государственный институт прикладной химии, Ленинград
 Поступило 28 февраля 1972 г.

Показано, что для широкого ряда полизамещенных толуолов и их азотсодержащих гетероаналогов экспериментально измеренные значения химических сдвигов протонов ($\delta_{\text{СН}_3}$) и интегральных интенсивностей ($A_{\text{СН}}$) полосы симметричного валентного СН-колебания метильной группы совпадают со значениями $\delta_{\text{СН}_3}$ и $A_{\text{СН}}$, вычисленными по аддитивной схеме. Отклонения от аддитивности $\delta_{\text{СН}_3}$ и $A_{\text{СН}}$ для некоторых из исследованных соединений обусловлены: а) стерическими факторами; б) непрямыми резонансными взаимодействиями между м-заместителем и "индикаторной" СН_3 -группой, передаваемыми через гетероатом азота или N-окисную группировку; в) способностью N-окисной функции изменять свои электроноакцепторные свойства под влиянием +M- или -M-заместителя; г) специфической сольватацией гетероароматических соединений. Обсуждаются черты сходства и различия в проявлениях электронных эффектов, регистрируемых величинами $\delta_{\text{СН}_3}$, $A_{\text{СН}}$ и константами скорости дейтерообмена метильной группы.

Согласно результатам предыдущей работы /1/, посвященной изучению кинетики дейтерообмена метильных групп в полизамещенных гетероароматических соединений, измеряемые константы скорости зависят от сложного комплекса внутри- и межмолекулярных взаимодействий, оперирующих в исходном и переходном состояниях реакций. Для лучшего понимания характера взаимных влияний заместителей и ге-

тероатомов в таких системах представлялось полезным дополнить кинетическую информацию экспериментальными данными, относящимися лишь к исходному состоянию. Как и в выполненном ранее исследовании монозамещенных толуолов и их гетероаналогов /2-5/, для характеристики электронных влияний в не реагирующих молекулах нами использованы величины химического сдвига протонов (δ_{CH_3}) и интенсивности ИК-полосы симметричного валентного CH_3 -колебания (A_{CH_3}) метильной группы.

ПМР-спектры. Результаты измерений δ_{CH_3} для ряда полизамещенных толуолов и метильных производных гетероциклов в инертном (CCl_4) и полярном (CD_3OD) растворителях представлены в табл. 1 и 2. Часть экспериментальных значений δ_{CH_3} взята из литературы /6-13/, остальные измерены нами.

Данные, полученные для полизамещенных толуолов, позволяют установить, что соотношение аддитивности

$$\delta_{x_2 \dots x_6} - \delta^0 = \sum_{i=2}^6 \Delta \delta_{x_i} \quad (1),$$

где δ^0 , δ_{x_i} , $\delta_{x_2 \dots x_6}$ - химические сдвиги протонов CH_3 -группы в толуоле, монозамещенном толуоле с заместителем X в положении i и исследуемом соединении, содержащем заместители X в положениях 2...6, соответственно: $\Delta \delta_{x_i} = \delta_{x_i} - \delta^0$,

в подавляющем большинстве случаев удовлетворительно описывает влияние нескольких m- и p-заместителей^{xx)},

х) В табл. 1 не включены все результаты измерений δ_{CH_3} в полизамещенных бромметилбензолах. Последние явились предметом систематического рассмотрения в работе /9/.

xx) Судя по полученным экспериментальным данным, инкременты $\Delta \delta_{\text{CH}_3}$ некоторых полярных заместителей, рассчитанные по аддитивной схеме, заметно отличаются от значений, которых следовало ожидать, если бы экранирование протонов метильной группы зависело только от характеристик распределения электронной плотности в молекуле. Это, по-видимому, обусловлено наличием в величинах $\Delta \delta_{\text{CH}_3}$ некоторого постоянного вклада от магнитно-анизотропных эффектов.

Таблица 1.

Химические сдвиги протонов CH_3 -группы в замещенных толуолах ¹⁾

№ ПП	Заместители ²⁾	$\Delta\delta_{\text{эксп}}$ ³⁾	$\sum\Delta\delta_{\text{хл}}$	лит. ссылка	№ ПП	Заместители	$\Delta\delta_{\text{эксп}}$	$\sum\Delta\delta_{\text{хл}}$	лит. ссылка
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	H	0	0	-	29	$2\text{NH}_2-3\text{CH}_3$	-0,23	-0,36	/7/
2	2CH_3	-0,09		/6/	30	$3\text{NH}_2-5\text{CH}_3$	-0,18	-0,18	-
3	3CH_3	-0,04		/4, 6/	31	2F	- 0,03		-
		(-0,02) ⁵⁾							
4	4CH_3	-0,06		/6/	32	2F- 3CH_3	-0,10	-0,07	/7/
5	$3,5(\text{CH}_3)_2$	-0,12	-0,08	/7/	33	2NO_2	0,26		
							(0,24) ⁵⁾		-
6	$2,4,5(\text{CH}_3)_3$	-0,20	-0,19	/7/	34	3NO_2	0,16		/6/
7	$2,3,4,5,6(\text{CH}_3)_5$	-0,18	-0,32	/8/	35	4NO_2	0,17		
							(0,15) ⁴⁾		-
8	2-NCO	- 0,02		/8/	36	$2\text{NO}_2-3\text{CH}_3$	-0,03	0,22	/10,7/
9	4-NCO	-0,03		/8/	37	$2\text{NO}_2-4\text{CH}_3$	0,20	0,20	/10/
10	$2,4(\text{CO})_2$	-0,04	-0,05	/8/	38	$2\text{NO}_2-5\text{CH}_3$	0,23	0,22	/10/
11	2-Bz	0,04		/9/	39	$2\text{NO}_2-6\text{CH}_3$	0	0,19	/10/
12	3-Bz	-0,02		/9/	40	$2\text{NO}_2-4\text{NH}_2$	0,07	0,12	-
13	4-Bz	-0,05		/9/	41	$3\text{NO}_2-2\text{CH}_3$	0	0,07	/10/
14	$3,5(\text{Bz})_2$	-0,02	-0,04	/7/	42	$3\text{NO}_2-4\text{CH}_3$	0,08	0,10	/10/
15	$2\text{Bz}-4\text{NO}_2$	0,13	0,21	-	43	$4\text{NO}_2-5\text{CH}_3$	0,07	0,13	/10/
16	$3\text{CH}_3-4,6(\text{Bz})_2$	-0,05	-0,05	/9/	44	$2\text{NO}_2-3,5(\text{CH}_3)_2$	-0,09	0,18	/10/
17	2OH	-0,13		/6/	45	$4\text{NO}_2-3,5(\text{CH}_3)_2$	-0,04	0,09	/10/

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
18	3OH	-0,10		-	46	6NO ₂ -2,4,5(CH ₃) ₃	-0,24	0,07	/10/
19	2OH-3CH ₃	-0,19	-0,17	-	47	3NO ₂ -2,4,5(CH ₃) ₃	-0,04	-0,05	/10/
20	3OH-5CH ₃	-0,15	-0,14	-	48	2C	0,21		/6/
21	2-OCH ₃	-0,20		-	49	2CN-3CH ₃	0,14	0,17	/7/
22	3-OCH ₃	-0,03 (-0,08) ⁴⁾		-	50	2,4(NO ₂) ₂	0,46	0,43	-
23	4-OCH ₃	-0,06		-	51	2,4,6(NO ₂) ₃	0,42	0,69	-
24	2OCH ₃ -3CH ₃	-0,09	-0,24	/7/	52	2Cl	0,03 (0,05) ⁴⁾		/6/
25	2,5(OCH ₃) ₂	-0,21	-0,23	/7/	53	3Cl	0,02 (-0,04) ⁴⁾		-
26	2NH ₂	-0,32		/6/	54	4Cl	-0,02 (-0,01) ⁴⁾		/6/
27	3NH ₂	-0,14 (-0,13) ⁴⁾		/6,4/	55	3-CN	0,07		-
28	4NH ₂	-0,14 (-0,13) ⁴⁾		/6,4/	56				

- 1) δ_{CH_3} (млн.д.), растворитель -CCl₄. 2) Индикаторная CH₃-группа занимает положение 1. 3) $\Delta \delta_{\text{эксп.}} = (\delta_{x_1, \dots, x_n} - \delta^0)$. 4) Измерено в CD₃OD. 5) Измерено в CD₃CN.

сохраняя свою силу также и для ряда о-замещенных соединений. Заметные отклонения имеет место лишь в тех случаях, когда объемистый заместитель находится рядом с индикаторной CH_3 -группой или, в особенности, когда CH_3 -группа заключена между двумя объемистыми заместителями. Эти нарушения, несомненно, служат отражением влияния стерического фактора, причем характер отклонений от аддитивности δ_{CH_3} - сдвиг сигнала протонов в более сильное поле для -M-заместителей (РР 36, 39, 41, 44-46, 51 в табл.1) и в более слабое поле для +M-заместителей (РР 7, 24, 29 в табл.1) - соответствует представлению о стерических затруднениях резонансу, как о причине наблюдаемого явления.

Измеренные в инертном растворителе (CCl_4) величины δ_{CH_3} ряда полизамещенных гетероциклов также подчиняются правилу аддитивности. Как следует из данных табл.2, замена CH -фрагмента ароматического кольца на гетероатомную группировку N или N^+-O^- , за немногими исключениями, вызывает постоянное сдвиг сигнала протонов δ_{CH_3} , зависящее лишь от взаимного положения гетероатома и CH_3 -группы. Для протонов CH_3 -группы, соседней с гетероатомной группировкой, инкременты $\Delta \delta_{\text{CH}_3}$, выведенные по аддитивной схеме ($\Delta \delta_{2\text{N}} = 0,21$ и $\Delta \delta_{2\text{NO}} = 0,17$ млн. д.), отвечают "нормальной" величине электроноакцепторного эффекта групп N и N^+-O^- , характеризуемого их σ^0 -константами (2,4,5/x). В противоположность этому электронные эффекты, передаваемые β - и γ -инкрементами, оказываются заметно меньшими ожидаемых из данных по химической реакционной способности. Различия в поведении химических сдвигов, измеренных в CCl_4 , и кинетических характеристик реакций, протекающих обычно в по-

У) Расхождения между инкрементом 2NO-группы и экспериментально измеренным сдвигом сигнала $\Delta \delta_{\text{CH}_3}$ для не-замещенной N-окси α -пиколина (Р 39) не ясны.

Таблица 2.

Химические сдвиги протонов CH_2 -группы в замещенных гетероциклах.

№ пп	Заместители 1)	$\Delta \delta_{\text{экоп.}}^{2)}$	$\sum \Delta \delta_{\text{X}_i}$	№ пп	Заместители 1)	$\Delta \delta_{\text{эксп.}}^{2)}$	$\sum \Delta \delta_{\text{X}_i}$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	2 N	0,21 (0,22)	0,21 ^{B)}	29	3N-4NH ₂	-0,13 (-0,18)	-0,16 (-0,06)
2	3 N	-0,02 (0,07)	-0,02 ^{B)}	30	3N-2NH ₂	-0,34	-0,34
3	4 N	-0,03 (0,08)	-0,03 ^{B)}	31	3N-5N-4,6(Cl) ₂	0,02 (0,04)	-0,03 (0,16)
4	2N-3CH ₃	0,20 (0,28)	0,17 (0,20)	32	3N-5N-4,6(OCH ₃) ₂	-0,35 (-0,29)	-0,30 (-0,12)
5	2N-3CH ₃ -5OCH ₃	0,18 (0,19)	0,14 (0,12)	33	3N-2,4(CH ₃) ₂	-0,13 ^{B)}	-0,17
6	2N-3CH ₃ -5NO ₂	0,40 (0,28)	0,33 (0,36)	34	4N-3CH ₃	-0,08	-0,07
7	2N-5NO ₂	0,37 (0,32)	0,37 (0,38)	35	4N-3,5(CH ₃) ₂	-0,14	-0,11
8	2N-5CH ₃	0,10	0,17	36	4N-3N(CH ₃) ₂	-0,14 (-0,06)	-0,17 (-0,05)
9	2N-3,5(CH ₃) ₂	0,12	0,13	37	4N-3NH ₂	-0,11 (-0,07)	-0,17 (-0,05)
10	2N-5N-4CH ₃	0,13 (0,35)	0,13 (0,23)	38	4N-3,5(CH ₃) ₂ -6NO ₂ ⁵⁾	-0,06 (0)	0,15 (0,28)
11	2N-5N	0,19	0,19	39	2NO	0,10 (0,17)	0,17 ^{B)}
12	2N-5CN	0,25 (0,28)	0,28	40	3NO	-0,03 (0,07)	

1	2	3	4	5	6	7	8
13	2N-6CH ₃	0,12	0,12	41	4NO	-0,03 (0,13)	
14	2N-3,4(CH ₃) ₂	0,06 ³⁾	0,11	42	2NO-3CH ₃	0,10 (0,22)	0,13 (0,21)
15	2N-3,6(CH ₃) ₂	0,06 ³⁾	0,08	43	2NO-5NO ₂	0,28 (0,18)	0,33
16	2N-4N	0,18	0,18	44	2NO-3CH ₃ -5NO ₂	0,35 ⁶⁾	0,29
17	2N-6N	0,30 ⁴⁾	0,42	45	2NO-3CH ₃ -5OCH ₃	0,31 ⁶⁾ (0,28)	0,10 (0,12)
18	2N-4N-3CH ₃	0,16	0,14	46	2NO-3N	0,17 ⁷⁾	0,15
19	2N-4N-5CH ₃	0,21 ³⁾	0,16	47	2NO-3N-4Cl	0,15 ⁷⁾	0,13
20	2N-3,5(CH ₃) ₂ -6NO ₂ ⁵⁾	0,16 (0,20)	0,39 (0,42)	48	2NO-3N-5Cl	0,17 ⁷⁾	0,13
21	2N-3CH ₃ -6NO ₂	0,40 (0,43)	0,43 (0,44)	49	2NO-3N-4,5(Cl) ₂	0,16 ⁷⁾	0,15
22	2N-4N-3,5(Cl) ₂	0,17 (0,23)	0,22 (0,22)	50	2NO-3N-4OCH ₃	0,11 ⁷⁾	0,09
23	2N-4N-3,5(OCH ₃) ₂	-0,05 (0)	0,12 (0,14)	51	2NO-3N-5OCH ₃	0,18 ⁷⁾	0,12
24	3N-2CH ₃	-0,07 ³⁾	-0,11	52	2NO-3N-4OCH ₃ -5Cl	0,10 ⁷⁾	0,11
25	3N-4CH ₃	-0,05 ³⁾	-0,08	53	2NO-3N-4,5(OCH ₃) ₂	0,15 ⁷⁾	0,07
26	3N-5CH ₃	-0,07 ³⁾	-0,06	54	2NO-3N-5NO ₂	0,25 ⁷⁾	0,31
27	3N-6CH ₃	-0,12 ³⁾	-0,11	55	2NO-3N-4Cl-5NO ₂	0,20 ⁷⁾	0,29
28	3N-5N	0 (0,15)	-0,04 (0,14)	56	2NO-3N-4OCH ₃ -5NO ₂	0,17 ⁷⁾	0,23

Примечания к табл. см. на стр. 219

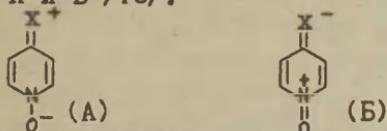
лярных растворителях, по-видимому, в значительной степени связаны с усилением эффекта σ , π -сопряжения между CH_3 -группой и ароматической системой, что обусловлено дополнительной поляризацией, которую испытывают молекулы в сильно сольватирующих средах /4/. Роль среды подтверждается фактом смещения сигнала протонов β - и γ -метильных групп ряда исследованных соединений (см., например, ФР 2,3,10,28 в табл.2) на $0,05 + 0,1$ млн.д. в сторону слабого поля при замене инертного растворителя на полярный. В отсутствие искажающего влияния, обусловленного взаимодействием функциональных группировок противоположной полярности (см. ниже), при этом достигается не только качественное, но и количественное соответствие между значениями $\Delta \delta_{\text{CH}_3}$, вычисленными по аддитивной схеме, и σ^0 -константами гетероатомных групп 3N и 4N, характеризующими их электронные свойства /2-5/.

При проведении измерений δ_{CH_3} в инертном растворителе явно выраженные нарушения аддитивности электронных влияний наблюдались нами лишь в двух случаях:

1/. В согласии с данными, полученными при изучении кинетики дейтерообмена CH_3 -группы /1/, введение сильного +M-заместителя (OCH_3 -группа) в о-и (или) п-положения к гетероатому азота в молекуле 6-метилпиримидина (ФР 23 в табл.2) вызывает отрицательное отклонение от аддитивности ($\Delta \delta = -0,17$ млн.д.). Полагая, как и ранее /4/, что определяющим эффектом, способным влиять на химические сдвиги протонов α -метильной группы, является наряду с индукционным эффектом эффект σ , π -сопряжения, наблюдаемое поведение δ_{CH_3} может быть интерпретировано как следствие "непрямого" взаимодействия /1,14/ между OCH_3 -заместителем и поляризованной CH_3 -группой, передаваемого по механизму сопряжения через гетероатом азота. Взаимодействия аналогичного типа обнаружены также при изучении химических сдвигов протонов NH_2 -группы в аминопиримидинах /15/.

2/. Если OCH_3 -заместитель вводится в п-положение

ароматического кольца N-окиси пиридина, то для протонов α -метильной группы наблюдается положительное отклонение от аддитивности δ_{CH_3} (№№ 45, 51, 53 в табл.2). Противоположные отклонения δ_{CH_3} имеют место при наличии в ρ -положении N-окисного кольца сильных электроакцепторных группировок (№№ 43, 54, 55 в табл.2). Эта особенность служит отражением двойственной природы N-окисной функции, способной усиливать или ослаблять свое электроакцепторное действие в зависимости от свойств ρ -заместителя /1,16/. В рамках метода валентных схем электромерную поляризацию N-окисного кольца, обусловленную взаимодействием с +M- или -M-заместителем, можно описать как изменение относительных вкладов граничных структур типа А и Б /16/:



В случае, когда в молекуле ароматической N-окиси одновременно присутствуют +M- и -M-заместители, их влияния на поляризацию NO-функции компенсируют друг друга, уменьшая отклонения от аддитивной суммы (сравни, например, №№ 45 и 51 табл.2).

Результат, полученный при измерениях химических сдвигов в полярном растворителе (СД₃ОД) - рост числа отрицательных неаддитивных отклонений δ_{CH_3} для соединений №№ 46, 10, 29, 31, 32 в табл.2, содержащих +M-заместитель в о- или ρ -положении к гетероатому (независимо от места присоединения "индикаторной" CH₃-группы к гетероароматическому кольцу), - свидетельствует о том, что вызываемые специфической сольватацией гетероатомов перераспределения электронной плотности повышают чувствительность CH₃-группы к "непрямым" резонан-

сним взаимодействиям х).

Сопоставление результатов настоящей и предыдущей /1/ работ дает возможность оценить для соединений разных типов взаимоотношения неаддитивных вкладов в свободную энергию активации процесса дейтерообмена метильной группы и в величину δ_{CH_3} , являющуюся, как известно, приближенной мерой распределения электронной плотности в исходном состоянии реакции.

Согласно полученным данным введение электронодонорного заместителя в гетероароматическое кольцо 6-метилпиримидина (№ 23 в табл. 2), обуславливая собой некоторое уменьшения стабильности исходного состояния (отрицательная неаддитивность δ_{CH_3}), в то же время замедляет скорость реакции дейтерообмена относительно значения $\lg k$, вычисленного по аддитивной схеме /1/. Это дает основание полагать, что дестабилизирующее влияние "непрямых" резонансных взаимодействий в карбанионном переходном состоянии обменного процесса проявляется сильнее, чем в характеристиках нереагирующей молекулы.

В случае 4-метоксилутидин-N-окиси (№ 45 в табл. 2) положительному отклонению от аддитивности δ_{CH_3} соответствует отрицательное отклонение от аддитивности величины $\lg k$ /1/. Различие в характере наблюдаемых здесь отклонений, вероятно, является следствием качест-

х) В некоторых соединениях (№№ 5, 36, 37) присутствие +M-заместителя не вызывает отрицательных отклонений δ_{CH_3} от аддитивности. Из-за ограниченности экспериментального материала невозможно сделать однозначных выводов относительно причины такого поведения названных соединений, однако кажется вероятным, что благодаря их сравнительно высокой основности в спиртовой среде происходит образование водородной связи $\text{N}^{\ominus} \dots \text{N}^{\oplus} \text{OCH}_3$ и, как следствие этого, усиление "прямого" электроноакцепторного воздействия гетероатома на индикаторную CH_3 -группу /17/. Последний фактор может приводить к компенсации отклонений, обусловленных "непрямыми" взаимодействиями с +M-заместителем.

венного различия в сущности электронного эффекта N O-группировки для исходного и переходного состояний. Резкое усиление активирующего действия N-окисной группы в процессе дейтерообмена /1/, обусловленное появлением в переходном состоянии карбанионного реакционного центра $\text{He}^{\dagger}-\text{CH}_2^-$, по-видимому, соответствует предельной величине её электроноакцепторного эффекта, передаваемого по механизму сопряжения -C-типа (структура А). По указанной причине введение +M-заместителя не вызывает здесь дополнительной электромерной поляризации системы и влияние ρ -OCH₃-группы на реакционный центр в положении 2 сводится к рассмотренному выше "непрямому" резонансному взаимодействию, уменьшающему скорость реакции (см. также /1/).

ИК - спектры. Из табл. 3 видно, что для большей части исследуемых соединений измеренные значения интегральной интенсивности симметричного валентного СН-колебания метильной группы (A_{CH}) и аддитивные значения A_{CH} , рассчитанные по формуле, аналогичной (1), либо полностью совпадают, либо различия между ними лишь немногим больше экспериментальной ошибки (погрешность оценки $\sqrt{A_{\text{CH}}}$ составляет $\pm 1,5$ ед. интенсивности).

В полученных данных обращает на себя внимание следующие особенности:

1. В отличие от химических сдвигов, обнаруживающих в инертном растворителе нечувствительность к электронным эффектам гетероатомных групп N^{\oplus} и $\text{N}^{\oplus}-\text{O}^-$, электронное влияние последних на A_{CH} носит нормальный характер и коррелируется с σ° -постоянными /5/.

2. Для интенсивности СН-полосы характерна пониженная по сравнению с химическим сдвигом δ_{CH_3} восприимчивость к действию стерического фактора, который практически не обнаруживается даже в таких пространственно перегруженных молекулах, как нитро- и бромпроизводные мезитилена.

3. Подобно химическому сдвигу протонов СН₃-группы интенсивность СН-полосы в ИК-спектрах некоторых соедине-

Таблица 3.

Интенсивность полосы симметричного валентного колебания метильной группы в
замененных толуолах и их гетероаналогах.

№ пп	Заместители	$\sqrt{A_{\text{эксп.}}}$ ¹⁾	$\sqrt{A_{\text{адд.}}}$ ²⁾³⁾	№ пп	Заместители	$\sqrt{A_{\text{эксп.}}}$	$\sqrt{A_{\text{адд.}}}$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	3CH ₃	35,0		19	2NH ₂	37,0	-
2	3CH ₃ -4NO ₂	24,0	23,7	20	2NH ₂ -3N	34,0 ⁴⁾	33,8
3	3,5(CH ₃) ₂	34,3	37,0	21	3N-4NH ₂	39,8	39,8
4	3,5(CH ₃) ₂ -4Bz	28,4	28,6	22	3NH ₂ -4N	30,0	29,4
5	3,5(CH ₃) ₂ -4NO ₂	25,0 ⁴⁾	26,1	23	2NO-3CH ₃	19,5	22,5
6	2Bz	24,6	-	24	2NO-5NO ₂	14,5 ⁴⁾	14,2
7	4Bz	29,4	-	25.	2N-CCH ₃ -5NO ₂	18,7	20,6
8	2,4(Bz) ₂	24,2	21,0	30	2N-3CH ₃ -6NO ₂	17,3	15,5
9	2,4(Bz) ₂ -5CH ₃	25,4	23,0	27	2N-3,5(CH ₃) ₂ -6NO ₂	16,8	17,4
10	2Bz-4NO ₂	17,6 ⁴⁾	15,1	28	2N-3CH ₃ -5OCD ₃	32,2	25,2
11	2NO ₂ -4NH ₂	31,6	33,0	29	2NO-3CH ₃ -5NO ₂	18,1	16,2
12	2,4(NO ₂) ₂	12,0	10,5	30	2NO-3CH ₃ -5OCD ₃	26,8	20,8
13	2NO ₂ -3CH ₃	23,0	22,0	31	2N-5N	21,0	21,8
14	2CH ₃ -4NO ₂	26,8 ⁴⁾	28,5	32	2N-5N-4CH ₃	24,0	23,2
15	2N-3CH ₃	27,8	27,0	33	3N-5N	23,6 ⁴⁾	26,6
16	2N-5CH ₃	28,0	27,3	34	2OCD ₃	28,0 ⁴⁾	-
17	2N-3,5(CH ₃) ₂	26,8	29,2	35	3OCD ₃	31,2	-
18	2N-5CN	19,3	17,8	36	4OCD ₃	40,5	-

1	2	3	4	5	6	7	8
37	2N-4N-3,5(ОСД ₃) ₂	17,8	14,0	42	2N-4N-3,5(Cl) ₂	15,2	13,6
38	3N-5N-2,4(ОСД ₃) ₂	27,2	29,1	43	3N-5N-2,4(Cl) ₂	17,2	19,3
39	2Cl	28,5	—	44	2NO ₂	20,0	—
40	3Cl	31,0	—	45	2CH ₃	38,0	—
41	4Cl	30,2	—	46	4CH ₃	34,4	—
				47	3CN	25,8	

219

1) Для соединений с несколькими СН₃-группами приведена интенсивность, приходящаяся на одну из них. В случае нитропроизводных введена поправка на поглощение в области 2860-2920 см⁻¹. 2) $\sqrt{A_{\text{адд.}}} = \sqrt{A_0} + \sum \Delta \sqrt{A_x}$ для полиметилзамещенных соединений взято среднее значение $\sqrt{A_{\text{адд.}}}$, учитывающее различное влияние заместителей на каждую из них. 3) Недостающие значения $A_{\text{сн}}$ для монозамещенных толуолов взяты из /5/. 4) Значения $A_{\text{сн}}$ получены путем приближенного разделения двух перекрывающихся полос.

Примечания к таблице 2

1) Гетероатомные группировки N^{\ominus} и $\text{N}^{\oplus}-\text{O}^{\ominus}$ рассматриваются как заместители. 2) Значения $\delta_{\text{сн}}$, взятые в скобки, измерены в СД₃ОД; значения $\delta_{\text{сн}}$ без скобок - в СС₄. 3) Взято из /11/. 4) Взято из /12/, растворитель - С₆Н₁₂. 5) $\Delta \delta_{\text{эксп.}}$ аддитивно по отношению к нитромезитилу (№ 44 в табл.1). 6) Измерено в СДС₂. 7) Взято из /13/. 8) Инкремент, вычисленный по аддитивной схеме.

ний, имеющих M -заместитель в o - или ρ -положении к гетероатому ($\nu_{\text{C-H}}$ 28,30,37 в табл.3) не является аддитивной величиной; однако, судя по значениям разностей между экспериментальными и аддитивными значениями $A_{\text{C-H}}$ и $\delta_{\text{C-H}}$, в 4-метоксидутадине и его N -окиси, проявления электронных эффектов в названных спектроскопических характеристиках для некоторых молекул являются неоднотипными.

Природа отмеченных различий в поведении величин $A_{\text{C-H}}$ и $\delta_{\text{C-H}}$ не ясна, но, то-видному, как и ранее /3-5/, может быть связана с тем, что химический сдвиг регистрирует распределение электронной плотности в поле "неподавленных" атомных остовов и, следовательно, информирует о механизме передачи электронных эффектов в статическом состоянии молекулы, тогда как в интенсивности C-H -полосы отражаются электронные эффекты, действующие на фоне сильных электроно-колебательных взаимодействий. Вследствие возникающей в момент симметричного колебания значительной поляризации C-H -связей электронные влияния на величину интегральной интенсивности по своему типу оказываются в ряде случаев сходными с теми, которые обнаруживаются в кинетических характеристиках обменной реакции /1,5/.

Экспериментальная часть.

Спектры ПМР сняты на приборе У М-3 при частоте 40мгц. Для съемки использованы 10-15% (вес)растворы. Погрешность определения $\delta_{\text{C-H}}$ составляет $\pm 0,03$ млн.д.

ИК-спектры записывались на приборе ИКС-14 с призмой LiF . Измерения выполнялись при спектральной ширине щели $4,6 \text{ см}^{-1}$. Интегральная интенсивность измерялась в практических единицах ИЮПАК /18/. Для большинства исследуемых соединений погрешность измерения $\sqrt{A_{\text{C-H}}}$ не превышала 1,5 единицы интенсивности.

Литература.

1. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.В.Кирова, этот выпуск, стр. 195
2. Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, И.Ф.Тупицын, Реакционная способность органических соединений, 5, 70(1968).
3. Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, Н.С.Колодина, И.Ф.Тупицын, Реакционная способность органических соединений, 7, 687 (1970).
4. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, Реакционная способность органических соединений, 7, 682 (1970).
5. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, Н.С.Колодина, А.А.Кане, Реакционная способность органических соединений, 5, 931 (1968).
6. H.Kitagawa, S.Fujisawa, Bull.Chem.Soc.Jap., 34, 143 (1961)
7. Дж.Эмсли, Дж.Финей, Л.Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, 1, (1969).
8. F.Bovey, NMR Data Tables for Organ. Compounds, Intern. Publ. (1967).
9. J.Lindberg et al., Magnat. Resonance, 1, 552 (1962)
10. J.Yamaguchi, Mol.Phys., 5, 406 (1963)
11. P.Lessio, J.Scoug, J.Chem.Phys., 47, 4472 (1967)
12. D.J.Brown, The Pyrimidines Supplement 1, F.Y.London (1970).
13. K.Teri, M.Ogata, H.Kana, Chem.Pharm.Bull. (Tokyo) 11, 235 (1963).
14. B.Shppard, J.Fraderick, Adv.Heterocycl.Chem., 4, 145 (1965).
15. О.П.Шкурко, В.П.Мамаев, Изв.АН СССР(хим.), #10, 2173 (1971).
16. E.Ochiai, Aromatic Amine Oxides, Amsterdam London, New York, 1967.

17. Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, Ю.М.Капустин, И.Ф.Тупицын, Реакционная способность органических соединений, 5, 805 (1968).
18. К.Сешадри, Р.Джонс, Усп.Физ.Наук, 85, 87 (1965).

On Electronic Interactions In Polysubstituted
Toluenes and their Heteroanalogues Studied by
PMR and UV Spectroscopy

I.F.Tupitsyn, N.N.Zatsepina, A.V.Kirova,
N.S.Kolodina

State Institute of Applied Chemistry, Leningrad

Received February 28, 1972

S u m m a r y

NMR chemical shifts (δ_{CH_3}) and infrared intensity of stretching vibrations (A_{CH})³ for methyl groups of extensive series of polysubstituted toluenes and their nitrogen heteroanalogues have been studied. (The data on δ_{CH_3} and A_{CH} are represented in Tables 1, 2, and 3, respectively). There is a satisfactory general agreement between the experimental values of δ_{CH_3} (A_{CH}) and those calculated by the additivity rule although marked deviations could be observed for some compounds investigated. The following factors account for the deviations: (i) steric strains in ortho-substituted molecules; (ii) cross-conjugations between the meta-substituent and the "indicator" CH_3 group which are transferred either through the ring nitrogen atom or N-oxide function of the aromatic cycle; (iii) the ability of the N-oxide function to alter its electron-withdrawing properties under the influence of +M and -M substituent; (iv) a specific solvation of the heteroaromatic compounds.

The results obtained by the NMR method and the UV spectroscopy are only in some aspects consistent with the results of an analogous investigation by the isotopic exchange method.

The reasons for the agreement as well as the discrepancy have been discussed.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ЗАМЕЩЕННЫХ 1-МЕТИЛПИРИДИНИЙОДИДАХ МЕТОДОМ ОСНОВНОГО ДЕЙТЕРООБМЕНА.

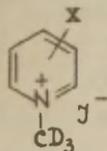
И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова

Государственный институт прикладной химии, Ленинград

Поступило 28 февраля 1972 г.

Изучена кинетика дейтерообмена $\overset{\delta+}{N}-CH_3$ -группы ряда 3- и 4-замещенных 1-метилпиридинийиодидов в спиртовой среде при катализе реакции морфолином и в растворе водной щелочи. На основании анализа масс-спектров и результатов кинетического исследования установлено, что в зависимости от электронной природы заместителя реакция может идти либо путем отщепления протона $\overset{\delta+}{N}-CH_3$ -группы основанием с промежуточным образованием карбаниона $\overset{\delta+}{N}-CH_2^-$, либо путем обмена алкильными радикалами между $\overset{\delta+}{N}-CH_3$ -группой четвертичной соли и молекулой спирта. В первом случае влияние заместителей на обменную способность $\overset{\delta+}{N}-CH_3$ -группы коррелируется σ_R^0 -постоянными.

Настоящее сообщение является продолжением исследований /1,2/, проводимых нами с целью выяснения механизма передачи электронных влияний к реакционному центру, который непосредственно связан с заряженным гетероатомом $\overset{\delta+}{N}$, встроенным в ароматический цикл. Работа включает результаты кинетического изучения дейтерообмена $\overset{\delta+}{N}-CD_3$ -группы в 3- и 4-замещенных 1-метилпиридинийиодидах:



X = H, 3Br, 3J, 3NH₂, 3CONH₂,
3COOC₂H₅, 3CN, 4COOC₂H₅, 4CN,
4CH₃, 4C₆H₅, 4C₅H₄N, 4NH₂.

Константы скорости дейтерсобомена измерялись либо в спиртовой среде при катализе реакции органическим основанием (морфолин), либо в растворе водной щелочи. Из температурной зависимости констант скорости для ряда молекул определены параметры активации (E , $\lg A$). Совокупность представленных в табл.1 и 2 результатов кинетического исследования указывает на то, что в зависимости от полярных свойств заместителя в кольце изменяется не только абсолютная величина скорости дейтерсобомена, но и тип механизма обменного взаимодействия. По указанной причине мы рассмотрим ниже по отдельности особенности электронных влияний электронодонорных и электроноакцепторных заместителей.

1. Из результатов масс-спектроскопического анализа 1-метилпиридинийиодида и его производных, содержащих в 3- и 4-положениях гетероароматического кольца +С-заместитель, следует (табл.2), что в этом случае распределение дейтерия по всем изотопным разновидностям осколочного иона CH_3J^+ (использованного для определения изотопного состава) близко к нормальному статистическому^{x)}. Последнее является характерным признаком обменных процессов, идущих путем последовательного замещения атомов дейтерия метильной группы на против растворителя. Как видно из рис.1 в растворе $\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ значения $\lg k$ для

x) При дейтерсобомене пиридиниевых солей, содержащих -С-заместитель в ароматическом кольце, близость соотношения количеств различных дейтерированных форм CH_3J^+ к статистическому наблюдается лишь в случае 1-метил-4-пиридил-пиридинийиодида. По указанной причине только 4-пиридильная группировка была включена в корреляционную обработку, проведенную для +С-заместителей (см. текст). При этом использовано значение $\sigma_R^0 = 0,17$, вычисленное по методу Катрицкого из ИК-спектроскопических данных /3/.

Таблица 1.

Изотопный обмен водорода $\overset{\star}{N}$ -CD₃-группы в 1-метилпиридинийиодидах

№ ш	X	H ₂ O + 0,3 н OH ⁻			CH ₂ OH + 0,1 н C ₄ H ₉ NO				
		t °C	k · 10 ⁵ сек ⁻¹	lg k _{65°}	t °C	k · 10 ⁵ сек ⁻¹	E	lg A	-lg k _{120°}
1	H	65	1,3	4,9	90	0,29	21,1	7,1	4,6
		80	5,9		105	0,89			
		95	25		120	2,7			
2	4-C ₆ H ₅	65	1,6	4,8	90	0,47	20,6	7,0	4,4
					105	1,4			
					120	4,1			
3	4-CH ₃	65	0,66	5,4	140	0,23	18,0	3,9	6,1
		80	4,1		160	0,64			
		90	15,0		180	1,6			
4	3-CH ₃				120	2,9	-	-	4,5
5	3-Bz	65	2,5	4,6	105	1,2	22,4	8,0	4,5
					120	3,4			
					135	10,7			
6	3-J	65	5,7	4,3	90	1,2	16,7	5,1	4,2
					105	3,1			
					130	19			
7	3-NH ₂	65	0,17	5,8	120	0,014	17,3	2,8	6,9
		80	0,83		160	0,10			
		95	5,7		180	0,26			
					200	0,55			
8	4NH ₂	160 200	0,05 0,31	(8,3)	200	нет обмена			
9	4-C ₅ H ₄ N	65	1,9	3,7	65	0,36	23,9	10,1	3,2
					85	2,7			
					105	16			

этой группы соединений приближенно коррелирует с σ_r^0 , уменьшаясь по мере усиления электронодонорных свойств +C-заместителя. Такая тенденция изменения обменной способности $\overset{\star}{N}$ -CH₃-группы сохраняется и при измерениях констант скорости в растворе метилового спирта в присутствии добавок морфолина, но разброс точек здесь заметно

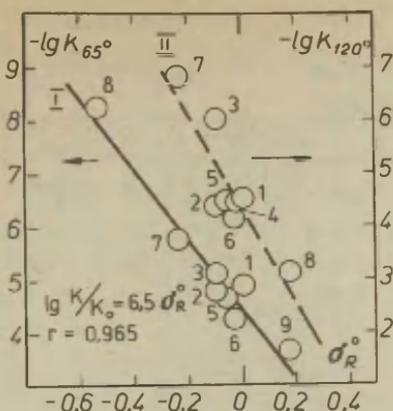
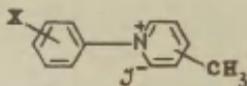


Рис.1. Зависимость между константами скорости дейтерообмена $\overset{+}{N}=\text{CH}_3$ -группы и σ_R^0 -постоянными. 1- в $\text{H}_2\text{O} + 0,3\text{n OH}^-$ П- в $\text{CH}_3\text{OH} + 0,1\text{n C}_4\text{H}_9\text{NO}$ Цифры соответствуют номерам соединений в табл.1.

больше. Попытка корреляции ρ_g к другим наборам σ -постоянных в обоих случаях не привела к удовлетворительному соответствию. Полученный результат в сочетании с данными ИК- и ПМР-спектроскопического изучения рассматриваемых систем /1/ позволяет сделать заключение о преимущественно резонансном характере влияния +С-заместителя на метильную группу, отделенную от ароматической системы гетероатомом $\overset{+}{N}$.

В связи со сказанным заслуживает внимание тот факт, что при обратной передаче электронных влияний через "ониевый" гетероатом на реакционный центр, находящийся в положениях 2 или 4 гетероароматического кольца в соединениях типа



более существенную роль играет индукционный эффект заместителя X. Об этом свидетельствует, например, хорошая корреляция ($r = 0,999$) между σ^0 -постоянными и константами скорости катализируемой основаниями конденсации метильных групп в названных соединениях с ароматическими альдегидами /4/ (Последняя реакция обнаруживает большое сходство с процессом основного дейтерообмена

α - и γ -метильных групп /2/).

Таблица 2.

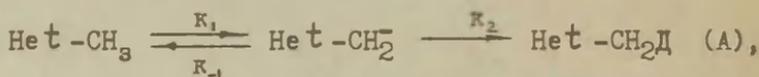
Типичные распределения масс в масс-спектрах осколочного иона иодистого метила

№ пп	X	1)	t°С	τ час	Распределение масс в масс-спектре, %				Общ. % Д
					142	143	144	145	
	Исходный иодистый метил				-	-	3,7	96,3	98,8
1	H	A	95	1	34,1	39,7	21,2	4,9	32,3
		B	90	28	0,8	9,4	36,3	53,5	80,8
2	3-CH ₃	B	120	2	1,8	11,5	38,3	48,4	77,8
3	3-I	A	65	1	2,2	14,4	38,5	44,9	75,3
		B	140	3	66,3	27,4	5,7	0,6	13,5
4	3-Bz	A	65	6	10,9	29,3	37,6	22,3	57,1
		B	120	6	11,8	27,1	38,3	22,8	57,4
5	3-NH ₂	A	95	3	12,2	31,0	37,7	19,0	54,1
		B	180	15	1,5	5,8	30,0	82,7	84,6
6	4-NH ₂	A	200	24	2,0	7,5	33,3	57,2	81,9
7	4-C ₅ H ₄ N	A	65	1	15,5	33,5	35,1	15,9	50,4
		B	105	2	34,4	38,2	19,6	7,8	33,6
8	3-COOC ₂ H ₅	B	0	0,5	66,4	-	0,7	32,9	33,3
9	4-COOC ₂ H ₅	B	20	72	35,1	0,2	2,7	61,6	63,5
10	4-CN	B	20	1	30,4	1,0	3,1	65,1	67,5
		B ²⁾	20	3	50,4	0,4	2,0	47,2	48,7
		Г ²⁾	20	1,5	92,5	3,4	0,6	3,4	5,0
11	3-CN	B	90	5	14,5	1,4	12,8	71,3	80,3
12	3-CONH ₂	B	85	5	25,6	2,9	20,0	51,5	65,8

1) Среда, в которой изучена реакция: А- H₂O + 0,3н КОН, Б - CH₃OH + 0,1н C₄H₉NO, В- CД₃OH + 0,1 н C₄H₉NO, Г - CH₃OD + 0,1н C₄H₉NO.

2) Обмен N-CH₃-группы.

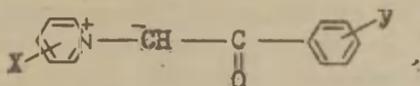
Отмеченное различие в характере передачи электронных эффектов заместителей через гетероатом азота, вероятно, является следствием различной устойчивости карбанионов типа $\text{C}=\text{CH}_2^-$ и $\overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_2^-$, что в свою очередь обусловлено дополнительной стабилизацией переходного состояния реакции α - и γ -C-CH₃-групп за счет эффекта прямого полярного сопряжения с положительно заряженным гетероатомом азота и отсутствием таковой для $\overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_3$ -группы. Действительно, предпринятое нами ранее /2,5/ изучение кинетических изотопных эффектов (киэ) при основном изотопном обмене водорода показало, что, хотя механизм обменной реакции C-CH₃- и $\overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_3$ -групп передается одной и той же схемой



включающей в качестве первой ступени разрыв реагирующей СН-связи с образованием карбаниона, природа лимитирующей стадии оказывается различной^{x)}. В противоположность обменной реакции C-CH₃-групп, лимитируемой стадией разрыва СН-связи (k₁), дейтерообмен $\overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_3$ -группы, по-видимому, идет по типичному для малоустойчивых карбанионов механизму "внутреннего возврата"/7/, при котором скорость процесса в значительной степени зависит от отношения между константами k₋₁ и k₂. Именно с крайне низкой электромерной стабилизацией карбанионного переходного состояния дейтерообмена незамещенной молекулы 1-метилпиридинийиодида связана, вероятно, повышенная чувствительность скорости обменной реакции $\overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_3$ -группы к резонансному влиянию заместителей в ароматическом кольце. Как известно /8/, сопряжение между двумя

^{x)} При изотопном обмене C-CH₃-группы величина киэ колеблется в пределах k₂/k₁ = 2-2,5 /2,5,6/, тогда как обменная реакция $\overset{+}{\text{N}}-\text{CH}_3$ -группы практически не сопровождается киэ (k₂/k₁ = 0,9-1,1) /2/.

подсистемами тем больше, чем меньше их внутренняя конъюгация. Подтверждением высказанного предположения служит тот факт, что в N-илидах типа

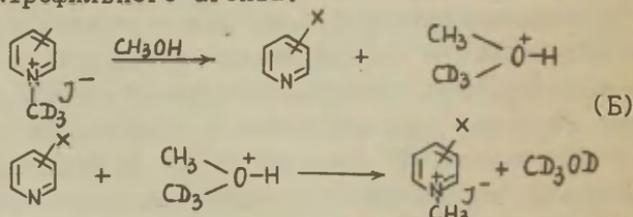


благоприятные структурные особенности которых обеспечивают значительную стабилизацию их сопряженных систем, восстанавливается обычное соотношение между интенсивностью передачи индукционного и резонансного эффектов через гетероатом N^+ (Согласно /9/ величины pK_a^{CH} соответствующих карбоксилот удовлетворительно коррелируют с σ^0 -постоянными).

2. Вследствие неустойчивости солей пиридиния, имеющих -С-заместитель, исследовать обменную способность N^+ - CD_3 -группы таких соединений в растворе $\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ нам не удалось. Что же касается раствора в метиловом спирте, содержащем добавки морфолина, то здесь введение в гетероароматическое кольцо сильных -С-заместителей, (4CN, 3- и 4- COOC_2H_5) вызывает увеличение скорости обмена, однако, статистического распределения изотопных форм в этом случае не наблюдается: в масс-спектре иодистого метила обнаруживается лишь полностью дейтерированная (CD_3I) и легкая (CH_3I) формы. Такой результат несовместим с карбанионным механизмом (схема А), но хорошо согласуется с представлением о возможности обмена алкильными радикалами между N^+ - CD_3 -группой и молекулой растворителя (CH_3OH). Мы проверили это предположение путем прямого эксперимента, проведя обменный процесс в метаноле, дейтерированном по метильному радикалу (CD_3OH). Оказалось, что в соединениях № 8, 9, 10 N^+ - CH_3 -группа вступает в быстрый обмен с CD_3 -группой растворителя (CD_3OH), но практически не обменивает свой водород на дейтерий из гидроксильной группы спирта (CH_2OD) (см. например, № 10 в табл. 2).

Обнаруженный тип обмена, по-видимому, является частным случаем широко известных для солей пиридиния реакций

переалкилирования, идущих при их взаимодействии со спиртами, карбоновыми кислотами, аминами и т.п./10,11/. Механизм обменного взаимодействия в этом случае может быть представлен схемой, которая включает промежуточное образование иона оксония, выполняющего на следующей стадии роль электрофильного агента:



Тот факт, что обмен алкильными радикалами ускоряется при введении в ароматическое кольцо электроноакцепторных заместителей и при добавлении в раствор основных реагентов, позволяет заключить, что общая скорость реакции лимитируется отщеплением от соли пиридиния иона CH_3^+ , возникающего в процессе гетеролиза связи $\text{N}^+=\text{C}_{\text{алиф}}$.

Судя по характеру распределения масс в масс-спектрах соединений № 11,12 (табл.2), экспериментально измеряемые константы скорости отражают здесь брутто-процесс, включающий течение реакции как по схеме А, так и по схеме Б.

Экспериментальная часть.

Все замещенные 1-метилпиридинийиодиды синтезированы по стандартной прописи путем взаимодействия эквимольных количеств соответствующего основания с иодистым метилом (CD_3J) и очищены путем переосаждения из смеси метанол-эфир. Т.пл. полученных продуктов соответствуют литературным данным.

Методика изучения обменной реакции описана ранее /2, 12/. Содержание дейтерия определялось методом низковольтной масс-спектрометрии по осколочному иону CD_3J^+ .

Константы скорости рассчитывались по уравнению первого порядка; точность определения 10-15%.

Литература.

1. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Н.С.Колодина, А.В.Кирова, Реакционная способность органических соединений, 8, 803 (1971).
2. Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, И.Ф.Тупицын, *Isotopenpraxis*, 3, 137 (1967).
3. H.T.Brewster, H.R.Hutchinson, A.H.Ketritsky, T.Pidwell, *J.Am.Chem.Soc.*, 90, 1757 (1968)
4. В.Е.Кононенко, Т.Н.Каштанова, А.К.Шейнкман, С.Н.Баранов, Реакционная способность органических соед.8, 185(1971).
5. Н.Н.Зацепина, Ю.Л.Каминский, И.Ф.Тупицын, Реакционная способность органических соединений, 4, 433(1967).
6. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Л.С.Эфрос, *ЖОХ*, 34, 4065 (1964).
7. Д.Крам, Основы химии карбанионов, Изд. "Мир", 1967.
8. J.DeI Re, *J.Chem.Soc.*, 1962, 3324.
9. W.Gary Phillips, E.W.Ratte , *J.Org.Chem.*, 35, 3144 (1970)
10. Д.В. Курсанов, В.Н.Сеткина, Изв.АН СССР (X), 1949, 274, BII; 1950, 654
11. C.F.Duffin, *Adv.Het.Chem.*, 3, 1-56 (1964)
12. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Л.С.Эфрос, Химия и технология изотопов, вып.56, Изд."Химия" (1967), 113.

On Electronic Interactions in Substituted 1-Methylpyridinium Iodides Studied by Alkaline Deuterium Exchange Method

I.F.Tupitsyn, N.N.Zatsepina, A.V.Kirova

State Institute of Applied Chemistry, Leningrad

Received February 28, 1972

S u m m a r y

The kinetics of the deuterium exchange of the N- CD_3 group for a series of 3- and 4-substituted 1-methylpyridinium iodides in CH_3OH (catalyst-morpholine) and in $\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ solutions have been measured. The results of kinetic studies and also of mass spectra analyses (see Tables 1 and 2 in the Russian text) served as a basis for determining the reaction type in solution. For the compounds with +C substituents the distribution of different deuterium species in mass-spectra is statistically normal which testifies to the intermediate formation of the carbanion Het NCD_2^- ; on the other hand the distributions for most of the compounds with -M substituent are anomalous. It can be explained by the alkyl group exchange mechanism. This point of view is supported by the fact that the exchange of methyl groups takes place in the solution of $\text{Het NCH}_3 + \text{CD}_3\text{OH}$.

A linear relationship between the logarithm of rate constants and σ_R° constants of +M substituents has been established. Plots of $\log K$ values vs σ_R° are shown in Fig.1. possible reaction mechanism has been discussed.

О СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРАХ,
ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКУЮ КИСЛОТНОСТЬ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЛКАНОВ

А.И. Тальвик

Тартуский государственный университет,
кафедра органической химии

Поступило 28 февраля 1972 г.

Данные по кислотности нитроалканов, геминальных динитроалканов, эфиров α -нитрокарбоновых кислот, β -дикетонов, эфиров β -оксокарбоновых кислот и ароилацетонитрилов проанализированы с целью выявления основных правил применения корреляционных уравнений. Показано, что при постоянстве заместителей типа - R и разветвления у β -углеродного атома, кислотность всех этих типов соединений можно описать при помощи двухпараметровых уравнений, учитывающих индукционное и пространственные влияния заместителей. Из корреляций выпадают точки, где у α - или β -углеродного атома находятся заместители с неподеленными электронными парами. В серии нитроалканов необходим учет также числа алкильных заместителей у α -углеродного атома, вероятно, из-за эффекта окружения (гибридизации). Ограничения в заместителях и разветвленности интерпретированы как признак необходимости соблюдения для единой реакционной серии по крайней мере грубого постоянства эффекта сопряжения.

Особую, но наиболее многочисленную группу карбоновых кислот составляют функциональные производные алканов общей формулы $X_1X_2X_3CH$. Зависимость между термодинамической кислотностью и строением таких соединений впервые описали количественно Словецкий, Файнзильберг и Новиков¹ при помощи корреляционной

зависимости

$$pK_a = 12,64 - 2,6 \sigma^* \quad (1)$$

Хотя это уравнение стандартизировано относительно метана, уже по замыслу авторов оно описывает только кислотность нитросоединений. Для соединений $X_1X_2CH_2$, где заместители X_1 и X_2 оба имеют -R характер, предложено² корреляционное уравнение

$$\lg K/n = -58 + 0,9(\sigma_1^* + \sigma_2^*) + 63(\sigma_1^- + \sigma_2^-) - 83\sigma_1^- \sigma_2^- \quad (2)$$

Низкое значение коэффициента корреляции (0,69) приписывали ненадежности шкалы σ^- -постоянных и дополнительным стерическим требованиям для стабилизации карбаниона. Для общего случая карбокислот $X_1X_2X_3CH$ Беликовым и Корчемной предложено³ уравнение

$$pK_a = 14,4 - 0,56\sigma^* - 7,5\sigma_R^- + 1,26E_S - \lg n, \quad (3)$$

стандартизированное относительно $(CH_3)_3CH^*$. Получено оно путем вычитания корреляционного уравнения для скоростей диссоциации из уравнения для скоростей рекомбинации и справедливо только для соединений, где ни одна из скоростей не определяется скоростью диффузии. Уравнение (3) описывает кислотность большого числа карбокислот со средним отклонением 1,3 логарифмических единиц, но, поскольку, например, для серии гем-динитроалканов оно дает значение ρ^* , существенно отличающее от экспериментального (см. ниже), для понимания физической природы закономерностей и оно явно неприменимо.

Так необходимо признать, что предпринятое по настоящее время попытки построения единого корреляционного уравнения,

Для грубой оценки кислотности карбокислот $X_1X_2X_3CH$ дано также однопараметровое уравнение, учитывающее только индукционное влияние заместителей ($\rho^ \approx 3,5$)⁴.

достаточно точно описывающего зависимость кислотности карбо-кислот $X_1X_2X_3\text{C}\text{H}$ от их строения, безуспешными. Это можно понять, учитывая пренебрежение при этом одной из наиболее существенных предпосылок корреляционного анализа реакционной способности органических соединений - требованием постоянства структуры реакционного центра в пределах исследуемой реакционной серии⁵. Если же признать переменный характер реакционного центра (существенные различия распределения электронной плотности в анионах), то приходится ожидать зависимости чувствительностей к структурным эффектам уже от конкретной природы заместителей. Формально, в каком-то приближении, можно было-бы это обстоятельство описать при помощи схемы, предложенной в². Однако, от конкретной природы заместителей зависят и стерические требования для стабилизации карбанионов⁶, неподдающиеся пока количественному описанию. Поэтому, как нам кажется, прогресс возможен только в пределах относительно ограниченных реакционных серий, где соответствующие карбанионы имеют относительно постоянное пространственное и электронное строение. На таком предположении основан также нижеприведенный анализ.

Нитроалканы.

При исследовании кислотности нитроалканов (см. табл. I) необходимо, помимо индукционного влияния, учитывать специфическое влияние заместителей типов $-R$ и $+R$ ²³, а также зависимость кислотности от разветвления на α -углеродном атоме - увеличение значений pK_a в ряду 2-нитропропан (24) < нитроэтан (2) < нитрометан (I).

Из возможных объяснений эффекта метильных групп (см. 7, 8, 24) наиболее естественным кажется предположение Кардуелла²⁴ о его гиперконъюгационной природе. Именно так и пытаются истолковывать этот эффект большинство авторов^{10, 22, 25, 26}. Сама гиперконъюгация может при этом иметь либо донорный²⁶:

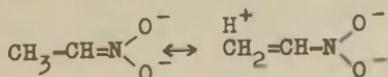


Таблица I

Значения pK_a нитроалканов $X_1X_2CHNO_2$

№ ш	X_1	X_2	pK_a	t°, C	Среда	Ссылка
I	2	3	4	5	6	7
I	H	H	10,21±0,01	25	вода	7(8,9)
2	CH ₃	H	8,46±0,04	"	"	7(8)
3	C ₂ H ₅	H	8,98±0,04	"	"	8
4	C ₃ H ₇	H	8,86±0,08	"	"	10
5	C ₄ H ₉	H	8,70±0,04	20	"	II
6	C ₅ H ₁₁	H	8,70±0,04	"	"	"
7	C ₇ H ₁₅	H	8,60±0,01	"	"	"
8	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	H	8,56±0,04	25	"	9
9	(CH ₃) ₃ CCH ₂	H	8,24±0,04	"	"	12
10	C ₆ H ₅ CH ₂	H	8,78±0,01	"	"	13
II	O ₂ NCH ₂ CH ₂	H	8,40±0,12	"	"	12
12	HOCH ₂	H	9,37±0,02	"	"	10
13	CH ₃ OCH ₂	H	9,26±0,11	"	"	12
14	NCCH ₂	H	8,31±0,04	"	"	12
15	(CH ₃) ₂ CH	H	9,21±0,02	"	"	9
16	C ₆ H ₅	H	6,88±0,01	"	"	9
17	F	H	9,5 ±0,1	"	"	14
18	Cl	H	7,20	"	"	15(16)
19	Br	H	8,20	"	"	16
20	CF ₃	H	7,40	комн.	"	17
21	CH ₃ CO	H	5,10±0,03	25	"	18
22	H ₂ NCO	H	5,18	"	"	15
23	NC	H	4,86	27	"	19
24	CH ₃	CH ₃	7,67±0,02	25	"	7
25	C ₂ H ₅	CH ₃	8,38±0,07	"	"	10
			7,80±0,06	20	"	II
26	C ₆ H ₁₃	CH ₃	8,39±0,06	25	"	10
27	Cl	CH ₃	6,8	25	"	16

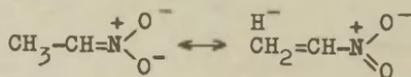
I	2	3	4	5	6	7
28	Br	CH ₃	7,3	25	вода	I6
29	Cl	Cl	5,99	"	"	I5
30	Cl	F	10,14	"	"	I5
31	F	F	12,40	КОМН.	"	I7
32	CF ₃	F	9,11	"	"	I7
33	H ₂ NCO	F	5,89	25	"	I5
34	H ₂ NCO	Cl	3,60	"	"	I5
35	NC	C ₆ H ₅	0,29	20	"	20
36	n-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂	CH ₃	9,20±0,01	23±I	M ^Ж	2I
37	n-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂	CH ₃	9,20±0,03	"	"	2I
38	m-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂	CH ₃	9,18±0,03	"	"	2I
39	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	9,13±0,03	"	"	2I
40	n-FC ₆ H ₄ CH ₂	CH ₃	9,06±0,01	"	"	2I
41	m-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂	CH ₃	9,09±0,02	"	"	2I
42	n-ClC ₆ H ₄ CH ₂	CH ₃	9,05±0,03	"	"	2I
43	m-FC ₆ H ₄ CH ₂	CH ₃	9,03±0,01	"	"	2I
44	m-ClC ₆ H ₄ CH ₂	CH ₃	9,00±0,02	"	"	2I
45	m-CF ₃ C ₆ H ₄ CH ₂	CH ₃	9,02±0,03	"	"	2I
46	n-CF ₃ C ₆ H ₄ CH ₂	CH ₃	8,94±0,03	"	"	2I
47	m-O ₂ NC ₆ H ₄ CH ₂	CH ₃	8,85±0,02	"	"	2I
48	n-O ₂ NC ₆ H ₄ CH ₂	CH ₃	8,76	"	"	2I
49	n-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	8,55	"	"	2I
			10,47	20	Д ^{ЖЖ}	22
50	m-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	8,62±0,03	23±I	М	2I
			10,53	20	Д	22
51	C ₆ H ₄	CH ₃	8,52	23±I	М	2I
			10,30	20	Д	22
52	m-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	8,48±0,02	23±I	М	2I
			10,38	20	Д	22
53	n-FC ₆ H ₄	CH ₃	8,36±0,02	23±I	М	2I
54	n-ClC ₆ H ₄	CH ₃	8,23±0,01	23±I	М	2I
			9,81	20	Д	22
55	m-F C ₆ H ₄	CH ₃	8,22±0,01	23±I	М	2I

I	2	3	4	5	6	7
56	m-ClC ₆ H ₄	CH ₃	8,20±0,01	23±1	м	21
57	n-BrC ₆ H ₄	CH ₃	10,00	20	д	22
58	m-BrC ₆ H ₄	CH ₃	9,93	"	д	22
59	m-CF ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	8,12±0,01	23±1	м	21
60	n-CF ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	8,05±0,01	"	м	21
61	m-C ₂ NC ₆ H ₄	CH ₃	7,73±0,01	"	"	"
			9,18	20	д	22
62	n-O ₂ NC ₆ H ₄	CH ₃	7,49±0,01	23±1	м	21
			9,06	20	д	22

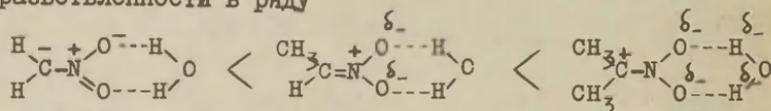
* -50% метанол, ** -50% диоксан

(Здесь, и в следующих таблицах, представлены данные, относящиеся преимущественно к одной температуре и среде, притом к заместителям с известными значениями констант заместителей. Другие данные приведены только по необходимости. При наличии нескольких, относительно хорошо совпадающих данных, указаны наиболее достоверные.)

либо акцепторный характер (по аналогии с производными флуорена²⁷):

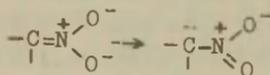


В работе²² подчеркивается существенная роль сольватации. Однако, в качестве причины усиления сольватации с увеличением α-разветвленности в ряду



авторы также принимают электронодонорный характер метильных групп, т.е. донорную гиперконъюгацию в анионах.

О распределении электронной плотности в анионах можно судить также по их электронным спектрам, соответствующим²⁸ переходу



Положения $\lambda_{\text{макс}}$ нитронатов $\text{X}_1\text{X}_2\text{CNO}_2^-$, для которых, в принципе, возможны только индукционное и гиперконъюгационное влияния, на самом деле не зависят от степени α -разветвления (рис. I) и линейны от $\Sigma\sigma^*$ для X_1 и X_2 (отклоняющиеся точки соответствуют β -разветвленным соединениям).

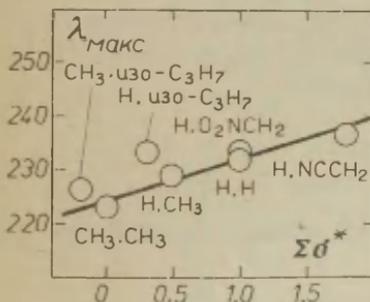
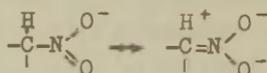


Рис. I. Зависимость значений $\lambda_{\text{макс}}$ нитронатов $\text{X}_1\text{X}_2\text{CNO}_2^-$ от $\Sigma\sigma^*$. Экспериментальные данные взяты из²⁸ или определены нами.

Другими словами, α -разветвление не влияет существенно на распределение электронной плотности в нитронатах и увеличение энергии гидратации нитронатов^{22,29} в ряду $\text{CH}_2\text{NO}_2^- < \text{CH}_3\text{CHNO}_2^- < (\text{CH}_3)_2\text{CNO}_2^-$ связано только с индукционным влиянием заместителей. Так как изменение α -разветвленности эквивалентно изменению гиперконъюгационной способности заместителей, необходимо принять, что гиперконъюгация в нитронатах отсутствует. Зато β -разветвление приводит к некоторому понижению наблюдаемых энергий возбуждения, вероятно, из-за относительно большей конформационной на-

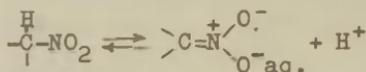
пряженности основного состояния²⁸. Логично ожидать, что это сопровождается также с некоторым уменьшением энергии гидратации соответствующих нитронатов по сравнению с неразветвленными.

С другой стороны, обратную последовательность кислотностей нитроалканов нельзя объяснить и увеличением относительной стабильности исходного состояния в ряду $R_2CHNO_2 < RCH_2NO_2 < CH_3NO_2$ под действием гиперконъюгации

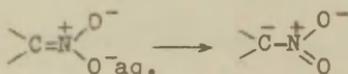


поскольку в нитроалканах такой гиперконъюгации нет³⁰ (об этом свидетельствуют также данные по ИК-спектрам нитроалканов³¹).

Противоречие между относительными энергиями возбуждения нитронатов и относительными кислотностями нитроалканов (в зависимости от α -разветвления) можно было бы понять, если допустить, что в процессе диссоциации



действует какой-то дополнительный фактор, не влияющий на процесс возбуждения



Такое различие может быть вызвано тем, что в первом случае происходит переход α -углеродного атома от sp^3 к sp^2 гибридизации, а во втором степень его гибридизации не меняется.

Если принять, что связь $C_{sp^2} - C_{sp^3}$ на $\sim 0,04 \text{ \AA}$ короче связи $C_{sp^3} - C_{sp^3}$ ³², связь $C_{sp^2} - \text{H}$ на $\sim 0,02 \text{ \AA}$ короче связи $C_{sp^3} - \text{H}$ ^{33,34} и для энергий связей C-C и C-H справедливы соотношения $dE/dr \approx 170 \text{ ккал/моль \AA}$ и $dE/dr \approx 140 \text{ ккал/моль \AA}$ соответственно³⁴, то относительное изменение энергии диссоциации для нитроэтана и нитрометана составляет $\sim 4 \text{ ккал/моль}$. Если же пользоваться экспериментальным значением энергии "гиперконъюгации"³³, то диссоциация нитроэтана выгоднее

диссоциации нитрометана на $\sim 2,3$ ккал/моль. Хотя численное значение ожидаемого эффекта ненадежно, порядок его величины указывает на возможность существенного фактора помимо индукционных и конформационных влияний. По меньшей мере, можно считать правдоподобным, что влияние α -разветвления на кислотность нитроалканов основано, вероятнее всего, на эффекте окружения, а не на эффекте гиперконъюгации или сольватации.

Значения pK_a нитроалканов $X_1X_2X_3CCH_2NO_2$ зависят ¹² от числа водородных атомов у β -углерода и стерических постоянных соответствующих заместителей (см. рис. 2). Увеличение кислотности с ростом пространственных требований заместителей может быть связано только с изменением при диссоци-

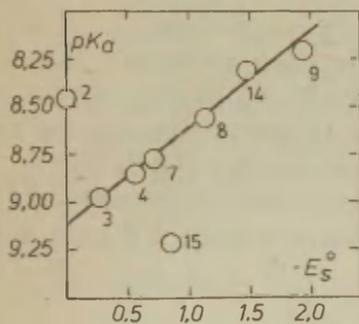


Рис. 2. Зависимость значений pK_a нитроалканов $X_1X_2X_3CCH_2NO_2$ от экспериментальных значений E_s° - постоянных заместителей $X_1X_2X_3C$. (Нумерация точек соответствует таблицам).

ации валентных углов α -углеродного атома. Понижение же кислотности с изменением числа водородных атомов у β -углеродного атома может иметь конформационную природу ³⁵, так как эффект такого разветвления сказывается и в энергиях возбуждения нитронатов (см. рис. 1). Однако, значимость конформационной составляющей можно надежно установить только после учета изменения эффекта окружения с изменением β -разветвления.

Что касается влияния индукционного эффекта, то от-

существовании корреляции между значениями pK_a и σ^* -констант заместителей не означает полную независимость кислотности нитроалканов от индукционных свойств заместителей, так как E_s^o -константы электроотрицательных заместителей могут оказаться не совсем чистой мерой стерического влияния³⁶. Если же пользоваться изостерными значениями E_s^o -констант заместителей $NCCH_2$ и $O_2NCH_2CH_2$ для диссоциации нитроалканов получается $\rho^* \approx -0,4$.

Допустив, что индукционное влияние заместителей все-же имеет место, а "эффект β -водородных атомов" (см.рис.2) в первом приближении пропорционален числу заместителей у β -углеродного атома (n), кислотность нитроалканов $X_1X_2X_3CCH_2NO_2$ можно описать при помощи уравнения

$$pK_a \approx 8,5 + 0,5 E_s^o(X_1X_2X_3C) - 0,4\sigma^*(X_1X_2X_3C) + 0,6n \quad (4);$$

Если это уравнение приложить к соединениям (2-16, 20-23) (нумерация соединений соответствует таблицам), приравняв заместители $NOCH_2$ и NC , $O_2NCH_2CH_2$, CH_3OCH_2 и $NCCH_2$, C_6H_5 , CH_3CO и H_2NCO , CH_3OCO , CF_3 в пространственном аспекте заместителям CH_3CH_2 , $(CH_3)_2CHCH_2CH_2$, $CH_3CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CH$, $CH_3CH_2(CH_3)CH$, $(CH_3)_3C$ соответственно, получается результат, представленный на рис. 3. Следовательно, в случае замести-

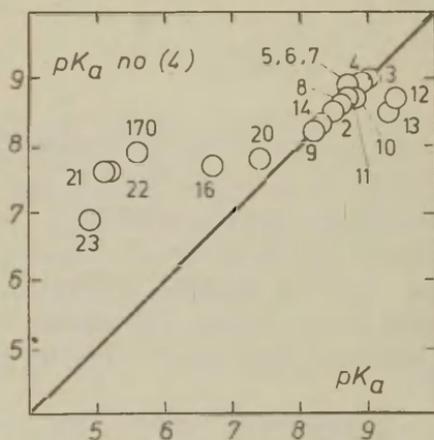


Рис.3. Зависимость между рассчитанными по (4) и экспериментальными значениями pK_a нитроалканов $X_1X_2X_3CCH_2NO_2$.

телей типа -R, способных к сопряжению с карбанионным центром, наблюдается дополнительный эффект стабилизации аниона. В сторону же уменьшения кислотности отклоняются точки для заместителей OR (R = CH₃, H). С отклонением аналогичного характера может быть связано и неожиданно небольшое влияние заместителя CF₃, но причины этого явления нельзя раскрыть только на основе данных для мононитроалканов. К этому вопросу мы вернемся при обсуждении кислотности геминальных динитроалканов.

Соединения, не имеющие β-углеродного атома, должны отличаться от рассмотренной серии повышенным значением pK_a⁰. Кроме того, возможно некоторое изменение значений регрессионных коэффициентов. Поэтому, представить для них какие-то "теоретические" значения pK_a невозможно и необходимо ограничиться качественным анализом. Наиболее интересно влияние галогена: при переходе от нитрометана (I) к фторнитрометану (I7) значение pK_a понижается на ~ 1, к хлорнитрометану (I8) - 3,5 и к бромнитрометану (I9) - 2,5 логарифмических единиц. Такие изменения трудно объяснить влиянием какого-то одного структурного фактора. Кажется вероятным, что в данном случае, помимо индукционного эффекта, мы имеем дело еще с двумя факторами. Для объяснения ряда F < Br < Cl приходится допускать повышение стабильности аниона с появлением возможности сопряжения за счет d-орбиталей заместителя³⁷:



Для объяснения же ослабления эффекта фтора и, в особенности, даже обратного эффекта двух атомов фтора (см. дифторнитрометан (3I)) приходится допускать либо понижение стабильности аниона, либо повышение стабильности нитроалкана под действием +R характера заместителя. В работе¹⁵, специально посвященной этой проблеме, предполагают, что дестабилизация аниона осуществляется либо отталкиванием свободных электронных пар заместителя и углеродного атома, либо уменьшением энергий связей X - C_{вр}² в направлении роста

электроотрицательности X, а стабилизация карбоксилоты - либо сопряжением, либо образованием водородной связи. Хотя авторы работы¹⁵ исключают возможность отталкивания электронных пар, поскольку между наблюдаемым эффектом и плотностью заряда на углеродном атоме якобы нет симбатности, для случая динитроалканов (см. ниже) наиболее вероятно именно такая природа эффекта.

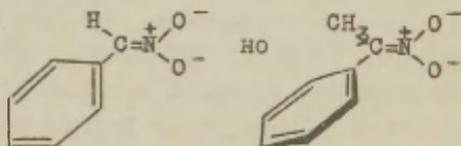
От рассмотренных нитроалканов отличаются серии $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH}_3)\text{NO}_2$ и $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NO}_2$, в которых стерические влияния, а также эффект окружения не меняются. Для них наблюдается хорошая корреляция между значениями pK_a и σ^- (или σ^{\ominus}) константами:

$$\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NO}_2 \text{ в } 50\% \text{ - метаноле}^{21} (\tau = 0,967) - \\ \text{pK}_a = 9,13 - (0,395 \pm 0,031)\sigma_X \quad (5)$$

$$\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NO}_2 \text{ в } 50\% \text{ - метаноле}^{21} (\tau = 0,957) - \\ \text{pK}_a = 8,52 - 1,07\sigma_X \quad (6)$$

$$\text{и } \text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NO}_2 \text{ в } 50\% \text{ - диоксане}^{22} (\tau = 0,977) - \\ \text{pK}_a = 10,30 - 1,62\sigma_X \quad (7)$$

Неожиданным может оказаться²¹ отсутствие эффекта полярного сопряжения X в серии $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NO}_2$. Однако, как нам кажется, это вполне закономерно ввиду практического отсутствия в этой серии и специфического эффекта самого фенила (pK_a фенилнитрометана (16) меньше pK_a β -фенилнитроэтана (10) на целые 2 единицы, а разность для α -фенилнитроэтана (51) и 2-нитро-1-фенилпропана (39) составляет всего 0,6 единицы при $\rho \approx -1$ для этой серии). Вероятная причина отсутствия эффекта сопряжения - нарушение компланарности системы:



При этом само значение $|g| \gg 1$, как нам кажется, не противоречит выводу о том, что в серии $X_1X_2X_3CCH_2NO_2$ $|g^*| \ll 0,5$, поскольку для $RC(CH_3)NO_2^-$ в диоксановом или в спиртовом растворе вес истинно карбанионной структуры значительно выше: в 50% -диоксане $\lambda_{\text{макс.}} C_6H_5C(CH_3)NO_2$ равно 292 нм²², а для $RCNNO_2^-$ в водной среде характерны значения 220+ + 240 нм (см. рис. I).

Геминальные динитроалканы

Данные по кислотности геминальных динитроалканов представлены в таблице 2. Для алифатических соединений приложимо³⁹ уравнение

$$pK_a = (5,23 \pm 0,03) - (3,29 \pm 0,06) \sigma^* \quad (8)$$

($r = 0,992$, $s = 0,16$). От корреляции отклоняются соединения с заместителями, разветвленными у α - или β -углеродным атомах, галоиддинитрометаны, производные α, α -динитроуксус-

Таблица 2
Значения pK_a динитроалканов $XCH(NO_2)_2$

№ пп	X	pK_a	t°, C	Среда	Ссылка
I	2	3	4	5	6
63	H	$3,63 \pm 0,01$	20	вода	39(38)
64	CH_3	$5,30 \pm 0,02$	"	"	"
		$5,21 \pm 0,03$	"	"	38
65	C_2H_5	$5,61 \pm 0,02$	"	"	39
		$5,53 \pm 0,01$	"	"	38
66	C_3H_7	$5,39 \pm 0,03$	"	"	"
67	C_4H_9	$5,45 \pm 0,02$	"	"	39
		$5,39 \pm 0,03$	"	"	38
68	$C(CH_3)_2CHCH_2$	5,40	"	"	40
69	$^-\text{O}C\text{O}CH_2CH_2$	$5,35 \pm 0,01$	"	"	39
70	$\text{HO}CH_2CH_2CH_2$	$5,06 \pm 0,01$	"	"	"
71	$(CH_3)_3CCH_2$	$5,05 \pm 0,01$	"	"	"

1	2	3	4	5	6
72	$\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	$5,00^{\pm 0,01}$	20	вода	39
73	$\text{ClCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	$4,79^{\pm 0,02}$	"	"	"
74	$\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	$4,75^{\pm 0,01}$	"	"	"
75	HOCH_2CH_2	$4,73^{\pm 0,01}$	"	"	"
		$4,52^{\pm 0,03}$	"	"	41
76	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2$	$4,73^{\pm 0,01}$	"	"	39(42)
77	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$4,54^{\pm 0,02}$	"	"	39
78	$\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2$	$4,49^{\pm 0,01}$	"	"	39(42)
79	$\text{O}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_2$	$4,45^{\pm 0,01}$	"	"	42
80	$\text{CH}_3\text{OCOCH}_2\text{CH}_2$	$4,43^{\pm 0,01}$	"	"	39
81	$\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	$4,34^{\pm 0,02}$	"	"	"
82	HOCH_2	$4,24^{\pm 0,02}$	"	"	"
83	$\text{CH}_3\text{CONHCH}_2$	$4,00^{\pm 0,01}$	"	"	"
84	$n\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	$3,88^{\pm 0,01}$	"	"	"
85	$n\text{-NO}_2\text{O}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	$3,77^{\pm 0,01}$	"	"	"
86	$\text{CH}_3\text{O}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	$3,72^{\pm 0,02}$	"	"	"
87	$\text{O}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$	$3,67^{\pm 0,02}$	"	"	39
88	CH_3OCH_2	$3,56^{\pm 0,02}$	"	"	"
		3,48	25	"	43
89	NCCH_2CH_2	$3,50^{\pm 0,02}$	20	"	39
		3,45	25	"	43
90	H_2NCOCH_2	$3,41^{\pm 0,01}$	20	"	39
91	$\text{O}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$	$3,37^{\pm 0,02}$	"	"	"
		3,24	25	"	43
92	$\text{CH}_3\text{OCOCH}_2$	3,08	"	"	"
93	$\text{NCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$	$3,27^{\pm 0,02}$	20	"	39
94	$\text{O}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$	$2,94^{\pm 0,02}$	"	"	"
95	$\text{O}_2\text{NCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2$	$2,96^{\pm 0,02}$	"	"	"
96	$\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2$	$2,71^{\pm 0,01}$	"	"	"
97	NCCH_2	$2,34^{\pm 0,01}$	"	"	"
		2,27	25	"	43
98	$\text{CH}_3\text{C}(\text{Cl})(\text{NO}_2)\text{CH}_2$	$2,32^{\pm 0,02}$	20	"	39
99	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2$	$1,47^{\pm 0,01}$	"	"	"
100	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2$	$1,45^{\pm 0,02}$	"	"	"
101	$\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2$	$1,37^{\pm 0,01}$	"	"	20(38)
102	$\text{H}_2\text{NOC}_2\text{H}_4\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2$	$1,16^{\pm 0,01}$	"	"	39

1	2	3	4	5	6
103	$\text{CH}_3\text{OCOC}_2\text{H}_4\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2$	$1,13^{\pm 0,01}$	20	вода	39
104	$\text{NCC}_2\text{H}_4\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2$	$0,90^{\pm 0,01}$	"	"	"
105	$(\text{NO}_2)_2\text{CHCH}_2$	1,11	"	"	38
106	$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2$	-1,87	25	"	43
107	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	$6,77^{\pm 0,02}$	20	"	39
108	$(\text{O}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}$	$5,80^{\pm 0,10}$	"	"	"
109	$\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$	$5,24^{\pm 0,02}$	"	"	"
110	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$	$4,97^{\pm 0,03}$	"	"	"
111	F	$7,70^{\pm 0,02}$	"	"	44
112	Cl	$3,53^{\pm 0,01}$	"	"	45
113	Br	$3,58^{\pm 0,01}$	"	"	39(45)
114	J	$3,19^{\pm 0,03}$	"	"	39
115	H_2NCO	$1,30^{\pm 0,01}$	"	"	20
116	CH_3OCO	$0,98^{\pm 0,01}$	"	"	"
117	NO_2	$0,14^{\pm 0,02}$	"	"	20(38)
118	CN	$-6,22^{\pm 0,08}$	"	"	20
		-6,40	"	"	45
119	C_6H_5	$3,89^{\pm 0,02}$	"	"	46
120	$\text{M}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$3,92^{\pm 0,02}$	"	"	"
121	$\text{M}-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	$3,63^{\pm 0,05}$	"	"	"
122	$\text{M}-\text{ClC}_6\text{H}_4$	$3,29^{\pm 0,01}$	"	"	"
123	$\text{M}-\text{BrC}_6\text{H}_4$	$3,19^{\pm 0,02}$	"	"	"
124	$\text{M}-\text{CNC}_6\text{H}_4$	$2,86^{\pm 0,01}$	"	"	"
125	$\text{M}-\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	$2,82^{\pm 0,01}$	"	"	"
126	$\text{n}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$4,04^{\pm 0,02}$	"	"	"
127	$\text{n}-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	$4,04^{\pm 0,05}$	"	"	"
128	$\text{n}-\text{FC}_6\text{H}_4$	$3,65^{\pm 0,02}$	"	"	"
129	$\text{n}-\text{BrC}_6\text{H}_4$	$3,43^{\pm 0,01}$	"	"	"
130	$\text{n}-\text{ClC}_6\text{H}_4$	$3,42^{\pm 0,01}$	"	"	"
131	$\text{n}-\text{CNC}_6\text{H}_4$	$2,73^{\pm 0,01}$	"	"	"
132	$\text{n}-\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	$2,63^{\pm 0,01}$	"	"	"
133	$3-\text{Br}-4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_3$	$3,69^{\pm 0,01}$	"	"	"
134	$3-\text{NO}_2-4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3$	$3,22^{\pm 0,02}$	"	"	"
135	$3,5-(\text{NO}_2)_2-4-\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_2$	$2,72^{\pm 0,02}$	"	"	"
136	$3-\text{Br}-4-\text{CH}_3\text{O}-5-\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_2$	$2,48^{\pm 0,01}$	"	"	"

1	2	3	4	5	6
137	$3\text{-NO}_2\text{-4-Br-C}_6\text{H}_3$	$2,47 \pm 0,02$	20	ВОДА	46
138	$3,5\text{-(NO}_2)_2\text{-4-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_2$	$1,90 \pm 0,02$	"	"	"
139	$\text{O-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	$2,86 \pm 0,05$	"	"	"
140	$\text{O-FC}_6\text{H}_4$	$2,67 \pm 0,02$	"	"	"
141	$\text{O-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$2,42 \pm 0,02$	"	"	"
142	$\text{O-ClC}_6\text{H}_4$	$1,72 \pm 0,02$	"	"	"
143	$\text{O-BrC}_6\text{H}_4$	$1,45 \pm 0,01$	"	"	"
144	$\text{O-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	$0,98 \pm 0,01$	"	"	20
145	$2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$	$2,58 \pm 0,01$	"	"	46
146	$2\text{-CH}_3\text{O-5-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3$	$2,38 \pm 0,02$	"	"	"
147	$2,4\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3$	$1,42 \pm 0,02$	"	"	"
148	$2\text{-CH}_3\text{O-3,5-(NO}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_2$	$1,00 \pm 0,01$	"	"	20
149	$2,4\text{-(CH}_3)_2\text{-5-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_2$	$0,91 \pm 0,02$	"	"	"
150	$2\text{-Cl-5-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3$	$0,78 \pm 0,03$	"	"	"
151	$2\text{-Cl-4-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_3$	$0,69 \pm 0,03$	"	"	"
152	$2\text{-NO}_2\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_3$	$0,62 \pm 0,01$	"	"	"
153	$2\text{-NO}_2\text{-5-Cl-C}_6\text{H}_3$	$0,55 \pm 0,01$	"	"	"
154	$2\text{-NO}_2\text{-5-Br-C}_6\text{H}_3$	$0,51 \pm 0,01$	"	"	"
155	$2,4\text{-(CH}_3)_2\text{-3,5-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}$	$0,46 \pm 0,01$	"	"	"
156	$2\text{-NO}_2\text{-4,5-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_2$	$0,36 \pm 0,02$	"	"	"
157	$2,4\text{-(NO}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_3$	$0,03 \pm 0,02$	"	"	"
158	$2,4\text{-(NO}_2)_2\text{-5-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_2$	$-0,21 \pm 0,03$	"	"	"
159	$2,4\text{-(NO}_2)_2\text{-5-Br-C}_6\text{H}_2$	$-0,39 \pm 0,02$	"	"	"
160	$2,4\text{-(NO}_2)_2\text{-3,5-Br}_2\text{-C}_6\text{H}$	$-0,86 \pm 0,07$	"	"	"
161	$2,4\text{-(NO}_2)_2\text{-6-F-C}_6\text{H}_2$	$-1,42 \pm 0,10$	"	"	"
162	$2,4\text{-(NO}_2)_2\text{-6-Cl-C}_6\text{H}_2$	$-2,32 \pm 0,10$	"	"	"
163	$2,6\text{-(NO}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_3$	$-2,70 \pm 0,10$	"	"	"
164	$2,6\text{-(NO}_2)_2\text{-4-Cl-C}_6\text{H}_2$	$-2,82 \pm 0,10$	"	"	"
165	$2,4,6\text{-(NO}_2)_3\text{-C}_6\text{H}_2$	$-3,50 \pm 0,10$	"	"	"
166	$\text{CH}_3\text{OCOCH=CH}$	$3,14 \pm 0,01$	15	МЕТАНОЛ	47
167	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH=CH}$	$1,65 \pm 0,04$	"	"	"
168	NCCH=CH	$1,93 \pm 0,02$	"	"	"
169	$\text{O}_2\text{NCH=CH}$	$0,07 \pm 0,08$	"	"	"

ной кислоты, тринитрометан и некоторые другие. Набор точек, использованных для установления значения ρ^* , выбран чисто статистически (использовались напр. точки для 1,1,3,3-тетранитроалканов, для которых механизм передачи индукционного эффекта может отличаться от основной серии³⁹). Нами была составлена серия для соединений $\text{XCH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)_2$, где исходя из принципа изостерности, не должно быть существенных различий в стерических требованиях XCH_2 , и атом, связанный с β -углеродом, не имеет свободных электронных пар. В ре-

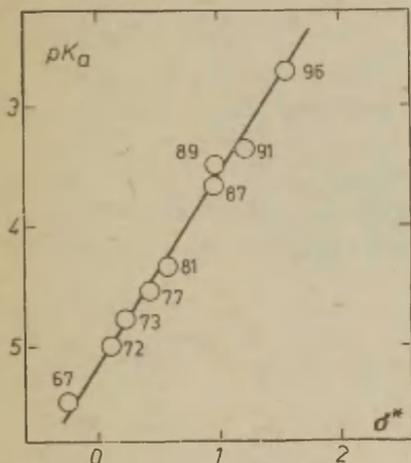


Рис. 4. Зависимость pK_a гем.-динитроалканов $\text{XCH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ от $\sigma^*(\text{XCH}_2)$ в серии, где ожидается постоянство всех других факторов кроме индукционного эффекта.

зультате получается значение $\rho^* = -(2,97 \pm 0,03)$ (см. рис. 4). На основе данных для 1,1-динитроэтана (65), 1,1-динитро-3-метилбутана (68) и 1,1-динитро-3,3-диметилбутана (71) можно оценить значения $pK_a^0 \approx 5,6$ и $\delta \approx 0,5$. Так, для серии диссоциации $\text{XCH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ мы приходим к уравнению

$$pK_a \approx 5,6 - 3,0 \sigma^*(\text{XCH}_2) + 0,5 E_S^0(\text{XCH}_2) \quad (9)$$

Приложимость уравнения (9) ко всей серии можно проверить после оценки значений E_S^0 -констант соответствующих заместителей по принципу изостерности, используя, при необходимости, также линейность σ^* - и E_S^0 -констант⁴⁸ алкильных

заместителей. Так были, например, оценены значения E_s^0 -констант заместителей $O_2NCH(CH_3)CH_2$ (-1,4), $CH_2C(Cl)(NO_2)CH_2$ (-2,0), $CH_3C(NO_2)_2CH_2$ (-2,2), $(NO_2)_2CHCH_2$ (-1,8). Полученные результаты представлены на рис. 5. Учитывая ненадежность констант заместителей, можно пока считать "аномальными" только

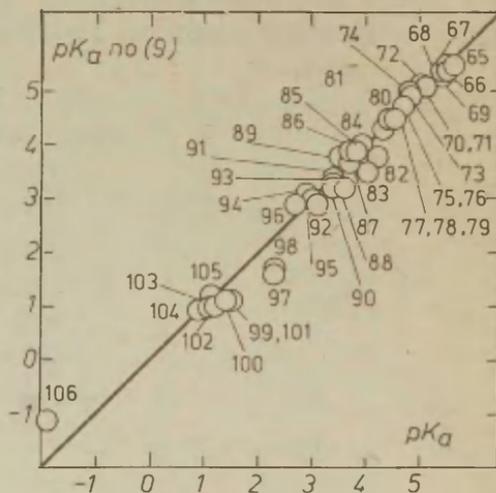


Рис. 5. Зависимость между рассчитанными по (9) и экспериментальными значениями pK_a динитроалканов $XCH_2CH(NO_2)_2$.

заместители $HOCH_2$, $CH_3CONHCH_2$, CH_3OCH_2 и $NCCH_2$, соответствующие соединениям (82), (83), (88) и (97). Заместители же $CH_3C(Cl)(NO_2)CH_2$, $C_2H_5C(NO_2)_2CH_2$, $CH_3OCH_2C(NO_2)_2CH_2$, $CH_3C(NO_2)_2CH_2$ и $(CH_3)_3NCH_2$, соответствующие соединениям (98), (99), (100), (101) и (106), можно признать "аномальными" только после независимой проверки констант заместителей. (Для $(CH_3)_3NCH_2$, например, применение экспериментального значения $E_s^0 = -3,02^{36}$ приводит к $pK_a = -1,6$).

По отношению к разветвлению поведение динитроалканов отличается от поведения мононитроалканов. Увеличение β -раз-

ветвления уменьшает их кислотность³⁵ аналогично нитроалканом, в то время, как изменение α -разветвления на кислотности практически не сказывается. Отсутствие наблюдаемого эффекта окружения можно объяснить тем, что помимо его имеет место противоположный эффект конформационного характера. Действительно, согласно рис. 7 анион $\text{HC}(\text{NO}_2)_2^-$ на 2,3 ккал/моль стабильнее "нормального" (отрицательное отклонение от линии регрессии) ввиду более равномерной делокализации остаточного заряда по сравнению с анионами $\text{XCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2^-$. С другой стороны, из-за эффекта окружения (см. выше), диссоциация $\text{XCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$ выгоднее диссоциации $\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$ на 2,3 (или 4) ккал/моль.

Пользуясь уравнением (9), можно, в грубом приближении (из-за пренебрежения эффектом β -разветвления и грубости оценки E_s^0 -констант), оценить также значения pK_a динитроалканов (III) - (II8). Результаты (см. рис. 6) указывают на существенное понижение кислотности этих соединений кроме разве динитроацетонитрила (II8).

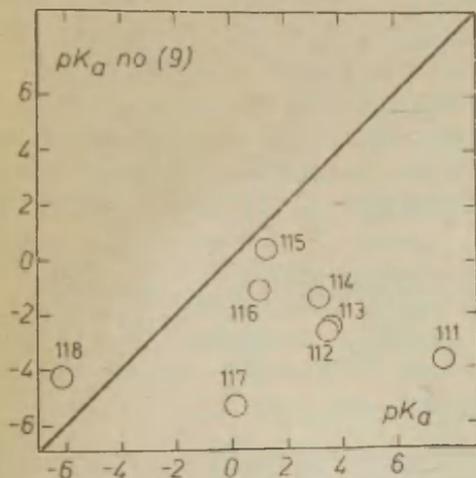


Рис. 6. Зависимость между рассчитанными по (9) и экспериментальными значениями pK_a динитроалканов $\text{XCH}(\text{NO}_2)_2$.

Несоблюдение уравнения (9) для заместителей HOSN_2 , $\text{CH}_3\text{SONHCH}_2$, CH_3SCH_2 , NaI , H_2NCO , CH_3OSO и NO_2 можно в какой-то мере понять исходя из ультрафиолетовых спектров нитронатов

(см. рис. 7). Оказывается, что энергия возбуждения анионов, содержащих заместители Hal , H_2NCO , CH_3OCO и NO_2 , существенно ниже "нормального". С другой стороны, энергии возбуждения анионов, содержащих заместители HOCH_2 , $\text{CH}_3\text{CONHCH}_2$ и CH_3OCH_2 , несколько выше "нормального". Такие отклонения дают основание для утверждения, что своеобразие перечисленных заместителей проявляется более резко именно в анионном состоянии, а не в кислотной форме (см. выше).

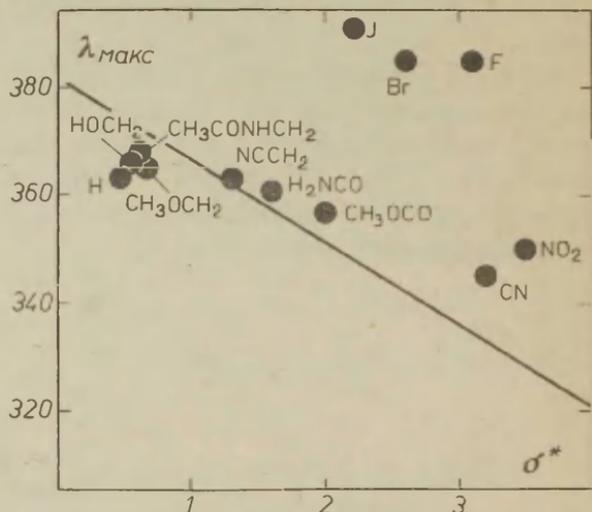
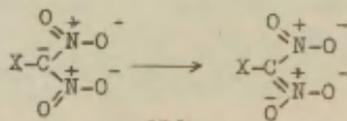


Рис. 7. Зависимость значений $\lambda_{\text{макс}}$ нитронатов $\text{XC}(\text{NO}_2)_2^-$ от $\sigma^*(\text{X})$ по данным^{39,44,49}. Прямая соответствует "нормальным" соединениям с заместителями XCH_2 (см.⁴⁹).

Если принять, что возбуждение нитронатов $\text{XC}(\text{NO}_2)_2^-$ соответствует⁴⁹ переходу в направлении



наиболее правдоподобным представляется вывод, что для заместителей с пониженной энергией возбуждения имеет место дестабилизация основного состояния, а для заместителей с повышенной энергией возбуждения - возбужденного состояния, под действием каких-то дополнительных эффектов. Для кислотной диссоциации динитроалканов это должно привести к резкому понижению относительных кислотностей соединений (III-II7), и к слабому понижению относительных кислотностей соединений (82, 83, 88).

Физическое содержание эффекта заместителей НОСН_2 , $\text{СН}_3\text{СОПНСН}_2$ и $\text{СН}_3\text{ОСН}_2$ заключается, вероятно, в отталкивании между свободными электронными парами заместителя и кислорода нитрогруппы⁴⁹. Однако, эффектам заместителей Hal , H_2NCO , $\text{СН}_3\text{СО}$ и NO_2 трудно найти разумное объяснение.

Влияние галогенов можно связать с отталкиванием между свободными электронными парами галогена и карбанионного центра³⁹. Действительно, оно проявляется значительно более резко в случае динитроалканов, у которых истинно карбанионный характер аниона, по сравнению с мононитроалканами, в водной среде, повидимому, больше. (В пользу большей карбанионности анионов динитроалканов свидетельствует сравнение значений ρ^* как для диссоциации соответствующих кислот, так и для возбуждения соответствующих анионов). При этом, в кислотностях относительно меньшая аномальность Cl , Br и I может быть связана с участием d -орбиталей в делокализации отрицательного заряда аниона³⁹. Однако, такая трактовка неспособна объяснить отсутствие резкого добавочного влияния d -орбиталей в спектральных данных (согласно рис.7 точки для F , Br и I отклоняются от линии регрессии примерно одинаково).

Для объяснения влияния заместителей типа $-\text{R}$ обычно принимают, что в структурах $\text{Y}=\text{X}-\text{C}(\text{NO}_2)_2^-$ тройное сопряжение затруднено по пространственным причинам. Однако, так можно понять только отсутствие у $\text{Y}=\text{X}$ добавочного эффекта сопряжения. Фактически же мы имеем дело с положительными отклонениями от $\text{pK}_a - \sigma^*$ корреляции (см. рис.6), т.е. с каким-то противодействием индукционному влиянию этих заместителей. Поэтому

му, мы предполагаем, что для заместителей H_2NCO , CH_3CO и NO_2 также имеет место дестабилизация основного анионного состояния отталкиванием между свободными электронными парами карбанионного центра и заместителя, причем величина эффекта зависит от геометрии заместителя и плотности остаточного заряда на его концевом атоме. Тогда эффект должен быть максимальным для нитрогруппы и минимальным для цианогруппы. Одновременно, ввиду исключительно малых пространственных требований цианогруппы, возбужденное (более плоское) состояние аниона динитроацетонитрила оказывается относительно более стабильным, чем любого аниона с "нормальным" заместителем в $\lambda_{\text{макс.}} - \sigma^*$ корреляции. Тем самым объясняется кажущее противоречие отклонений для динитроацетонитрила (II8) на рис. 6 и его аниона на рис. 7.

Непонятно понижение кислотности β, β -динитропропионитрила (97) на целых 0,7 единиц pK_a (см. рис. 5). Для этого соединения приходится допустить либо дестабилизацию анионного состояния, либо стабилизацию кислотного состояния, под действием какого-то специфического влияния заместителя NCSCH_2 . Более естественным представляется первая возможность, так как дестабилизация аниона все-же мыслима ввиду жесткости заместителя и наличия у него двух молекулярных π -орбиталей. Однако, соблюдение нормальной зависимости между значениями $\lambda_{\text{макс.}}$ аниона и σ^* заместителя NCSCH_2 (см. рис. 7) требует равную дестабилизацию как основного, так и возбужденного состояния, что уже не совсем очевидно.

Гораздо проще закономерности для кислотностей аридинитрометанов $\text{Ar-CH}(\text{NO}_2)_2$. Для монозамещенных фенилдинитрометанов, не содержащих о-заместителей, соблюдается⁴⁶ корреляционное уравнение

$$\text{pK}_a = (3,80 \pm 0,02) - (1,53 \pm 0,04)\sigma^o \quad (\text{I0})$$

($r = 0,996$, $s = 0,015$). Для моно- и полизамещенных фенилдинитрометанов (включая и орто-замещенные) применимо⁴⁶ единое корреляционное уравнение

$$\text{pK}_a = (3,80 \pm 0,02) - (1,33 \pm 0,02)\sigma^o + (1,82 \pm 0,25)E_s^{\text{орто}} \quad (\text{I1})$$

($r = 0,998$, $s = 0,096$). Характер этих уравнений показывает отсутствие прямого полярного сопряжения с реакционным центром и наличие для орто-замещенных соединений дополнительного стерического эффекта, содействующего диссоциации. Отклонение от уравнения (II) точек для заместителей $2\text{-CH}_3\text{-}3,5\text{-(NO}_2)_2$ (148), $4\text{-CH}_3\text{-}3\text{-NO}_2$ (134), $4\text{-NH}_2\text{-}3,5\text{-(NO}_2)_2$ (135) и $2\text{-CH}_3\text{-}5\text{-NO}_2$ (146), свидетельствует лишь о неаддитивности эффектов заместителей, т.е. о наличии полярного сопряжения между заместителями. Орто-эффект связан как с относительной дестабилизацией начального состояния (аналогично динитроалканам), так и с изменением в сольватации реакционного центра⁴⁶.

Имеются также некоторые данные по кислотности соединений $\text{XCH}=\text{CHCH}(\text{NO}_2)_2$, где X - заместитель типа -R. Значения pK_a коррелируются при помощи уравнения

$$\text{pK}_a = 6,22 - 1,66 \sigma_I - 7,95 \sigma_R^- \quad (12)$$

свидетельствующего о копланарности соответствующих карбанионов⁴⁷.

Эфиры α -нитрокарбоновых кислот.

Данные по кислотности эфиров α -нитрокарбоновых кислот представлены в таблице 3. Для этиловых эфиров $\text{XCH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)(\text{COOC}_2\text{H}_5)$ предложено⁵¹ корреляционное уравнение

$$\text{pK}_a = (7,08 \pm 0,11) - (2,56 \pm 0,33) \sigma_{(\text{XCH}_2)}^+ + (0,82 \pm 0,16) \sigma_s^0(\text{XCH}_2) \quad (13)$$

($r=0,989$, $s=0,1$). Аналогично геминальным динитроалканам, разветвление в β -положении повышает значение pK_a в среднем 0,6, 1 и 3 логарифмические единицы на первую, вторую и третью группу соответственно³⁵, а для соединения (I70) с заместителем H уравнение (13) дает значение, практически совпадающее с экспериментальным. Хотя нет данных для оценки добавочного влияния α -разветвления, противодействующего эффекту окружения (гибридизации), аналогия с динитроалканами вполне приемлема ввиду сходства заместителей NO_2 и COOC_2H_5 .

Таблица 3
Значения pK_a эфиров α -нитрокарбоновых кислот
 $X_1-CH(NO_2)COOX_2$

№№	X_1	X_2	pK_a	$t^\circ C$	Среда	Ссылка
1	2	3	4	5	6	7
170	H	CH ₃	5,63	25	вода	50
171	H	C ₂ H ₅	5,82 \pm 0,01	"	"	18
172	CH ₃	CH ₃	6,22 \pm 0,02	"	"	50
173	CH ₃	C ₂ H ₅	6,57 \pm 0,05	"	"	51
			7,5	"	9%*	52
174	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	7,20 \pm 0,04	"	вода	51
			7,6	"	9%*	52
175	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	6,83 \pm 0,04	"	вода	51
176	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	6,86 \pm 0,03	"	"	51
177	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	C ₂ H ₅	6,53 \pm 0,04	"	"	"
178	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅	6,36 \pm 0,04	"	"	35
179	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₂ H ₅	5,94 \pm 0,03	"	"	51
180	(CH ₃) ₂ CH	C ₂ H ₅	8,08 \pm 0,06	"	"	"
			9,0	"	9%*	52
181	C ₂ H ₅ CH(CH ₃)	C ₂ H ₅	7,25 \pm 0,07	"	вода	35
182	C ₆ H ₁₃ CH(CH ₃)	C ₂ H ₅	8,55 \pm 0,11	"	9%*	"
183	CH ₃ CH(OH)	CH ₃	6,10 \pm 0,03	"	вода	50
184	CH ₃ CH(OCH ₃)	CH ₃	6,41 \pm 0,02	"	"	"
185	n-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ CH(C ₆ H ₅)	C ₂ H ₅	5,2 \pm 0,3	"	9%***	53
186	(n-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄) ₂ CH	C ₂ H ₅	4,9 \pm 0,2	"	"	"
187	(C ₆ H ₅) ₃ C	C ₂ H ₅	6,92 \pm 0,04	"	9%*	35
188	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	6,9	"	"	52
189	F	C ₂ H ₅	6,28	"	вода	15
190	Cl	C ₂ H ₅	4,16	"	"	"
191	CN	CH ₃	-5,20	20	"	45

* - 50%этанол, *** - 30% этанол

Уравнение (13) должно, при отсутствии дополнительных эффектов, грубо описать также кислотность соединений (188, 191) с заместителями C_6H_5 и Cl соответственно. Совпадение рассчитанного и экспериментального значений pK_a этилового эфира α -нитрофенилуксусной кислоты с точностью 0,3 единицы (учитывая повышение pK_a на ~ 1 единицу при замене воды 50% этанолом) показывает отсутствие для него эффекта сопряжения. Для второго получим значение pK_a равное - 1,2, т.е. фактически наблюдается дополнительный эффект на 4 единицы.

Относительно других соединений, для которых имеются значения pK_a , никаких определенных выводов делать нельзя, из-за отсутствия достаточно строгой расчетной схемы. Можно только заключить, что заместители F и Cl (в соединениях (189) и (190) соответственно) оказывают на кислотность примерно такой-же эффект, как и в случае динитроалканов.

β -Дикетоны и эфиры β -оксокарбоновых кислот

Имеется довольно большое количество данных по кислотности как β -дикетонов, так и эфиров β -оксокарбоновых кислот (см. табл. 4 и 5). Однако, эти данные недостаточны для более - менее детального анализа закономерностей структурной зависимости. Дело в том, что для изученных соединений на первый план выступают пространственные влияния.

Для описания кислотности дикетонов $X_1COCH_2COX_3$ (192-202) предложено⁶⁴ уравнение

$$\lg(K/K_0) = 6,26 \sum \sigma^* - 0,29(n-6) \quad (14)$$

Таблица 4

Значения pK_a β -дикетонов $X_1COOH(X_2)COX_3$

№№	X_1	X_2	X_3	pK_a	$t; \circ C$	среда	ссылка
1	2	3	4	5	6	7	8
192	CH_3	H	CH_3	$9,00 \pm 0,02$	25	вода	56
				8,93	"	"	57
193	CH_3	H	C_2H_5	9,32	"	"	"
194	CH_3	H	C_3H_7	9,15	"	"	"
195	CH_3	H	$(CH_3)_2CH$	$9,41 \pm 0,02$	"	"	56
				9,31	"	"	57
196	CH_3	H	$(CH_3)_2CHCH_2$	9,10	"	"	"
197	CH_3	H	$(OH_3)_3OCH_2$	9,05	"	"	"
198	CH_3	H	$(CH_3)C$	$9,98 \pm 0,02$	"	"	56
199	C_3H_7	H	$(CH_3)_2CHCH_2$	9,45	"	"	57
200	$(CH_3)_2CH$	H	$(CH_3)_2CHCH_2$	9,58	"	"	"
201	$(OH_3)_2CH$	H	$(CH_3)C$	10,62	"	"	"
202	$(CH_3)_2CHCH_2$	H	$(CH_3)_2CHCH_2$	9,36	"	"	"
203	C_6H_5	H	C_6H_5	$9,08 \pm 0,03$	"	д ^Ж	58
204	C_6H_5	H	CH_3	$8,73 \pm 0,02$	"	д ^{ЖЖ}	"
205	CH_3	H	H	5,92	"	вода	18
206	H	H	H	5,00	"	"	59

1	2	3	4	5	6	7	8
207	CH ₃	H	CF ₃	6,24 [±] 0,05	26	вода	60
208	(CH ₃)OHCH ₂	H	CF ₃	6,5	25	"	61
209	C ₆ H ₅	H	CF ₃	6,3	"	"	"
210	CH ₃	CH ₃	CH ₃	10,87 [±] 0,03	"	"	56
				10,69	20	"	62
211	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	11,34 [±] 0,03	25	"	56
				11,32	20	"	62
212	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	12,85	"	"	"
213	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	9,28	"	"	"
214	CH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	11,80	"	"	"
215	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	11,13	"	"	"
216	CH ₃	CH ₃ CO	CH ₃	5,86	"	"	63

■ - 5% диоксан.

■ - 0,5% диоксан

Таблица 5
 Значения pK_a этиловых эфиров β -оксокарбоновых
 кислот $X_I COCH(X_2)COOC_2H_5$

№№	X_I	X_2	pK_a	Среда	Ссылка
1	2	3	4	5	6
217	CH_3	H	$10,68 \pm 0,01$	25 вода	54
			10,64	25,7 "	55
218	CH_3	CH_3	12,42	" "	"
219	CH_3	C_2H_5	12,87	" "	"
220	CH_3	C_4H_9	13,2	" "	"
221	CH_3	$(CH_3)_2CH$	15	" "	"
222	CH_3	C_6H_5	10,43	" "	"
223	C_2H_5	H	11,07	" "	"
224	C_2H_5	CH_3	13,06	" "	"

Таблица 6
 Значения pK_a ароилацетонитрилов $X C_6H_4 COCH_2CN$

№№	X	pK_a	$t^\circ C$	Среда	Ссылка
225	H	$7,77 \pm 0,03$	25	вода	66
226	n-F	$7,73 \pm 0,05$	"	"	"
227	m- CH_3O	$7,54 \pm 0,02$	"	"	"
228	n-Cl	$7,43 \pm 0,07$	"	"	"
229	m-F	$7,20 \pm 0,03$	"	"	"
230	m-Cl	$7,13 \pm 0,02$	"	"	"
231	m-CN	$6,78 \pm 0,05$	"	"	"
232	m- NO_2	$6,47 \pm 0,03$	"	"	"

родом в соединениях (205, 206). Еще более значительные отклонения характерны для соединений с электроотрицательными заместителями, но тут уже трудно предлагать какое-то объяснение из-за слишком ограниченного набора данных.

К аналогичному выводу приводит анализ данных серии $\text{CH}_3\text{CCSN}(\text{X}_2)\text{COCH}_3$. Приняв, что в анионах соединений (2I3, 2I6) заместители в сопряжении не участвуют, получим $\rho^* \gg -3$. Следовательно, за повышение значения pK_a на 2 единицы при замене метила изпропилом (переход от соединения (2I0) к (2I2) в основном отвечает увеличение напряженности аниона. Сравнимый эффект наблюдается и в серии этиловых эфиров β -оксокарбоновых кислот (см. табл. 5).

Ароилацетонитрилы.

Суммарная кислотность замещенных ароилацетонитрилов $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CN}$ (см. табл. 6) коррелируется уравнением

$$\text{pK}_a = 7,72 - 1,53 \sigma^{\circ} \quad (16)$$

причем ρ -замещенные соединения, содержащие заместители типа +R, отклоняются от этого уравнения в сторону больших значений pK_a симбатно величинам σ_R^+ ⁶⁶. Поскольку титрование по Мейеру указывает на заметное содержание енола только для бензоилацетонитрила (225), такие отклонения означают значимость полярного сопряжения между заместителем X и реакционным центром, т.е. компланарность анионов ароилацетонитрилов.

Заключение.

Расположение карбокислоты $\text{X}_1\text{X}_2\text{X}_3\text{CN}$ в шкале кислотностей (некоторые иллюстративные данные представлены в табл. 7) зависит, в первом приближении, от возможностей к стабилизации сопряженного основания (подробно см.⁶). Для монозамещенных метанов стабильность аниона определяется, в основном, способностью заместителя к сопряжению с участием свободных p - или d -орбиталей. Весьма заметны влияние оказывает и индукционный эффект заместителя. Для дву- и трехзамещенных

метанов существенны уже весьма разные аспекты свойств заместителей. Важное значение приобретает пространственное взаимодействие заместителей. Если пространственных затруднений сопряжению нет, несколько заместителей типа R действуют практически аддитивно, для напряженных же структур

Таблица 7

Значения pK_a некоторых замещенных метанов $X_1X_2X_3CH$
в шкале MSAD

X_1	X_2	X_3	pK_a	Ссылка
H	H	H	40	6
C_6H_5	H	H	35	27
CH_3SO	H	H	32	67
CH_3SO_2	H	H	28,5	68
F	F	F	25,5	69
CN	H	H	25	18
CH_3OCO	H	H	24	70
CH_3CO	H	H	19,7	71
Cl	Cl	Cl	15	69
CH_3SO_2	CH_3SO_2	H	14	59
CN	CN	H	11,2	18
NO_2	H	H	10,2	7
CH_3CO	CH_3CO	H	9,0	56
Br	Br	Br	9	69
CF_3	CF_3	CF_3	7	69
CH_3CO	CH_3CO	CH_3CO	5,8	72
CH_3SO_2	CH_3SO_2	CH_3SO_2	0	59
CN	CN	CN	-5,1	73

наблюдаются значительные отклонения. (Заметных отклонений нет и для объемистых заместителей, если анион стабилизируется за счет сопряжения с участием α -орбиталей.) К существенному понижению ожидаемого эффекта заместителей приводит наличие у них свободных электронных пар в α -положении, т.е. + R характера.

Ввиду большого значения как самого эффекта сопряжения, так и пространственных препятствий сопряжению, любая комбинация заместителей типов $-R$ и $+R$ (или любой из них в отдельности) дает различное распределение электронной плотности в соответствующем анионе. Поэтому, влияние других структурных факторов неодинаково сказывается на их стабильности. Наиболее выразительными примерами к такому выводу служат серии нитроалканов и геминальных динитроалканов в водной среде. В первом случае остаточный заряд делокализован, в основном, на кислородных атомах нитрогруппы, анион практически лишен истинно карбанионных свойств и мало напряжен. Введение в такую структуру электроотрицательных заместителей только незначительно стабилизирует анион (маленькое значение ρ^*), а разветвление на α -углеродном атоме существенно не влияет на распределение электронной плотности (энергия возбуждения нечувствительна к α -разветвлению). В случае же динитроалканов анион имеет существенный карбанионный характер и он значительно напряжен. Введение электроотрицательных заместителей заметно стабилизирует анион (большое значение ρ^*), а разветвление на α -углеродном атоме понижает истинно карбанионный характер соответствующих анионов (энергия возбуждения зависит от α -разветвления).

Создается впечатление, что влияние α -разветвления неоднородно и складывается из эффекта окружения (стабилизирует более разветвленные структуры) и эффекта пространственного отталкивания (дестабилизирует более разветвленные структуры). Поэтому, для структур с небольшим отталкиванием (нитроалканы), более разветвленные структуры проявляют повышенную кислотность, а для структур со значительным отталкиванием (динитроалканы, эфиры α -нитрокарбоновых кислот) эти противоположные эффекты взаимно гасятся.

Еще более сложно сказывается на кислотности карбоксилот разветвление на β - и γ -углеродных атомах. Если разветвление на β -углеродном атоме понижает кислотность, разветвление на γ -углеродном атоме повышает кислотность.

Таким образом, все типы соединений распределяются в группы, кислотность которых скачкообразно понижается при увеличении β -разветвления, но в пределах этих групп наблюдается равномерный рост кислотности при увеличении δ -разветвления (соответствует антибатности значений pK_a и E_s^o -постоянных соответствующих β -разветвленных заместителей). Поскольку такая неоднозначность пространственных влияний, согласно данным по кислотности β -дикетоннов, не связана с появлением новых конфигураций, ее причины следует искать в неадекватности изменений конформационных взаимодействия, положенных в основу шкалы E_s^o -постоянных, изменениям взаимодействий при диссоциации карбокислот.

Пока остается не совсем понятным эффект заместителей типа + R, хотя наиболее правдоподобным представляется эффект поля, приводящий к дестабилизации аниона.

Что касается эффекта окружения (гибридизации), то для проверки его значимости необходимы данные по какой-то другой, кроме нитроалканов, реакционной серии без существенного конформационного напряжения. Если такой эффект действительно существует как определенный тип структурных взаимодействий, его необходимо ввести как в общую корреляционную схему, так и в конкретный анализ влияния структурных факторов, определяющих кислотность карбокислот. Если же для него возможно построение количественной шкалы, корреляционная схема для кислотностей карбокислот существенно упрощается и, может быть, некоторые пока непонятные отклонения приобретают ясное физическое содержание.

Л и т е р а т у р а

1. В.И.Словенский, А.А.Файнзильберг, С.С.Новиков, Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1962, 989.
2. А.И.Тальвик, настоящий сборник, 2, вып. I, 35, 1965.
3. В.М.Беликов, Ц.Б.Корчемная, настоящий сборник, 6, вып. 3, 627, 1969.
4. G.V.Barlin, D.D.Perrin, Quart. Rev., 20, 75, 1966.
5. Р.У.Тафт, мл., глава I3 в Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, Москва, 1960.

6. Д.Крам, Основы химии карбанионов, "Мир", Москва, 1967.
7. D.Turnbull, S.H.Maron, J.Am.Chem.Soc., 65, 212, 1943.
8. G.W.Wheland, J.Farr, J. Am.Chem.Soc., 65, 1433, 1943.
9. В.О.Пихл, В.Г.Тимотхеус, А.Э.Пихл, А.И.Тальвик, настоящий сборник, 2, вып. 2, 16, 1965.
10. А.И.Тальвик, В.Г.Тимотхеус, Х.Р.Тимотхеус, настоящий сборник, 4, вып. 3, 478, 1967.
11. W.Kemula, W.Turnowska-Rubaszewska, Roczniki Chem., 37, 1597, 1963.
12. А.И.Тальвик, Х.Р.Тимотхеус, Э.Х.Лоодмаа, В.Г.Тимотхеус, Т.И.Сарапуу, А.Х.Лахт, В.О.Кээби, настоящий сборник 8, вып. 2, 409, 1971.
13. С.О.Хийдмаа, А.Э.Пихл, А.И.Тальвик, настоящий сборник, 3, вып. 2, 62, 1966.
14. J.P.Lorand, J.Urban, J.Overs, Q.A.Ahmed, J. Org. Chem., 34, 4176, 1969.
15. H.G.Adolph, M.J.Kamlet, J.Am.Chem.Soc., 88, 4761, 1966.
16. J.Armand, P.Souchay, C.r.Acad.Sci, 255, 2112, 1962.
17. И.Л.Кнунянц, Л.С.Герман, И.Н.Розков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1062.
18. R.G.Pearson, R.L.Dillon, J. Am. Chem.Soc., 75, 2439, 1953
19. W.Ried, E.Kohler, Liebigs Ann. Chem., 598, 145, 1956.
20. И.В.Целинский, Г.И.Колесецкая, А.С.Косьмина, настоящий сборник, 6, вып. I, 233, 1969.
21. F.G.Bordwell, W.J.Boyle, Jr., K.C.Yee, J. Am. Chem. Soc., 92, 5926, 1970.
22. M.Fukuyama, P.W.K. Flanagan, F.T.Williams, Jr., L.Frainier, S.A.Miller, H.Shechter, J. Am. Chem. Soc., 92, 4689, 1970.
23. В.И.Словецкий, А.А.Файнзильберг, Изв. АН СССР, сер.хим., 1968, 1048.
24. H.M.Cardwell, J. Chem. Soc., 1951, 2442.
25. В.М.Беликов, А.И.Тальвик, Ц.Б.Корчемная, настоящий сборник, 2, вып. I, 10, 1965.
26. A.J.Kresge, J. Am. Chem. Soc., 92, 3210, 1970.
27. K.Bowden, A.F.Cockerill, J.R.Gilbert, J.Chem.Soc., B, 1970, 179.
28. F.T.Williams, Jr., P.W.K.Flanagan, W.J.Taylor, H.Shechter,

- J. Org. Chem., 30, 2674, 1965.
29. Н.Г.Фалеев, Ю.Н.Белоконов, В.М.Беликов, Изв.АН СССР, сер.хим., 1970, 73.
 30. Н.Д.Лебедева, В.А.Палым, Н.М.Гутнер, настоящий сборник, 6, вып. I, 84, 1969.
 31. J.F.Brown, J. Am. Chem. Soc., 77, 6341, 1955.
 32. В.Р.Стоичефф, Tetrahedron, 17, 135, 1962.
 33. М.Ж.С.Девар, Н.Н.Шмеисинг, Tetrahedron, 5, 166, 1959.
 34. Л.С.Бартелл, Tetrahedron, 17, 177, 1962.
 35. Х.Р.Тимотхеус, Р.А.Тампере, Р.Я.Хиоб, настоящий сборник, 8, вып. I, 109, 1971.
 36. И.В.Тальвик, В.А.Палым, настоящий сборник, 8, вып. 2, 445, 1971.
 37. J.Hine, N.W.Burske, M.Hine, P.V.Langford, J. Am. Chem. Soc., 1406, 1957.
 38. С.С.Новиков, В.И.Словецкий, С.А.Шевелев, А.А.Файнзильберг, Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1962, 598.
 39. И.В.Целинский, А.С.Косымина, В.Н.Дронов, И.Н.Шохор, настоящий сборник, 7, вып. I, 50, 1970.
 40. С.С.Новиков, В.И.Словецкий, В.М.Беликов, И.М.Завилович, Л.В.Епишина, Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1962.520.
 41. В.И.Словецкий, С.А.Шевелев, В.И.Ерашко, Л.И.Бирюкова, А.А.Файнзильберг, С.С.Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966.655.
 42. В.И.Словецкий, И.С.Иванова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968. 1735.
 43. M.E.Sitzmann, H.G.Adolph, M.J.Kamlet, J. Am. Chem. Soc., 90, 2815, 1968.
 44. В.И.Словецкий, Л.В.Охлобьстина, А.А.Файнзильберг, А.И.Иванов, Л.И.Бирюкова, С.С.Новиков, Изв.АН СССР, сер.хим. 1965, 2063.
 45. А.И.Иванов, В.И.Словецкий, С.А.Шевелев, В.И.Ерашко, А.А.Файнзильберг, С.С.Новиков, ЖФХ, 40, 2298, 1966.
 46. Г.И.Колесецкая, И.В.Целинский, Л.И.Багал, настоящий сборник, 6, вып. 2, 387, 1969.
 47. L.A.Kaplan, N.E.Burlinson, W.B.Moniz, C.F.Poranski,

- J.Chem. Soc. D. 1970, 140.
48. И.А.Коппель, настоящий сборник, 2, вып. 2, 26, 1965.
 49. M.J.Kamlet, D.J.Glover, J.Org.Chem., 27, 537, 1962.
 50. В.М.Беликов, Ю.И.Белоконов, настоящий сборник, 2,
вып. 2, 211, 1965.
 51. Х.Р.Тимотхеус, А.И.Тальвик, настоящий сборник, 3,
вып. 2, 125, 1966.
 52. N.Korublum, R.K.Blackwood, J.W.Powers, J. Am. Chem.
Soc, 79, 2507, 1957.
 53. В.Г.Тимотхеус, А.И.Тальвик, настоящий сборник, 5,
вып. 2, 357, 1968.
 54. M.L.Eidinoff, J.Am.Chem.Soc., 67, 2072, 1945.
 55. P.Rumpf, R.Reynaud, C.r Acad. Sci, 250, 1501, 1960.
 56. M.Laloi, P.Rumpf, Bull.Soc.Chim.France, 1961, 1645.
 57. J.P.Calmon, P.Maroni, Bull.Soc Chim., France,
1965, 2525.
 58. M.Laloi-Diard, M.Rubinstein, Bull.Soc.Chim.
France, 1965, 310.
 59. G.Schwarzenbach, E.Felder, Helv. Chim.Acta, 27,
1701, 1944.
 60. P.Maroni, J.P.Calmon, Bull.Soc.Chim. France,
1962, 912.
 61. J.C.Reid, M.Calvin, J.Am. Chem. Soc., 72, 2948, 1950.
 62. P.Rumpf, R.La Riviere, C.r.Acad.Sci, 244, 902, 1957.
 63. L.Birkenbach, K.Kellermann, W.Stein, Ber., 65, 1072, 1932.
 64. J.P.Calmon, P.Maroni, Bull.Soc.Chim.France, 1965, 2532.
 65. А.И.Тальвик, настоящий сборник, 3, вып. 2, II, 1966.
 66. В.О.Пихл, Х.А.Силбек, Т.А.Тенно, А.А.Ранне, А.И.Таль-
вик, настоящий сборник, 5, вып. I, 27, 1968.
 67. R.Stewart, J.R.Jones, J.Am.Chem.Soc., 89, 5069, 1967.
 68. F.G.Bordwell, R.H.Imes, E.C.Steiner, J.Am.Chem.Soc.,
89, 3905, 1967.
 69. К.Р.Бутин, А.Н.Кашин, И.Р.Беletzкая, Л.С.Герман,
V.R.Polishchuk, J.Organomet.Chem., 25, 11, 1970.
 70. К.Р.Бутин, И.Р.Беletzкая, А.Н.Кашин, О.А.Реутов,
J.Organomet. Chem., 10, 197, 1967.
 71. R.B.Bell, Frans. Faraday Soc., 39, 253, 1943.

72. G. Schwarzenbach, K. Lutz, *Helv. Chim. Acta*, 23, 1147, 1940.
73. R. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 288, 1961.

Effects of Structure on Equilibrium Acidity of Substituted Alkanes

A. Talvik

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

Received February 28, 1972

S u m m a r y

Acidities of nitroalkanes, geminal dinitroalkanes, esters of α -nitrocarboxylic acids, β -diketones, esters of β -oxocarboxylic acids, and acetylacetonitriles have been studied with the aim of determining the basic effects of structure on equilibrium acidity of the above-mentioned compounds. The two-parameter correlations considering inductive and steric effects hold for all types of compounds, $X_1 X_2 X_3 CH$, if the $-R$ substituents and the β -branching are constant and if there are no substituents with unshared electron pairs at the α - or the β -carbon atom. The necessity to employ certain restrictions for the substituents and for the β -branching can be interpreted as an evidence of some at least rough resonance invariability for a single series.

В примечании редактора (этот сборник 8, № 3(29), 652 (I97I)) к статье Г.Л.Коричева "Количественная характеристика влияния алкильных радикалов и водорода на потенциалы ионизации некоторых классов органических соединений", была допущена досадная неточность. При любом изменении величины σ^{**} для водорода изменится значение z_C^{**} для алкильных радикалов, однако значение σ^{**} для $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ при этом не изменится. Должны быть лишь пересмотрены значения σ^{**} только для таких алкильных заместителей, которые содержат цепочки, состоящие из более, чем двух атомов углерода.

Приведенное в упомянутом редакторском примечании вычисленное значение $\sigma^{**} = -0,223$ для $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, поэтому, ошибочно.

Исправление этой ошибки, однако, не означает признания необходимости уточнения шкалы σ^{**} для водорода и алкильных радикалов, исходя только из результатов корреляционной обработки данных по ионизационным потенциалам, как это предлагается в цитированной статье. За основу при таком уточнении берется уравнение (2) из этой статьи, в которое, кроме величины $\rho^* \sum \sigma^{**}$, входят еще три члена ($hAnq$, tq и t^1q^2). Использование такой, к тому же довольно уникальной, многопараметровой корреляции для определения значений индукционных постоянных заместителей, представляется ненадежной процедурой.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Том IX vol.

Вып. I(3I)

Апрель 1972

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

Ответственный редактор В.Пальм

Ротапринт ТГУ 1972. Подписано к печати 4/У 1972 г.
Печ. листов 17,0 (условных 15,81). Учетно-издат.
листов 12,3. Тираж 800. Бумага 30x42. 1/4.

МВ 12205. Заказ № 558.

Цена 1 руб.

Цена I руб.