

ISSN 0375-9520



ТАРТУСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXVII
ВЫП. 1(97) - 2(98)
Март - Июнь 1990

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXVII
ВЫП. 1(97) - 2(98)
Март - Июнь 1990

ТАРТУ

Редакционная коллегия:

В.А. Палы (отв. редактор)

В.И. Минкин

А.Ф. Попов

И.А. Кошпель

М.М. Карельсон

Arh.

Tartu Ülikooli
RAAMATUKOOL

10929

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Том XXVII. Вып. I(97)-2(98). Март-июнь 1990.

На русском языке.

Тартуский университет.

ЭР, 202400, г.Тарту, ул.Ülikooli, 18.

Ответственный редактор В. Палы.

Подписано к печати 9.07.1990.

Формат 60х84/16.

Бумага писчая.

Машинопись. Ротапринт.

Условно-печатных листов 5,35.

Учетно-издательских листов 4,96. Печатных листов 5,75.

Тираж 290.

Заказ № 477.

Цена I руб. 50 коп.

Типография ТУ, ЭР, 202400, г.Тарту, ул.Тийги, 78.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

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

8. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящих сборников, вышедших до 1975 года, название сборника следует писать в виде "Reakts.sposobn.organ.soedin", после 1975 года - "Organic Reactivity".
9. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.

УДК 541.127 + 547.464.2'260

**КИНЕТИКА РЕАКЦИИ АЛКИЛХЛОРФОРМИАТОВ
С АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ**

Н.М. Макаревич, С.И. Орлов, А.Л. Чимишкян, А.Л. Каныгина

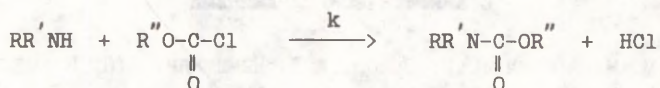
Московский химико-технологический институт
имени Д.И. Менделеева, Москва, ГСП 125820

Поступило 23 января 1990 г.

Исследована кинетика реакции алкилхлорформиатов с рядом алифатических аминов в водной и спиртовых средах. Зависимость константы скорости реакции от структуры амина описана с использованием модифицированного уравнения Тафта. Реакционная способность аминов определяется индуктивным эффектом атомов водорода и стерической константой фрагмента RR' . В рамках уравнения Тафта осуществлена оценка влияния структуры хлорформиата на скорость ацилирования 2-аминоэтанола. Для реакции 2-пропилхлорформиата с 2-аминоэтанола исследовано влияние природы растворителя в ряду RON ($R = H, CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7$). Найдено, что скорость процесса определяется основностью среды.

Кинетика реакции алкил- и арилхлорформиатов с анилинами и жирноароматическими аминами изучена достаточно подробно, причем найдены корреляционные зависимости, связывающие константу скорости со структурой амина, хлорформиата, и свойствами среды (см., например, работу¹). В то же время, количественные закономерности реакции хлорформиатов с участием аминов алифатического ряда исследованы достаточно слабо. Имеющиеся немногочисленные работы^{2,3} по данной проблеме не позволяют обоснованно судить о влиянии различных факторов на

скорость процесса. В связи с этим представлялось целесообразным изучить влияние структуры реагентов и свойств среды на кинетику реакции алкилхлорформатов с алкиламинами и осуществить количественную интерпретацию полученного результата, чему и посвящена данная работа.



Кинетику реакции исследовали в спиртовых средах кондуктометрическим методом, аналогично описанному в работе⁴. Реакцию проводили в избытке амина, в псевдомономолекулярных условиях. Вне зависимости от структуры реагентов реакция протекает по второму порядку, первому по амину и хлорформату.

Исследование влияния структуры амина осуществляли на примере реакции 2-пропилхлорформата в этаноле. Результаты представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1
Константы скорости и активационные параметры
реакции 2-пропилхлорформата с аминами $\text{RR}'\text{NH}$
в этаноле

R	R'	T, °C	k,	$\Delta H^\ddagger$,	$-\Delta S^\ddagger$,
			л·МОЛЬ ⁻¹ ·С ⁻¹	КДЖ МОЛЬ	ДЖ МОЛЬ·К
1	2	3	4	5	6
H	H	-6,0	0,060 ± 0,001	30 ± 2	154 ± 8
		0,0	0,077 ± 0,001		
		18,5	0,206 ± 0,002		
CH ₃	H	-20,0	5,1 ± 0,3	36 ± 2	88 ± 7
		-10,0	10,8 ± 0,2		
		0,0	19,3 ± 0,3		

Таблица I (продолжение)

I	2	3	4	5	6
C_2H_5	H	-15,0	$2,71 \pm 0,02$		
		-10,3	$3,96 \pm 0,06$	$42,3 \pm 0,5$	72 ± 2
		-6,0	$5,47 \pm 0,08$		
$n-C_3H_7$	H	10,0	$11,0 \pm 0,1$		
		15,0	$15,2 \pm 0,1$	35 ± 1	101 ± 4
		20,0	$19,2 \pm 0,1$		
		30,0	$32,0 \pm 0,6$		
$i-C_3H_7$	H	10,0	$1,54 \pm 0,03$		
		20,0	$2,84 \pm 0,09$	37 ± 2	111 ± 6
		30,0	$4,62 \pm 0,11$		
$n-C_4H_9$	H	15,0	$15,8 \pm 0,3$		
		20,0	$19,4 \pm 0,4$	31 ± 1	115 ± 5
		30,0	$31,2 \pm 0,7$		
$s-C_4H_9$	H	10,0	$1,88 \pm 0,02$		
		20,0	$3,36 \pm 0,02$	$38,1 \pm 0,2$	105 ± 1
		28,0	$5,25 \pm 0,04$		
$t-C_4H_9$	H	20,0	$0,172 \pm 0,001$		
		30,0	$0,296 \pm 0,002$	34 ± 3	144 ± 9
		40,0	$0,436 \pm 0,001$		
$CH_2=CHCH_2$	H	-10,5	$2,29 \pm 0,03$		
		0,0	$4,36 \pm 0,03$	28 ± 2	132 ± 6
		15,5	$8,68 \pm 0,11$		
		25,0	$11,4 \pm 0,02$		
C_2H_5	C_2H_5	11,0	$8,82 \pm 0,06$		
		15,0	$10,5 \pm 0,1$	29 ± 1	125 ± 3
		20,0	$13,6 \pm 0,3$		
		30,0	$20,2 \pm 0,2$		

Таблица I (продолжение)

1	2	3	4	5	6
n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	10,0	6,77 ± 0,12	30 ± 3	122 ± 9
		20,0	11,4 ± 0,1		
		30,0	16,5 ± 0,3		
i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	-10,0	1,42 ± 0,07	35,1±0,3	108 ± 1
		-2,0	2,34 ± 0,05		
		5,0	3,58 ± 0,11		
cyc-C ₆ H ₁₁	cyc-C ₆ H ₁₁	0,0	0,011 ± 0,003	28 ± 1	179 ± 4
		10,0	0,018 ± 0,006		
		20,0	0,028 ± 0,006		
- (CH ₂) ₄ -	- (CH ₂) ₄ -	-10,0	5,46 ± 0,05	22,1±0,5	141 ± 1
		0,0	14,5 ± 0,7		
		14,0	74 ± 2		
- (CH ₂) ₆ -	- (CH ₂) ₆ -	-20,0	16,5 ± 0,6	14,3±0,9	164 ± 3
		-19,2	16,5 ± 0,8		
		-10,0	21 ± 1		
		0,0	29 ± 2		

Полученные активационные параметры хорошо соответствуют предложенному для данных процессов механизму присоединения-отщепления AE^{1,5}. Протекание реакции по указанному механизму предполагает образование тетраэдрического промежуточного продукта (I).



Тот факт, что значения $\Delta H^\ddagger$ и $\Delta S^\ddagger$ в общем случае несколько выше, чем для реакций с ароматическими аминами¹, объ-

ясняется различием реакционной среды. В отличие от апротонных диоксана, ацетона, бензола¹, нами кинетика исследована в этаноле. В этом случае амины в растворе находятся в сильно-сольватированном виде (II).



II

Это приводит к необходимости предварительной десольватации амина, что отражается на активационных параметрах. Аналогичный эффект наблюдался при пиридинолизе алкилхлорформатов в алифатических спиртах⁴.

Из табл I видно, что структура амина оказывает существенное влияние на скорость процесса. Для количественной оценки этого влияния использовалось уравнение Тафта⁶. Стерические константы E_s брали в соответствии с принципом изостерности⁷ для фрагмента $RR'N$. В последнее время появился ряд работ (см., например, ⁸), свидетельствующих о том, что индукционное влияние алкильных групп практически одинаково и его можно принять равным таковому для метильной группы, т.е. нулю. В этой связи при анализе влияния заместителей для учета индукционного воздействия уравнение Тафта помимо члена $\rho^* \cdot \Sigma \sigma^*$ было дополнено членами $\rho^*_{алк.} \cdot \Sigma \sigma^*_{алк.}$ и $\rho^*_H \cdot n_H \cdot \sigma^*_H$. Здесь $\Sigma \sigma^*_{алк.}$ - сумма индукционных постоянных алкильных заместителей, n_H - число атомов водорода у атома азота(I+3), $\sigma^*_H = 0,49$ - индукционная постоянная для атома водорода. Машинный анализ, осуществленный для $0^\circ C$, показал, что вклад параметров $\Sigma \sigma^*$ и $\Sigma \sigma^*_{алк.}$ незначим и реакционная серия достаточно хорошо описывается уравнением (I).

$$\lg k = 5,597 - (4,433 \pm 0,043) \cdot \sigma^*_H \cdot n_H + (1,361 \pm 0,006) \cdot E_s \quad (I)$$

$$N = 15; R = 0,98; SD = 0,042$$

Таким образом, полученный результат говорит о правомерности допущения равенства нулю всех индукционных постоянных алкильных заместителей в углеводородном ряду, по крайней мере, в рассматриваемом случае. Уравнение (I) хорошо соответствует механизму АЕ с кинетически значимой стадией нук-

леофильной атаки, т.к. реакция в значительной мере чувствительна и к индукционным, и к стерическим эффектам заместителя. Кроме того, величины ρ^* и δ согласуются с аналогичными значениями, полученными при анализе нуклеофильной реакционной способности аминов по отношению к различным электрофильным агентам⁸. Так, например, для 2,4-динитрохлорбензола (этанол, 25°C) $\rho^* = 4,0$, $\delta = 1,57$; для 4-нитрофенилсульfoxлорида (бензол, 25°C) $\rho^* = 4,35$, $\delta = 1,56$.

Влияние структуры хлорформиатов на скорость реакции исследовали на примере ацилирования 2-аминоэтанола в этаноле. Данные измерения представлены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2
Константы скорости и активационные параметры реакции
алкилхлорформиатов R"OCOSCl с 2-аминоэтанолом в этаноле

R"	T, °C	k,	$\Delta H^\ddagger$, кДж	$-\Delta S^\ddagger$, Дж
		$\frac{-1}{\text{л} \cdot \text{моль}} \cdot \frac{-1}{\text{с}}$	моль	моль · К
CH ₃	-25	3,5 ± 0,2		
	-10	10,3 ± 0,4	37 ± 1	84 ± 1
	0	19,9 ± 0,7		
C ₂ H ₅	20	4,95 ± 0,18		
i-C ₃ H ₇	20	1,51 ± 0,02		
C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂	20	12,6 ± 0,2		
Cl ₃ CCCH ₂	-20	58 ± 2		
	-10	118 ± 2	35 ± 1	70 ± 1
	0	215 ± 7		

Активационные параметры для метил- и 2,2,2-трихлорэтилхлорформиатов отличаются мало, что говорит о неизменности

механизма в рассматриваемой реакционной серии. Анализ влияния структуры хлорформата в рамках уравнения Тафта для 20°C привел к уравнению (2).

$$\lg k = 1,203 + (1,68 \pm 0,06) \cdot \sigma^+ + (0,806 \pm 0,046) \cdot E_s \quad (2)$$

$$N = 5; R = 0,93; SD = 0,058$$

При расчете константы E_s брали для RCN_2 -серии. Полученная зависимость (2) подтверждает заключение о значительном вкладе стадии присоединения [образование интермедиата (I)] в процесс. С ростом электроноакцепторных свойств заместителя растет электрофильность карбонильного атома углерода, что ускоряет нуклеофильную атаку. Соответственно, увеличение объема заместителя замедляет процесс. Чувствительность к структурным изменениям хлорформата ниже, чем при варьировании амина. Аналогичный эффект наблюдается для реакции хлорформатов с ароматическими аминами и пиридинами^{4,9}.

Для реакции хлорформатов с ароматическими аминами влияние эффектов среды исследовано достаточно подробно¹, причем рассматривались исключительно апротонные растворители. В связи с этим в случае алифатических аминов представляло интерес оценить влияние данного фактора в ряду гидроксилсодержащих растворителей. Поэтому нами была измерена скорость реакции 2-пропилхлорформата с 2-аминоэтанолом в воде и ряде спиртов (табл.3).

Т а б л и ц а 3
Константы скорости реакции 2-пропилхлорформата
с 2-аминоэтанолом в ROH

R	T, °C	k л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
	1	3
H	6	0,101 ± 0,002
	11	0,195 ± 0,004
	15	0,250 ± 0,003

Таблица 3 (продолжение)

1	2	3
H	20	$0,416 \pm 0,009$
	25	$0,658 \pm 0,008$
CH ₃	20	$0,982 \pm 0,001$
C ₂ H ₅	20	$1,514 \pm 0,001$
1-C ₃ H ₇	20	$1,341 \pm 0,003$

Для реакции в воде активационные параметры составляют: $\Delta H^\ddagger = 65 \pm 1$ кДж/моль, $\Delta S^\ddagger = -30 \pm 5$ Дж/(моль·К), что заметно выше соответствующих величин в этаноле (табл. I, 2). За исключением 2-пропанола с ростом молекулярности растворителя скорость реакции растет. Анализ зависимости $\lg k$ от параметров уравнения Коппеля-Пальма⁷, индукционных и стерических констант Тафта показал, что наилучшая корреляция наблюдается от параметра основности среды:

$$\lg k = - (1,424 \pm 0,048) + (0,00677 \pm 0,00023) \cdot B \quad (3)$$

$$N = 4; R = 0,99; SD = 0,0011$$

В рассматриваемом ряду заместителей (H + 1-C₃H₇) многие из параметров (γ , ρ , E , B , σ^* , E_S) закоррелированы. Тем не менее, полученное уравнение (3) не кажется случайным, хотя и предполагает осторожное отношение к нему. Основность среды, безусловно, сказывается на скорости реакции. Это влияние обусловлено, по-видимому, разрушением внутримолекулярной ассоциации 2-аминоэтанола. Внутримолекулярная ассоциация осуществляется за счет взаимодействия неподеленной электронной пары атома азота с протоном гидроксила¹⁰, что приводит к уменьшению нуклеофильности. Разрушение внутримолекулярной ассоциации может, безусловно, осуществляться и путем электрофильной сольватации, но, по-видимому, эффект

нуклеофильной сольватации выше.

Л и т е р а т у р а

1. С.И. Орлов, Н.М. Макаревич, А.Л. Чимишкян, Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, вып. 150, 105 (1988).
2. H.K. Hall, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5439 (1957).
3. N.- O. Ahnfelt, P. Hartvig, Acta Pharm. Sues., **17**, 307 (1980).
4. С.И. Орлов, А.Л. Чимишкян, Н.М. Макаревич, Д.Е. Бодров, Реакц. способн. орган. соедин., **24**, 466 (1987).
5. E.A. Castro, R.B.Moodie, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 658 (1974).
6. Р.У. Тафт мл. - В кн.: Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, М., 562 (1960).
7. В.А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций, Химия, Л., 1977.
8. В.В. Аксенцев, В.В. Драгалов, А.Л. Чимишкян, Ж. орг. химии, **23**, 305 (1987).
9. С.И. Орлов, А.Л. Чимишкян, Н.М. Макаревич, Д.Е. Бодров, Изв. вузов. Химия и хим. технол., **31**, N 7, 25 (1988).
10. Дж.М.З. Гладых, Д. Хартли. - В кн.: Общая органическая химия. Т. 3, Химия, М., 91 (1982).

УДК 541.127

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗОТОПНЫХ
ЭФФЕКТОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ BNAH ХИНОНАМИ

Н.К. Ченас, С.Л. Сташкявичене, Ю.Ю. Кулис

Институт биохимии АН Литовской ССР, Вильнюс

Поступило 29 января 1990 г.

При окислении N-бензил-1,4-дигидроникотинамида (BNAH) п-хинонами (0,02 М фосфат, pH 7,0) логарифмы констант скорости линейно зависят от потенциала одно-электронного восстановления (E_7^I) хинонов. Реакционно-способность о-хинонов почти на 2 порядка выше. Кинетические изотопные эффекты реакции при окислении $/4,4\text{-}^2\text{H}_2\text{/BNAH}$ уменьшаются при увеличении E_7^I хинонов. Равные энергии активации окисления BNAH и $/4,4\text{-}^2\text{H}_2\text{/BNAH}$ п-хинонами свидетельствуют в пользу "параллельного" переходного состояния. В реакции с о-хинонами энергия активации окисления $/4,4\text{-}^2\text{H}_2\text{/BNAH}$ выше, чем для BNAH, что указывает на отличие геометрии переходного состояния или туннельные эффекты.

Хиноновые соединения широко используются для изучения механизма окисления восстановленного никотинамидадениндинуклеотида (NADH) – кофактора дегидрогеназ и его аналогов¹⁻⁹. Это обусловлено хорошо изученной термодинамикой одно- и двухэлектронного восстановления хинонов^{10,11}, и, с другой стороны, поиском эффективных систем химической и электрокаталитической регенерации кофакторов¹². Большинство экспериментальных данных свидетельствуют в пользу многостадийного (e^- , H^+ , e^- или $H^\bullet$, e^-) переноса гидрид-иона в ходе этой реакции с возможным образованием комплексов переноса заряда или ион-радикальных пар в качестве промежуточных соединений^{1,6,8,9}. Вместе с тем отмечено, что реакционноспособ-

ность о-хинонов намного выше чем для п-хинонов с аналогичными редокс потенциалами^{2,3,6}, однако причины этого явления не установлены.

Полуэмпирические расчеты по температурной зависимости кинетического изотопного эффекта в ходе окисления дигидропиридинов дают определенную информацию о геометрии переходного состояния. На их основе можно различить "параллельное" или "линейное" переходное состояние, а также возможный вклад туннелирования гидрид-иона или другой формы водорода в ходе реакции^{5,13-15}.

В настоящей работе приведены данные о различном характере температурной зависимости кинетического изотопного эффекта при окислении N-бензил-1,4-дигидроникотинамида (BNAH) о- и п-хинонами в водной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

BNAH и $/4,4\text{-}^2\text{H}_2/\text{BNAH}$ синтезированы по известной методике⁹, степень дейтерирования $/4,4\text{-}^2\text{H}_2/\text{BNAH}$, определенная методом ЯМР, составляла не менее 97 %. 2,5-дибром-1,4-бензохинон синтезирован по известному методу². 2,5-диметил-1,4-бензохинон (Sigma, США), 5-окси-1,4-нафтохинон (Aldrich, США) и 5,8-диокси-1,4-нафтохинон (Fluka AG, Швейцария) использованы без дополнительного применения очистки. 1,4-бензохинон, 2-метил-1,4-бензохинон, 1,2-нафтохинон-4-сульфонат натрия, 1,2-нафтохинон и 9,10-фенантренхинон (х.ч.) очищены путем перекристаллизации из этанола или бензола или сублимированием в вакууме. Кинетические измерения проводили в 0,02 М К-фосфатном буферном растворе с pH 7,0, содержащем 1 мМ ЭДТА, а в отдельных случаях - 20 или 50 % (по объему) ацетонитрила. За ходом реакции следили по уменьшению флуоресценции BNAH при 450 нм (волна возбуждения - 350 нм) при помощи спектрофлуориметра Hitachi MPF-4 (Япония). Концентрация BNAH составляла 5-30 мкМ, а окислитель (1,4-бензохинон, 2-метил-1,4-бензохинон, 2,5-диметил-1,4-бензохинон, 5-Окси- и 5,8-диокси-1,4-нафтохиноны, 1,2-нафтохинон и 9,10-фенантренхинон) находился в 5-30 кратном избытке. Скорость реакции определяли с вычетом скорости гидратации

ВНАН, которая в 0,02 М фосфате при 25 °С составляла $7,0 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ($E_a = 11,9 \text{ ккал.моль}^{-1}$), что близко к литературным данным⁵. В растворах, содержащих 20 или 50 % ацетонитрила, скорость гидратации составляла $3,5 \cdot 10^{-5}$ и $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, а энергия активации равна 12,6 и 13,3 ккал.моль⁻¹, соответственно. Реакции проводили в аэробной среде. Активационные параметры рассчитывали по данным 9-11 измерений при различных температурах в интервале 15-55 °С. Реакции анаэробного окисления ВНАН хинонами проводили при $25 \pm 0,1$ °С с использованием спектрофотометра Hitachi-557 (Япония) методом остановленной струи. В реакции ВНАН с 2,5-дибром-1,4-бензохиноном за скоростью следили по уменьшению абсорбции 50 мкМ ВНАН при 350 нм, а в реакции восстановления 1,2-нафтохинон-4-сульфоната, 1,2-нафтохинона и 9,10-фенантренхинона – по скорости уменьшения абсорбции 50-100 мкМ хинона в области 400-450 нм. При изучении каждого окислителя проводили по 5-7 опытов при изменяемой концентрации реагентов. Анаэробные условия достигали путем барботирования содержимого шприцов аргоном в течение 25-30 мин. Математическую обработку результатов проводили с использованием ЭВМ Мера-664 (Польша).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При многократном избытке окислителя в аэробных условиях концентрация ВНАН уменьшается по первому порядку, а данные линеаризуются в полулогарифмических координатах вплоть до степени превращения на 85-90 %. Рассчитанные константы скорости псевдопервого порядка линейно зависели от концентрации окислителя. Аналогичные данные получены и в анаэробных спектрофотометрических измерениях. Таким образом, аналогично многочисленным данным¹⁻⁹, окисление ВНАН хинонами протекает как реакция второго порядка. Рассчитанные константы скорости ($k_{\text{ок}}$), а также кинетические изотопные эффекты ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$) в ходе окисления $/4,4\text{-}^2\text{H}_2/\text{ВНАН}$ представлены в таблице I. Константы окисления ВНАН 1,2-нафтохиноном и 9,10-фенантренхиноном, полученные в аэробных условиях, практически совпадают с данными анаэробных

опытов. Это показывает, что перекись водорода, а возможно и другие активные формы кислорода, образующиеся в ходе ре-окисления восстановленных низкопотенциальных хинонов, не влияют на скорость окисления БНАН, как и следует из известных данных^{2,5}. В таблице I также приведены потенциалы одно- (E_7^I) и двухэлектронного (E_7^0) восстановления хинонов (стандартные потенциалы)^{3,10,11}.

Таблица I. Константы скорости окисления, кинетические изотопные эффекты в реакциях БНАН с хинонами (рН 7,0, 25 °C) и редокс потенциалы хинонов.

Окислитель	k_{ox}^* л.моль ⁻¹ с ⁻¹	k_H/k_D^*	E_7^I В	E_7^0 В
2-бром-1,4-бензохинон	12700	1,7	0,22	0,30
1,4-бензохинон	121	2,7	0,09	0,29
	5,5 ^{жж}	4,6 ^{жж}		
2-метил-1,4-бензохинон	18,3	2,36	0,01	0,21
2,5-диметил-1,4-бензохинон	1,85	3,08	-0,08	0,16
5-окси-1,4-нафтохинон	5,0	2,34	-0,09	-0,02
5,8-диокси-1,4-нафтохинон	0,95	3,08	-0,11	-0,06
1,2-нафтохинон-4-сульфонат	9700	2,6	-	0,21
1,2-нафтохинон	280	3,8	-0,08	0,14
	107 ^{жжж}	5,8 ^{жжж}		
9,10-фенантренхинон	74,5	6,7	-0,12	0,02
	22,3 ^{жжж}	7,0 ^{жжж}		

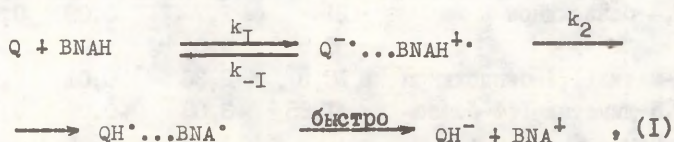
* относительное стандартное отклонение 0,03-0,05, доверительная вероятность 0,95.

жж раствор, содержащий 50 % ацетонитрила.

жжж раствор, содержащий 20 % ацетонитрила.

Как видно из данных таблицы I, скорость реакции заметно падает при добавлении ацетонитрила, а в некоторых случаях заметно повышается кинетический изотопный эффект. В таблице 2 приведены энергии активации окисления BNAH и $^{14}\text{C}_4\text{-}^2\text{H}_2\text{/BNAH}$ (E_a^H и E_a^D), а также предэкспоненциальные факторы (A^H и A^D), рассчитанные путем линеаризации данных температурной зависимости в координатах Аррениуса. Расчеты энтальпий и энтропий активации показали, что, аналогично данным окисления NADH в водной среде⁶, для п-хинонов характерны более отрицательные энтропии активации (~ -35 кал.моль⁻¹.К⁻¹), чем для о-хинонов (~ -30 кал.моль⁻¹.К⁻¹).

Приведенные данные показывают, что логарифмы k_{ox} п-хинонов линейно увеличиваются, а k_H/k_D уменьшаются при увеличении E_a^I (Рис. I). Это удовлетворительно согласуется с трехстадийной схемой переноса гидрид-иона при окислении BNAH, предложенной в предыдущих работах^{1,8}:



где Q -хинон. В этом случае $k_{ox} = k_I k_2 / (k_{-I} + k_2)$. Соотношение k_I/k_{-I} определяется разницей потенциалов редокс пар $Q/Q^{\cdot-}$ и $\text{BNAH}^+ \cdot/\text{BNAH}$. k_2 и кинетический изотопный эффект этой стадии для серии использованных хинонов должны различаться незначительно, из-за сильной экзотермичности переноса протона¹⁶ ($pK_{\text{BNAH}^+ \cdot}$ равна -3,5 - -4,0¹⁷, а pK_a п-семихинонов - 2,1 - 4,6^{10,11}). При достаточно низком соотношении k_I/k_{-I} (низком E_a^I хинона) k_{ox} становится равной $k_I k_2 / k_{-I}$, поэтому кинетический изотопный эффект реакции принимает максимальное значение. При сопоставлении наших данных с данными реакции в ацетонитриле^{1,8} видно, что реакционность п-хинонов в воде заметно выше, чем для ацетонитрила или водно-ацетонитрильных смесей (Таблица I), а кинетические изотопные эффекты ниже. Возможно, это объясняется возросшей эн-

Таблица 2. Активационные параметры окисления ВНАН хинонами (рН 7,0, 0,02 М фосфат).

Окислитель	E_a^H , ккал.моль ⁻¹	E_a^D , ккал.моль ⁻¹	$E_a^D - E_a^H$, ккал.моль ⁻¹	A^H , л.моль ⁻¹ .с ⁻¹	A^D , л.моль ⁻¹ .с ⁻¹	A^H/A^D
1,4-бензохинон	4,9±0,1	4,85±0,15	±0,22	(4,9±0,8).10 ⁵	(1,8±0,4).10 ⁵	3,2±1,1
1,4-бензохинон*	7,4±0,2	7,7±0,2	0,2±0,26	(1,4±0,4).10 ⁶	(4,6±1,6).10 ⁵	3,4±1,4
2-метил-1,4-бензохинон	5,6±0,2	5,7±0,1	±0,22	(2,4±0,9).10 ⁵	(1,2±0,4).10 ⁵	2,6±1,0
5-окси-1,4-нафтохинон	7,6±0,4	7,4±0,35	±0,25	(2,2±1,1).10 ⁶	(6,2±2,7).10 ⁵	2,7±1,0
1,2-нафтохинон	5,4±0,2	6,5±0,2	1,0±0,15	(3,1±1,0).10 ⁶	(3,9±0,9).10 ⁶	0,77±0,2
1,2-нафтохинон**	6,2±0,2	7,9±0,4	1,7±0,4	(3,7±1,4).10 ⁶	(1,2±0,7).10 ⁷	0,45±0,3
9,10-фенантрени-он**	7,0±0,2	9,2±0,3	2,2±0,3	(2,7±0,8).10 ⁶	(1,7±0,7).10 ⁷	0,2±0,8

* раствор, содержащий 50 % ацетонитрила.

** раствор, содержащий 20 % ацетонитрила.

дотермичностью переноса первого электрона (ур. I) в ацетонитриле. Так, разница E^I редокс пар бензохинон/бензосемихинон и $\text{BNAH}^{\cdot+}/\text{BNAH}$ в воде составляет $-0,84$ – $-0,96$ В^{7,10,17}, в то время как в ацетонитриле – $-1,06$ В^{1,8}.

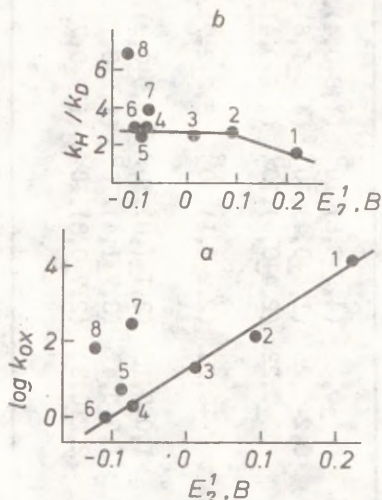


Рис. I. Зависимость константы скорости окисления BNAH (а) и кинетического изотопного эффекта (б) от потенциала одноэлектронного восстановления хинонов: 2,5-дибром-1,4-бензохинон (1), 1,4-бензохинон (2), 2-метил-1,4-бензохинон (3), 2,5-диметил-1,4-бензохинон (4), 5-окси-1,4-нафтохинон (5), 5,8-диокси-1,4-нафтохинон (6), 1,2-нафтохинон (7), 9,10-фенантренихинон (8), рН 7,0, 0,02 М фосфат, 25 °С.

Так как число о-хинонов, для которых определены величины E_7^I , крайне ограничено, использование этого параметра для анализа реакционной способности затруднено. Однако следует

ожидать, что E_7^I 1,2-нафтохинон-4-сульфоната выше, чем для 1,2-нафтохинона (Таблица 1), поэтому вполне возможно, что зависимости k_{ox} и k/k_D о-хинонов от E_7^I аналогичны зависимостям п-хинонов и в более широком интервале потенциалов. Видно, что реакционность о-хинонов почти на 2 порядка выше, чем для п-хинонов с теми же потенциалами (Рис. 1).

На основе данных температурной зависимости первичных кинетических изотопных эффектов реакций окисления 1,4-дигидропиридинов принято считать, что равные энергии активации и соотношения A^H/A^D , равные 2,5-6,0, соответствуют "параллельному" переходному состоянию (комплексу переноса заряда с изогнутой траекторией перехода водорода)^{5,13-15}, а $E_a^D - E_a^H = 1,2$ ккал.моль⁻¹ и $A^H/A^D = 0,7-2,5$ соответствуют "линейному" переносу водорода между донором и акцептором. Если $E_a^D - E_a^H = 1,5-6,0$ ккал.моль⁻¹, а $A^H/A^D \leq 0,6$, предполагается тунелирование водорода.

Несмотря на определенный вклад вторичных изотопных эффектов в величины k_H/k_D , приведенные в настоящей работе, данные таблицы 2 можно рассматривать как активационные параметры первичных эффектов, так как вторичные эффекты слабо зависят от температуры^{5,18}. Таким образом, окисление BNAH п-хинонами характеризуется "параллельным" переходным состоянием (Таблица 2), что согласуется с образованием комплекса переноса заряда в качестве промежуточного соединения этой реакции^{1,8}. Реакции BNAH с о-хинонами формально можно характеризовать "линейным" переходным состоянием (Таблица 2), т.е., отсутствием комплекса переноса заряда. Однако известно, что о- и п-хиноны образуют аналогичные комплексы переноса заряда с ароматическими донорами, обладающие близкими константами стабильности и максимумами поглощения^{19,20}. Поэтому менее эффективное комплексообразование о-хинонов с BNAH мало вероятно. Во вторых, "линейное" переходное состояние характерно лишь для окисления 1,4-дигидропиридинов положительно заряженными акцепторами гидрид-иона - метилевым синим⁵ и производными N-алкилпиридиния¹³⁻¹⁵. Это связано с отталкиванием частично положительно заряженных

π -систем окислителя и восстановителя в переходном состоянии после частичного переноса гидрид-иона ^{5,13-15}. Однако при любом механизме переноса гидрид-иона в ходе окисления ВНАН хинонами заряды реагентов в переходном состоянии остаются противоположными. С другой стороны, E_a^D , превышающие E_a^H , характерны и для ряда внутримолекулярных перегруппировок с нелинейным переносом водорода. Это объясняется либо туннельными эффектами, либо влиянием вибрационных движений соседних атомов или групп в энергетике переходного состояния²¹. Эти эффекты могут обуславливать необычный характер температурной зависимости кинетических изотопных эффектов и повышенной реакционной способности о-хинонов. На возможность участия соседней карбонильной группы в акцептировании водорода указывают данные о быстром (10^{10} с⁻¹) внутримолекулярном обмене водорода в протонированных о-семихинонах²².

Авторы благодарят Ю.Ю. Страукаса за синтез ВНАН и 2,5-дибром-1,4-бензохинона.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Fukuzumi, Y. Kondo, T. Tanaka. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 673 (1984).
2. B.W. Carlson, L.L. Miller. J. Am. Chem. Soc., 107, 479 (1984).
3. N.K. Čėnas, J.J. Kanapienienė, J.J. Kulys. Biochim. Biophys. Acta, 767, 108 (1984).
4. A.K. Colter, A.G. Parsons, K. Foohey. Can. J. Chem., 63, 2237 (1985).
5. J.F.J. Engbersen, A. Koudijs, H.C. van der Plas. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 104, 131 (1985).
6. Н.К. Чėнас, Ю.Ю. Канапенене, Ю.Ю. Кулис. Реакц. способность орг. соед., 23, 329 (1986).
7. Н.К. Чėнас, Ю.Ю. Канапенене, Ю.Ю. Кулис. Там же, 24, 71 (1987).
8. S. Fukuzumi, S. Koumitsu, K. Hironaka, T. Tanaka. J. Am. Chem. Soc., 109, 305 (1987).

9. L.L. Miller, J.R. Valentine. Ibid., 110, 3982 (1988).
10. P.R. Rich, D.S. Bendall. Biochim. Biophys. Acta, 592, 506 (1980).
11. B.L. Trumpower, Functions of Quinones in Energy Conserving Systems, New York: Academic Press, 1982, 582 p.
12. H.K. Chenault, G.M. Whitesides. Appl. Biochem. Biotechnol., 14, 147 (1987).
13. W. van Gerresheim, J.W. Verhoeven. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 102, 339 (1983).
14. M.F. Powell, T.C. Bruce. J. Am. Chem. Soc., 105, 7139 (1983).
15. J.W. Verhoeven, W. van Gerresheim, F.M. Martens, S.M. van der Kerk. Tetrahedron, 42, 975 (1986).
16. Р. Белл. Протон в химии. М., Мир, 1977, 381 с.
17. B.W. Carlson, L.L. Miller, P. Neta, J. Grodkowski. J. Am. Chem. Soc., 106, 7233 (1984).
18. S.R. Hartston, V. Shiner. Ibid., 94, 9002 (1972).
19. R. Foster, T.J. Thomson. Trans. Faraday Soc., 58, 860 (1962).
20. R. Foster, D.L. Hammick, P.J. Placito. J. Chem. Soc., 3881 (1956).
21. W. Siebrand, T.A. Wildman, M.Z. Zgierski. J. Am. Chem. Soc., 106, 4089 (1984).
22. R. Beinholz, G. Grampp, W. Jaenicke. Z. Phys. Chem. N. Folge, 160, 169 (1988).

УДК 547.546.31 : 541.127

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ δ -КОМПЛЕКСА
МЕЙЗЕНТЕЙМЕРА В СМЕСЯХ ТЕТРАГИДРОФУРАНА СО СПИРТАМИ.

А.И.Глаз, Л.Н.Савинова,
Т.В.Голополосова, С.С.Гитис

Поступило 26 марта 1990 г.

Спектрофотометрическое изучение кинетики разложения I, I'-диметокси-2, 4, 6-тринитроциклогексанидната-2,5 натрия в смесях малополярного растворителя тетрагидрофурана (ТГФ) с рядом алифатических спиртов показало, что основное влияние на скорость процесса оказывает кислотность протонного компонента. В процессе участвуют как сольватированные ионы, так и ионные пары, концентрация которых возрастает с повышением содержания малополярного ТГФ. Установлено, что ионные пары δ -комплекса имеют большую реакционную способность, чем сольватированные анионы.

В последние годы в активированном нуклеофильном замещении все большее внимание уделяется исследованию влияния природы среды на кинетику и механизм реакции. Установлено, что скорость обеих стадий процесса - присоединения нуклеофильного агента к субстрату и разложения образующихся δ -комплексов - существенно зависит от состава и свойств растворителя¹⁻⁵.

Целью данной работы явилось исследование кинетики разложения I, I'-диметокси-2, 4, 6-тринитроциклогексadiens-2, 5 натрия (β -комплекса Мейзенгеймера) в бинарной системе ТГФ - спирты алифатического ряда при изменении молярной доли компонентов от 0 до 1. Скорость реакции измерялась спектрофотометрически по уменьшению оптической плотности реакционного раствора в коротковолновом максимуме, которому соответствует наибольшая интенсивность поглощения β -комплекса. Полученные в координатах логарифм оптической плотности - время линейные зависимости свидетельствуют о том, что разложение является реакцией первого порядка по изучаемому β -комплексу. Это подтверждается постоянством константы скорости при изменении концентрации окрашенного продукта. Полученные данные представлены в таблице I.

Анализ результатов показывает, что при добавлении к ТГФ спиртов скорость разложения β -комплекса возрастает, причем эффект усиливается в ряду:

бутанол < пропанол < этанол < метанол.

Как было показано ранее^{2,3}, в бинарном смешанном растворителе (апротонный - протонодонорный) разложение анионных β -комплексов осуществляется под действием протонного компонента, который является специфически сольватирующей средой и участвует в реакции как атакующий агент. Процесс протекает как бимолекулярный и для комплекса Мейзенгеймера может быть выражен схемой:

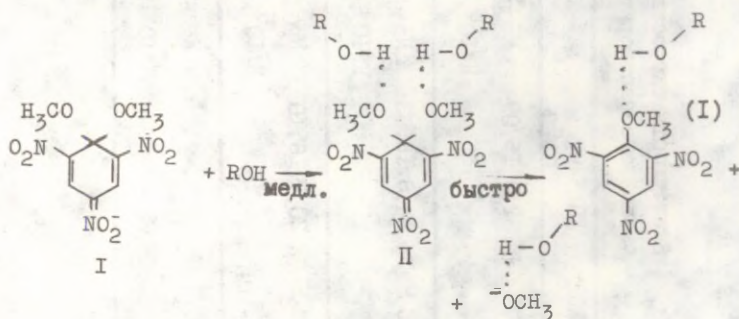


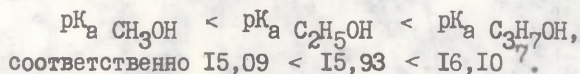
Таблица I.

Зависимость скорости разложения β -комплекса Мейзенгеймера от состава смешанного растворителя ТГФ - спирты.

ROH	ДП ⁷	рK _a ⁷	% ROH	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
CH ₃ OH	32,6	15,09	N _{ROH}	0	0,18	0,33	0,46	0,57	0,67	0,75	0,82	0,89	0,95	1,00
			K·10 ⁵ , с ⁻¹	0,34	2,04	7,21	15,1	27,5	46,8	50,3	75,4	98,0	131,5	180,0
C ₂ H ₅ OH	24,3	15,93	N _{ROH}	0	0,13	0,26	0,37	0,48	0,58	0,68	0,76	0,85	0,93	1,00
			K·10 ⁵ , с ⁻¹	0,34	0,81	2,76	3,69	10,22	15,8	22,1	37,1	34,2	43,3	46,1
C ₃ H ₇ OH	20,7	16,10	N _{ROH}	0	0,12	0,21	0,32	0,42	0,52	0,62	0,72	0,81	0,91	1,00
			K·10 ⁵ , с ⁻¹	0,34	0,52	0,83	1,37	1,63	2,44	4,29	7,73	12,0	18,95	24,87
C ₄ H ₉ OH	17,7		N _{ROH}	0	0,09	0,18	0,28	0,37	0,47	0,57	0,67	0,78	0,89	1,00
			K·10 ⁵ , с ⁻¹	0,34	0,45	0,56	1,32	1,73	2,31	2,83	5,79	7,15	12,10	19,13

В соответствии с указанным механизмом в спиртовых растворах скорость разложения изменяется симбатно кислотности спиртов и зависит от электронодонорных свойств их радикалов ⁶, на что указывает обнаруженная корреляционная зависимость между логарифмом констант скоростей ($\lg k$) и величинами σ -констант (σ^*) алкильных групп. Исследования, проведенные при различных температурах, показали, что энергия активации мало изменяется в зависимости от природы спирта и процесс контролируется энтропийным фактором, причем энтропия активации для данной реакции имеет отрицательные значения ^{1,6}. Предположение о существенном вкладе в скорость реакции стерических эффектов подтверждается установленной превосходной корреляцией между $\lg k$ и E_s^G алкильных радикалов спиртов ⁶ и свидетельствует в пользу предлагаемого механизма.

В соответствии с приведенной схемой (I) согласно закону действия масс скорость рассматриваемого взаимодействия увеличивается с ростом концентрации спирта в апротонном растворителе, и ряд относительного влияния спиртов на стабильность δ -комплекса согласуется с их кислотностью:



В то же время зависимость скорости разложения от молярной концентрации протонного компонента (рис. I) резко отклоняется от линейной, что противоречит утверждению о бимолекулярности исследуемой реакции. Следовательно, необходим учет и других факторов, влияющих на скорость процесса, в частности, эффектов среды.

Из рис. 2 видно, что в смесях ТГФ со спиртами величины логарифма констант скоростей реакции не находятся в линейной зависимости от молярной доли во всем интервале изменения относительного содержания обоих компонентов растворителя. Этот факт свидетельствует ⁸ о значительной роли специфической сольватации δ -комплекса спиртами, причем эффект в большей степени выражен для низших гомологов. Образование специфически сольватированных частиц

типа (III) является причиной стабилизации аддукта (I)^{9,10} и проявляется в относительном уменьшении скорости его разложения по мере добавления к ТПФ протонодонорного растворителя.

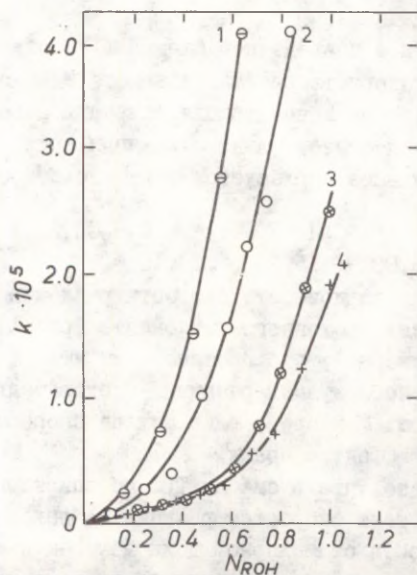
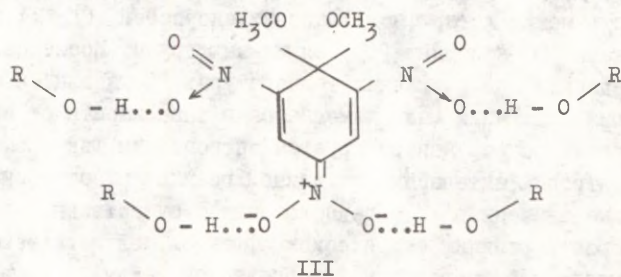


Рис. I. Зависимость констант скоростей разложения β -комплекса Мейзенгеймера от молярной концентрации спиртов в ТПФ: 1 - метанол, 2 - этанол, 3 - пропанол, 4 - бутанол.

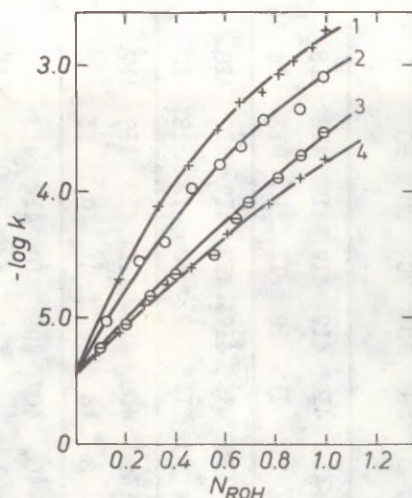


Рисунок 2. Зависимость логарифма констант скоростей разложения σ -комплекса от молярной доли спиртов в ТТФ: 1 – метанол, 2 – этанол, 3 – пропанол, 4 – бутанол.

Исследование электронных спектров σ -комплекса (I) в бинарных смесях показало, что при переходе от ТТФ к спиртам наблюдается bathochromный сдвиг наиболее интенсивной коротковолновой полосы поглощения (таблица 2). При этом величины смещения максимума ($\Delta \lambda_{\max}$) изменяются симбатно содержанию спирта в системе и зависят от природы спирта, увеличиваясь с ростом его диэлектрической проницаемости. Ранее было показано II, что в ТТФ σ -комплекс Мейзенгеймера в значительной мере ассоциирован, поэтому наблюдающиеся изменения в спектрах поглощения при добавлении к

ТТФ спиртов можно объяснить смещением ион-парного равновесия (2) от ионных пар (IV) к свободным ионам (V).

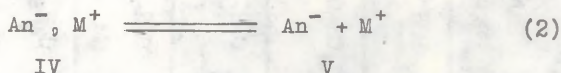


Таблица 2.

Зависимость спектральных характеристик β -комплекса (I) от состава растворителя в системе ТТФ-спирты (РОН).

РОН	ДП ⁷	Мг.%.РОН	0*	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
		$\lambda_{\max}$											
CH ₃ OH	32,6	λ , нм	405	408	413	415	416	416	417	417	417	418	419
		$\Delta\lambda$, нм	0	3	8	10	11	11	12	12	12	13	14
C ₂ H ₅ OH	24,3	λ , нм	405	408	410	413	415	416	417	417	417	417	418
		$\Delta\lambda$, нм	0	3	5	8	10	11	12	12	12	12	13
C ₃ H ₇ OH	20,7	λ , нм	405	405	405	406	408	409	410	411	413	416	417
		$\Delta\lambda$, нм	0	0	0	1	3	4	5	6	8	11	12
C ₄ H ₉ OH	17,7	λ , нм	405	405	405	406	406	407	409	410	412	413	415
		$\Delta\lambda$, нм	0	0	0	1	1	2	4	5	7	8	10
+ краун-эфир		λ , нм						419	418	417	417	417	
+ NaClO ₄		$\Delta\lambda$, нм		404	406	407	405	405	407	407	408		

* для β -комплекса в ТТФ в присутствии дибензо-18-краун-6-эфира $\lambda_{\max} = 420$ нм.

Таким образом, очевидно, что сольватированный анион характеризуется более длинноволновым положением первого максимума поглощения. Доказательством этого может служить bathochrome смещение спектра (таблица 2) при введении в тетрагидрофурановый раствор β -комплекса (I) дибензо-18-краун-6-эфира, хорошо сольватирующего щелочные катионы и тем самым способствующего разделению ионов ¹².

Известно, что свободные ионы и их ионные пары заметно различаются по химической активности ¹³. Поэтому следует ожидать существенного влияния на стабильность исследуемого аддукта как состояния равновесия его ионизации, так и реакционной способности участвующих в нем частиц. Наблюдаемое относительное уменьшение константы скорости разложения (I) с ростом содержания протонного компонента в смешанном растворителе, очевидно, связано со смещением равновесия (2) в сторону увеличения концентрации свободных ионов (Y), которые в растворе сольватируются молекулами спирта. Увеличение доли специфически сольватированных анионов β -комплекса приводит к замедлению процесса разложения, что согласуется с предположением об их меньшей реакционной способности по сравнению с соответствующими ионными парами ¹⁴.

Для подтверждения данной гипотезы нами проведены исследования влияния ионных и сольватирующих добавок на кинетику разложения β -комплекса Мейзенгеймера в системе ТГФ-бутанол при различном содержании компонентов растворителя (таблица 3). Как следует из полученных данных, введение в реакционный раствор перхлората натрия приводит к заметному увеличению скорости разложения β -комплекса, тогда как в присутствии дибензо-18-краун-6-эфира процесс замедляется. Очевидно, добавление соли с одноименным ионом вызывает смещение равновесия диссоциации комплекса в сторону увеличения содержания ионных пар. Поскольку они активнее соответствующих анионов, это приводит к наблюдаемому увеличению скорости разложения. Введение краун-эфира, разрушающего ионные ассоциаты за счет прочного

связывания катиона, вызывает стабилизацию аддукта. Изменение состояния ионной ассоциации б-комплекса в зависимости от условий подтверждается и спектральными исследованиями его в смеси ТТФ - бутанол: смещением максимума поглощения в длинноволновую область спектра при добавлении краун-эфира и гипсохромным сдвигом полосы в присутствии перхлората натрия (табл. 3).

Таблица 3.

Влияние солей и краун-эфиров на кинетические и спектральные характеристики б-комплекса Мейзенгеймера.

Состав смеси	C_4H_9OH , % по об.	50	60	70	80	90
ТТФ	$K \cdot IO^5, c^{-I}$	2,3I	2,83	5,79	7,15	12,10
	λ_{max}, nm	407	409	410	412	413
ТТФ $NaClO_4$	$K \cdot IO^5, c^{-I}$	3,49	4,82	7,45	10,28	14,16
	λ_{max}, nm	405	407	407	408	
ТТФ краун-эфир	$K \cdot IO^5, c^{-I}$	1,08	0,98	2,08	4,05	5,19
	λ_{max}, nm	419	418	417	417	417

Т.О., проведенные исследования показали, что в смесях ТТФ с протонными растворителями разложение б-комплекса Мейзенгеймера протекает как бимолекулярный процесс. Его скорость определяется содержанием в реакционной системе спиртов и их протонодонорными свойствами. Реакция осложняется специфической сольватацией комплекса протонным компонентом бинарного растворителя, а также процессами ионной ассоциации аддукта в малополярных средах, что подтверждается спектральными и кинетическими исследованиями в присутствии краун-эфира и солей. Полученные данные свидетельствуют в пользу большей реакционной способности ионных пар комплексов по сравнению с его сольватированными анионами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение б-комплекса (I) проводилось описанным ранее методом¹⁵. Используемые растворители очищались и абсолютировались по известным методикам¹⁶. Техника кинетических измерений описана нами ранее¹⁷. Полученные экспериментальные данные обрабатывались по уравнению первого порядка:

$$Kt = 2,303 (\lg D_0 - \lg D).$$

Электронные спектры б-комплекса в смешанных растворителях записаны на регистрирующем спектрофотометре Specord UV-Vis. Кинетические измерения проводили на спектрофотометре ОФ-14.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Murto, J. Vainioppää, Suomen Kemistilehti, B39, 133, 138, (1966).
2. С.С. Гитис, А.Я. Каминский, Л.Н. Савинова. Реакц. способн. орган. соедин., 8, вып. 2, 399 (1971).
3. С.С. Гитис, А.Я. Каминский, Л.Н. Савинова. Реакц. способн. орган. соедин., 9, вып. 3, 603 (1972).
4. Т.В. Голополосова, А.И. Глаз, Л.Н. Савинова, А.Я. Каминский. Сб. Синтез, анализ и структ. орг. соедин., вып. 10, 56 (1980).
5. Т.В. Голополосова, С.С. Гитис, А.И. Глаз, А.Я. Каминский, Л.Н. Савинова. ЖурХ, 16, 1022 (1980).
6. А.И. Глаз, Л.П. Сивая, Л.Н. Савинова, Т.В. Голополосова, С.С. Гитис. Реакц. способн. орган. соедин., 21, вып. 2, 203 (1984).
7. А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика. М., 1976.
8. В.А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций. "Химия", Л., 1967.
9. R.C. Kerber, A. Parter. J. Amer. Chem. Soc., 91, 366 (1969).
10. K. Bowder, R.S. Cook. J. Chem. Soc., B, 9, 1765 (1971).
11. С.С. Гитис, А.И. Глаз, А.Я. Каминский, Т.В. Голополосова, Л.Н. Савинова. ЖурХ, 21, вып. 7, 1520 (1985).
12. J. Smid, Angew. Chem., Int. Ed., 11, 112, (1972).

13. В.И. Словецкий. Ионные пары в органической химии. М., "Знание", 1976.
14. С.С. Гитис, Л.Н. Савинова, А.И. Глаз, Т.В. Голополо-
сова, А.Я. Каминский. Реакц. способн. орган. соедин.,
23, вып. 1, 71 (1986).
15. С.С. Гитис, А.И. Глаз, Т.И. Морозова, Л.С. Гитис,
Н.И. Пинаева. Сб. Синтез, анализ и структ. орг. соедин.,
вып. 3, 96 (1971).
16. А. Вайсбергер, Дж. Риддик, Э. Тупс. Органические раст-
ворители. ИЛ, М., 1958.
17. Т.И. Морозова, С.С. Гитис, А.Я. Каминский, А.И. Глаз.
Сб. Синтез, анализ и структ. орг. соедин., вып. 4,
73 (1972).

УДК: 541.127+547.833.220

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ S_N1 С ПОМОЩЬЮ ВЕРДАЗИЛОВ.

IX*. ПРИРОДА ОТРИЦАТЕЛЬНОГО СОЛЕВОГО ЭФФЕКТА ГАЛОГЕНО-
ВОДОРОДНЫХ СОЛЕЙ ПРИ ГЕТЕРОЛИЗЕ Ph_2CHBr В
АЦЕТОНИТРИЛЕ

Т.Л.Первишко, Э.А.Пономарева, Г.Ф.Дворко
Киевский политехнический институт, кафедра органи-
ческой химии и технологии органических веществ,
252056, г. Киев

Поступило 12 апреля 1990 г.

Скорость гетеролиза Ph_2CHBr ($v=k[Ph_2CHBr]$) в при-
сутствии $Et_4N^+Br^-$ и $Et_4N^+I^-$ не зависит от concentra-
ции трифенилвердазила и природы заместителя в нем, в
присутствии $Et_3PhCH_2N^+Cl^-$ такая зависимость имеет ме-
сто. Предполагается, что отрицательный солевой эффект в
двух первых случаях обусловлен действием солей на про-
странственно-разделенную ионную пару субстрата, в пос-
леднем – действием соли на сольватно-разделенную ионную
пару.

В одном из предыдущих сообщений этой серии² показано,
что добавки хлоридов, бромидов и иодидов сильно снижают ско-
рость гетеролиза Ph_2CHBr в $MeCN$. Предполагалось, что ге-
теролиз не доходит до образования свободного карбокатиона,
реакция протекает через промежуточное образование контактной
и сольватно-разделенной ионной пары, которая быстро и коли-
чественно реагирует с трифенилвердазилами ($Y-Vd^+$), исполь-
зуемыми в качестве внутренних индикаторов. В присутствии
 $Et_4N^+Br^-$, как и без добавок соли, скорость реакции не за-

* Сообщение VIII см. в¹.

нисит от природы заместителя в $Y-Vd^+$. Следовательно, конкуренция между нуклеофилами ($Y-Vd^+$, соль) за катионоид не происходит, они действуют на различные интермедиаты. Снижение скорости реакции естественно было объяснить действием соли на контактную ионную пару, которая стабилизируется в результате образования комплекса (квадруполь, ионный тройник). Это формальное объяснение трудно поддавалось пониманию.

Подробное исследование вердазильным методом механизма гетеролиза широкого круга органических субстратов ($t\text{-BuX}$, 1-AdX , $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CCl}_3$, PhCHClMe , $7\text{-}\alpha\text{-бромхолестерилбензоата}$, $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CHCl}_2$, Ph_2CCl_2 ³⁻⁸) привело к выводу, что превращение контактной ионной пары в сольватно-разделенную происходит через промежуточное образование пространственно-разделенной ионной пары (лимитирующая стадия). Отрицательный солевой эффект связан с действием соли на сольватно-разделенную или пространственно-разделенную ионную пару с последующим образованием ковалентного субстрата [схема (1)].

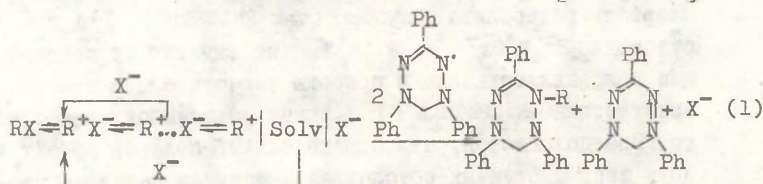


Схема (1) записана для соли с общим ионом. В этом случае отрицательный солевой эффект обусловлен катализом процесса внешнего возврата ионной пары. При низких степенях превращения субстрата (наш случай) эта схема справедлива и для солей с необщим ионом — эффект достигается за счет снижения концентрации продуктообразующего интермедиата.

При действии соли на сольватно-разделенную ионную пару должна происходить конкуренция между $Y-Vd^+$ и солью за катионид, скорость реакции в этом случае будет зависеть от концентрации и природы $Y-Vd^+$. При действии соли на пространственно-разделенную ионную пару такая зависимость должна отсутствовать^{4,7}.

Мы изучили влияние концентрации и природы $Y-Vd^+$ на

скорость гетеролиза Ph_2CHBr в ацетонитриле в присутствии $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$, $\text{Et}_4\text{N}^+\text{I}^-$ и $\text{Et}_3\text{PhCH}_2\text{N}^+\text{Cl}^-$ при 25°C . В качестве индикаторов использовали 1,3,5-трифенилвердазил ($\text{Vd}^\bullet$), 1-фенил-3,5-ди-(4-метоксифенил)вердазил $[(\text{MeO})_2-\text{Vd}^\bullet]$ и 1,5-дифенил-3-(4-нитрофенил)вердазил ($\text{NO}_2-\text{Vd}^\bullet$). Концентрация $\text{Y-Vd}^\bullet$ в кинетических опытах была в ~ 100 раз ниже концентрации Ph_2CHBr , степень превращения субстрата составляла $\sim 0,1\%$.

Константу скорости реакции, как и без добавок соли¹, вычисляли из кинетического уравнения (2)

$$v = k [\text{Ph}_2\text{CHBr}] \quad (2)$$

В таблице приведены условия и результаты кинетических опытов.

Таблица
Кинетика гетеролиза Ph_2CHBr в MeCN в присутствии солей, 25°C

$[\text{Ph}_2\text{CHBr}] \cdot 10^3$, МОЛЬ/Л	$\text{Y-Vd}^\bullet$	$[\text{Y-Vd}^\bullet] \cdot 10^4$, МОЛЬ/Л	Соль; $c_0 \cdot 10^4$, МОЛЬ/Л	$k \cdot 10^7$, с^{-1}	$k \cdot 10^7$, с^{-1} , среднее
1	2	3	4	5	6
9.49 9.48 9.46	$\text{Vd}^\bullet$	0.709 2.57 2.59	$\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$; 3.11 $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$; 3.11 $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$; 3.11	9.53 9.75 9.96	9.75 ± 0.22
9.45 9.41		0.880 3.35	$\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$; 3.11 $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$; 3.11	9.62 9.66	
9.42 9.08 9.53 9.36 9.35		0.637 1.32 1.28 2.68 2.68	$\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$; 3.09 $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$; 3.09 $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$; 3.09 $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$; 3.09 $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$; 3.09	9.60 9.52 9.49 9.45 9.46	9.50 ± 0.05
	$(\text{MeO})_2-\text{Vd}^\bullet$				
9.56 9.51 9.68	$\text{Vd}^\bullet$	1.66 0.847 2.56	$\text{Et}_4\text{N}^+\text{I}^-$; 3.12 $\text{Et}_4\text{N}^+\text{I}^-$; 3.12 $\text{Et}_4\text{N}^+\text{I}^-$; 3.12	14.0 14.6 13.1	13.9 ± 0.5

1	2	3	4	5	6
9.28	NO ₂ -Vd ⁺	0.530	Et ₄ N ⁺ I ⁻ ; 3.09	9.50	11.7±1.1
9.63		1.11	Et ₄ N ⁺ I ⁻ ; 3.09	11.9	
9.52		1.52	Et ₄ N ⁺ I ⁻ ; 3.12	12.5	
9.67		2.40	Et ₄ N ⁺ I ⁻ ; 3.09	12.8	
9.72	(MeO) ₂ -Vd ⁺	1.08	Et ₄ N ⁺ I ⁻ ; 3.10	13.40	13.40±0.0
9.66		1.94	Et ₄ N ⁺ I ⁻ ; 3.10	13.40	
9.61		3.30	Et ₄ N ⁺ I ⁻ ; 3.12	13.40	
9.46	(MeO) ₂ -Vd ⁺	0.872	Et ₃ PhCH ₂ N ⁺ Cl ⁻ ; 3.11	6.03±0.10	
9.45		0.848	Et ₃ PhCH ₂ N ⁺ Cl ⁻ ; 3.11	6.03±0.11	
9.47		1.66	Et ₃ PhCH ₂ N ⁺ Cl ⁻ ; 3.11	6.23±0.10	
9.45		3.07	Et ₃ PhCH ₂ N ⁺ Cl ⁻ ; 3.11	6.66±0.20	
9.40	Vd ⁺	0.711	Et ₃ PhCH ₂ N ⁺ Cl ⁻ ; 3.11	7.40±0.11	
9.43		0.777	Et ₃ PhCH ₂ N ⁺ Cl ⁻ ; 3.11	7.55±0.09	
9.36		1.58	Et ₃ PhCH ₂ N ⁺ Cl ⁻ ; 3.11	8.43±0.12	
9.39		1.56	Et ₃ PhCH ₂ N ⁺ Cl ⁻ ; 3.11	8.40±0.10	
9.43		2.79	Et ₃ PhCH ₂ N ⁺ Cl ⁻ ; 3.11	9.18±0.09	
9.46	NO ₂ -Vd ⁺	0.906	Et ₃ PhCH ₂ N ⁺ Cl ⁻ ; 3.11	7.96±0.12	
9.45		1.68	Et ₃ PhCH ₂ N ⁺ Cl ⁻ ; 3.11	9.07±0.08	
9.42		1.75	Et ₃ PhCH ₂ N ⁺ Cl ⁻ ; 3.11	9.09±0.07	
9.40		3.29	Et ₃ PhCH ₂ N ⁺ Cl ⁻ ; 3.11	10.8±1.0	

В присутствии $3.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л Et₄N⁺Br⁻ и Et₄N⁺I⁻ величины k не зависят от концентрации Y-Vd⁺ и природы заместителя в нем — для первой соли $k_{25} = (9.58 \pm 0.11) \cdot 10^{-7}$ с⁻¹, для второй — $k_{25} = (13.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-7}$ с⁻¹. Следовательно, отрицательный эффект этих солей (без добавок соли $k_{25} = 25 \cdot 10^{-7}$ с⁻¹)² обусловлен реакцией соли с пространственно-разделенной ионной парой.

В присутствии Et₃PhCH₂N⁺Cl⁻ скорость реакции зависит как от концентрации вердазила, так и от природы заместителя в нем. Изменения невелики, однако качественное отличие от предыдущих солей не вызывает сомнения. Это хорошо видно на рисунке (пунктиром указана величина k без добавок соли).

Отрицательный солевой эффект хлорида обусловлен реакцией соли с сольватно-разделенной ионной парой.

Аналогичные зависимости наблюдались ранее при гетеролизе 1-адамантилдикрата (1-AdOPic) в пропиленкарбонате и γ -бутиролактоне и 1-AdOTs в пропиленкарбонате — снижение скорости реакции в присутствии $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ обусловлено реакцией соли с пространственно-разделенной, а в присутствии $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ — сольватно-разделенной ионной парой. В отличие от этого при гетеролизе 1-AdOTs в γ -бутиролактоне обе соли реагируют с сольватно-разделенной ионной парой. В адамантильных субстратах нуклеофильная атака соли на контактную ионную пару невозможна по стерическим причинам. Отсутствие конкуренции между Y-Vd^+ и солью при гетеролизе этих соединений было одной из причин введения в схему Уинштейна пространственно-разделенной ионной пары. Аналогия эффектов гверит о том, что и в случае Ph_2CHBr гетеролиз идет, по-видимому, таким же путем.

Из рисунка видно, что в присутствии $\text{Et}_3\text{PhCH}_2\text{N}^+\text{Cl}^-$ скорость реакции описывается суммарным кинетическим уравнением (3)

$$v = k_0 + k_2 [\text{Ph}_2\text{CHBr}] [\text{Y-Vd}^+] \quad (3)$$

Это уравнение лишено физического смысла, так как скорость реакции, определяемая по расходу вердазила, при $[\text{Y-Vd}^+] \rightarrow 0$ также должна стремиться к нулю, а не к величине k_0 . Значит при низких концентрациях индикатора на кривой $k-[\text{Y-Vd}^+]$ должен быть излом (экспериментально не достигнуто), после которого при $[\text{Y-Vd}^+] \rightarrow 0$ $k \rightarrow 0$. Подобная картина наблюдалась ранее при гетеролизе 1-AdOTs в MeCN ⁷ в присутствии $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ и сольволизе Ph_2CCl_2 и $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CHCl}_2$ в водном диоксане⁸. Это обусловлено изменением лимитирующей стадии реакции — при относительно высоких концентрациях Y-Vd^+ в лимитирующей стадии образуется катионоид (реакция S_N1), наличие зависимости $k-[\text{Y-Vd}^+]$ в этом случае обусловлено конкуренцией соли и вердазила за интермедиат, при низких концентрациях индикатора в лимитирующей стадии происходит взаимодействие сольватно-разделенной ионной пары с Y-Vd^+ .

Реакция $\gamma\text{-Vd}^{\bullet}$ с сольватно-разделенной ионной парой происходит, по-видимому, путем переноса электрона с вердазила на катионид, как это наблюдается при взаимодействии вердазила с ионной парой $\text{PhN}_2^+\text{BF}_4^-$ ⁹. Скорость последней реакции зависит от концентрации обоих реагентов в первой степени и возрастает с увеличением электродонорных свойств радикала. Такие же закономерности наблюдались и при взаимодействии $1\text{-Ad}^+|\text{Solv}|\text{OPic}^-$ и $1\text{-Ad}^+|\text{Solv}|\text{OTs}^-$ с $\gamma\text{-Vd}^{\bullet}$ ⁷.

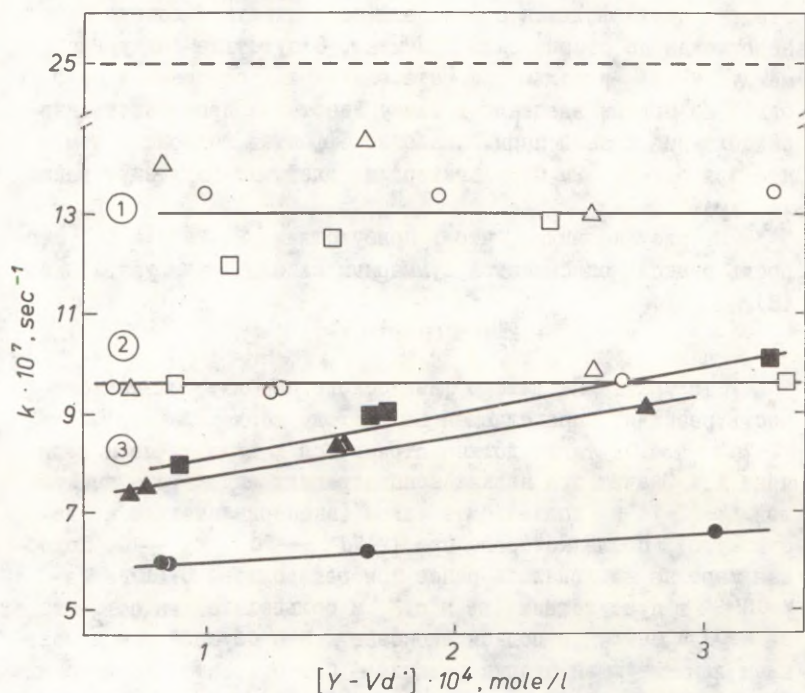


Рис. Влияние концентрации и природы $\gamma\text{-Vd}^{\bullet}$ на скорость гетеролиза Ph_2CNBr в присутствии солей, 25°C.

— Величина k без добавок соли

1 — $\text{Et}_4\text{N}^+\text{I}^-$, 2 — $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$, 3 — $\text{Et}_3\text{PhCH}_2\text{N}^+\text{Cl}^-$

▲ Δ — $\text{Vd}^{\bullet}$; ● ○ — $(\text{MeO})_2\text{-Vd}^{\bullet}$; ■ □ — $\text{NO}_2\text{-Vd}^{\bullet}$

При гетеролизе Ph_2CNBr картина иная - скорость реакции в присутствии $\text{Et}_3\text{PhCN}_2\text{N}^+\text{Cl}^-$ возрастает с увеличением электроноакцепторных свойств радикала (рисунок). В ряду $(\text{MeO}_2)-\text{Vd}^{\cdot}-\text{Vd}^{\cdot}-\text{NO}_2-\text{Vd}^{\cdot}$ значения k_2 равны: 0.17, 0.90 и $1.2 \cdot 10^{-3}$ л/моль·с. Это говорит о многостадийности реакции $\text{Y-Vd}^{\cdot} + \text{Ph}_2\text{CN}^+|\text{Soln}| \text{Br}^-$ - вначале образуется, по-видимому, КПЗ, где вердазил выступает в качестве электронодонора, а затем в лимитирующей стадии происходит или распад этого комплекса с образованием $\text{Ph}_2\text{CN}^{\cdot}$ и $\text{Y-Vd}^+\text{Br}^-$ или реакция комплекса со второй молекулой радикала. В последней стадии должны проявляться электроноакцепторные свойства вердазила в КПЗ, что и обуславливает наблюдающуюся зависимость скорости реакции от природы заместителя в $\text{Y-Vd}^{\cdot}$.

Таким образом, исследование вердазильным методом природы отрицательного солевого эффекта в реакции гетеролиза дает информацию о механизме продуктообразующей стадии, протекающей после лимитирующей.

Литература

1. Т.Л.Первишко, Э.А.Пономарева, Г.Ф.Дворко, Реакц. способн. орг. соед., 24, 196 (1987).
2. Г.Ф.Дворко, Э.А.Пономарева, Т.Л.Первишко, Реакц. способн. орг. соед., 16, 298 (1979).
3. Г.Ф.Дворко, П.В.Тарасенко, Э.А.Пономарева, Н.И.Кулик, ЖОрХ, 25, 922 (1989).
4. Г.Ф.Дворко, В.Н.Жовтяк, ЖОХ, 58, 165 (1988).
5. Г.Ф.Дворко, Т.В.Черевач, ЖОХ, 58, 1371 (1988).
6. Н.Е.Пономарев, Р.И.Яхимович, Н.И.Кулик, ЖОХ, 58, 1107 (1988).
7. И.Ф.Яворская, Дис. ... канд. хим. наук - Киев, 1988.
8. Г.Ф.Дворко, Т.В.Черевач, Ю.И.Фефер, В.Н.Жовтяк, ДАН УССР, сер. Б, 28-31 (1990).
9. В.И.Багилло, В.Ю.Атаманюк, И.П.Грагеров, ТЭХ, 20, 373 (1984).

УДК 541.127 : 547.254.6

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ НА ИНИЦИИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГРИНЬЕРА.
ПРИРОДА ИНДУКЦИОННОГО ПЕРИОДА

А. Туулметс, К. Хейноя

Кафедра органической химии Тартуского университета

Поступило 22 марта 1990 г.

Изучен индукционный период реакции *n*-бутил-бромид с металлическим магнием в диэтиловом эфире и в толуоле с добавками диэтилового эфира в присутствии ингибиторов – воды, окиси дейтерия, метанола, этанола, I-бутанола, I-октанола, стеариновой кислоты и антрацена. Найдено, что ингибирование реакции Гриньяра состоит не в удавлении свободных радикалов, а в реагировании ингибиторов с реагентом Гриньяра, который в течение индукционного периода очищает поверхность магния от окисной пленки. Продукты реакций с ингибиторами по-разному действуют на индукционный период.

I. Введение

Каждый химик, кто имел дело с приготовлением реактива Гриньяра, вероятно, сталкивался с тем, что реакция между металлическим магнием и органическим галогенидом начинается не сразу, а через определенный индукционный период. Известно¹, что продолжительность индукционного периода может сильно изменяться под действием различных активаторов и ингибиторов. Наиболее известный ингибитор – вода, в виде примесей содержится практически во всех растворителях, применяемых для приготовления реактива Гриньяра. Показано, что добавки

воды увеличивают длительность индукционного периода, причем при критической концентрации ингибитора в реакционной смеси реакция вовсе не начинается²⁻⁶. Кроме воды установлено ингибирующее действие также кислорода², пероксидов⁶ и других возможных примесей в реагентах и растворителях. Найдено, что после устранения воды из реакционной смеси сразу же начинается реакция^{2, 3, 5, 7}. Для элиминирования индукционного периода в кинетических исследованиях применима реакция небольшой порции алкилгалогенида с магнием^{8, 9}. При добавлении следующей порции реагента реакция начинается без индукционного периода. Индукционный период отсутствовал также при реакции газообразных реагентов с сублимированной пленкой магния¹⁰.

Из вышесказанного следует, что индукционный период связан не с механизмом реакции, а с устраняемыми факторами⁹. Относительно природы индукционного периода нет единогласного мнения. Предполагалось, что для инициирования реакции необходима очистка поверхности магния от окиси¹¹, что достигается либо реагированием с реактивом Гриньяра или инициатором (напр., с йодом), либо при помощи ультразвука¹². Ингибирующая роль воды, с одной стороны, рассматривалась как чисто физическая, которую можно устранить, или химическим путем³, или опять-таки применением сонакации¹³. С другой стороны, предположено^{6, 9}, что вода и другие ингибиторы улавливают свободные радикалы, образующиеся в ходе реакции. Цепная реакция образования магнийорганического соединения может развиваться только после того, как весь ингибитор полностью прореагировал.

В литературе встречаются только единичные количественные исследования индукционного периода. В основном определялась длительность индукционного периода при разных добавках воды^{2, 4, 6} или пероксидов⁶ и сопоставлялись с индукционным периодом в очищенном эфире. Мы предприняли более детальное изучение индукционного периода с применением большого набора разнообразных ингибиторов. В качестве модельного процесса была выбрана реакция *n*-бутилбромидом с магнием в диэтиловом эфире и в толуоле с добавкой диэтилового эфира.

2. Определение характеристик индукционного периода

Ход реакции Гриньяра хорошо описан в работе Хырак и Соогенбитс⁶. Схематически это изображено на рис. 1. За дли-

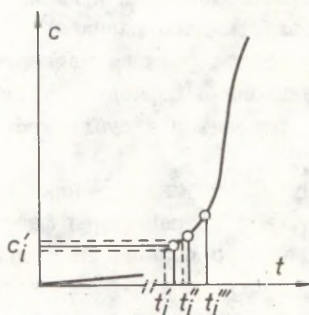


Рис. 1. Схематический ход реакции Гриньяра с индукционным периодом.

c — концентрация реактива Гриньяра
 t_i — индукционный период (см. текст).

тельность индукционного периода можно принять время (t_i) достижения определенной измеримой концентрации продукта (c_i), время, соответствующее точке максимальной кривизны на кинетической кривой¹⁵ (t_i'') или время начала более быстрого процесса⁶ (t_i'''). Очевидно, что само определение индукционного периода, тем более достаточно точное измерение его длительности представляет сложную задачу.

Кильпатрик и Саймонс определили индукционный период из сечения полулогарифмической анаморфозы кинетической кривой с осью времени¹¹. Гильман и Вандервал² определили индукционный период как время появления реактива Гриньяра по цветной пробе Гильмана¹⁶. Конец индукционного периода установили также по появлению мути в реакционной смеси⁴ или по повышению температуры раствора⁶.

В основу нашей методики легло наблюдение, что цвет добавленного в реакционную смесь йода сохранился практически неизменным до конца индукционного периода и тогда быстро исчез. Сразу за этим, а иногда одновременно с этим начиналась очевидная реакция (образование пузырьков на поверхности магния, иногда появление легкого помутнения). Визуально определенное время индукции оказалось достаточно хорошо воспроизводимым в параллельных измерениях (в среднем ± 5 сек).

Хотя йод известен как ингибитор, улавливающий алкильные радикалы^{I7}, в данных условиях он ведет себя не как ингибитор, поскольку не расходуется в течение индукционного периода, а исчезает только после начала бурной реакции. Более того, йод часто применяется как активатор реакции Гриньяра^I. Для выяснения активирующего влияния йода нами было поставлено несколько параллельных опытов без йода с различными добавками ингибиторов. Индукционный период удлинился в среднем только на 5—10 сек, что может быть также связано с трудностями визуального определения окончания индукционного периода в отсутствие йода. Следует отметить, что концентрация йода в нашем эксперименте (0,001 М) значительно меньше концентраций, рекомендуемых для активации реакций^I. Например, Килпатрик и Саймонс^{II} считают оптимальной концентрацию 0,015 М. Были поставлены также контрольные опыты со следующими смесями: бутилбромид, эфир, йод; бутилбромид, эфир, толуол и йод; эфир, йод и магний; эфир, толуол, йод и магний. Ни в одном случае исчезновения цвета йода или даже его заметного изменения не наблюдали в течение 900 сек.

Определение индукционного периода проводилось в закрываемых пробирках (10 мл реакционной смеси), снабженных магнитной мешалкой при температуре 20°C. Навеска магния была 0,3 г, концентрация н-бутилбромида 0,86 М, йода 0,001 М, ингибиторов от 0,003 М до 0,06 М. Подробности эксперимента описаны в экспериментальной части.

Как было отмечено во введении, в предыдущих работах определялись индукционные периоды как в присутствии добавок ингибитора, так и в их отсутствии, и в дальнейшем результаты сопоставлялись между собой. Для более детального анализа

явления ингибирования мы пользовались наблюдаемыми константами инициирования.

Если ингибитор реагирует с активными промежуточными частицами достаточно быстро, практически до конца индукционного периода соблюдается равенство

$$-\frac{d[\text{Inh}]}{dt} = W_0,$$

где W_0 — скорость инициирования. В простейшем случае

$$W_0 = k_0 [A],$$

где k_0 — константа скорости инициирования и A — реагент инициирования, в данном случае n -бутилбромид. Отсюда

$$[\text{Inh}] = [\text{Inh}]_0 - W_0 t.$$

К концу индукционного периода ($t = t_1$) $[\text{Inh}] = 0$. Отсюда следует, что

$$W_0 t_1 = [\text{Inh}]_0 \quad \text{и} \quad k_0 = \frac{[\text{Inh}]_0}{t_1 [A]_0}$$

Для стандартизации результатов мы пользовались приростом значения периода индукции

$$t_1 - t_1^0$$

где t_1^0 — продолжительность индукционного периода без добавки ингибитора. В диэтиловом эфире среднее значение t_1^0 колебалось в сопоставимых сериях (одинаковые количества алкилгалогенида и магния) между 56 и 72 секундами. По-видимому, начальное значение индукционного периода t_1^0 соответствует времени, необходимому для освобождения поверхности магния от оксидов и для удавливания неконтролируемых ингибиторов. Если это так, то прирост значения периода индукции соответствует в первом приближении времени прореагирования добавки ингибитора.

Ясно, что индукционный период не должен зависеть от природы ингибитора, и константа инициирования k_0 является

$$k_0 = \frac{[\text{Inh}]_0}{(t_1 - t_1^0) [A]_0}$$

характеристическим параметром данной реакционной системы.

Если наблюдается зависимость константы иницирования от природы и начальной концентрации ингибитора, то из этого следует воздействие ингибитора или продуктов его превращений на процесс иницирования. В таком случае могут появиться сложные зависимости и наблюдаемая k_0 , определенная из индукционного периода, может иметь интегральное значение с весьма сложным физическим содержанием. Несомненно представляет определенный интерес изучить зависимость

$$k_0 = f([\text{Inh}]_0),$$

экстраполирование которых к нулевой концентрации должно выявить истинное значение константы иницирования, которую мы в дальнейшем обозначим через k_0^∞ .

3. Результаты и обсуждение

3.1. Вода в диэтиловом эфире

Индукционные периоды и соответствующие рассчитанные константы иницирования в присутствии разных добавок воды или окиси дейтерия приведены в таблице I.

Типичная зависимость периода индукции от добавки ингибитора изображена на рис. 2. Видно, что при увеличении добавки воды индукционный период возрастает нелинейно и при некоторой критической концентрации ингибитора длительность индукционного периода практически достигает бесконечности, т.е. реакция не иницируется. Такая картина наблюдалась и в более ранних работах^{4, 6}. В терминах наблюдаемой константы иницирования (см. раздел 2) это указывает на зависимость последней от добавленного количества ингибитора (рис. 3), причем при достижении критической концентрации ингибитора эта константа становится равной нулю. Последнее, в свою очередь, означает, что ингибитор, в данном случае вода, или же его продукты превращения затормаживают

Таблица I

Индукционные периоды и константы иницирования в
присутствии воды или окиси дейтерия в диэтиловом
эфире

H_2O			D_2O			H_2O^a		
$c \cdot 10^{2b}$	t^c	$k \cdot 10^{4d}$	$c \cdot 10^{2b}$	t^c	$k \cdot 10^{4d}$	$c \cdot 10^{2b}$	t^c	$k \cdot 10^{4d}$
0	68	-	0	71	-	0	40	-
0,80	90	4,22	0,90	100	3,60	1,22	74	4,16
1,10	110	3,04	1,18	112	3,30	1,61	88	3,89
1,46	135	2,53	1,45	140	2,43	2,00	113	3,18
1,70	150	2,40	1,80	148	2,70	2,37	140	2,77
2,03	176	2,18	2,14	176	2,38	2,81	201	2,02
2,30	232	1,62	2,35	283	1,63	3,18	270	1,60
2,53	360	1,00	2,48	370	0,96	а) удвоенное количество магния		
0	66	-	0	62	-			
1,00	98	3,60	0,89	86	4,30	б) исходная концентрация ингибитора моль/л		
1,46	131	2,60	1,40	130	2,40			
2,03	191	1,90	1,80	166	2,00	в) индукционный период, сек		
2,50	320	1,15	2,20	245	1,40			
						д) константа иницирования, сек ⁻¹		

процесс иницирования. Очевидно, что простое ингибирование только путем улавливания активных промежуточных частиц не может привести к таким зависимостям.

Можно предположить, что вторичные эффекты ингибирования водой вызваны продуктами ее реакций, которые, осаждаваясь на поверхность магния, блокируют реакционные центры. Так, мы наблюдали появление белой мути в начальный период реакции, о чем сообщается также в ранних публикациях^{2,4,6}. Найдено⁴, что состав осадка соответствует формуле $MgBrOH \cdot H_2O$. Из этого следует, что в молекуле воды реагиру-

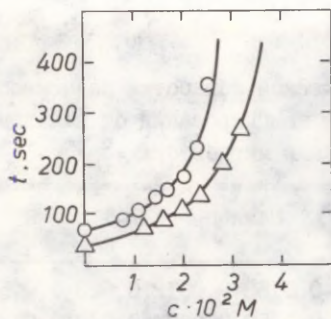


Рис. 2. Зависимость длительности индукционного периода от начальной концентрации воды в реакционной смеси.
 ○ -- магния 0,3 г, △ -- магния 0,6 г.

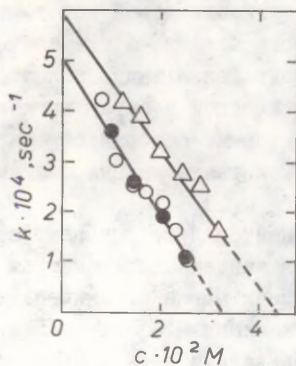


Рис. 3. Зависимость наблюдаемой константы инициирования от начальной концентрации воды в реакционной смеси.
 ○ -- магния 0,3 г (две самостоятельные серии эксперимента), △ -- магния 0,6 г.

рует только один атом водорода.

Из рис. 3, а также из таблицы 2 видно, что зависимость наблюдаемой константы инициирования от начальной концентрации воды хорошо аппроксимируется прямой. На

Таблица 2

Результаты статистической обработки зависимостей наблюдаемых констант инициирования от начальной концентрации ингибитора

Ингибитор	$k_o^{\pi} \cdot 10^3$	Наклон	S	R	n ^a
H ₂ O	0,510±0,024	-0,0158±0,0012	0,023	0,975	II
D ₂ O	0,515±0,043	-0,0159±0,0024	0,042	0,914	II
H ₂ O ^b	0,601±0,038	-0,0136±0,0019	0,036	0,950	6

а) количество рядов; б) удвоенная навеска магния

этом же рисунке видно, что константы инициирования из разных серий эксперимента хорошо ложатся на общую прямую. Этим демонстрируется преимущество пользования приростом периода индукции (раздел 2) и наблюдаемой константой инициирования. Увеличение навески магния, а следовательно и его поверхности, вызывает сокращение индукционного периода и смещение величины критической добавки ингибитора к большим значениям. Однако удвоение поверхности магния увеличивает значение истинной константы инициирования k_o^{π} только на 18%.

Замещение воды окисью дейтерия не вызывает статистически различных изменений в найденных параметрах (таблица 2). Известно, что в реакциях магнийорганических соединений с водой кинетический изотопный эффект невелик¹⁸, но в реакциях со свободными радикалами должен проявиться заметный КИЭ. Однако в данном случае нет основания ожидать появления КИЭ, поскольку индукционный период не должен зависеть от типа ингибитора. В связи с обнаружением вторичных эффектов ингибирования мы попытались выявить изотоп-

ные эффекты, связанные, например, с адсорбцией ингибитора, однако в пределах точности эксперимента такие эффекты не обнаруживались.

3.2. Органические ингибиторы в диэтиловом эфире

Мы применяли в качестве ингибиторов также алифатические спирты с разной длиной углеводородной цепи и стеариновую кислоту. Первоначальная идея такого выбора ингибиторов заключалась в том, что в случае ингибирования, хотя бы частично, в результате адсорбции на поверхности магния, ингибиторы с разной длиной углеводородной цепи должны оказывать разное влияние на процесс ингибирования. Результаты оказались не столь прямолинейными, однако привели к несколько неожиданным результатам.

В таблице 3 приведены результаты измерений, а на рис. 4

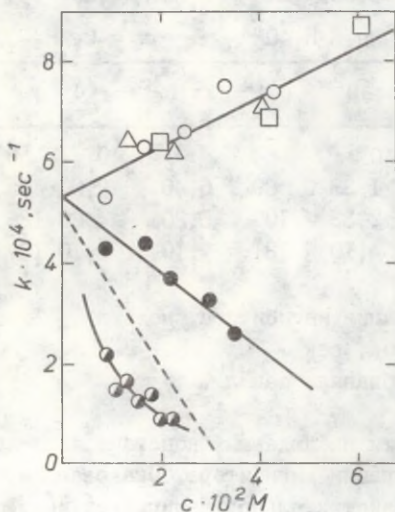


Рис. 4. Зависимость наблюдаемой константы иницирования от начальной концентрации ингибиторов: ● — метанол, ● — этанол, ○ — н-бутанол, △ — н-октанол, □ — стеариновая кислота. Пунктирная линия изображает зависимость для добавок воды.

Таблица 3

Индукционные периоды и константы иницирования в присутствии органических ингибиторов в диэтиловом эфире

CH ₃ OH			C ₂ H ₅ OH			n-C ₄ H ₉ OH		
c · 10 ^{2a}	t ^b	k · 10 ^{4c}	c · 10 ^{2a}	t ^b	k · 10 ^{4c}	c · 10 ^{2a}	t ^b	k · 10 ^{4c}
0	69	—	0	59	—	0	72	—
1,06	151	1,50	0,80	81	4,30	0,88	91	5,30
1,55	209	1,25	1,70	104	4,38	1,70	103	6,30
2,01	327	0,90	2,20	128	3,70	2,50	116	6,60
2,26	368	0,88	3,00	165	3,28	3,35	124	7,50
0	68	—	3,50	215	2,60	4,30	144	6,90
0,81	112	2,20	n-C ₈ H ₁₇ OH			n-C ₁₇ H ₃₅ COOH		
1,30	158	1,67	c · 10 ^{2a}	t ^b	k · 10 ^{4c}	c · 10 ^{2a}	t ^b	k · 10 ^{4c}
1,80	218	1,40	0	64	—	0	56	—
			1,38	89	6,40	2,00	95	6,40
			2,33	107	6,20	4,20	126	6,90
			4,10	131	7,10	6,10	137	8,70

а) исходная концентрация ингибитора, моль/л

б) индукционный период, сек

с) константа иницирования, сек⁻¹

изображены зависимости наблюдаемых констант иницирования от начальной концентрации ингибитора. Оказывается, что все изученные вещества действительно увеличивают индукционный период, однако рассчитанные константы иницирования по-разному зависят от добавки ингибитора. Так, добавки метанола и этанола постепенно снижают значение наблюдаемой константы иницирования, а спирты с более длинной цепью и стеариновая кислота увеличивают ее значение. При этом точки для

последних ингибиторов (рис. 4) в первом приближении ложатся на общую прямую с положительным наклоном. Точки для этанола можно аппроксимировать прямой с отрицательным наклоном, а для метанола некоторой нисходящей кривой. Примечательно, что все упомянутые зависимости сходятся практически в одной точке при нулевой добавке ингибитора. Это подтверждает правомочность введения нами понятий наблюдаемых и истинной констант иницирования (раздел 2). Значение этой точки на оси ординат можно принять за значение $k_0^{\text{н}}$.

Общей чертой для всех изученных органических ингибиторов является то обстоятельство, что экстраполяция найденных зависимостей до пересечения с осью абсцисс дает критические добавки ингибиторов, большие, чем в случае воды (см. рис. 4). Следовательно, продукты реакции со спиртами более растворимы в эфире, чем броммагнийгидроксид⁴ (см. разд. 3.1). По всей вероятности, это магнийбромалкоголяты, растворимость которых должна возрастать с ростом углеводородной цепи. Кроме того, положительный наклон для спиртов с длинной цепью прямо указывает на их промотирующее воздействие на процесс иницирования. Вероятно, это обусловлено растворением окисной пленки на поверхности магния. Имеются наблюдения¹⁹, что высшие спирты в некоторой степени катализируют процесс образования реактива Гриньяра. Мы обнаружили, что в случае высших спиртов и стеариновой кислоты в ходе индукционного периода не образуется белой мути, появление которой характерно для воды и низших спиртов. Таким образом можно заключить, что высшие спирты, с одной стороны, ингибируют процесс образования реактива Гриньяра, а с другой — способствуют иницированию реакции.

3.3. Ингибирование в толуоле

Расширение данного исследования к среде толуола вызвано нашим интересом к получению реактива Гриньяра в толуоле в присутствии малых добавок органических оснований^{20—22}, а также в связи с тем, что потенциальный ингибитор антрацен недостаточно растворим в диэтиловом эфире. Разумеется, что ввиду малой растворимости воды ее ингибирующее действие только с большим трудом может быть исследовано в среде толуола.

В толуоле реакция Гриньяра осуществима в присутствии каталитических количеств диэтилового эфира²¹. В смесях последнего с толуолом протекание реакции Гриньяра мало изменяется вплоть до сопоставимых молярных концентраций эфира и органического галогенида²⁰. При добавках эфира около двух молей на моль галогенида и менее отчетливо проявляется сильная зависимость скорости реакции от относительного содержания эфира в смеси^{20, 21}. Сольватированный эфиром н-бутилмагнийбромид хорошо растворяется в толуоле²².

Мы изучили ингибирующее влияние некоторых спиртов и антрацена в толуоле при эквимолекулярном соотношении диэтилового эфира и н-бутилбромида, а также метанола и н-бутилового спирта при молярном соотношении эфира 0,5:1 к галогениду. Результаты приведены в таблице 4, а зависимости наблюдаемых констант иницирования от исходной концентрации ингибитора изображены на рис. 5.

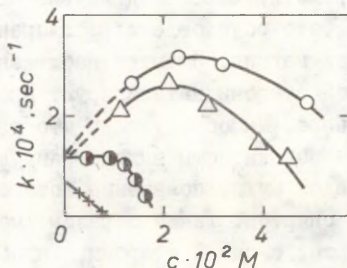


Рис. 5. Зависимость наблюдаемой константы иницирования от начальной концентрации ингибитора в толуоле: ○ — н-бутанол, △ — н-октанол, ● — метанол (диэтиловый эфир : н-бутилбромид = 1 : 1), x — метанол (диэтиловый эфир : н-бутилбромид = 0,5 : 1).

В толуоле н-бутиловый и н-октиловый спирты обнаруживают зависимость константы иницирования от добавки ингибитора с максимумом. Метанол также дает кривую, отличную от зависи-

Таблица 4

Индукционные периоды и константы иницирования в
толуоле

CH_3OH^a			$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}^a$			$\text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}^a$		
$\text{с} \cdot 10^{2\text{с}}$	$\text{t}^{\text{д}}$	$\text{к} \cdot 10^{4\text{е}}$	$\text{с} \cdot 10^{2\text{с}}$	$\text{t}^{\text{д}}$	$\text{к} \cdot 10^{4\text{е}}$	$\text{с} \cdot 10^{2\text{с}}$	$\text{t}^{\text{д}}$	$\text{к} \cdot 10^{4\text{е}}$
0	120	-	0	125	-	0	111	-
0,45	163	1,20	1,35	184	2,65	1,14	173	2,10
0,91	210	1,17	2,30	209	3,18	2,13	204	2,66
1,20	252	1,05	3,20	248	3,02	2,90	258	2,29
1,40	353	0,70	4,88	375	2,26	3,89	419	1,47
1,60	609	0,38				4,50	562	1,16

антрацен ^a		CH_3OH^b		$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}^b$	
$\text{с} \cdot 10^{2\text{с}}$	$\text{t}^{\text{д}}$	$\text{с} \cdot 10^{2\text{с}}$	$\text{к} \cdot 10^{4\text{е}}$	$\text{с} \cdot 10^{2\text{с}}$	$\text{к} \cdot 10^{4\text{е}}$
0	115	0	-	0	-
0,60	113	0,27	0,47	0,54	1,30
1,00	117	0,49	0,31	0,94	1,79
1,50	118	0,74	0,19	1,66	2,78
2,45	117				

а) этиловый эфир : н-бутилбромид = 1 : 1

б) этиловый эфир : н-бутилбромид = 0,5 : 1

в) исходная концентрация ингибитора моль/л

д) индукционный период, сек

е) константа иницирования, сек^{-1}

мости в чистом эфире (ср. рис. 3). На наш взгляд, здесь еще более отчетливо, чем в эфире, проявляется двойственное влияние спиртов на индукционный период. С одной стороны, они действуют как ингибиторы, а с другой – образуя комплексы с продуктами, содействуют растворению окисной пленки магния.

В толуоле, по-видимому, растворимость образуемых комплексов меньше, чем в эфире, кроме возможно, метанольных. Они начинают осаждаться на поверхность магния и поэтому еще в диапазоне примененных нами добавок спиртов, после прохождения максимума начинается падение наблюдаемой константы инициирования. Все кривые, также как и в эфире, (ср. разд. 3.2), сходятся в некоторой общей точке k_o^{π} . Истинная константа инициирования k_o^{π} имеет значение около $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ (концентрация эфира 0,86 М), что более, чем в четыре раза меньше по сравнению со средой чистого эфира (около $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ при концентрации эфира 9,5 М). При мольном соотношении эфира к галогениду 0,5 : 1 (концентрация эфира около 0,4 М) значение k_o^{π} еще меньше, около $0,6 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$. Отсюда вытекает, что константа инициирования сильно зависит от концентрации эфира в реакционной смеси, или другими словами, диэтиловый эфир прямо участвует в процессе инициирования реакции Гриньяра.

Как видно из таблицы 4, антрацен не проявляет никакого влияния на индукционный период. Антрацен известен как хорошая ловушка свободных радикалов²³. Он часто использовался для обнаружения свободных алкильных и арильных радикалов в реакционной смеси^{24, 25}. Полное отсутствие ингибирующего действия антрацена в нашем эксперименте свидетельствует о том, что свободные радикалы не являются решающими промежуточными частицами во время индукционного периода и ингибирование, обуславливающее индукционный период, не состоит в улавливании свободных радикалов.

4. Природа индукционного периода

В предыдущем разделе, на основании того, что антрацен не проявлял ингибирующего действия, было заключено, что ингибирование реакции Гриньяра не состоит в улавливании свободных радикалов. К такому же выводу можно придти исходя из факта, что йод не расходуется в течение индукционного периода, а только после того, как началось быстрое образование реактива Гриньяра. Следует упомянуть, что йод присутствовал в мольных количествах от 3 до 60 раз меньших, чем добавленные ингибиторы.

В общем признано, что процесс образования реактива Гриньяра имеет свободнорадикальный характер. В связи с тем, было вполне логично предположить, что ингибирование заключается в связывании свободных радикалов. Однако классический ингибитор вода не может служить ловушкой алкильных или арильных радикалов, а спирты в водной среде реагировали с радикалами не за счет гидроксильных, а метиленовых атомов водорода^{26, 27}. С этим несовместимо принципиально одинаковое поведение воды, метанола и спиртов с метиленовой группой в том смысле, что исключительно все ингибиторы при нашем методе обработки данных дали одно и то же значение $k_o^{\text{н}}$. Действительно, при реакции с радикалом молекула спирта образует вторичный радикал, который, реагируя с молекулой эфира, порождает цепь радикалов, которая так или иначе имеет определенную ингибирующую эффективность. Поэтому маловероятно, что в выражении k_o фактор f для всех ингибиторов

$$k_o = \frac{f[\text{Inh}]_o}{t_1[A]_o}$$

имел бы значение, точно равное единице. В обратном случае, из зависимостей наблюдаемой константы иницирования от исходной молярной концентрации ингибитора (рис. 3) следовали бы разные значения константы $k_o^{\text{н}}$ для разных ингибиторов. Учитывая все вышесказанное, а также то обстоятельство, что при ингибировании воды реагирует только с одним эквивалентом⁴, можно заключить, что в ходе индукционного периода ингибиторы реагируют с поступившим в раствор реактивом Гриньяра.

Наш вывод совместим с наблюдением Вадборского²⁸ о том, что присутствующий при протекании реакции Гриньяра метанол вел себя как OH-кислота, а не как субстрат атаки свободных радикалов. Таким образом, наши результаты могут стать некоторым контраргументом в дискуссии о том, могут ли радикалы, образующиеся в реакции Гриньяра, свободно выйти в раствор (работы^{29, 30}, с другой стороны²⁸, ср. также^{9, 14}). Однако следует учесть, что в данном случае процесс осложнен диффузией через поры в окисной пленке, поэтому эти результаты вряд ли могут быть безоговорочно перенесены на систему с

чистой поверхностью магния. Тем не менее теперь ясно, что решающим моментом индукционного периода является освобождение поверхности магния от окисной пленки. Уже Гильман² заметил ингибирующий эффект кислорода. Изучение анодного растворения магния в диметилформамиде и других растворителях показало, что кислород вызывает серьезное замедление процесса³¹. Влияние воды оказалось значительно меньше и стало ощутимым только выше 0,1% по объему в растворе.

По-видимому, начало реакции Гриньяра можно представить следующим образом. Органический галогенид и эфир диффундируют через поры окисной пленки к поверхности магния. Доступ к поверхности магния может появиться также в местах случайных механических повреждений пленки, образующихся при сильном перемешивании реакционной смеси. Образующийся реактив Гриньяра растворяет окись магния, постепенно освобождая поверхность металла. Реакция ускоряется автокаталитически и при обнажении всей поверхности скорость реакции достигает величины, наблюдаемой после индукционного периода. Ингибиторы реагируют с реактивом Гриньяра, тем самым замедляя процесс очистки поверхности магния. При этом могут образовываться малорастворимые продукты, которые вместе с освободившейся из разложенных комплексов окисью магния осаждаются на поверхности металла, а в начале процесса закупоривают поры в окисной пленке. Поэтому при некоторой критической добавке ингибитора реакция подавляется полностью. Некоторые ингибиторы, как например, высшие спирты, дают растворимые продукты, которые в определенной степени способны растворять также окись магния. В таких случаях зависимость наблюдаемой константы иницирования от концентрации ингибитора имеет положительный наклон (рис. 4) или же проходит через максимум (рис. 5).

5. Экспериментальная часть

Реагенты и растворители

Диэтиловый эфир обрабатывался твердой гидроокисью калия, сушился над хлористым кальцием и непосредственно перед применением перегонялся над натриевой проволокой.

Толуол промывался серной кислотой, сушился над хлоридом

тым кальцием и непосредственно перед применением перегонялся над натриевой проволокой

н-бутилбромид сушился над хлористым кальцием и фракционировался перед применением.

Металлический магний, продажный, применялся в виде стружки.

Вода для ингибирования перегонялась дважды, окись дейтерия (D_2O) — ТУ 95.7046-73, изотопное содержание 99,9% также перегонялось. Метанол и этанол абсолютизировались при помощи металлического магния и фракционировались. Вутанол и октанол фракционировались перед применением. Стеариновая кислота и антрацен применялись марки "цда".

Приготовление растворов

Растворители перегонялись в предварительно взвешенные колбы, и их количество определялось взвешиванием. Ингибиторы взвешивались в закрытых биксах, которые затем утоплялись в колбах с растворителем. Также поступали с навеской йода. Растворы для проведения измерений приготавливались в колбах, при помощи калиброванных медицинских шприцов вводилось требуемое количество н-бутилбромида и растворителей с ингибиторами и йодом.

Определение индукционного периода

В закрываемую пробирку диаметром 30 мм загружали 0,3 г магнietовой стружки и палочку магнитной медалки. При помощи калиброванного медицинского шприца быстро вводили $10 \pm 0,1$ мл реакционного раствора, включали перемешивание и секундомер. За конец индукционного периода принимали момент исчезновения цвета йода на белом фоне при хорошем освещении. Работа проводилась при температуре $20 \pm 1^\circ C$, продолжительность индукционного периода определялась как среднее из 3—5 измерений. Воспроизводимость определения в среднем ± 5 сек, в случае длинных индукционных периодов несколько больше, но не более ± 15 сек.

Литература

1. M.S. Kharash, O. Reinmuth, Grignard Reactions of Nonmetallic Substances. Prentice-Hall Inc., New York, 1954.

2. H. Gilman, R.J. Vanderwal, *Rec. trav. chim.*, 48, 160 (1929).
3. T.W. Jezierski, *Roczniki Chem.*, 18, 567 (1938).
4. M. Meyer, C. Shimodaira, *C.r.*, 243, 846 (1956).
5. P. Mauret, J. Llinares, *C.r.*, 246, 2769 (1958).
6. М. Хырак, У. Соогенбитс. Реакц. способн. орган. соедин., Тарту, 1975, т. II, вып. 3(41), 731.
7. M. Meyer, C. Shimodaira, *C.r.*, 244, 1378 (1957).
8. F.C. Gzernski, M. Kilpatrick, *J.Org.Chem.*, 5, 264 (1940).
9. В. Пальм, М. Хырак. ДАН СССР, 1960, 130, 1260.
10. Y. Gault, *Tetrahedron Lett.*, 69 (1966).
11. M. Kilpatrick, H.P. Simons, *J.Org.Chem.*, 2, 459 (1938).
12. P. Renaud, *Bull. soc. chim.*, 1044 (1950).
13. J.D. Sprich, G.S. Lewandos, *Inorg. Chim. Acta*, 76, L241 (1983).
14. М. Хырак, В. Пальм, У. Соогенбитс. Реакц. способн. орган. соедин., Тарту, 1975, II, 3(41), 705.
15. С.Ф. Евланов. ВХ, 1972, 46, 255.
16. H. Gilman, F. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 2002 (1925).
17. Е.Т. Денисов. Кинетика гомогенных хим. реакций, Москва, 1978.
18. Y. Pocker, J.H. Exner, *J.Am.Chem.Soc.*, 90, 6764 (1968).
19. E.T. Blues, D. Bryce-Smith, *Chem.Ind.*, 1533 (1960).
20. А. Туулметс, М. Хырак, Е. Якоб, М. Валпер. Реакц. способн. орган. соедин., Тарту, 1981, 18, 2(66), 220.
21. А. Туулметс, М. Хырак, Е. Пилль, Е. Рийкоя. Реакц. способн. орган. соедин., Тарту, 1985, 22, 1(77), 93.
22. А. Туулметс, М. Хырак, А. Онг, М. Лимберг. Реакц. способн. орган. соедин., Тарту, 1988, 25, 1(89), 108.
23. M. Levy, M. Szwarc, *J.Am.Chem.Soc.*, 77, 1949 (1955).
24. R.O.C. Norman, W.A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 950 (1957).
25. K.C. Bass, P. Nababsing, *J. Chem. Soc.*, 4396 (1965).
26. D.F. DeTar, M.N. Turetzky, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1745 (1955).
27. J.E. Packer, D.B. House, E.J. Rasburn, *J. Chem. Soc.*, 1574 (1971 B).
28. H.M. Walborsky, J. Rachon, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 1896

- (1989).
29. J.F. Garst, J.E. Deutch, G.M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc., 108, 2490 (1986),
 30. J.F. Garst, B.L. Swift, D.W. Smith, J. Am. Chem. Soc., 111, 234 (1989).
 31. O.R. Brown, R. McIntyre, Electrochim. Acta, 30, 627 (1985).

УДК 534.23:541.127:547.254.6

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ИНДУКЦИОННЫЙ ПЕРИОД
РЕАКЦИИ ГРИНЬЕРА

А. Туулметс, К. Хейноя

Кафедра органической химии Тартуского университета

Поступило 22 марта 1990 г.

Индукционный период реакции *n*-бутилбромида с металлическим магнием в диэтиловом эфире и в толуоле с добавкой диэтилового эфира в присутствии ингибиторов – воды, метанола, этанола, *i*-бутанола, *i*-октанола и стеариновой кислоты изучен в условиях облучения ультразвуком. Найдено, что под действием ультразвука инициирование реакции значительно облегчается. Действие ультразвука в основном заключается в разрушении окисной пленки магния, а также в противодействии осаждению продуктов реакции на поверхности металла.

В обычных условиях реакция между металлическим магнием и органическим галогенидом начинается не сразу, а через определенный индукционный период. Продолжительность индукционного периода может сильно изменяться под действием различных активаторов и ингибиторов¹. Мы показали², что в течение периода индукции образующийся реактив Гриньяра растворяет окись магния, постепенно освобождая поверхность магния. Ингибиторы (вода, пероксиды, спирты) реагируют с реактивом Гриньяра, тем самым замедляя процесс очистки поверхности магния. При этом могут образовываться малорастворимые продукты, которые осаждаются на поверхности металла, а в начале процесса заку-

поривают поры в окисной пленке. Поэтому при некоторой критической добавке ингибитора реакция подавляется полностью. Некоторые ингибиторы (напр., высшие спирты) дают растворимые продукты, которые в определенной степени растворяют также окись магния, тем самым способствуя процессу инициирования.

Длительность индукционного периода в некоторых случаях может достигать времен, измеряемых часами, поэтому сокращение индукционного периода представляет практический интерес. Предложены разные приемы сокращения или устранения индукционного периода (обзоры в^{1, 2}), в том числе и применение ультразвукового облучения. Найдено, что ультразвук иницирует реакцию Гриньяра в присутствии таких количеств воды или этанола, когда в обычных условиях реакция невозможна^{3, 4}. Наблюдалось значительное сокращение индукционного периода в ультразвуковом поле⁴⁻⁷, причем кроме эфирных растворов также в смесях диэтилового эфира с несольватирующими растворителями^{3, 7}. Во всех изученных случаях применение ультразвука практически не изменяло выхода реакции Гриньяра³⁻⁵.

Мы исследовали кинетику образования реактива Гриньяра в поле ультразвука и без озвучивания⁷. Было установлено ускоряющее действие соникации, однако, общая картина кинетики реакции не изменялась. Систематические количественные исследования влияния ультразвука на индукционный период реакции Гриньяра до сих пор отсутствовали.

Мы расширили наши исследования по влиянию ингибиторов на индукционный период реакции Гриньяра² в область сонохимии с целью найти подтверждение нашим первоначальным выводам о природе индукционного периода, а также более детального изучения влияния ультразвукового облучения на индукционный период реакции. Также как и в предыдущей работе², изучалась реакция н-бутилбромидом с магнием в диэтиловом эфире и в толуоле с добавкой диэтилового эфира. В принципе применялась методика определения длительности индукционного периода, описанная ранее² и основывавшаяся на том, что цвет добавленного в незначительном количестве йода исчезает быстро после окончания индукционного периода. Аналогично предыдущей работе, мы убедились в том, что йод не реагирует с магнием,

н-бутилбромидом и с растворителями в течение времени облучения, превышающего примененные в этой работе. Определялись индукционные периоды в отсутствии и в присутствии добавок разных ингибиторов. На основании этих данных рассчитывались наблюдаемые константы инициирования k_0 (см. работу² и экспериментальную часть этой работы). В предыдущей работе мы нашли, что зависимость последних от исходной концентрации ингибитора, а также истинная константа инициирования $k_0^{\text{ист}}$, найденная экстраполированием такой зависимости к нулевой добавке ингибитора, могут дать полезную информацию о природе индукционного периода и участии в нем ингибиторов.

Экспериментальная часть

Приготовление растворов.

Реагенты, растворители и ингибиторы очищали так, как описано ранее².

Растворители перегонялись в предварительно взвешенные колбы и их количество определялось взвешиванием. Ингибиторы взвешивались в закрытых бюксах, которые затем утоплялись в колбах с растворителем. Также поступали с навеской йода. Растворы для проведения измерений приготавливались в колбах, при помощи калиброванных медицинских шприцов вводилось требуемое количество н-бутилбромида и растворителей с ингибиторами и йодом.

Аппаратура.

Реакцию проводили в закрываемой пробирке диаметром 30 мм. Источником ультразвука служил диспергатор УЗДН-2Т, насадка излучателя которого была погружена в реакционную смесь через пробку пробирки. Коническая насадка из титана ВТЗ-1 имела на конце круглый пятак диаметром 15 мм. Применялась рабочая частота 22 кГц, номинальная выходная электрическая мощность генератора 400 Вт. Акустическая мощность аналогичной системы определялась в работе³. По грубой оценке для этой системы она составляет до 10 Вт/см³.

Определение индукционного периода.

В пробирку загрузили 0,3 г магниевой стружки и она присоединилась к ультразвуковому прибору. Через отверстие в

пробке пробирки при помощи калиброванного медицинского шприца быстро вводили $10 \pm 0,1$ мл реакционного раствора, включали ультразвуковое облучение и секундомер. За конец индукционного периода принимали момент исчезновения цвета йода на белом фоне при хорошем освещении. Продолжительность индукционного периода определялась как среднее из 4–5 измерений. Воспроизводимость определения в среднем ± 7 сек.

Начальная температура аппаратуры и растворов была $20 \pm 1^\circ\text{C}$, однако ультразвуковое облучение вызывает быстрое нагревание реакционной смеси. Поэтому сразу после включения сонакации реакционный сосуд погрузили в ледяную воду. Несмотря на это, температура реакционной смеси за несколько минут повышалась на 10° и более. В связи с этим мы ограничились короткими индукционными периодами (менее 2 мин.), за которые температура смеси не успевала подниматься более, чем на несколько градусов.

Начальные концентрации реагентов были для *n*-бутилбромида 0,86 М, йода 0,001 М, ингибиторов от 0,006 до 0,075 М.

Расчет наблюдаемой константы инициирования.

Наблюдаемые константы инициирования k_0 при разных добавках ингибиторов рассчитывались по формуле (см. работа²):

$$k_0 = \frac{[\text{Inh}]_0}{(t_1 - t_1^0)[A]_0}$$

где $[\text{Inh}]_0$ — начальная концентрация ингибитора, $[A]_0$ — начальная концентрация *n*-бутилбромида, t_1 — индукционный период при данной добавке ингибитора, t_1^0 — индукционный период без добавки ингибитора.

Результаты и обсуждение

Влияние температуры на иницирование

В связи с трудностями контроля температуры реакционной смеси при сонакации (см. эксп. часть) мы проводили оценку энергии активации процесса инициирования. По методике, описанной в предыдущей работе², определялись наблюдаемые кон-

станты инициирования для некоторых добавок ингибиторов при температурах 15 и 32°C. Результаты и рассчитанные наблюдаемые энергии активации приведены в таблице 1.

Таблица 1

Зависимость констант инициирования от температуры
(без соникации)

Добавка	H ₂ O		CH ₃ OH		n-C ₄ H ₉ OH	
c · 10 ² м	1,36		1,09		2,60	
t° С	15	32	15	32	15	32
k _o · 10 ⁴ сек ⁻¹	1,73	5,11	1,06	2,26	4,0	9,7
E _a ккал/моль	11,3		7,8		9,2	

В среднем найденная энергия активации составляет около 9 -10 ккал/моль, что совпадает с оценкой в 10 ккал/моль из данных Гильмана⁸ для периода индукции н-бутилбромида в чистом эфире при 17 и 26°C. Небезынтересно отметить, что это, по-видимому, выше энергии активации реакции Гриньяра, о которой данных мало, однако, для реакции циклопентилбромида с магнием в диэтиловом эфире ее величина оценена около 2,3 ккал/моль⁹. Отсюда вытекает, что температурной зависимостью константы инициирования в общем случае нельзя пренебречь. При рассмотрении данных настоящей работы следует учесть, что значения наблюдаемых констант инициирования, найденные из более длительных индукционных периодов, несколько завышены, однако общая картина зависимостей от этого не меняется.

Ингибирование в диэтиловом эфире

Индукционные периоды и соответствующие рассчитанные константы ингибирования в присутствии разных добавок ингибиторов приведены в таблице 2. Зависимости наблюдаемых констант инициирования от исходной концентрации ингибитора изображены на рис. 1.

Несмотря на довольно большой разброс точек видно, что вода и метанол дают нисходящую зависимость, а остальные ин-

Таблица 2

Индукционные периоды и константы иницирования в ди-этиловом эфире

$c \cdot 10^2$	t	$k_0 \cdot 10^3$	$c \cdot 10^2$	t	$k_0 \cdot 10^3$	$c \cdot 10^2$	t	$k_0 \cdot 10^3$
H_2O			C_2H_5OH			$n-C_8H_{17}OH$		
0	15	-	0	13	-	0	12	-
0,65	21	1,26	1,15	21	1,68	1,19	20	1,73
1,22	26	1,29	2,30	29	1,67	2,40	25	2,10
1,86	39	0,90	3,60	33	2,08	3,76	32	2,20
2,48	48	0,87	4,60	49	1,51	6,90	68	1,40
2,95	65	0,68	$n-C_4H_9OH$			$n-C_{17}H_{35}COOH$		
3,66	74	0,72						
4,35	102	0,58	0	15	-	0	14	-
CH_3OH			2,02	26	2,14	1,75	26	1,70
			4,08	41	1,80	4,00	36	2,10
0	12	-	5,60	53	1,70	7,50	96	1,06
1,10	26	0,90	с -- исходная концентрация ингибитора, моль. $\cdot$ л $^{-1}$; t -- индукционный период, сек; k_0 -- константа иницирования, сек $^{-1}$					
2,07	45	0,72						
3,20	71	0,62						
4,44	112	0,52						

гибиторы образуют восходящую кривую с максимумом. В общем эта картина совпадает с той, которую мы обнаружили в случае без соникации². Только этанол теперь имеет большее сходство с поддерживающими иницирование ингибиторами. По-видимому, соотношения между растворимостью этоксидных комплексов, их способностью присоединяться к поверхности металла и диспергирующей способностью системы таковы, что поведение этанола уже отличается от воды и метанола.

При применении соникации константы ингибирования при больших добавках ингибиторов имеют такие значения, что реакция Гриньяра легко осуществима в насыщенном водой эфире ($4,6 \cdot 10^{-2}$ М) или при значительных добавках спиртов, как за-

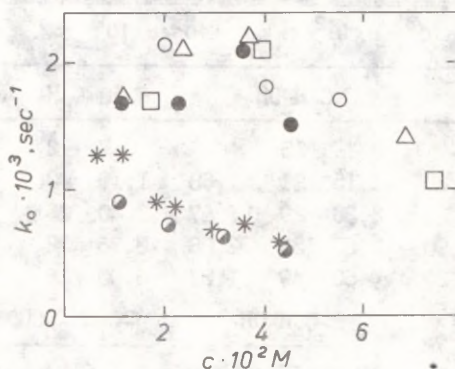


Рис. 1. Зависимость наблюдаемой константы иницирования от начальной концентрации ингибиторов в диэтиловом эфире: * — вода, ● — метанол, ● — этанол, ○ — 1-бутанол, △ — 1-октанол, □ — стеариновая кислота.

мечено ранее^{3, 4, 5}. Из рис. 1 можно также оценить значение истинной константы иницирования около $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$. Это почти в три раза превышает значение, полученное без применения ультразвука. О способствующем влиянии ультразвука на процесс иницирования свидетельствует также сокращение начального индукционного периода (без добавки ингибитора) от 56–72 сек без соникации² до 12–15 сек в случае применения последнего. По-видимому, в ультразвуковом поле, кроме роста скорости диффузии, происходит также частичное разрушение окисной пленки магния. В пользу такого вывода говорит то обстоятельство, что скорость обыкновенной реакции Гриньяра при соникации возросла только в два раза⁷.

Ингибирование в толуоле

В среде толуола реакция Гриньяра осуществима в присутствии каталитических количеств диэтилового эфира, даже менее одного моля на моль органического галогенида¹⁰. Сольватированный эфиром н-бутилмагнийбромид хорошо растворим в толуоле¹¹.

В отсутствие соникации² при переходе из диэтилового эфира в толуол (мольное соотношение эфир:н-бутилбромид 1 : 1) инициирование реакции затрудняется. Значение истинной константы инициирования k_0 ³ падает более, чем в четыре раза, а зависимость наблюдаемых констант инициирования от исходной концентрации ингибитора имеет максимум при малых добавках ингибитора.

Как видно из данных в таблице 3 и из рис. 2, при ультразвуковом облучении замена эфира толуолом не подавляет инициирования, а даже несколько ускоряет процесс. Длительность начального индукционного периода сокращается, значения как наблюдаемых, так и истинной констант инициирования выше, чем в диэтиловом эфире. На наш взгляд, это следует связывать с более низким давлением пара толуола по сравнению

Таблица 3

Индукционные периоды и константы инициирования в толуоле^a

CH ₃ OH			H-C ₄ H ₉ OH			а) мольное соотношение диэтиловый эфир : н-бутилбромид = 1:1; с - исходная концен- трация ингибитора, моль.л ⁻¹ ; t - индукционный пери- од, сек; k ₀ - константа иници- рования, сек ⁻¹ .
с · 10 ²	t	k ₀ · 10 ³	с · 10 ²	t	k ₀ · 10 ³	
0	10	-	0	9	-	
0,98	18	1,42	1,30	16	2,15	
1,80	26	1,31	2,50	21	2,40	
3,10	38	1,28	3,80	25	2,76	
4,50	63	0,98				

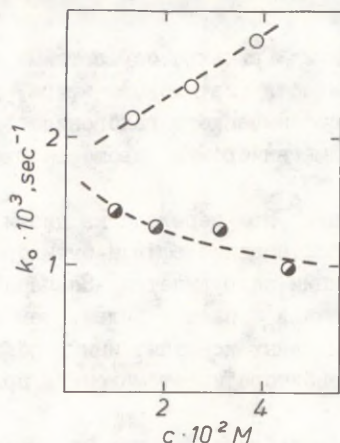


Рис. 2. Зависимость наблюдаемой константы иницирования от начальной концентрации ингибиторов в толуоле:

● — метанол, ○ — I-бутанол.

с диэтиловым эфиром, что делает кавитационные процессы в толуоле более существенными¹². Последнее, в свою очередь, подтверждает определяющую роль разрушения окисной пленки магния в ходе индукционного периода.

Заключение

Мы увидели, что при sonicации ультразвуком иницирование реакции Гриньяра облегчается. Индукционный период сокращается, константы иницирования приобретают завышенные значения и реакция начинается при таких добавках ингибиторов, которые полностью задерживают реакцию в отсутствии ультразвукового поля.

Закономерности влияния ингибиторов на индукционный период под влиянием ультразвука в основном не изменяются, с той существенной разницей, что переход из диэтилового эфира в толуол усиливает действие sonicации. Последнее обстоятельство вместе с остальной информацией, полученной в этой работе, находится в хорошем согласии с нашим предположением о том, что индукционный период реакции Гриньяра обуслав-

ливается, в основном, необходимостью очистки поверхности магния от окисной пленки образующимся реактивом Гриньяра. Ультразвуковое облучение способствует разрушению плотной окисной пленки, а также противодействует осаждению продуктов реакции на поверхности металла.

Литература

- I. M.S. Kharash, O. Reinmuth, Grignard Reactions of Non-metallic Substances, Prentice-Hall Inc., New York, 1954.
2. А. Туулметс, К. Хейноя. Этот журнал, с. 42.
3. P. Renaud, Bull. Soc. Chim. France, 1044 (1950).
4. J.L. Luche, J.C. Damiano, J. Am. Chem. Soc., 102, 7926 (1980).
5. J.D. Sprich, G.S. Lewandos, Inorg. Chim. Acta, 76, L241 (1983).
6. S. Clough, E. Goldman, S. Williams, B. George, J. Chem. Educ., 63, 176 (1986).
7. А. Туулметс, М. Хырак, К. Кауби. Реакц. способн. орган. соедин., Тарту, т. 23, вып. 4(84), 399, (1986).
8. H. Gilman, R.J. Vanderwal, Rec. trav.chim.,48,160(1929).
9. H.M. Rogers, J. Deutch, G.M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc., 102, 226 (1980).
10. А. Туулметс, М. Хырак, Е. Пилль, Е. Рийкоя. Реакц. способн. орган. соедин., Тарту, т. 22, вып. I(77), 93, (1985).
11. А. Туулметс, М. Хырак, А. Онг, М. Лимберг. Реакц. способн. орган. соедин., Тарту, т. 25, вып. I(89), 108, (1988).
12. М.А. Маргулис. Основы звукохимии. Высшая школа. М., 1984.

УДК 541.6 – 541.127/128.1

КИСЛОТНОСТЬ НЕКОТОРЫХ НЕЙТРАЛЬНЫХ И КАТИОННЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В 7.75 МОЛЯЛЬНОМ ВОДНОМ
РАСТВОРЕ БРОМИСТОГО ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ

И.А. Коппель, А. Продель, Д.В. Коппель, В.О. Пихл
Кафедра аналитической химии Тартуского университета,
Лаборатория химической кинетики и катализа Тартуского
университета, 202400 гор. Тарту, Эстонская Республика

Поступило 10 апреля 1990 г.

Методом потенциометрического титрования определена кислотность (pK_a) ряда алифатических и ароматических карбоновых кислот, фенолов и замещенных ионов аммония в 7.75 моляльном (2.34 М) водном растворе $(C_4H_9)_4NBr$ (Bu_4NBr).

Результаты настоящей работы и работ Стейгмана и Сассмана по величинам pK_{as} кислотной диссоциации различных органических кислот для указанной среды сопоставлены с соответствующими данными pK_a для водного раствора (без добавок Bu_4NBr). Показано, что для различных реакционных серий между величинами pK_{as} и pK_a соблюдается следующая линейная зависимость

$$pK_{as}^1 = b_1 pK_a^1 + a_1, \quad (1)$$

где величины pK_{as} и pK_a относятся к i -той реакционной серии, а постоянные b_1 и a_1 зависят от характера последней и от растворителя.

Ранее^I нами показано, что электрофильная сольватирующая способность водных растворов бромистого тетрабутиламмония уменьшается весьма значительно по мере увеличения

концентрации указанной четвертичной соли.

В частности установлено¹, что брутто-полярность E_T высококонцентрированных (св 3 М или 30 м) водных растворов Bu_4NBr приближается к соответствующим характеристикам, свойственным диполарному апротонному растворителю ДМСО или чистой жидкой четвертичной соли $C_6H_5COO[(C_5H_{11})_4N]$.

Известно, что изменение сольватирующих характеристик² среды, как правило, хотя далеко не всегда, вызывает существенные сдвиги в величинах pK_a кислотно-основных реакций (см. например³⁻¹⁰ и приведенные там ссылки). Поэтому логично ожидать, что перенос различных реакционных серий (диссоциация алифатических и ароматических карбоновых кислот, аммониевых ионов и т.д.) последнего типа из чистой воды в более концентрированные водные растворы Bu_4NBr может в некоторых случаях также сопровождаться не только изменением абсолютных величин pK_a для различных кислот и оснований, но также и существенным варьированием относительных чувствительностей изучаемых реакционных серий к эффектам заместителей.

Сказанное подтверждается результатами работ Стейгмана и Сассемана^{11, 12}, которыми определены величины pK_a кислотной диссоциации ряда замещенных бензойных кислот, фенолов, ионов анилина, а также и некоторых алифатических карбоновых кислот и ионов аммония в 7.75 моляльном (2.34 М) водном растворе бромистого тетрабутиламмония.

Судя по характеристикам брутто-полярности ($E_T = 49,6$ ккал/моль) и по параметру электрофильной сольватирующей способности ($E = 9,3$), 7.75 м раствор Bu_4NBr находится¹ несколько ближе к воде ($E_T = 63,3$ ккал/моль, $E = 21,7$), чем к ДМСО ($E_T = 45,0$ ккал/моль, $E = 3,3$) или к ~30 моляльному водному раствору ($E_T = 46,4$ ккал/моль, $E = 7,6$) Bu_4NBr . Следовательно, измеряемые в указанном солевом растворе для различных реакционных серий величины pK_a , в свою очередь, должны иметь значения, которые также являются промежуточными по сравнению с соответствующими величинами для воды, с одной стороны, и для ДМСО или ~30 м раствора Bu_4NBr , с другой.

Действительно, сравнительный анализ данных^{11, 12} ука-

занных авторов показывает, что величины pK_a для изученных ОН-кислот увеличиваются довольно значительно (около 2 единиц pK_a), в то время, как в случае серии алифатических ионов аммония, в согласии с результатами ряда других работ^{3, 7, 13}, абсолютные величины pK_a практически не меняются.

Подробный сравнительный анализ эффектов среды на относительную чувствительность ряда кислотно-основных равновесий к эффектам строения, сопровождающих переход из воды в 7.75 м водный раствор Bu_4NBr , проведен в 1978 г. в рамках уравнения (I) в работе¹⁴. Был сделан вывод, что по имеющимся в то время экспериментальным данным уравнение (I) соблюдается для всех рассмотренных реакционных серий. При этом найдено, что в то время как наклоны b_i для различных реакционных серий в общем случае различные, то отрезки ординат a_i для отдельных прямых не различаются друг от друга в пределах их статистических погрешностей.

Другими словами, предполагается, что при обработке данных в рамках уравнения (I) точки для различных реакционных серий группируются около прямых с различающимися друг от друга наклонами b_i , которые (возможно, несколько неожиданно, см. ниже) пересекаются в одной и той же точке.

Действительно, в простейшем случае, при допущении, что зависимости величин pK_{as}^i и pK_{ak}^i для i -того процесса в двух растворителях s и k от одного и того же "внутреннего" структурного фактора (индукционный эффект или электроотрицательность заместителя, заряд на реакционном центре и т.д.), с количественной характеристикой X_i (например, постоянные заместителей σ^* и др.) описываются линейными уравнениями:

$$pK_{as}^i = a_{os} + b_s X_i, \quad (2)$$

и
$$pK_{ak}^i = a_{ok} + b_k X_i, \quad (3)$$

где a_{os} и a_{ok} — величины pK_a для стандартного заместителя, a_{bs} и b_k — постоянные реакционной серии, можно показать, что сочетание двух последних уравнений приводит к уравнению, идентичному с уравнением (I):

$$pK_{as}^i = b_i pK_{ak}^i + a_i, \quad (4)$$

$$\text{где } b_1 = b_s/b_k \quad (5)$$

$$\text{и } a_1 = a_{os} - a_{ok}(b_s/b_k) \quad (6)$$

Понятно, что аналогичные соотношения (2)–(6) уравнения могут быть также написаны для других произвольно выбранных процессов (например, для j -ого, l -ого и т.д.). Следовательно, даже для такого, наиболее простого случая (величины pK_a зависят лишь от одного и того же структурного фактора) условием пересечения прямых при сопоставлении величин pK_a в двух растворителях s и k в случае различных по своей природе реакционных серий i, j, l и т.д. (алифатические и ароматические OH-кислоты, нейтральные и катионные кислоты и т.д.) является а priori довольно маловероятная независимость (постоянство) величин типа $a_1 = a_{os} - a_{ok}(b_s/b_k)$ от природы реакционной серии.

Ввиду малой репрезентативности некоторых наборов данных из ^{II}, ¹² (весьма ограниченное число измерений pK_a в 7.75 м водном растворе Bu_4NBr для алифатических и ароматических ионов аммония, а также для фенолов), доступных автору работы ¹⁴, в настоящей работе представлялось целесообразным провести дальнейшую проверку зависимости (I) на базе более широкого и более представительного банка данных по величинам pK_a в 7.75 м водном растворе Bu_4NBr . С этой целью в экспериментальной части настоящей работы предпринята попытка определения в указанной среде величин pK_a для ряда соединений, которые наиболее полно расширяют как их диапазон, так и набор включенных заместителей.

Экспериментальная часть

В настоящей работе использовалась потенциометрическая методика, разработанная в ее основных чертах Стейгманом и Сассманом ^{II}, ¹² для определения величин pK_a нейтральных и катионных кислот в 7.75 моляльном водном растворе Bu_4NBr . Титрантом служил 1 М водный раствор КОН.

Применялась аппаратура, использованная в наших предыдущих работах ^{5, 7, 8, 15} по определению величин pK_a кислотной диссоциации кислот вышеуказанных типов в среде ДМСО.

Bu_4NBr ("ч") очищен как описано в работе^I.

Величины pK_a кислот в водном растворе 7.75 м водном растворе Bu_4NBr стандартизованы относительно величины $\text{pK}_a = 6.30$ для бензойной кислоты, принятой в работах^{II, 12} Стейгманом и Сассманом.

Воспроизводимость определенных нами величин pK_a колеблется в пределах ± 0.05 — 0.1 единиц pK_a .

Измеренные в настоящей работе величины pK_a для 7.75 м водного раствора Bu_4NBr приведены в табл. I.

Статистический анализ сопоставления совокупности измеренных в настоящей работе и в работах Стейгмана и Сассмана^{II, 12} величин pK_a для 7.75 м водного раствора Bu_4NBr , с одной стороны, и соответствующих величин pK_a для водного раствора^{14, 16}, с другой стороны, в рамках уравнения (I), проводился отдельно для различных реакционных серий методом наименьших квадратов.

Результаты такого анализа приведены в табл. 2 и изображены на рис. I.

Обсуждение результатов

Из рис. I и табл. 2 видно, что в некотором приближении перенос различных реакционных серий для кислотной диссоциации нейтральных и катионных кислот Бренштеда описывается в рамках уравнения (I). При этом не вызывает сомнения, что как наклоны b_1 , так и отрезки ординат a_1 могут различаться для реакционных серий различной химической природы весьма существенно. Так, для двух исследованных реакционных серий (первичные ионы аммония, 2-замещенные бензойные кислоты) чувствительность последних к эффектам строения в 7.75 м водном растворе Bu_4NBr и в чистой воде практически, в пределах их доверительных пределов, одинаковая. Аналогичный переход алифатических карбоновых кислот, замещенных фенолов и 3- или 4-замещенных бензойных кислот из воды в 7.75 м водный раствор Bu_4NBr результируется в несомненном увеличении чувствительности последних реакционных серий к факторам строения вследствие уменьшения электрофильной сольватирующей способности растворителя. При этом, в отличие от реакционных серий 2-, 3-, и 4-замещен-

Таблица I

Величины pK_a для некоторых нейтральных и катионных кислот в 7.75 моляльном водном растворе Bu_4NBr при 25°C^a

№ пп	Кислота	pK_a
I.	C_6H_5COOH	6.30 ^{11,12}
2.	$C_6H_5CH_2COOH$	6.60±0.10
3.	$CNCH_2COOH$	3.95±0.04
4.	$F_2CHCOOH$	2.91±0.10
5.	CF_3COOH	1.85±0.04
6.	$HC=CCOOH$	4.10±0.07
7.	$(CH_3)_3CCOOH$	7.26±0.04
8.	$3-CF_3C_6H_4COOH$	5.40±0.05
9.	$3,5-(CF_3)_2C_6H_3COOH$	4.08±0.05
10.	$2,6-(NO_2)_2C_6H_3OH$	3.3±0.15
11.	$(CH_3)_3N(Cl)CH_2COOH$	3.14±0.03
12.	$2,4,6-(NO_2)_3C_6H_2OH$	1.95±0.10
13.	$CH_3ONH_2 \cdot HCl$	4.77±0.05
14.	$CH_3ONHCH_3 \cdot HCl$	6.70±0.10
15.	$(CH_3)_2NOH \cdot HCl$	3.85±0.05
16.	$(CH_3)_2NCH_2CN \cdot HClO_4$	4.17±0.06
17.	$CF_3CH_2NH_2 \cdot HCl$	5.45±0.10
18.	$(CH_3)_2NCH_2COOC_2H_5 \cdot HClO_4$	6.83±0.10

а -- Для величин pK_a указаны их доверительные пределы. Концентрации титруемых кислот находились в пределах от 5×10^{-3} — 5×10^{-2} моль/л.

Таблица 2

Результаты статистического анализа сопоставления в рамках уравнения (I) кислотности некоторых нейтральных и катионных кислот в 7.75 моляльном водном растворе Bu_4NBr и в воде*

№ пп	Реакционная серия	b	a_1	r	s	n
1	2	3	4	5	6	7
I. а)	Алифатические XCOOH	1.30 (0.05)	0.72 (0.23)	0.973	0.49	37
б)	—	1.18 (0.02)	1.29 (0.11)	0.994	0.18	29**
2. а)	Бензойные кислоты $2\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	0.967 (0.096)	2.82 (0.31)	0.971	0.16	8
б)	$3\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	2.08 (0.20)	-2.36 (0.78)	0.961	0.14	11
в)	$4\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	1.95 (0.19)	-2.04 (0.78)	0.960	0.22	11
3. а)	Фенолы $2,6\text{-X}_1\text{X}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{OH}$	1.49 (0.06)	-2.71 (0.42)	0.999	0.23	3
б)	$3\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{OH}$	1.35	-1.36	—	—	2
в)	$4\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{OH}$	1.45	-2.1	—	—	2
г)	2-, 3- или 4-замещенные фенолы	1.46 (0.04)	-2.39 (0.29)	0.998	0.23	7***

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
4. Алифатические аммониевые ионы						
а) XNH_3^+		0.957 (0.016)	0.37 (0.16)	0.999	0.09	13
б) $\text{X}_1\text{X}_2\text{NH}_2^+$		0.613 (0.061)	3.71 (0.63)	0.963	0.36	10
в) $\text{X}_1\text{X}_2\text{X}_3\text{NH}^+$		0.726 (0.108)	2.09 (0.88)	0.959	0.74	6

* В таблице, в столбцах 2 и 3, в скобках под регрессионными коэффициентами b_1 и a_1 указаны их доверительные интервалы, r и s -- соответственно корреляционный коэффициент и стандартное отклонение, n -- число точек в выборке.

** Исключены точки для $\text{X} = \text{CH}_2\text{COOH}$; $(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COO}^-$, $\text{C}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{COOH}$, $\text{C}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{COO}^-$, cis-CH=CHCOOH и $\text{C}\equiv\text{CH}$.

*** Исключена точка для пикриновой кислоты

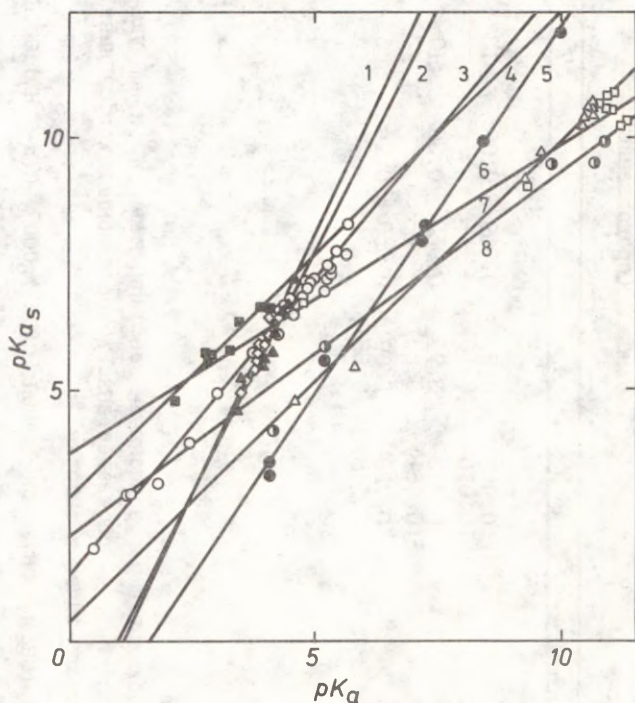


Рис. 1. Сопоставление кислотности некоторых нейтральных и катионных кислот в 7.75 моляльном водном растворе Bu_4NBr (pK_{as}) и воде (pK_{a}): 1) 3-замещенные бензойные кислоты ($\diamond$), 2) 4-замещенные бензойные кислоты ($\blacktriangle$), 3) алифатические карбоновые кислоты ($\circ$), серия 1б из табл. 2, 4) 2-замещенные бензойные кислоты ($\blacksquare$), 5) 2-, 3- или 4-замещенные фенолы ($\bullet$), 6) вторичные ионы аммония ($\square$), 7) первичные ионы аммония ($\triangle$), 8) третичные ионы аммония ($\odot$).

ных бензойных кислот, имеющиеся пока в нашем распоряжении весьма скудные данные для 2-, 3- и 4-замещенных фенолов свидетельствуют в пользу приблизительно одинаковой чувствительности эффектов строения в случае последних реакционных серий относительно влияния растворителя.

В случае двух реакционных серий, кислотной диссоциации вторичных и третичных ионов аммония, величина b_1 в 7.75 м водном растворе Bu_4NBr несколько меньше по сравнению с этой же величиной для водного раствора. Последний вывод согласуется со сказанным в работе⁷ относительно переноса реакций кислотной диссоциации алифатических ионов аммония из дипольного апротонного растворителя ДМСО в воду.

При этом обращает на себя внимание, что численные значения коэффициентов b_s для рассмотренных реакционных серий кислотной диссоциации ОН-кислот в 7.75 м водном растворе несколько ближе к соответствующим величинам b_k для водного раствора, чем к величинам, которые относятся к чистому ДМСО. Этот факт, видимо, объясняется (см. выше) обстоятельством, что электрофильная сольватирующая способность (которая главным образом ответственна за стабилизацию анионной формы кислоты) 7.75 м водного раствора Bu_4NBr гораздо ближе к соответствующей характеристике воды, чем ДМСО.

Из вышеизложенного (см. ур. (6)) следует, что в наиболее простом случае (воздействие лишь одного i -того структурного фактора на данную реакционную серию в различных растворителях s и k отрезок ординаты a_1 из ур. (1) и (4) определяется разностью абсолютных величин pK_a для стандартного соединения в сравниваемых средах s и k скорректированной на соотношение b_s/b_k чувствительностей данной реакционной серии к указанному фактору строения.

Механизм влияния сольватационных взаимодействий на относительную реакционную способность и чувствительность к эффектам среды в пределах реакционных серий кислотной диссоциации нейтральных и катионных кислот рассмотрен нами ранее⁵⁻⁷.

Видно, что в случае рассмотрения одного и того же процесса в двух растворителях лишь при условии $b_s/b_k=1$ величина a_1 из ур. (1) и (4) равна разнице величин a_{os} и a_{ok}

(см. ур. (2) и (3)) в этих двух растворителях. В связи с этим интересно отметить, что согласно данным из табл. 2 отрезок ординаты для серии диссоциации первичных ионов аммония (см. серию 4, а) практически неотличим от нуля, в то время как наклоны ур. (I) и (4) неотличимы от единицы, что свидетельствует о полной компенсации влияния различных по своей природе неспецифических и специфических сольватационных взаимодействий, которые сопровождают перенос нейтрального первичного амина и его протонированной формы из воды в 7.75 м водный раствор Bu_4NBr .

Понятно (см. также выше), что в случае поочередного сопоставления различных по своей химической природе реакционных серий в двух растворителях s и k надо ожидать в рамках подхода, использующего ур. (I), целого набора характерных для каждого процесса и комбинаций растворителей значенний отрезков ординаты a_i и наклонов $b_i = b_s/b_k$.

Именно о такой ситуации свидетельствуют, по-видимому, как данные из табл. 2, так и веерообразное расположение прямых на рис. I. Что касается величин отрезков ординаты для различных процессов, то видно, что они варьируются в широких пределах, от -2.7 (орто-фенолы) до $+3.7$ (вторичные ионы аммония) и близкие значения a_i для некоторых реакционных серий (см. табл. 2) являются скорее всего исключением, чем правилом.

В дальнейшем представляется целесообразным как более подробное изучение некоторых рассмотренных нами серий (в частности, серий диссоциации 2-, 3- и 4-замещенных фенолов), так и расширение набора последних с сопоставлением данных для других реакционных серий (например, величины pK_a замещенных анилинов, пиридинов и т.д.) в воде и в 7.75 моляльном водном растворе Bu_4NBr . Значительный интерес представляет также изучение кислотно-основных равновесий в существенно более концентрированных водных растворах Bu_4NBr . Работы в указанных направлениях нами ведутся.

Литература

- И. И.А. Коппель, Д.Б. Коппель. Реакц. способн. орган. соедн., 21, 106 (1984).

2. I.A. Koppel, V.A. Palm, глава У в книге N.B. Chapman, J. Shorter (Eds.), *Advances in Linear Free Energy Relationships*, Plenum, New York, 1972.
3. К.М. Домаев, Б.А. Королев. Усп. химии, 49, 2065 (1980).
4. Chr. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, 1988.
5. И.А. Коппель, Ю.Б. Коппель, В.О. Пихл, этот журнал, 25, 73 (1988).
6. И.А. Коппель, Ю.Б. Коппель, В.О. Пихл, этот журнал, 24, 385 (1987).
7. И.А. Коппель, Ю.Б. Коппель, Л.И. Мууга, В.О. Пихл, этот журнал, 25, 121 (1988).
8. И.А. Коппель, А.О. Кыргесаар, Ю.Б. Коппель, В.О. Пихл, этот журнал, 26, 258 (1988).
9. R.W. Taft, R.D. Topsom, *Progress Phys. Org. Chem.*, 16, 1 (1987).
10. R.W. Taft, I.A. Koppel, R.D. Topsom, F. Anvia, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 2047 (1990).
11. J. Steigman, D. Sussman, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 6400, 6406 (1967).
12. J. Steigman, R. DeIasi, H. Sibnfeld, D. Sussman, *J. Phys. Chem.*, 72, 1132 (1968).
13. I.M. Kolthoff, M.K. Chantooni, S. Bhowmik, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 23 (1968).
14. В.М. Нуммерт, этот журнал, 15, 423 (1978).
15. И.А. Коппель, Л.А. Морецкая, Ю.Б. Коппель, В.О. Пихл, этот журнал, 14, 86 (1977).
16. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, В.А. Пальм (ред.), т. I(I), 2(I), Москва, ВИНТИ, 1975-1976.
17. И.А. Коппель, этот журнал, 24, 253 (1987).

УДК 543.257.1+547.583.5

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНИЛАНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ. УП. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНИЛАНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В БИНАРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ДИОКСАН-ВОДА

А.Н.Гайдукевич, Е.Н.Свечникова, Е.В.Дынный, А.А.Кравченко, Е.Е.Микитенко, В.Н.Выдашенко

Харьковский государственный фармацевтический институт, г.Харьков, Украинская ССР

Поступило 11 декабря 1989 г.

Исследованы кислотно-основные свойства биологически активных производных фенилантраниловой кислоты в бинарном растворителе диоксан-вода (60 объемных процентов диоксана) при 25°C. Проанализировано влияние природы и положения заместителей в молекуле на величину pK_a . Рассчитаны корреляционные уравнения связи pK_a с σ -константами Гаммета, с σ_I и σ_C константами. Показано, что большее влияние на величину pK_a оказывает индукционный эффект заместителя. Определен трансмиссионный фактор π' для фрагмента  -NH- ($\pi' = 0,49$).

Для изучения связи химическая структура-биологическое действие производных фенилантраниловой кислоты, обладающих разнообразными фармакологическими эффектами, проведены систематические исследования кислотно-основных свойств 84 соединений в стандартных условиях.

Константы ионизации исследованных кислот определялись методом потенциометрического титрования в бинарном растворителе диоксан-вода (60 объемных процентов диоксана) при 25°C. Методика эксперимента описана далее.

Как следует из табл. I, на величину констант ионизации производных фенилантраниловых кислот влияет природа и положение заместителей как в антраниловом, так и в неантраниловом фрагментах молекулы: в обоих случаях введение акцепторных заместителей закономерно увеличивает силу кислот, донорные заместители оказывают противоположный эффект. Однако, чувствительность молекулы к введению одного и того же заместителя в антраниловый и неантраниловый фрагменты молекулы существенно разнятся: введение 4-NO₂ заместителя в неантраниловый фрагмент вызывает уменьшение pK_a всего на 0,58 единицы pK_a, появление этого же заместителя в антраниловом фрагменте молекулы уменьшает pK_a на 1,35 единицы pK_a. Вероятно, это связано как с удаленностью неантранилового фрагмента от реакционного центра, так и с изолирующим влиянием мостиковой группы -NH₂.

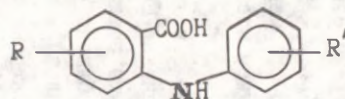
Количественная оценка влияния заместителей в неантраниловом фрагменте молекулы проводилась по уравнению Гаммета (табл. 2). Из данных этой таблицы следует, что реакционная константа ρ для всех исследованных серий близка (за исключением незамещенных фенилантраниловых кислот) и невелика по абсолютной величине, т.е. передача электронных эффектов заместителей на реакционный центр через мостиковую NH-группу существенно затруднена ($\rho_{R-C_6H_4-COOH} = 1,47$ в 60% водном диоксане³).

Использование индукционных констант заместителей (σ_I) в корреляционных уравнениях pK_a - $f(\sigma_I)$ (табл. 3) приводит к резкому ухудшению статистических характеристик. Отсюда следует, что для исследованных соединений, наряду с индукционным эффектом заместителя, на кислотно-основные свойства влияет и эффект сопряжения.

С целью оценки индукционного эффекта и эффекта сопряжения заместителей в неантраниловом фрагменте молекулы рассчи-

Таблица I

Константы ионизации pK_a производных фенилантраниловых кислот в бинарном растворителе диоксан-вода при 25°C



R \ R		H	4-Cl	4-Cl,5-NO ₂	3-NO ₂	4-NO ₂	5-NO ₂	3,5-NO ₂
R'	H	6,65 $\pm$ 0,04 6,96*	6,38 $\pm$ 0,02 6,50*	5,08 $\pm$ 0,04		5,30 $\pm$ 0,07 5,42*	5,32 $\pm$ 0,03 5,51*	4,06 $\pm$ 0,01
	2'-CH ₃	6,70 $\pm$ 0,05 7,00*	6,46 $\pm$ 0,04 6,65*	5,21 $\pm$ 0,06	5,40 $\pm$ 0,03	5,40 $\pm$ 0,05 6,54*	5,44 $\pm$ 0,04 5,60*	4,14 $\pm$ 0,04 4,44*
	3'-CH ₃				5,40 $\pm$ 0,04			4,09 $\pm$ 0,04 4,45*
	4'-CH ₃	6,72 $\pm$ 0,03 7,00*	6,48 $\pm$ 0,04 6,62*	5,22 $\pm$ 0,03	5,44 $\pm$ 0,05	5,43 $\pm$ 0,03 5,55*	5,54 $\pm$ 0,04 5,63*	4,15 $\pm$ 0,05 4,48*
	2',4'-CH ₃			5,33 $\pm$ 0,06				
	3',4'-CH ₃		6,51 $\pm$ 0,05	5,28 $\pm$ 0,06	5,46 $\pm$ 0,04			
	2'-OCH ₃	6,82 $\pm$ 0,04 7,12*	6,60 $\pm$ 0,03 6,60*	5,30 $\pm$ 0,05	5,50 $\pm$ 0,04 5,79*	5,52 $\pm$ 0,04 5,65*	6,51 $\pm$ 0,06 5,69*	4,34 $\pm$ 0,03 4,57*

Продолжение табл. I

I	2	3	4	5	6	7	8
3'-OCH ₃				5,24±0,06 5,59*		5,23±0,02 5,48*	
4'-OCH ₃	6,78±0,04 7,06*	6,59±0,06 6,61*	5,30±0,03	5,48±0,02 5,65*	5,45±0,04 6,56*	5,50±0,06 5,58*	4,15±0,04 4,52*
3',4'-OCH ₃					5,42±0,05		
2'-Cl	6,50±0,07 6,82*	6,25±0,07 6,31*	4,95±0,06	5,14±0,07	5,14±0,06 5,38*		3,90±0,07
3'-Cl		6,14±0,06 6,26*		5,00±0,03		5,04±0,05 5,30*	3,74±0,06
4'-Cl	6,48±0,05 6,84*	6,30±0,06 6,29*	4,93±0,06	5,15±0,06	5,13±0,05 5,25*		3,90±0,05
2'-Bu							3,90±0,07 4,35*
3'-Bu		6,09±0,05		5,00±0,04			3,70±0,03 4,21*
4'-Bu				5,14±0,05		5,14±0,05 5,29*	3,93±0,04 4,26*

Продолжение табл. I

I	2	3	4	5	6	7	8
3'-I							$3,80 \pm 0,04$ $4,27^*$
4'-I		$6,08 \pm 0,03$ $6,35^*$					$3,82 \pm 0,03$ $4,26^*$
3'-NO ₂		$5,86 \pm 0,06$					
4'-NO ₂		$5,80 \pm 0,05$					
Серия	I	2	3	4	5	6	7

* Данные работы I получены для растворов веществ с концентрацией 0,001 М

Таблица 2

Параметры корреляционных зависимостей
 $pK_a = pK_a^0 + \rho \sigma$ производных N-фенилантраниловой
 кислоты

№ серии	pK_a^0	ρ	n	S	r
1	6,63 $\pm$ 0,02	-0,62 $\pm$ 0,04	7	0,0019	0,992
2	6,38 $\pm$ 0,03	-0,73 $\pm$ 0,05	14	0,0044	0,987
3	5,09 $\pm$ 0,01	-0,73 $\pm$ 0,05	9	0,0012	0,997
4	5,30 $\pm$ 0,01	-0,74 $\pm$ 0,06	13	0,0022	0,993
5	5,30 $\pm$ 0,02	-0,73 $\pm$ 0,08	9	0,0020	0,991
6	5,33 $\pm$ 0,03	-0,77 $\pm$ 0,09	8	0,0038	0,982
7	4,04 $\pm$ 0,03	-0,75 $\pm$ 0,09	14	0,0042	0,970

$$\bar{\rho} = 7,24$$

Таблица 3

Параметры корреляционных зависимостей
 $pK_a = pK_a^0 + \rho \sigma_I$ производных фенилантраниловой кислоты

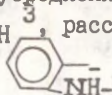
№ серии	pK_a^0	ρ	n	S	r
1	6,73 $\pm$ 0,16	-0,35 $\pm$ 0,27	7	0,1140	0,571
2	6,53 $\pm$ 0,14	-0,85 $\pm$ 0,31	14	0,1594	0,812
3	5,25 $\pm$ 0,12	-0,47 $\pm$ 0,35	9	0,3958	0,648
4	5,44 $\pm$ 0,10	-0,69 $\pm$ 0,32	13	0,1116	0,813
5	5,42 $\pm$ 0,14	-0,41 $\pm$ 0,39	9	0,1235	0,609
6	5,48 $\pm$ 0,17	-0,66 $\pm$ 0,43	8	0,1464	0,692
7	4,15 $\pm$ 0,14	-0,63 $\pm$ 0,32	14	0,1373	0,702

таны параметры уравнения (I), приведенные в табл.4:

$$pK_a = pK_a^0 + \rho_I \sigma_I + \rho_C \sigma_C \quad (I)$$

Обращает внимание близость величин ρ_I и ρ_C как между собой, так и с реакционной константой ρ (табл.2), т.е. $\rho \approx \rho_I \approx \rho_C$. Сравнение же частных коэффициентов корреляции r_{pK_a, σ_I} и r_{pK_a, σ_C} свидетельствует о большем вкладе индукционного влияния, чем эффекта сопряжения (за исключением серии I).

Используя усредненное значение реакционной константы $\bar{\rho}$ и $\rho_{R-C_6H_4COOH}$, рассчитан трансмиссионный фактор π' для фрагмента



$$\pi' = \frac{\bar{\rho}}{\rho_{R-C_6H_4COOH}} = 0,49 \quad (2).$$

Его величина согласуется с $\pi' = 0,44$ фрагмента $-NH-$ , рассчитанным по реакции нуклеофильного замещения ариламинов с пикрилхлоридом в бензоле ⁴.

Экспериментальная часть

Реактивы. Диоксан использовали марки "осцилляционный", дополнительной очистке не подвергался.

Для приготовления смешанных растворов использовали свежепроткипленный бидистилат, освобожденный от CO_2 .

Производные фенилантраниловой кислоты синтезировались по видоизмененной реакции Ульмана ⁵⁻⁷. Полученные соединения трижды перекристаллизовывались из этанола и высушивались при температуре $105^\circ C$ до постоянной массы. Чистота веществ контролировалась методом тонкослойной хроматографии. Физико-химические параметры полученных веществ соответствовали литературным данным ⁵⁻⁷.

Методика измерения осуществлялась аналогично ⁸. Титрантом служил 0,05 N водный раствор KOH, освобожденный от CO_2 . Концентрация титруемых растворов была 0,005 моль/л. Потенциометрическое титрование проводилось на иономере ЭВ-74 с

Таблица 4

Параметры корреляционной зависимости $pKa = pKa^0 + \rho_I \sigma_I + \rho_C \sigma_C$
производных фенилантраниловой кислоты

№ серии	pKa^0	ρ_I	ρ_C	n	F	S	R	r_{pKa, σ_I}	r_{pKa, σ_C}
I	6,62±0,04	-0,60±0,16	-0,61±0,15	7	25,25	0,001	0,980	0,354	0,524
2	6,36±0,05	-0,68±0,08	-0,80±0,10	14	25,81	0,002	0,980	0,773	0,682
3	5,09±0,01	-0,74±0,03	-0,76±0,04	9	370,1	0,001	0,999	0,648	0,406
4	5,32±0,02	-0,76±0,06	-0,70±0,08	13	72,09	0,001	0,993	0,641	0,397
5	5,30±0,03	-0,73±0,08	-0,73±0,10	9	41,50	0,001	0,988	0,441	0,375
6	5,36±0,05	-0,84±0,11	-0,71±0,11	8	29,79	0,001	0,983	0,692	0,507
7	4,03±0,06	-0,73±0,15	-0,76±0,12	14	14,33	0,002	0,964	0,702	0,546

F – критерий Фишера

R – коэффициент множественной корреляции

использованием стеклянного ЭСП-43-074 и хлорсеребряного ЭВЛ-I М электродов при 25°C. В качестве стандарта определена рКа уксусной кислоты в бинарном растворителе диоксан (60 объемных процентов) - вода. (рКа эксп. = 7,50; 7,52; 7,49⁹).

Для каждого вещества измерения велись в 3-х кратной повторности. Оценка точности полученных результатов проводилась методами математической статистики (надежность 0,95)¹⁰. Расчеты проводились на ПЭВМ "Электроника-85" с использованием программ, алгоритмы которых приведены в II.

Литература

1. В.И.Макурина, А.Н.Гайдукевич, Д.В.Сыч, Л.К.Осипенко, А.А.Кравченко, И.С.Шульга. PCOC, 20, 307 (1983).
2. В.А.Пальм. Основы количественной теории органических реакций. Л., "Химия", 1977.
3. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических и органических реакций. В.А.Пальм (ред.). т.I (I), Москва-Тарту, ВИНТИ. Изд-во ТГУ, 1975.
4. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов. Изд-во Ростовского ун-та, 1966, с. 64.
5. А.Н.Гайдукевич, Е.Я.Левитин, В.А.Грудько. Тез.докл.Респ. научн.конф., Харьков, 3-5 сент. 1981. - Харьков, 1981. - с.139.
6. А.Н.Гайдукевич, Е.Я.Левитин, А.А.Кравченко. Хим.-фарм. ж., 3, 165 (1985).
7. А.Н.Гайдукевич, Е.Е.Микитенко, Е.Н.Свечникова, Г.С.Сахарова. Рукопись деп. в УкрНИИТИ 03.II.87, 15 с.
8. А.Альберт, Е.Сергент. Константы ионизации кислот и оснований. М., "Химия", 1964.
9. G.Douheret. Bull. Soc. Chim. France, 4,1412,(1967)
10. К.Дозрфель. Статистика в аналитической химии. М., "Мир", 1969.
- II. Е.Н.Львовский. Статистические методы построения эмпирических формул. М., "Высшая школа", 1988.

СОДЕРЖАНИЕ

Н.М. Макаревич, С.М. Орлов, А.Л. Чинишян, А.Л. Каньгина. Кинетика реакции алкилхлорформатов с алифатическими аминами	5
Н.К. Ченас, С.Л. Сташкявичене, Д.Д. Кулис. Температурная зависимость кинетических изотопных эффектов при окислении ВНАН хинонами.	14
А.М. Глаз, Л.Н. Савинова, Т.В. Голополосова, С.С. Гитис. Исследование кинетики разложения О-комплекса Нейзенгеймера в смесях тетрагидрофурана со спиртами.	24
Т.И. Первишко, Э.А. Пономарева, Г.Ф. Дворко. Изучение реакций S_N1 с помощью вердазилов. IX. Природа отрицательного солевого эффекта галогеноводородных солей при гетеролизе Ph_2CHBr в ацетонитриле.	35
А. Туулметс, К. Хейноя. Влияние ингибиторов на инициирование реакции Гриньяра. Природа индукционного периода.	42
А. Туулметс, К. Хейноя. Влияние ультразвука на индукционный период реакции Гриньяра.	62
И.А. Коппель, А. Прodelь, Д.Б. Коппель, В.О. Пихл. Кислотность некоторых нейтральных и катионных органических кислот в 7,75 моляльном водном растворе бромистого тетрабутиламония.	72
А.Н. Гайдукевич, В.Н. Свечникова, Е.В. Дынник, А.А. Кравченко, Е.Е. Микитенко, В.Н. Выдашенко. Реакционная способность производных фенилантрапиновой кислоты. УП. Кислотно-основные свойства производных фенилантрапиновой кислоты в бинарном растворителе диоксан - вода.	84

1 руб. 50 коп.