



**ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**TARTU STATE UNIVERSITY**

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ**  
**ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**ORGANIC REACTIVITY**

**ТОМ V VOL.**

**ВЫП. 3 (17) ISSUE**

**Октябрь 1968 October**

**ТАРТУ ★ TARTU**

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
TARTU STATE UNIVERSITY

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ V VOL.

ВЫП. 3 (17) ISSUE

Октябрь 1968 October

ТАРТУ ★ ТАРТУ

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

## I. Эффекты строения

стр.

- В.И. М и н к и н, В.А. Б р е н ь, Е.Н. М а л ы ш е в а.  
Основность и строение азометинов и их структурных аналогов. Ш. Анализ влияния электронных эффектов заместителей в ядре бензальалкилиминов на их основность методами корреляционного анализа и квантовой химии. . . . . 565
- В.А. П а л ь м, Отсутствие электростатического взаимодействия через остов молекулы. . . . . 583
- И.Ф. Т у п и ц ы н, Н.Н. З а ц е п и н а, А.В. К и р о в а, Ю.М. К а п у с т и н. Кинетика основного дейтерообмена и реакционная способность гетероароматических соединений. I. Влияние структуры на обменную способность замещенных пиридинов, хинолина, изохинолина, диазинов. . . . . 601
- И.Ф. Т у п и ц ы н, Н.Н. З а ц е п и н а, Ю.М. К а п у с т и н, А.В. К и р о в а. Кинетика основного дейтерообмена и реакционная способность гетероароматических соединений. II. Влияние структуры на обменную способность замещенных пиридин-N-окисей и нитроароматических соединений. . . . . 613
- И.Ф. Т у п и ц ы н, Н.Н. З а ц е п и н а, А.В. К и р о в а. Кинетика основного дейтерообмена и реакционная способность гетероароматических соединений. Ш. Квантово-химическое исследование реакции дейтерообмена некоторых ароматических N-окисей. . . . 626
- И.Ф. Т у п и ц ы н, Н.Н. З а ц е п и н а, А.В. К и р о в а, Ю.М. К а п у с т и н. Кинетика основного дейтерообмена и реакционная способность гетероароматических соединений. IV. Параметры активации катализируемой основаниями реакции дейтерообмена азотсодержащих гетероциклов и замещенных бензолов. 636

- В.А. Б р е н ь, В.И. М и н к и н, А.Д. Г а р н о в с к и й,  
Е.В. Б о т к и н а, Б.С. Т е н а й с е ч у к. Основ-  
ность и строение азометинов и их структурных аналогов.  
IV. 2-арилбензазолы. . . . . 651
- Н.А. В о р о н ц о в а, Н.Л. П о з н а н с к а я, О.Н.  
В л а с о в, Н.И. Ш в е ц о в - Ш и л о в с к и й.  
Константы ионизации некоторых замещенных в ядре  
бензоксазолинонов и бензоксазолинтенонов. . . . . 665
- Е.В. Т и т о в, Л.М. К а п к а н, В.И. Р ы б а ч е н к о,  
Н.Г. К о р ж е н е в с к а я. Спектры ЯМР и кисло-  
тно-основные свойства некоторых гидразидов карбоно-  
вых кислот. . . . . 673
- Л.Л. П о п о в а, И.Д. С а д е к о в, В.И. М и н к и н.  
Основность и строение азометинов и их структурных  
аналогов. V. Влияние мезо-арильных заместителей  
на основность 5Н-добензо-(а,г)(1,3)- диазепинов. . 682
- И.Я. Б е р ш т е й н, О.Ф. Г и н з б у р г, Таутомерное  
равновесие в кислых растворах п-аминоазосоединений.  
VI. Сравнительное изучение производных amino-, ди-  
метиламино- и диэтиламиноазосоединений. . . . . 690
- А.Г. К а м р а д. Применение уравнения Гамметта-Тафта  
к реакциям изотопного обмена водорода в фуране,  
тиофене и в некоторых их производных. . . . . 701
- М.Ф. С о р о к и н, Л.Г. Ш о д э, А.Б. Ш т е й н п р е с с,  
Л.Н. Ф о н я к и н. Реакция фенилглицидилового  
эфира с бутанолом в присутствии третичных аминов.  
Влияние строения амина. . . . . 712
- Л.И. Л а г у т с к а я, В.А. Д а д а л и. Применение  
метода молекулярных орбит к интерпретации результа-  
тов полярографического исследования некоторых ге-  
тероатомных систем. VII. Пара-замещенные нитробен-  
золы и бензальдегиды. . . . . 722

- В.Я. Ф а й н. Некоторые количественные закономерности в электронных спектрах производных антрахинона. . . . 735
- А.В. Ф и н к е л ь ш т е й н, Н.А. Т а р б е е в а, Л.С. К а р е л и н а. Спектры поглощения и реакционная способность некоторых ароматических соединений. ХУП. Гидрирование замещенных производных бензаль-ацетона. . . . . 750
- В.А. Б р е н ь, Е.Н. М а л ы ш е в а, В.И. М и н к и н. Основность и строение азометионов и их структурных аналогов. УІ. Термодинамические характеристики реакции ионизации сопряженных кислот азометионов. . . 763
- Л.М. Л и т в и н е н к о, А.Ф. П о п о в, Р.С. П о п о в а, Л.П. С н а г о щ е н к о. Способность мостикового звена в двухядерных системах к электронодонорному сопряжению и электронная проводимость. . . . . 774
- С.В. Б о г а т к о в, Е.Я. Б о р и с о в а, Г.Р. К а л и н и н а, Т.Д. С о к о л о в а. О зависимости трансмиссионного коэффициента  $Z_{CH_2}^*$  от характера реакционного центра. . . . . 793

### П. Механизмы реакций

- А.Ф. Б а б и ч е в а, О.М. П о л у м б р и к и А.А. Я с н и к о в. Ион-радикальный механизм ацилоиновой конденсации, катализируемой солями тиазолия . . 802

### Ш. Эффекты среды

- И.Ф. Т у п и ц ы н, Н.Н. З а ц е п и н а, А.В. К и р о в а, Ю.М. К а п у с т и н. Кинетика основного дей-терообмена и реакционная способность гетероароматических соединений. У. Влияние состава среды на скорость водородного обмена азотосодержащих гетероциклов. . . . . 806

- С.М. Шейн, А.В. Евстифеев. Роль спиртов в реакциях алкоголиза ароматических хлорпроизводных. .817
- В.П. Мамаев, О.А. Загуляева, С.М. Шейн, А.И. Швец, В.П. Кривопапов. Кинетика реакций замещенных 2-хлорпиримидинов с пиперидином. 824
- В.А. Савёлова, Л.М. Литвиненко. О некоторых особенностях влияния полярности среды на реакции ацилирования. . . . . 838
- Л.М. Литвиненко, В.А. Савёлова. Влияние растворителя на скорость образования арилсульфанилидов. . . . . 862

#### IV. Дискуссионный материал.

- Ж.В. Нуне. Comment on the Transmission of Electronic Effects across  $-SO_2-$  and  $-O-$  bridging groups. . . . 886  
(на английском языке).

C O N T E N T S

I. Structural Effects

pp.  
(Summaries)

V.I. M i n k i n, V.A. B r e n, E.N. M a l y s h e v a. Basicity and Structure of Azomethines and Related Compounds. III. The Analysis of the Substituents Electrone Effects Influence in Benzalalkylimine Nucleus on their Basicity by Correlative and Quantum Methods. . . . .	582
V.A. P a l m. Absence of Electrostatic Interaction through the Frame of the Molecule. . . . .	592
J.F. T u p i z i n, N.N. Z a t z e p i n a, A.W. K i r o w a, Ju.M. K a p u s t i n. Kinetics of the Basic Isotopic Hydrogen Exchange and Reactivity of the Heteroaromatic Compounds. I. The influen- ce of the structure on hydrogen activity of the substituted pyridines, quinoline, isoquinoline and diazines. . . . .	612
J.F. T u p i z i n, N.N. Z a t z e p i n a, Ju.M. K a p u s t i n, A.W. K i r o w a. Kinetics of the Basic Isotopic Hydrogen Exchange and Reactivity of yhe Heteroaromatic Compounds. II. The influ- ence of the structure on hydrogen activity of the substituted pyridine-N-oxides and nitrobenzenes..	625
J.F. T u p i z i n, N.N. Z a t z e p i n a, A.W. K i r o w a. Kinetics of the Basic Isotopic Hydrogen Exchange and Reactivity of the Heteroaromatic Com- pounds. III. The quantum-chemical investigation of isotopic hydrogen exchange of several aromatic N-oxides. . . . .	635
J.F. T u p i z i n, N.N. Z a t z e p i n a, A.W. K i r o w a, Ju.M. K a p u s t i n. Kinetics of the Basic Isotopic Hydrogen Excahange and Reactivity of the Heteroaromatic Compounds. IV. Activation	

- parameters of isotope exchange reaction of nitrogen heterocycles and substituted benzenes. . . . . 649
- V.A. Bren, V.I. Minkin, A.D. Granovskiy, E.V. Botkina, B.S. Tenayseczuk. Basicity and Structure of Azomethines and Related Compounds. IV. 2-Arylbenzazoles. . . . . 664
- N.A. Vorontsova, N.L. Poznanskaya, O.N. Vlasov, N.I. Shvetsov-Shilovskiy. Ionisation Constants of Some Substituted Benzoxazolineones-2 and Benzoxazolinethiones-2. . . 672
- E.V. Titov, L.M. Kapkan, V.I. Ribachenko, N.G. Korzhenevskaya. NMR Spectra and Acid - Base Properties of Some Carboxylic Acid Hydrazides. . . . . 681
- L.L. Popova, I.D. Sadekov, V.I. Minkin, Basicity and Structure of Azomethines and Related Compounds. V. The Influence of Mezo-Aryl Substituents on the Basicity of 5H-Dibenzo-(d,f)(1,3)-Diazepines. . . . . 689
- I.J. Bernstein, O.F. Ginsburg. Tautomeric Equilibria in Acid Solutions of n-Aminoazocompounds. I. Comparative Investigation of Amino-, Dimethylamino- and Diethylaminoazobenzene Derivatives. . . . 700
- A. Kamrads. Application of the Hammett-Taft Equation to the Isotopic Exchange Reactions of the Furan, Thiophene and its Derivatives. . . . . 711
- M.E. Sorokin, L.G. Shode, A.B. Sheinpress, L.N. Finyakin. The Effect of the Amine Structure on the Reaction of Phenyl Glycidyl Ether with Butanol in the Presence of Tertiary Amines. . . . . 721
- L.I. Lagutskaya, V.A. Dadali. The Application of MO Method to the Interpretation of Polaro-

graphical Date of Some Heteroaromatic Systems.

II. Para-substituted Nitrobenzene and Benzaldehyde. .733

- V. Ja. F a i n. Some Quantitative Relationships Concerning Electronic Spectra of Anthraquinone Derivatives.749
- A.V. F i n k e l s t e i n, N.A. T a r b e e v a, L.S. K a r e l i n a. Absorbtion Spectra and Reactivity of Some Aromatic Compounds XVII Hydrogenisation of Substituted Derivatives of Benzalacetone. . . . . 76I
- V.A. B r e n, E.N. M a l y s h e v a, V.I. M i n k i n. Basicity and Structure of Azomethines and Related Compounds. VI. The Thermodynamic Parameters of the Acid-Base Equilibrium of Azomethines. . . . . 773
- L.M. L i t v i n e n k o, A.F. P o p o v, R.S. P o p o v a, L.P. S n a g o s c h e n k o. Ability of the Bridge Link in Binucleus Systems to the Electron-donor Conjugation and Electronic Conductivity. . . . 792
- S.V. B o g a t k o v, E.Ja. B o r i s o v a, G.R. K a l i n i n a, T.D. S o k o l o v a. On the Dependence of Fall-Off Factor  $Z^{*CH_2}$  on the Reaction Centre Character. . . . . 80I

II. Reaction Mechanisms

- A.F. B a b i t c h e v a, O.M. P o l u m b r i k, A.A. Y a s n i k o v. Ion-Radical Mechanism of Acyloin Condensation, Catalysed by Salts of Thiazolium. . . 805

III. Solvent Effects

- J.F. T u p i z i n, N.N. Z a t z e p i n a, A.W. K i r o w a, Ju.M. K a p u s t i n. Kinetics of the Basic Isotopic Hydrogen Exchange and Reactivity of the Heteroaromatic Compounds. V. Influence of the composition of solvent on the rate of isotope exchange reaction of nitrogen heterocyclic compounds. . . . 8I6

S.M. She in, A.V. Ev st i f e y e v. The Role of Alcohols in the Reactions Aromatic Chloroderivati- ves Alcoholysis . . . . .	.823
V.P. M a m a y e v, O.A. Z a g u l y a e v a, S.M. S h e i n, A.I. S h v e t s, V.P. K r i v o p a - l o v. The Kinetics of the Reactions of the Substi- tuted 2-Chloropyrimidines with Piperidine. . . . .	.837
V.A. S a v j o l o v a, L.M. L i t v i n e n k o. Some Features of the Influence of Medium Polarity on Acylation Reactions. . . . .	860
L.M. L i t v i n e n k o, V.A. S a v j o l o v a. The Influence of Solvents on Aryl Sulfoanilides Formation Rate. . . . .	884

IV. Discussion.

J.B. H y n e. Comment on the Transmission of Electronic Effects across $-SO_2-$ and $-O-$ bridging groups. . . .	886
---	-----

## ОСНОВНОСТЬ И СТРОЕНИЕ АЗОМЕТИНОВ И ИХ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ

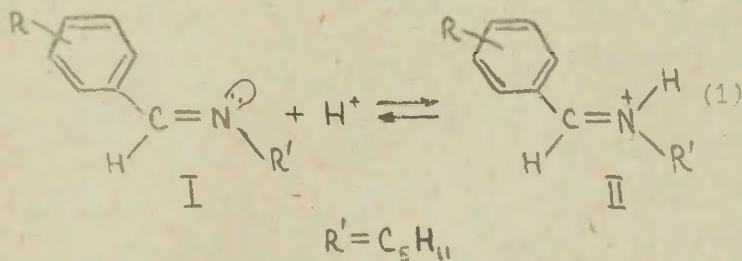
### III. АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ЯДРЕ БЕНЗАЛЬАЛКИЛИМИНОВ НА ИХ ОСНОВНОСТЬ МЕТОДАМИ КОРРЕЛЯЦИОННОГО АНАЛИЗА И КВАНТОВОЙ ХИМИИ.

В.И.Минкин, В.А.Брень, Е.Н.Мальшева

Ростовский-на-Дону государственный университет,  
Ростов-на-Дону

Поступило 1 июля 1968 г.

Задачей настоящей работы была корреляция основности **N**-алкильных производных бензальдиминына типа I ( $R' = \text{Alk}$ ). В отличие от изученных ранее производных бензальанилина<sup>1,2</sup> ( $R' = \text{Ar}$ ) строение соединений I не осложнено конкуренцией эффектов  $n, \pi$ - и  $\pi, \pi$ -сопряжения между двумя арильными ядрами<sup>3</sup>, что облегчает интерпретацию влияния заместителей R на положение равновесия (1). Указанное обстоятельство существенно при приложении к соединениям I, II расчётных квантово-химических методов.



## Экспериментальная и расчётная часть

Исходные соединения получены согласно методике<sup>4</sup> из соответствующих альдегидов и амиламина. Т. кип. азометинов приведены в табл. 1. Все соединения были проанализированы, данные элементарного анализа отвечают формуле строения I.

Методика и результаты измерений. Термодинамические константы ионизации сопряжённых кислот азометинов II определены методом потенциометрического титрования в безводном ацетонитриле при  $25 \pm 0,1^\circ$  как описано ранее<sup>1,2</sup>. В качестве титранта использовался 0,1N раствор  $HClO_4$  в ацетонитриле. Значения  $pK_a$  представлены в табл. 1

Таблица 1.

Температуры кипения азометинов и величины  $pK_a$  ( $25^\circ$ , ацетонитрил)

R	n-NMe <sub>2</sub>	n-OH	n-SCH <sub>3</sub>	n-OCH <sub>3</sub>	n-CH <sub>3</sub>
Т. кип.	159/3	185/4	149/3	135/3	135/8
$pK_a$	16.87	14.80	13.76	14.76	13.83

R	H	n-F	m-Cl	n-Cl	m-NO <sub>2</sub>	n-NO <sub>2</sub>
Т. кип.	117/7	116/8	142/9	132/5	175/8	172/8
$pK_a$	13.29	13.03	12.22	12.68	11.31	11.01

Корреляционная обработка результатов измерений осуществлена на ЭВМ Раздан-2 по несколько модифицированной программе<sup>2</sup>. Результаты даны в табл. 2-5.

Квантовомеханические расчёты энергетических состояний и  $\pi$ -электронных конфигураций соединений I, II выполнены по методу ССП МО в приближении Попла по программе и с параметрами, описанными в работе<sup>5</sup>, параметры для заместителей  $\text{NO}_2, \text{Cl}, \text{F}$  взяты согласно<sup>6,7</sup>. Расчёт  $\sigma$ -электронных распределений проведён по методу Дель Ре<sup>8</sup> с использованием программы<sup>9</sup> для ЭВМ М-20. Полученные в<sup>5</sup>  $\sigma, \pi$ -электронные распределения в молекулах азометинов хорошо воспроизводят экспериментальные значения их дипольных моментов. Геометрические характеристики молекул азометинов взяты в соответствии с данными<sup>5,10</sup>.

## Обсуждение результатов

### I. Корреляционный анализ.

Рассмотрение данных таблиц 2-5 и сравнение их с результатами исследования основности соединений  $\text{Ic}$   $R' = Ar^1$  приводит к следующим выводам.

1. Эффект прямого полярного сопряжения  $p$ -заместителя с реакционным центром (С) выражен в сопряжённой кислоте II намного более сильно, чем в основании I. Об этом свидетельствуют превосходная корреляция равновесия (1)  $\sigma^+$ -константами (табл.2), достаточно большая величина  $\rho$  в уравнении типа Юкава-Цуно (табл.3), значения  $\rho^+$  и С в табл.4,5. Учитывая, что С-эффект в непротонированном азометине незначителен даже для сильных электронодоноров<sup>5</sup>, полученные характеристики можно почти всецело отнести к соединениям типа II.

Таблица 2 - Корреляционные параметры уравнения Гаммета  $\lg \frac{K}{K^0} = \rho \sigma (\sigma^+)$

д л я $\sigma$					д л я $\sigma^+$					РК <sup>0</sup> найд.
$\rho$	R	$\delta_{\rho K}$	$\delta_{\rho}$	РК <sup>0</sup> выч.	$\rho^+$	R	$\delta_{\rho K}$	$\delta_{\rho^+}$	РК <sup>0</sup> выч.	
3.537	0.979	0.09	0.185	13.56	2.280	0.990	0.06	0.080	12.97	13.29

Таблица 3 - Корреляционные параметры уравнения  $\lg \frac{K}{K^0} = \rho^0 (\sigma^0 + \tau \Delta \sigma_c^+)$

$\rho^0$	$\tau_{\text{Ю-Ц}}$	R	$\delta_{\rho K}$	$\delta_{\rho^0}$	РК <sup>0</sup> выч.
2.926	0.603	0.995	0.09	0.181	13.20

Таблица 4 - Корреляционные параметры уравнений

$$\lg \frac{K}{K^0} = \rho_3 \sigma_3 + \rho_c^+ \sigma_c^+ + \rho_{3,c} \sigma_3 \sigma_c^+ \quad (2)$$

$$\lg \frac{K}{K^0} = \rho_3 \sigma_3 + \rho_c^+ \sigma_c^+ \quad (3)$$

Тип коэф.	$\rho_3$	$\rho_c^+$	$\rho_{3,c}$	R	$\delta_{\rho K}$	$\delta_{\rho_3}$	$\delta_{\rho_c^+}$	$\delta_{\rho_{3,c}}$	РК <sup>0</sup> выч.
(2)	2.835	2.138	-0.046	0.996	0.09	0.204	0.119	0.473	13.23
(3)	2.841	2.130		0.996	0.09	0.179	0.071		13.23

Таблица 5 - Значения J, M и C-эффектов заместителей (в ккал/моль)

Эф-фект	H	n-NMe <sub>2</sub>	n-OH	n-OCH <sub>3</sub>	n-CN <sub>3</sub>
J	0.000	-0.388	-0.969	-0.969	0.194
M	0.000	2.144	1.488	1.607	0.405
C	0.000	3.127	1.541	1.367	0.138

Эф-фект	n-F	m-Cl	n-Cl	m-NO <sub>2</sub>	n-NO <sub>2</sub>
J	-2.015	-1.821	-1.821	-2.442	-2.442
M	1.337	0.345	0.744	-0.352	-0.472
C	0.324	0.017	0.246	0.093	-0.196

2. Данные табл.4 показывают на отсутствие заметной неаддитивности индукционных и конъюгационных эффектов заместителей, передаваемых на реакционный центр: величина перекрестного члена  $\rho_{3,c} \sigma_3 \sigma_c^+$  близка к нулю. Это обстоятельство служит обоснованием для отдельного учёта  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронных эффектов в следующем разделе.

3. Сравнение величин  $\rho_c^+, \rho^+, \tau_{10-c}, C$  (табл.2-5) с соответствующими величинами для соединений I ( $R^1=R_2$ ) приводит к выводу об однотипности механизма передачи влияний заместителей в обеих сериях<sup>2</sup>. Однако роль C-эффекта в последней серии более значительна из-за соседства арильного кольца с реакционным центром.

## II. Квантовохимическая корреляция основности азометинов типа I .

Несмотря на то, что реакция (1) протонирования азотистого основания является наиболее простым случаем электрофильного присоединения, которое рассматривается как лимитирующая стадия электрофильного замещения, для неё, в отличие от последней, не были предложены достаточно однозначные квантовохимические индексы реакционной способности.

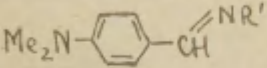
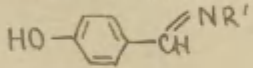
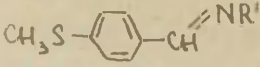
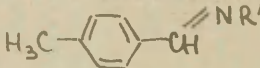
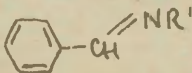
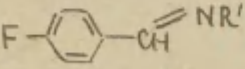
Логично предположить, что логарифм константы равновесия будет зависеть линейно от разности энергий протонированной II и непротонированной формы I . Следуя аргументации<sup>11</sup>, легко показать, что при этом достаточно принять во внимание только  $\pi$ -электронные энергии  $E^\pi$  . Рассчитанные величины  $\Delta E^\pi$  приведены в табл.6 , однако между ними и значениями  $pK_a$  азометинов по существу нет чёткой зависимости.

Отсутствие корреляции  $pK_a - \Delta E^\pi$  в ряду азотсодержащих гетероциклических соединений было предметом специального обсуждения<sup>12</sup>, причём, основную причину этого авторы видели в необходимости учёта сольватационных эффектов. Приближённый расчёт разности энергий сольватации  $\Delta E^s = \Delta E_{II}^s - \Delta E_I^s$  можно произвести, пользуясь соотношением<sup>13</sup>

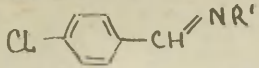
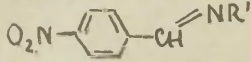
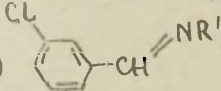
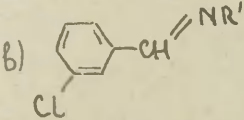
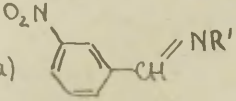
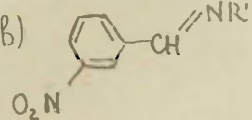
$$\Delta E^s = -\Delta \sum_{\mu} \sum_{\nu} \frac{q_{\mu} q_{\nu}}{2\tau_{\mu\nu}} \left(1 - \frac{1}{D}\right), \quad (4)$$

где  $q_{\mu}$  и  $q_{\nu}$  - суммарные  $\pi$ -электронные заряды на всех атомах  $\mu$  и  $\nu$  в молекулах основания I и сопряжённой кислоты II ,  $\tau_{\mu\nu}$  - межатомные расстояния,  $r_{\mu\mu}$  - ковалентные радиусы атомов,  $D$  - диэлектрическая проницаемость ацетонитрила.

Таблица 6 - Квантовохимические индексы, коррелируемые с  $pK_a$

№	Азометин ( $R' = C_5H_{11}$ )	$\Delta E^{\pi}, \text{эВ}$	$\Delta E^s, \text{эВ}$	$\Delta E^{\pi} + \Delta E^s, \text{эВ}$	$\epsilon, \text{эВ}$ , уравнение (5)	$S_N$ , уравнение (6)
1		-23.92	-6.07	-29.97	31.18	0.427
2		-23.11	-6.19	-29.30	30.54 - 30.60*)	0.420
3		-21.24	-	-	30.41 - 30.39*)	0.409
4		-23.89	-6.20	-30.09	30.38	0.414
5		-22.15	-6.43	-28.58	29.85	0.405
6		-21.23	-6.40	-27.63	29.66	0.404

\*) Рассчитано соответственно для цис- и транс-конфигураций группы R I.

№	Азометин ( $R = C_5H_{11}$ )	$\Delta E^{\pi}, \text{эВ}$	$\Delta E^s, \text{эВ}$	$\Delta E^{\pi} + \Delta E^s, \text{эВ}$	$\epsilon, \text{эВ, уравнение (5)}$	$S_N, \text{уравнение (6)}$
7		-21.26	-6.40	-27.66	29.66	0.402
8		-21.21	-7.09	-28.30	27.73	0.375
9	a) 	-21.14	-	-	28.99	0.403
	b) 	-21.20	-	-	29.01	0.402
10	a) 	-22.08	-	-	29.38	0.381
	b) 	-21.15	-	-	28.23	0.380

Рассчитанные величины  $\Delta E^s$  и  $(\Delta E^{\pi} + \Delta E^s)$  также даны в табл.6. Можно видеть, что между  $\Delta E^s$  и  $pK_a$  и между  $(\Delta E^{\pi} + \Delta E^s)$  и  $pK_a$  в целом наблюдается некоторый параллелизм, далёкий, однако от линейной зависимости.

Причины такой нечёткой корреляции следует искать не только в приближённости уравнения (4) и известной неопределённости во влиянии параметров ССП МО расчёта на распределение зарядов и энергетические характеристики I, II, но и, по-видимому, в принципиальном неучёте в данном подходе такого существенного<sup>14</sup> для определения основности фактора, как поляризуемость неподелённой электронной пары основания I и поляризуемость  $\pi$ -электронов. Учитывая это обстоятельство, мы предприняли попытку выявить электронную характеристику атакуемой протоном молекулы I, которая отражала бы эффект заместителя на поляризуемость электронной пары и имела определяющее влияние на величину  $pK_a$ .

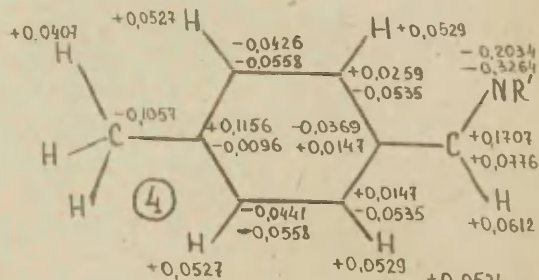
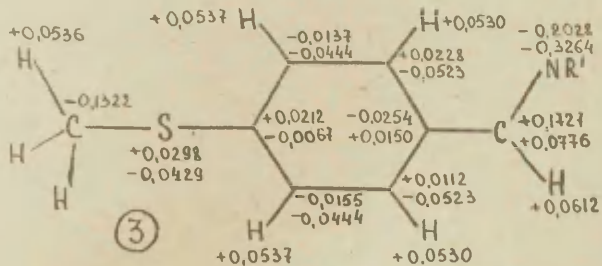
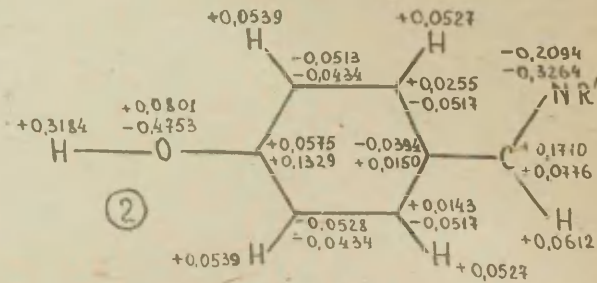
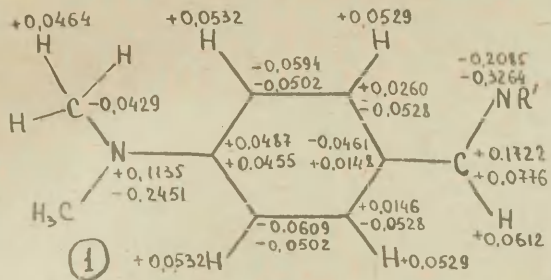
На молекулярных диаграммах 1-12 представлены распределения электронных зарядов ( $\pi$  и  $\sigma$ ) в молекулах различных азометинов. Из сравнения величин  $pK_a$  с  $\pi$ -зарядами на иминном азоте  $q_N^{\pi}$  можно видеть, что между этими величинами имеется лишь очень грубая корреляция. Недостаточность величин  $q_N^{\pi}$  для определения основности отмечалась и в предыдущих работах<sup>11,12</sup>.

Более строгой характеристикой основности, учитывающей роль  $n$ -электронов I, может служить энергия  $\mathcal{E}$  электростатического взаимодействия  $n$ -пары с системой точечных эффективных ( $\pi + \sigma$ ) зарядов молекулы. Величины  $\mathcal{E}$  подсчитывались по формуле

$$\mathcal{E} = q_n \sum_m \frac{q_m^{(\sigma+\pi)}}{r_{mn}} \quad (5)$$

где  $q_n$  - заряд  $n$ -пары,  $q_m^{(\sigma+\pi)}$  - эффективный заряд  $m$ -го атома,  $r_{mn}$  - расстояние между  $m$ -ым атомом, несущим

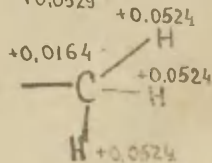
С.П. -Электронные конфигурации азометинов \*

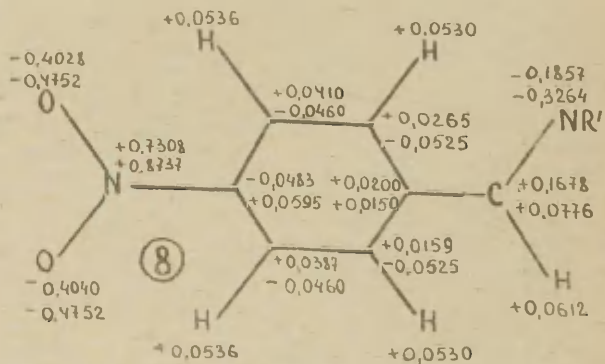
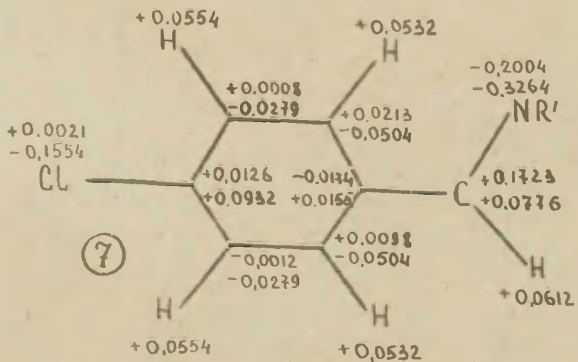
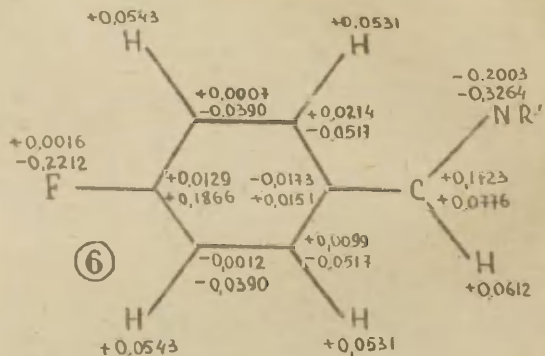
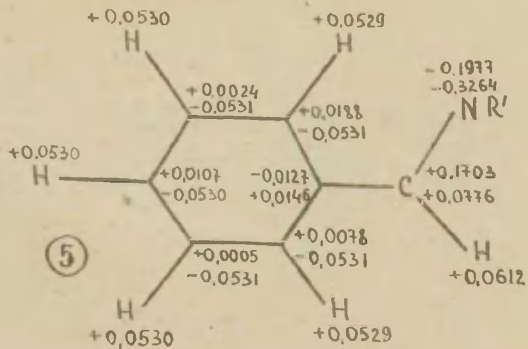


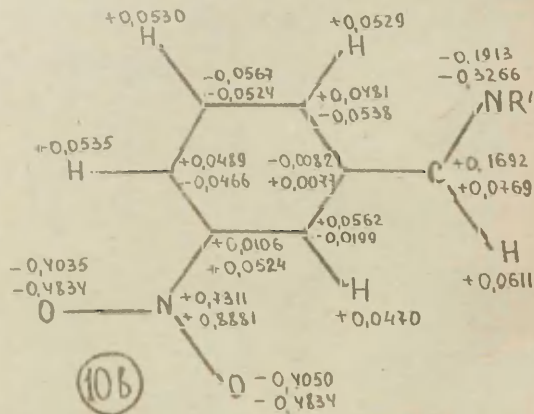
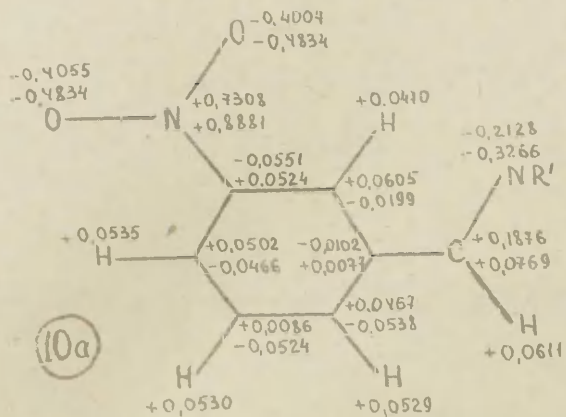
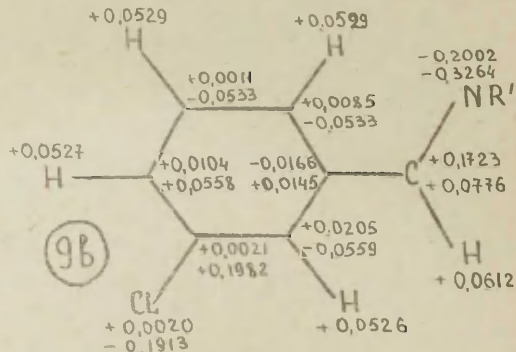
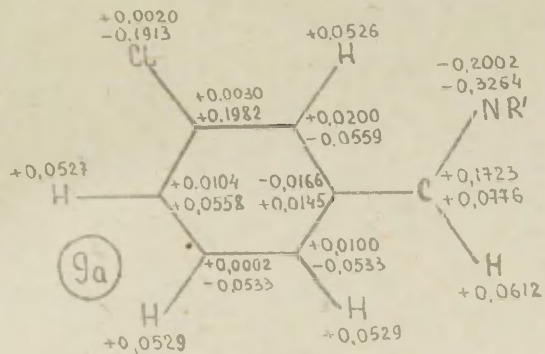
а)  $\pi$ -электронный заряд указан везде над  $\sigma$ -зарядом.

Расчёты проводились для  $R' = CH_3$ . Распределение зарядов в  $CH_3$  :  
(одинаково для всех азометинов)

Нумерация совпадает с нумерацией табл. 6







точечный заряд, и центроидом  $n$ -пары, удалённым согласно расчёту на  $0,4\text{Å}$  в направлении от  $sp^2$ -гибридной орбитали. Результаты расчётов представлены в табл. 6 и графически на рис.1. Наиболее значительно от корреляционной прямой отклоняется точка с  $R = NMe_2$ , причиной чего, вероятно, является большая разность в эффектах прямого полярного сопряжения диметиламино-группы с реакционным центром в I и II, которая не может быть учтена в (5). Интересно, что более или менее удовлетворительная корреляция достигается лишь при использовании в (5) суммарных, но не  $\pi$ -электронных зарядов.

На рис.2 показана корреляция  $\rho K_a$  величинами  $\pi$ -электронных электрофильных сверхделокализуемостей<sup>15</sup> иминного азота  $S_N$

$$S_N = 2 \sum_{j=1}^n \frac{C_{Nj}^2}{\Delta_0 - \epsilon_j} (-\beta^0), \quad (6)$$

где  $C_{Nj}$  - коэффициент при АО иминного азота в  $j$ -й МО,  $\epsilon_j$  - орбитальная энергия,  $\beta^0$  - резонансный интеграл C-C связи ( $-2.27$  эв), а  $\Delta_0$  в методе ССП МО соответствует  $J_c + \frac{1}{2} \chi_{cc} = -5.595$  эв.

Величины сверхделокализуемостей, характеризующие  $\pi$ -электронную поляризуемость молекулы в районе центра протонирования, неплохо коррелируют с  $\rho K_a$ . Исключение составляет величина  $S_N$  для азометина I ( $R = NMe_2$ ). Причины этого, по-видимому, совпадают с рассмотренными выше.

Оценив результаты корреляций  $\rho K_a$  с индексами реакционной способности (5), (6) следует иметь в виду, что они могут быть легко улучшены корреляцией параметризации<sup>5</sup>. Однако задача настоящей работы состояла лишь в том, чтобы проследить общую тенденцию, а не добиться полного соответствия. К тому же нет сомнений, что, хотя индексы (5), (6) лучше, чем обычно используемые,

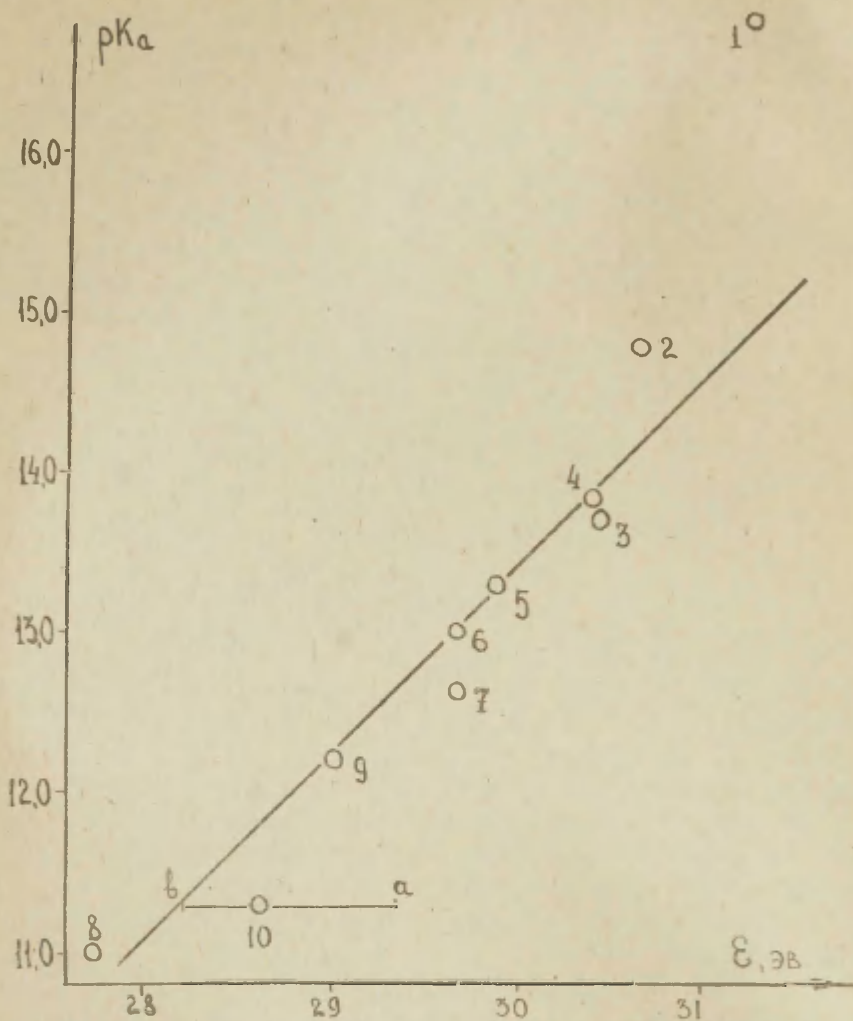


Рис. 1. Корреляция  $pK_a$  -  $\epsilon$ . Обозначения на рис. соответствуют обозначениям в табл. 6. В случае м-нитропроизводного значения для двух конформеров а) и в) существенно отличаются. Точка 10 соответствует содержанию 65% конформера в), как вытекает из данных по дипольным моментам.

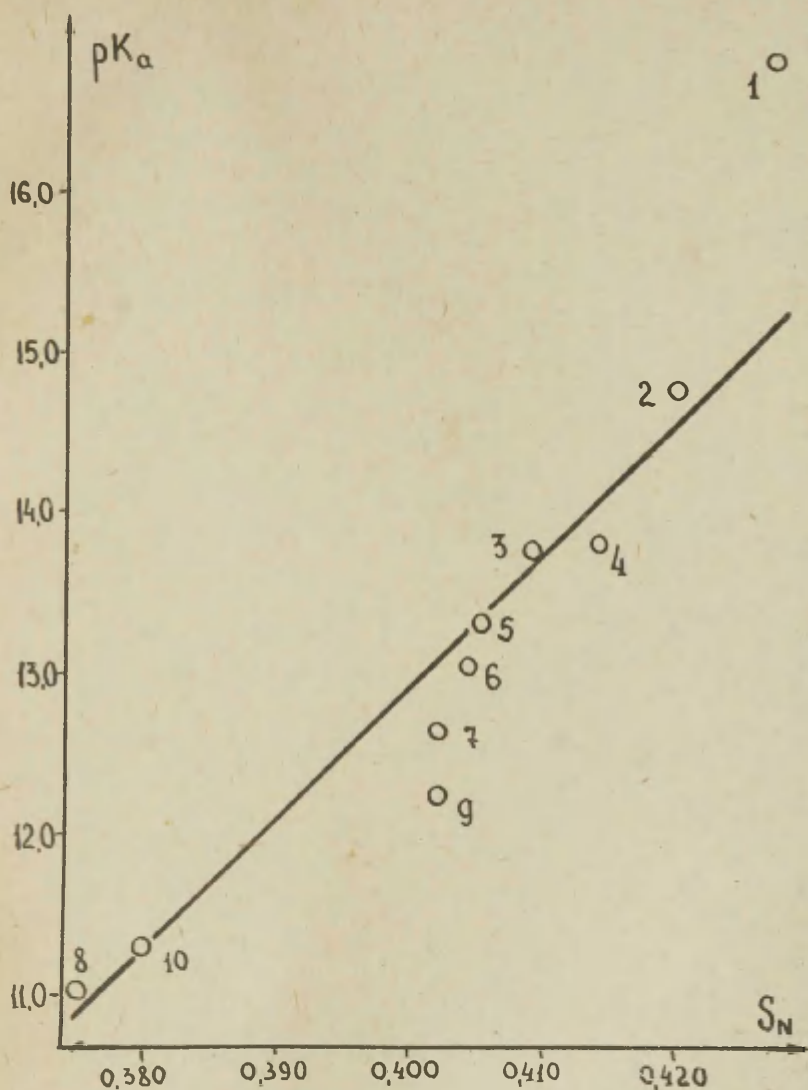


Рис. 2. Корреляция  $pK_a - S_N$ . Нумерация точек соответствует обозначениям в табл. 6

вкладываемое в них физическое содержание недостаточно полно для вполне правильного описания реакций типа (1)

В последующих сообщениях будет сделана попытка подробнее рассмотреть этот вопрос и более тесно увязать результаты квантовохимических расчётов с результатами корреляционного анализа основности азометинов, а также обобщить их на случай электронновозбуждённых состояний молекул.

### Л и т е р а т у р а

1. В.И.Минкин, В.А.Брень, Реакционная способность органических соединений, 4, № 1, 112 (1967)
2. В.А.Брень, Е.Н.Мальшева, В.И.Минкин, Реакционная способность органических соединений, 4, № 3, 523 (1967)
3. В.И.Минкин, ЖФХ, 41, 557 (1967)
4. R.W.Layer, Chem.Revs., 63, 489 (1963).
5. В.И.Минкин, В.А.Брень, Е.Н.Мальшева, ЖОХ 1968 в печати
6. H.C.Baird, M.A.Whitehead, Canadian J. Chem., 44, 1933, (1966).
7. T.E.Peacock, Proc. Phys. Soc., 78, №301, 149 (1961)
8. J.Del Ve, J.Chem.Soc., 1958, 4031.
9. Д.А.Остроумов, Программа расчёта молекул по методу МОХ на ЭВМ М-20. Изд.РГУ, Ростов-на-Дону, 1965
10. Tables of Interatomic Distances in Molecules and Ions. Chem. Soc. Spec. Publ. №II. Burlington House. London. 1958.

11. M.J.S.Dewar, in Adv. in Chem. Phys., 8, 65 (1965).  
J.Wiley. N.Y.
12. O.Chalvet, R.Daudel, F.Peradejordi, in Molecular  
Orbitals in Physics, Chemistry and Biology, p.475.  
Academic Press, N.Y. 1964.
13. M.Born, Z. Phys., 1, 45 (1920)
14. J.O.Edwards, R.G.Pearson, J.Am.Chem.Soc., 84, 16  
(1962).
15. H.Fukui, T.Yonezawa, H.Shingu, J.Chem.Phys., 20,  
722, (1952).

YAK 541.127 + 547.551 + 543.878

Basicity and Structure of Azomethines and Related Compounds. III. The Analysis of the Substituents Electronic Effects Influence in Benzalalkylimine Nucleus on their Basicity by Correlative and Quantum Methods.

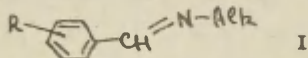
V.I. Minkin, V.A. Bren, E.N. Malysheva.

Chemistry Department, Rostov-on-Don State University,  
Rostov-on-Don

Received July 1, 1968.

S u m m a r y

The thermodynamic ionization constants of type I azomethines have been determined in nonaqueous acetonitrile at 25°C.



The values  $pK_a$  of type I compounds are well correlated by  $\sigma^+$ -substituents constants. Analysis of substituents electronic effects have been fulfilled by Yukawa-Tsuno equation and equations:

$$\begin{array}{l}
 \lg K = \lg K^0 + \rho_1 \sigma_1 + \rho_2^+ \sigma_2^+ \\
 \text{and } \lg K = \lg K^0 + \rho_3 \sigma_3 + \rho_2^+ \sigma_2^+ + \rho_{3,c} \cdot \sigma_3 \cdot \sigma_2^+
 \end{array}$$

The I, M and C-constituents of total electronic effect of substituents have been calculated.

The  $\sigma, \pi$ -electronic configurations of compounds I have been calculated by Del Re method of inductive parameters and Pople SCF MO method. It has been shown that the best correlation of basicity was arrived by values of electrostatic interaction of n-pair charge with  $\sigma, \pi$ -point charge system of molecule or superdelocalisation indexes. The applicability of other indexes of reactivity and significance of solvation energies of bases and its conjugated acids has been discussed.

ОТСУТСТВИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧЕРЕЗ ОСТОВ МОЛЕКУЛЫ.

В.А. Пальм

Тартуский гос. университет, каф. органической  
химии, г.Тарту, Эст. ССР.

Поступило 2 июля 1968 г.

В литературе укоренилась точка зрения, согласно которой возможно электростатическое взаимодействие между заряженными и дипольными заместителями, расположенными в одной и той же молекуле. Такое взаимодействие рассматривается либо как существенная компонента индукционного взаимодействия<sup>1,2</sup>, либо даже в качестве единственного его механизма<sup>3,2-5</sup>. Эти представления основаны на простой физической модели, согласно которой заряды на атомах молекулы, обусловленные электронным строением последнего, способны к обычному кулоновскому взаимодействию. Для этого следует допустить, что значение диэлектрической проницаемости остова молекулы имеет достаточно малое значение.

По настоящее время нет примеров вполне успешной количественной интерпретации индукционного влияния заместителей, исходя из электростатических представлений. В некоторых работах<sup>6,7</sup> прямо указывается на плохое согласие вычислений по уравнению Кирквуда с экспериментом.

Нами уже было показано, что, при детальном анализе экспериментальных данных, не удастся обнаружить электростатического взаимодействия даже между двумя заряженными заместителями в дикарбоновых кислотах и аминокислотах<sup>2,6</sup>. Учитывая принципиальную важность рассматриваемой проблемы, ниже будут приведены некоторые дополнительные доводы, говорящие в пользу общности вывода об отсутствии внутримолекулярного электростатического взаимодействия.

Электростатическое взаимодействие заместителей в одной и той же молекуле рассматривается обычно либо согласно Кирквуду<sup>3</sup> как взаимодействие точечного диполя с зарядом, либо принимаются, как это делает Дьюар<sup>4,5</sup>, что размеры диполя могут быть достаточно велики по сравнению с расстоянием между взаимодействующими заместителями. Однако и в последнем случае не осуществляют расчета, исходя из реального распределения зарядов, а заменяют лишь закон ослабления взаимодействия (в энергетической шкале), выражающийся в обратной пропорциональности квадрату расстояния, на ослабление, оротно пропорциональное первой (или промежуточной) степени расстояния. Насколько нам известно, при этом никогда не сопоставляются эффекты, вызванными дипольными и заряженными заместителями соответственно\*.

Ниже расчет модели электростатического взаимодействия будет произведен по схеме, примененной нами в<sup>6</sup>. Электростатическая энергия взаимодействия заместителей X и Y вычисляется по формуле

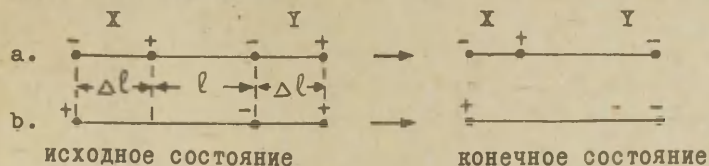
$$U_{XY} = \sum_j \sum_i \frac{q_i q_j}{D^* l_{ij}} \quad (1)$$

где  $q_i$  обозначает заряд в одном заместителе (X),  $q_j$  - заряд в другом заместителе (Y) и  $l_{ij}$  - расстояние между этими зарядами. Суммирование ведется по всевозможным попарным взаимодействиям типа  $i-j$ . Через  $D^*$  обозначено значение диэлектрической проницаемости внутри молекулы. Результаты выражены в единицах потенциальной энергии взаимодействия двух одноименных элементарных зарядов в пустоте на расстоянии в 1 Å друг от друга. Это соответствует 243 ккал/моль.

\* Качественно такое сопоставление осуществлено Дьюаром и Марчандом<sup>6,7</sup>. Эти авторы, однако, просто постилируют чисто-электростатический эффект для заряженного заместителя. Из близости эффектов заряженного и не заряженного заместителей, ими делается необоснованный вывод об электростатической природе влияния и последних.

## I. Упрощенная модель.

Сравним электростатические составляющие в энергиях диссоциации (отделение положительно заряженной частицы, протона) линейных молекул, соответствующих следующим схемам:



Через X обозначена часть молекулы, занятая диполем или зарядом, обусловленным природой заместителя. Через Y обозначено то же для реакционного центра.  $l$  обозначает расстояние между положительными концами диполей реакционного центра и электроотрицательного заместителя. Для последнего положительный заряд рассматривается расположенным на первом атоме, соединенным с заместителем (напр. на углероде, связанном с атомом галогена). Через  $\Delta l$  обозначена длина связи. В модели принимается, что  $\Delta l$  для X и Y равны друг другу, а диполи заместителя и реакционного центра равны максимально возможным (заряды + и - равны единичным элементарным зарядам). Этим самым принимается в принципе верхняя граница электростатического взаимодействия с участием диполей.

Электростатическая энергия  $U$  диссоциации равна разности электростатических энергий взаимодействия между заместителем и реакционным центром в конечном и исходном состояниях соответственно:

$$\Delta U_a = - \frac{\Delta l e^2}{D^{\#}(1 + \Delta l)(1 + 2 \Delta l)} \quad (2)$$

$$\Delta U_b = - \frac{e^2}{D^{\#}(1 + 2 \Delta l)} \quad (3)$$

где  $l$ -величина элементарного заряда

Эти величины равны разностям энергий диссоциации для соединений типа а. или б. и соединения с полярным незаряженным заместителем. Следовательно, отношение  $\Delta U_b / \Delta U_a$  должно равняться отношению соответствующих  $\Delta pK_a$ , если влияние заместителя сводится к электростатике. Из (2) и (3) следует, что

$$\Delta U_b / \Delta U_a = \frac{\Delta pK_b}{\Delta pK_a} = \frac{\Delta l + \Delta l}{\Delta l} \quad (4)$$

Поскольку величина  $\Delta l$  в нашей модели соответствует длине связи, значение  $l$  не может быть меньше  $\Delta l$ . Рассмотрим, как зависит отношение  $\Delta U_b / \Delta U_a$  от отношения  $l / \Delta l$  то есть от расстояния между заместителем и реакционным центром. Исходя из (4) для  $\Delta U_b / \Delta U_a$  получаются значения, приведенные в таблице I.

Таблица I

Зависимость  $\Delta U_b / \Delta U_a$  от  $l / \Delta l$  для моделей а. и б.

$l / \Delta l$	$\Delta U_b / \Delta U_a$
1	2
2	3
3	4
4	5
.....	

Из этих результатов следует, что даже в случае максимального диполя и линейной молекулы влияние заряженного заместителя должно очень существенно (минимум в два раза) превышать влияние дипольного заместителя, причем эта разница должна быстро расти по мере удаления заместителя от реакционного центра. Следовательно, уже качественное сопоставление величин  $\Delta pK$  для заряженных и дипольных заместителей позволяет сделать однозначный вывод о существенности электро-

статической составляющей. В таблицах 2 и 3 приводятся некоторые соответствующие экспериментальные данные, в первой – для относительно меньших и во второй – для больших значений  $1/\Delta l$ .

Таблица 2  
 Величины  $\Delta pK$  для замещенных уксусных кислот  
 $X-CH_2COOH$  в воде при  $25^\circ C^8$ .  
 $1/\Delta l \approx 2$

X	$\Delta pK = pK_X - pK_{CH_3}$ Лит.
Cl	1,90
CN	2,29
$N(CH_3)_3^+$	2,78

Таблица 3  
 Величины  $\Delta pK$  для 4-X-бицикло-[2,2,2]-октан-  
 -карбоновых кислот в 50% этаноле при  $25^\circ C^9$ .  
 $1/\Delta l \approx 3$

X	$\Delta pK = pK_X - pK_{CH_3}$
Cl	0,74
$NO_2$	1,06
$N(CH_3)_3^+$	1,50
$CO_2^-$	-0,20

Как видно, величина  $\Delta pK$  для дипольных и заряженных заместителей достаточно близки друг к другу, хотя мы имеем здесь дело далеко не с максимально большими значениями диполей. Кроме того, данные из таблицы 2 относятся не к линейным молекулам.

Величина  $pK$  для  $CO_2^-$  непосредственно не сопоставима с остальными данными в таблице 3, поскольку заряд расположен не на первом атоме заместителя. Принимая для этого случая

1/  $\Delta 1 \approx 4$ , для вычислительного по (2) и (3) значения получим

$$\frac{\Delta pK_{CO_2^-}}{\Delta pK_{Cl}} = \frac{e^2}{6 \Delta 1} : - \frac{e^2}{20 \Delta 1} = - 3,33,$$

что полностью противоречит эксперименту, поскольку эта величина  $|\Delta pK_{CO_2^-}| < |\Delta pK_{Cl}|$

взятые экспериментальные данные, взятые даже в самом общем виде, полностью противоречат гипотезе о сколько-нибудь существенном вкладе электростатической составляющей в энергию взаимодействия между полярными заместителями.

Расчет для конкретных систем приводит к такому же выводу с еще большей убедительностью.

## 2. Расчет электростатической энергии для хлор- и аммоний-замещенных карбоновых кислот.


Произведем расчет величин  $\Delta U_b / \Delta U_a$ , исходя из уравнения (I), для электростатических составляющих в энергиях диссоциации кислот  $X-CH_2COOH$ ,  $X-CH_2CH_2COOH$  и  $X-\text{Cyclohexane}-COOH$  для  $X = Cl$  и  $X = NH_3^+$  или  $N(CH_3)_3$ . При расчете учитываются известные межатомные расстояния C-C (1,54 Å), C-Cl (1,76 Å) и C-N (1,47 Å), тетраэдрический угол для углеродного атома, дипольный момент связи C-Cl (2,05D, откуда  $\pm q_1 = 0,24$ ). Для  $\beta$ -замещенных пропионовых кислот принимается транс-конформация. Полученные результаты приведены в таблице 4. В последнем столбце этой же таблицы указаны значения отношения

$\Delta pK_{NH_3^+} / \Delta pK_{Cl}$ , вычисленные исходя из экспериментальных данных. Как видно, отличия последних от вычисленных значений того же отношения (4 столбец) очень велики.

Что же касается абсолютных значений  $\Delta pK$ , то здесь прямое сопоставление эксперимента с вычислениями невозможно, поскольку неизвестна величина  $D^{\#}$ .

Таблица 4

Сопоставление  $\Delta U_{Cl}$  и  $\Delta U_N +$  (ккаль/моль для замещенных уксусных,  $\beta$ -замещенных пропионовых и 4-замещенных бицикло-[2,2,2]-октан-1- карбоновых кислот

Типы кислот	$\Delta U_{Cl}$	$\Delta U_N +$	$\Delta U_N + / \Delta U_{Cl}$	$\Delta pK_N + / \Delta pK_a$ эксп.
X-CH <sub>2</sub> COOH	8,00	83,0	10,3	1,3 <sup>+</sup> : 1,45 <sup>++</sup>
X-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	7,80	55,5	7,1	1,6 <sup>+</sup>
X-  -COOH	3,40	39,0	11,4	2,0 <sup>+++</sup>

<sup>+</sup>Для NH<sub>3</sub><sup>+</sup> в воде (по данным для X=Cl из <sup>8</sup>, для X=NH<sub>3</sub><sup>+</sup>

<sup>++</sup>Для N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> в воде <sup>8</sup> ] среднее из трех источников <sup>10</sup>).

<sup>+++</sup>Для N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> в 50% этаноле <sup>9</sup>.

### 3. Обсуждение результатов.

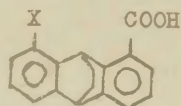
Результаты, полученные нами ранее <sup>6</sup>, показывают, что отклонения от корреляций с индукционными постоянными  $\sigma^*$ , наблюдаемые для заряженных заместителей, не могут быть объяснены дополнительным влиянием электростатического взаимодействия.

Из приведенных в этой статье данных следует во первых, что индукционный эффект ни в коем случае не может быть сведен к электростатическому взаимодействию между диполями и зарядами. Более того, противоречия между выводами из электростатической схемы и экспериментом столь разительны, что в случае незаряженных заместителей исключается также хоть какой-либо существенный вклад электростатических эффектов. Действительно, допустим, что влияние хлора на  $\Delta pK$  хлоруксусной кислоты содержит электростатическую составляющую. Вычислим эту составляющую исходя из предположения (абсолютно произвольного, конечно), что влияние NH<sub>3</sub><sup>+</sup> группы в гли-

цине целиком обусловлено электростатикой. Исходя из вычисленного отношения  $\Delta U_{N+} / \Delta U_{Cl} = 10,3$  мы получим, что в случае хлора электростатическая составляющая равна, примерно, 0,25 единицам рК, что составляет около 13% от наблюдаемого значения  $\Delta$ рК. Это верхний предел для электростатической составляющей, не говоря уже о полной неправоможности исходного предположения (см.<sup>6</sup>).

Указанное отсутствие электростатического взаимодействия можно объяснить, принимая величину внутримолекулярной диэлектрической постоянной  $D^{\text{в}}$  равной бесконечности. Анализ физической сущности этого предположения выходит за рамки настоящего сообщения.

Вывод об отсутствии электростатического взаимодействия через остов молекулы не исключает возможности электростатического эффекта поля при взаимодействии заместителей через пространство вне молекулы. Экспериментальные данные, говорящие в пользу существования такого взаимодействия в системе



приведены Гольцем и Штоком в<sup>9</sup>. В последнем случае как электроотрицательные дипольные заместители так и  $-CO_2^-$  уменьшают кислотность, причем влияние последнего существенно более интенсивно. Этого и следует ожидать в случае электростатического взаимодействия\*. Такое взаимодействие по своей сути аналогично межмолекулярному электростатическому взаимодействию.

\* Главной составляющей электростатического взаимодействия должно быть в случае хлора взаимодействие  $-Cl^{-0,24} \dots \dots -CO_2^{-1,00}$  и в случае  $CO_2^- - CO_2^{-1,00} \dots \dots CO_2^{-1,00}$ . Ясно что последнее должно превышать первое в 4 раза. Экспериментально получено  $\Delta pK_{CO_2^-} / \Delta pK_{Cl} = \frac{-0,85 \pm 0,05}{-0,21 \pm 0,05} = 4,0 \pm 1,5$ .

Вывод об отсутствии электростатического взаимодействия через остов молекулы не может быть пока распространен на заряженные атомы, непосредственно связанные друг с другом ковалентной связью. С одной стороны отсутствуют необходимые экспериментальные данные. С другой стороны условия такого взаимодействия отличаются в принципе, поскольку между такими заряженными атомами нет изолирующих их друг от друга структурных единиц. В этом смысле большой интерес представляло бы значение второй константы диссоциации гидразина. Однако экспериментальное измерение этой величины сопряжено с большими затруднениями.

### В ы в о д ы

Еще раз показана несущественность электростатического взаимодействия заместителей через остов молекулы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. R.W. Taft, J. Chem. Phys., 26, 93 (1957).
2. Р.У. Тафт, гл. XIII в "Пространственные эффекты в органической химии", ИИЛ М. 1960, стр. 619.
3. I.G. Kirkwood, F.H. Westheimer, J. Chem. Phys., 6, 506, 513 (1938).
4. M.J.S. Dewar, J. Am. Chem. Soc., 84, 3539 (1962).
5. M.J.S. Dewar, P.J. Grisbele, J. Am. Chem. Soc., 84, 5548 (1962).
6. В.А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л-д, 1967, стр. 120-132.
7. M.J.S. Dewar, A.P. Marchand, J. Am. Chem. Soc., 88, 354 (1966).
8. G. Kortum, W. Vogel, K. Andrussow, Pure Appl. Chem., 1, 190 (1961).
9. H.D. Holtz, L.M. Stock, J. Am. Chem. Soc., 86, 5188(1964).
10. Ссылка 6, стр. 125, табл. 23.

Absence of Electrostatic Interaction through the  
Frame of the Molecule.

V.A. Palm

Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian SSR, USSR

Received July 2, 1968

There is a common viewpoint in the literature that the Coulombic interaction occurs between charged or dipole substituents situated in the same molecule. Such an interaction is considered either as an important contribution to the inductive effect<sup>1,2</sup> or as a single mechanism of the last one<sup>3-5</sup>. These conceptions are based on the simple physical model of the usual electrostatic interaction between the charges existing on the atoms of a molecule as a consequence of the electronic structure of the molecule. It means that the internal effective dielectric constant for molecules is assumed to be low enough.

Up to day no any fully successful attempt of the quantitative interpretation of the inductive effect from the electrostatic viewpoint has been demonstrated. In some papers the poor agreement between the calculations according to the Kirkwood equation and the experimental data has been noted<sup>6,7</sup>.

We had an opportunity to show that it is impossible to find out the electrostatic contribution even<sup>to</sup> the interaction between charged substituents in dicarboxylic and amino acids<sup>8</sup>. Proceeding from the principal importance of this problem some additional evidence will be presented to demonstrate the generality of the conclusion about the absence of the intermolecular electrostatic interaction.

The electrostatic interaction between substituents in the same molecule is usually considered either in accordance with the Kirkwood's<sup>3</sup> treatment of the interaction of the point

dipole with the charge or accepting as it does Dewar<sup>4,5</sup> the length of the substituent dipole to be comparable with the distance between the substituent and the reaction centre. Although in the last case the calculations counting the real distribution of electrical charges in the molecule under consideration are not performed. Only the fall off law of the reverse proportionality to the second power of the distance is replaced by the reverse proportionality to the first or intermediate power of the distance. As well as we know the effects of dipolic and charged substituents are not compared quantitatively from the viewpoint of electrostatical theory<sup>+</sup>.

---

+ The qualitative comparison by Dewar and Marchand<sup>7</sup> bases on the postulate that charged substituents exert the electrostatic influence only. From fact the effects for charged and noncharged (dipolic) groups are comparable in magnitude it is then concluded the only electrostatic nature of the influence of noncharged substituents.

---

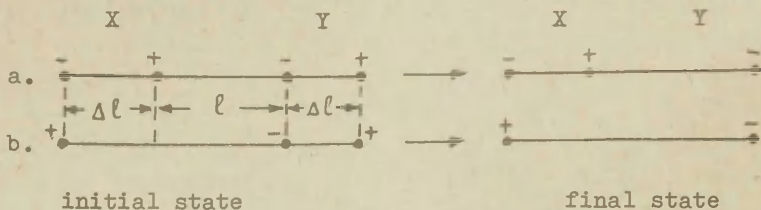
In this paper calculations according to the electrostatical model of the interaction will be performed according to the scheme used by us in<sup>6</sup>. The electrostatical energy of interaction between substituents X and Y is represented by equation

$$U_{XY} = \sum_j \sum_i \frac{q_i q_j}{D^+ l_{ij}} \quad (1)$$

where by  $q_i$  and  $q_j$  the charges in X and Y respectively are denoted, and  $l_{ij}$  is a distance between these charges. The summing up is made counting all the possible combinations of  $i$  and  $j$ .  $D^+$  is the internal (effective) dielectric constant. The results are represented in the units of the potential energy of the interaction of two elementary charges on the distance of 1 Å from each other. This equals 243 kcal/mole.

### 1. The crude model.

Let us compare the electrostatic contributions to the dissociation (removing of the positive charge - a proton) energies of linear molecules according to the following scheme:



By X the part of molecule is denoted which is occupied by the dipole or charge introduced by the electronegative substituent, Y is the same for the reaction center.  $l$  is the distance between nearest ends of the dipoles in X and Y. For dipole X the positive charge is considered to be on the first atom connected with the substituent (for example on the carbon atom connected with the atom of halogene).  $\Delta l$  represents the bond length. In the model it is assumed that  $\Delta l$  is equal for X and Y and that the dipoles of X and Y are maximal (+ and - equal to the elementary charge unit). So the possible upper limit for the dipole electrostatic interaction is assumed.

The electrostatic energy  $\Delta U$  of the dissociation equals to the difference between the electrostatic energies of the interaction between the substituent and the reaction centre in final and initial states respectively:

$$\Delta U_a = - \frac{\Delta l e^2}{D^+ (1 + \Delta l) (1 + 2 \Delta l)} \quad (2)$$

$$\Delta U_b = - \frac{e^2}{D^+ (1 + 2 \Delta l)} \quad (3)$$

where  $e$  is the elementary charge unit.

These quantities equal to the differences between the dissociation energies for compounds of the type a. or b. on the one hand and for the compound with a nonpolar (uncharged) substituent on the other hand. Consequently the ratio  $\Delta U_a / \Delta U_b$  shall be equal to the respective ratio of  $\Delta pK$  if the substituent effects are purely electrostatical. From (2) and (3) it follows that

$$\Delta U_b / \Delta U_a = \Delta pK_b / \Delta pK_a = \frac{1 + \Delta l}{\Delta l} \quad (4)$$

As  $\Delta l$  is a bond length the distance  $l$  can not be less as  $\Delta l$ . Let us consider how the ratio  $\Delta U_b / \Delta U_a$  depends on the ratio  $l/\Delta l$  i.e. on the distance between the substituent and reaction centre. Eq. (4) leads to the results represented in Table 1. It is obvious that even in the case of the maximal dipole and the linearity of molecule the substituent

Table 1  
The dependence of  $\Delta U_b / \Delta U_a$  on  $l/\Delta l$  proceeding from the models a. and b.

$l/\Delta l$	$\Delta U_b / \Delta U_a$
1	2
2	3
3	4
4	5
.....	

effect exerted by charged group is considerably (at least twice) greater as the substituent effect for noncharged group. This difference enhances rapidly as the distance between the substituent and the reaction centre increases. Therefore even the qualitative comparison of the  $\Delta pK$  values for charged and noncharged dipolic substituents can lead to the definitive conclusion about the importance of the electrostatic contribution. In Tables 2 and 3 some respective expe-

rimental data are represented - in the first for comparably lower and in the latter for the comparably higher value of  $1/\Delta 1$ . Inspecting these data one can see that the  $\Delta pK$

Table 2

pK values for substituted acetic acids X-CH<sub>2</sub>COOH in water at 25°C<sup>8</sup>.  $1/\Delta 1 \approx 2$ .

X	$\Delta pK = pK_X - pK_{CH_3}$
Cl	1.90
CN	2.29
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2.78

Table 3

pK values for 4 X-substituted bicyclo-[2,2,2]-octan-1-carboxylic acids in 50% ethanol at 25°C<sup>9</sup>.  $1/\Delta 1 \approx 3$

X	$\Delta pK = pK_X - pK_{CH_3}$
Cl	0.74
NO <sub>2</sub>	1.06
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.50
CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-0.20

values for noncharged dipolic and charged substituents are enough close to each other although there is no case of the maximal dipole moment and the data from Table 2 are connected with nonlinear molecules.

The value of  $\Delta pK$  for CO<sub>2</sub><sup>-</sup> is not directly comparable with other data from Table 3 because the charge is placed not on the first atom of the substituent. Assuming for this case  $1/\Delta 1 \approx 4$  and using eqs. (2) and (3) the calculated  $\Delta pK$  ratio is

$$\frac{\Delta pK_{CO_2^-}}{\Delta pK_{Cl}} = -3.33$$

- 596 -

conflicting completely with the experimental value as for the last one  $|\Delta pK_{CO_2^-}| < |\Delta pK_{Cl}|$ .

After these comparisons it can be concluded that the existing data considered in general are in contradiction with any hypothesis according to which there is some important electrostatic contribution in the interaction energy of polar substituents.


When the calculations are made for concrete molecules this conclusion appears even more persuasive.

## 2. The calculation of the electrostatic energies for chloro- and ammoniumsubstituted acids.

Let us calculate the ratios  $\Delta U_b / \Delta U_a$  according to the eq. (1) for the electrostatical terms in the dissociation energies of acids  $X-CH_2COOH$ ,  $X-CH_2CH_2COOH$  and  $X-\text{[ring]}-COOH$  for  $X = NH_3^+$  or  $N(CH_3)_3^+$  and  $X = Cl$ . The molecular models for calculations were built using the known values of bond lengths of C-C (1.54 Å), C-Cl (1.76 Å) and C-N (1.47 Å), tetrahedric angle between bonds connected with carbon atom, and the dipole moment for the C-Cl bond (2.05 D,  $+q_1 = 0,24$ ). For  $\beta$ -substituted propionic acids the trans konformation has been assumed. The results of these calculations are presented in Table 4 together with the experimental values of ratios  $\Delta pK_{N^+} / \Delta pK_{Cl}$ . The comparison of the last two columns of this table offers a spectacular example of a complete disagreement between the theory and experiment.

What about the absolute values of  $\Delta pK$  that these can not be compared with the calculated values  $\Delta U_{N^+}$  and  $\Delta U_{Cl}$  as the last ones were calculated assuming  $D^+ = 1$  and there is no reliable independent source for the  $D^+$  value.

Comparison of the calculated  $\Delta U_{N^+}$  and  $\Delta U_{Cl}$  values (kcal/mole) for substituted acetic,  $\beta$ -substituted propionic and 4-substituted bicyclo-[2,2,2]-octane-1-carboxylic acids

Acids	$\Delta U_{Cl}$	$\Delta U_{N^+}$	$\Delta U_{N^+}/\Delta U_{Cl}$	$\Delta pK_{N^+}/\Delta pK_{Cl}$ exp.
X-CH <sub>2</sub> COOH	8.00	83.0	10.3	1.3 <sup>+</sup> :1.45 <sup>++</sup>
X-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	7.80	55.5	7.1	1.6 <sup>+</sup>
X-  COOH	3.40	39.0	11.4	2.0 <sup>+++</sup>

<sup>+</sup>For NH<sub>3</sub><sup>+</sup> in water (using data for X = Cl from <sup>8</sup> and for X = NH<sub>3</sub><sup>+</sup> the mean values from three different sources <sup>10</sup>)

<sup>++</sup>For N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> in water <sup>8</sup>.

<sup>+++</sup>For H(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> in 50% ethanol <sup>9</sup>.

#### 4. Discussion.

The results reported recently <sup>6</sup> offer an evidence that the observed for charged substituents deviations from the linear correlations with the  $\sigma^*$  values can not be explained as a consequence of an additional electrostatic interaction.

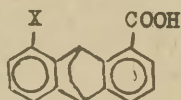
The results obtained in this paper provide a strong evidence that the inductive effect by no means can not be reduced to the electrostatical interaction between dipoles and charges. Even more, the principal disagreement between calculated on the electrostatical basis and the experimental data excludes any important electrostatical contribution into the inductive influence of noncharged substituents.

Indeed, let us assume the presence of the electrostatical term in the substituent effect by Cl in chloroacetic acids. And let us try to calculate this term proceeding from the suggestion (which is absolutely arbitrary in certain) that the NH<sub>3</sub><sup>+</sup> group in glycine exerts the electrostatical effect only. The calculated value of  $\Delta U_{N^+}/\Delta U_{Cl} = 10.3$  leads to

the electrostatical contribution for Cl about 0.25 pK units. This counts only 13% of the observed value of  $\Delta pK_{Cl}$  being the upper limit for the electrostatical contribution saying nothing about the completely irrelevant preliminary assumption (see <sup>6</sup>).

So with all the responsibility we can make a certain conclusion that there is no any electrostatical interaction through the frame of the molecule. The only way to understand this fact is to assume the  $D^+$  value to be infinity. The consideration of the physical meaning of this assumption is not a purpose of this paper.

The absence of the electrostatical interaction through the frame of the molecule does not exclude the possibility of the electrostatical field effect if the substituents are interacting through the space outside of the molecule. The experimental data in favor of the real existention of such an interaction in the systeme



have been presented by Holtz and Stock<sup>9</sup>. In this case the electronegative dipolic substituents lower the acidity as well as  $CO_2^-$  the effect of the latter being considerably more intense<sup>4</sup>. Here we can use an analogy with the intermolecular electrostatical interaction.

<sup>+</sup>The major contribution in the electrostatical interaction in the case of  $X=Cl$  is the interaction  $-Cl^{-0.24} \dots -CO_2^{-1.00}$  and in the case of  $X = CO_2^-$  the interaction  $-CO_2^{-1.00} \dots -CO_2^{-1.00}$ . The last one shall be about 4 times higher as the first one. The statistically corrected experimental vale (using the data from <sup>9</sup>)  $\Delta pK_{CO_2^-} / \Delta pK_{Cl} = (-0.85 \pm 0.05) / (-0.21 \pm 0.05)$   
 $= 4.0 \pm 1.5$ .

But the conclusion about the absence of the intramolecular electrostatical interaction of substituents can not be expanded on the special case of the interaction of two charged

atoms directly connected with the covalent bond. On the one hand there is a lack of relevant experimental data. On the other hand the conditions of such an interaction are qualitatively different as there is no any insulating structural unit between charged atoms. From this viewpoint the second protonisation constant for hydrazine would be in great importance. Well, the experimental determination of this value, if at all possible, does not appear as an easy task.

#### SUMMARY

The previous conclusion about the absence of the intermolecular electrostatic interaction of substituents is confirmed by presenting an additional argumentation.

#### L i t e r a t u r e

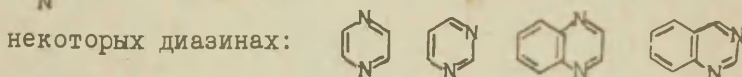
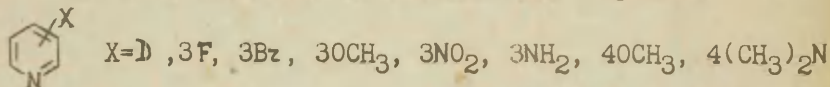
1. R.W. Taft, J. Chem. Phys., 26, 93 (1957).
2. R.W. Taft, Jun., Chapter XIII in "Steric effects in organic chemistry", Ed. M.S. Newman, J. Wiley & Sons, N.Y., 1956.
3. I.G. Kirkwood, F.H. Westheimer, J. Chem. Phys., 6, 506, 513, (1938).
4. M.J.S. Dewar, J. Am. Chem. Soc., 84, 3539 (1962).
5. M.J.S. Dewar, P.J. Grisbele, J. Am. Chem. Soc., 84, 5548 (1962).
6. V.A. Palm, "Foundations of quantitative theory of organic reactions", "Khimia", Leningrad, 1967, pgs. 120-132 (in Russian).
7. M.J.S. Dewar, A.P. Marchand, J. Am. Chem. Soc., 88, 354 (1961).
8. G. Kortum, W. Vogel, K. Andrussow, Pure Appl. Chem., 1, 190 (1961).
9. H.D. Holtz, L.M. Stock, J. Am. Chem. Soc., 86, 5188 (1964).
10. Cit. 6, 125, Table 23.



N-окисей и четвертичных солей) рассмотрена возможность осложнений обменного процесса конкурирующим процессом присоединения основного реагента к субстрату. Позднее в работах американских авторов /10,11/ сделана попытка поставить изменения обменной способности различных положений пиридинового кольца в зависимость от механизма нуклеофильного "аринового" замещения.

В настоящей и последующих статьях /12/ на основе более широкого экспериментального материала нами продолжено изучение закономерностей реакций изотопного обмена водорода ароматических СН-связей: произведена корреляционная обработка кинетических данных при помощи уравнений гамметтовского типа (сообщения I и II) и выполнено квантово-химическое исследование реакционной способности (сообщение III), рассмотрены соотношения между параметрами активации (сообщение IV) и исследовано влияние состава среды на кинетические характеристики обменного процесса (сообщение V).

В первом сообщении излагаются результаты изучения реакций изотопного обмена в замещенных пиридинах:



хинолине и изохинолине.

Кинетика обменной реакции изучена в растворе 0,6н CH<sub>3</sub>OK+CH<sub>3</sub>OD(H). Из температурной зависимости констант скорости определены параметры активации E, lgA. Условия проведения реакции и результаты кинетических измерений представлены в табл.1.

Согласно полученным данным введение заместителя X в положение 3 пиридинового кольца заметно ускоряет обмен водорода в положении 4; в 4-замещенных пиридинах повышенную подвижность проявляют атомы водорода в положении 3 и 5. Обмен в положениях, соседних с гетероатомом азота, сильно замедлен.

Изотопный обмен водорода в азотистых гетероциклах.

Таблица I

п/п	Соединение	Обмен. атомы	Условия обмена, t, °C	Среда	$k \cdot 10^5 \frac{2}{\text{сек}}^{-1}$	$-\lg K_{140^\circ}$	E ккал/моль	$\lg A$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
I	Пиридин-2D <sub>1</sub>	2	140 180	A	0,02 0,24	6,7	-	-
2	Пиридин-3D <sub>1</sub>	3	140 180	A	0,05 0,51	6,3	-	-
3	Пиридин-4D <sub>1</sub>	4	140 160 180	A	0,08 0,26 0,72	6,1	20,3	4,6
4	3-аминопиридин-4D <sub>1</sub>	4	145 180	A	0,29 4,2	5,7	28,6	9,4
5	3-аминопиридин	4	140	B	0,2	5,7	-	-
6	3-фторпиридин	4	50 70 100	B	0,6 2,3 15,0	2,9	15,3	5,2
7	3-бромпиридин	4	130 150	B	2,7 8,4	4,4	18,7	5,5
8	3-метоксипиридин	4	130 140 160	B	0,35 2,7 22,0	4,5	34,0	13,5
9	3-нитропиридин	4	50 70 100	B	0,16 1,5 20,0	3,4	23,2	8,9
10	3-нитропиридин-4D <sub>1</sub>	4	50 100	B Г	0,5 12,0	2,6 <sup>3/</sup>	-	-
11	3-нитропиридин-2D <sub>1</sub>	2	100 140	Г	нет обмена нет обмена, разлагается	-	-	-
12	4-метоксипиридин	3,5	120 140 160	B	0,1 0,7 4,2	5,2	31,6	11,5

1	2	3	4	5	6	7	8	9
13	4-диметиламинопиридин	3,5	140	Б	0,09	6,0	-	-
			180		0,55			
14	4-диметиламинопиридин-2,6-D <sub>2</sub>	2,6	140	А	0,2	5,7	-	-
			180		1,4			
15	Пиразин	2,3,5,6	120	Б	0,28			
			140		1,1	5,0	21,9	6,6
			160		3,7			
16	Пиримидин-5D <sub>1</sub>	5	140	А	10,1	4,0	-	-
17	Пиримидин-2,4,6-D <sub>3</sub>	2,4,6	140	А	0,7	5,2	21,0	6,0
			180		6,7			
18	Хинолин-2D <sub>1</sub>	2	140	А	0,05	6,3		
			180		0,52			
19	Хинолин-3D <sub>1</sub>	3	180	А	1,5			
20	Изохинолин	4	160	Б	1,8	-	-	-
21	Изохинолин-1D <sub>1</sub>	1	160	А	0,13	-	-	-
22	Хиноксалин	2,3	120	Б	0,28			
			140		0,91	5,0	20,4	5,8
			160		3,1			
			180		14,6			
23	Хиназолин	2,4	160	Б	7,5	-	-	-

1. Условные обозначения: А - 0,6н  $\text{CH}_3\text{OK} + \text{CH}_3\text{OH}$ ; Б - 0,6н  $\text{CH}_3\text{OK} + \text{CH}_3\text{OD}$ ; В - 0,1н  $\text{CH}_3\text{OK} + \text{CH}_3\text{OD}$ ; Г - 0,1н  $\text{CH}_3\text{OK} + \text{CH}_3\text{OH}$ .
2. Приведены средние значения из 5-8 измерений констант скорости.
3. Получено из концентрационной зависимости ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) констант скорости.

Из сопоставления данных о скорости дейтерообмена моно- и диазинов следует, что введение второго гетероатома азота в п-положение кольца пиридина или хинолина сравнительно мало влияет на подвижность водорода ароматических СН-связей. В молекуле пиримидина повышенную обменную способность проявляет водород в положении 5; различия между константами скорости обмена в положениях 2, 4, 6 нивелированы. Аналогичная картина наблюдается при дейтерообмене хиназолина: обмен водорода в положения 2 и 4 происходит с соизмеримой скоростью.

В изохинолине положение 4 более реакционноспособно, чем положение 1. Измеренные для положений 4 и 1 константы скорости близки к значениям констант скорости обмена хинолина- $3D_1$  и  $-2D_1$ , соответственно.

Таким образом, как и в случае незамещенного пиридина и хинолина /8,9/ во всех исследованных соединениях сохраняется необычный ход изменения обменной способности неэквивалентных положений гетероароматического кольца:  $4 > 3 > 2$ .

Рис. 1 иллюстрирует результаты корреляционной обработки кинетических данных. К последней привлечены значения констант скорости дейтерообмена монозамещенных бензолов /13/ (табл. 2).

Таблица 2.

Изотопный обмен атомов водорода кольца замещенных бензолов в растворе  $0,6n \text{ CH}_3\text{OK} + \text{CH}_3\text{OD}$ ,  $140^\circ$ .

№№	Заместитель	$-\lg k_{140^\circ}^{\text{X}}$	№№	Заместитель	$-\lg k_{140^\circ}^{\text{X}}$
1	m- $\text{OCH}_3$	8,70	5	p- $\text{F}$	8,87
2	p- $\text{OCH}_3$	9,34	6	p- $\text{CH}_3$	9,54
3	m- $\text{NH}_2$	9,15	7	m- $\text{OC}_2\text{H}_5$	8,90
4	m- $\text{F}$	8,00			

X/ Вычислены по данным о скорости водородного обмена замещенных фторбензолов /13/.

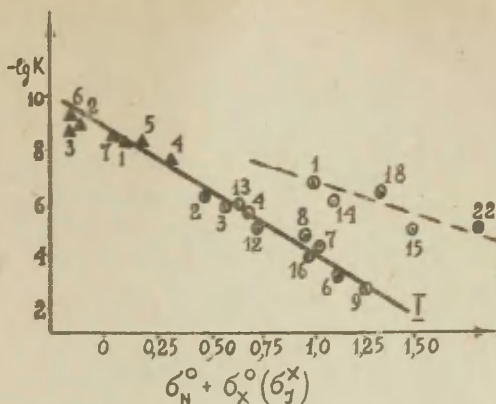


Рис. 1.  
Зависимость между константами скорости дейтериеобмена и  $\sigma^{\circ}(\sigma_J)$ -постоянными.

Цифры соответствуют номерам в таблицах 1 и 2.  
▲-замещенные бензолы,  
○-пиридин и его производные.

Как видно из рис. 1, при использовании  $\sigma^{\circ}$ -постоянных для описания электронного влияния заместителя X или гетероатома азота<sup>x/</sup> на подвижность водорода в м- и п-положениях ароматического кольца наблюдается единая корреляционная зависимость<sup>xx/</sup>. Она выполняется также применительно к реакции обмена в м- и п-положениях кольца 3- и 4-замещенных пиридинов при противопоставлении величин  $\lg k$  суммам  $\sigma_J^{\circ} + \sigma_N^{\circ}$ -констант:

$$\lg k_{140^{\circ}} = -9,02 + 5,0 \left[ \sigma_X^{\circ}(\sigma_J^X) + \sigma_N^{\circ} \right], \quad r = 0,983 \quad (1)$$

Это позволяет сделать вывод, что механизм активации реакционного центра, занимающего 3- и 4-положения кольца пиридина и бензола, является однотипным и определяется в основном индукционным эффектом заместителя или гетероатома.

<sup>x/</sup>  $\sigma^{\circ}$ -константы для неэквивалентных положений кольца пиридина определены нами путем корреляционной обработки величин химических сдвигов протонов  $\text{CH}_2$ -групп в спектрах ПМР /14/ замещенных толуолов и метилпиридинов ( $\sigma_{2H}^{\circ} = 1,0$ ,  $\sigma_{3H}^{\circ} = 0,5$ ,  $\sigma_{4H}^{\circ} = 0,6$ );  $\sigma_N^{\circ}$ - и  $\sigma_J^{\circ}$ -константы для замещенных бензолов взяты из /15/.

<sup>xx/</sup> Если вместо  $\sigma^{\circ}$ -констант использовать набор  $\sigma$ -постоянных Гамметта, обмен в м- и п-положения по отношению к заместителю характеризуется различными реакционными константами ( $\rho_m = 5,4$ ;  $\rho_p = 2,6$  /13/).

Уравнение (1) не применимо к реакции обмена в положении 2 гетероароматического кольца. Как видно из рис.1, экспериментальные точки группируются в этом случае около отдельной прямой.

Можно было полагать, что причиной наблюдаемого замедления скорости является наложение побочного процесса "нуклеофильного присоединения" основания  $\text{CH}_3\text{O}^-$  в положение 2 субстрата. Это предположение, однако, не подтверждают опыты по конкурирующему обмену, результаты которых приведены в табл.3.

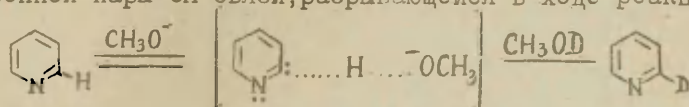
Таблица 3.

"Конкурирующий" обмен между азотистыми гетероциклами и фторбензолом в растворе 0,6н  $\text{CH}_3\text{OK} + \text{CH}_3\text{OD}$ .

Состав реакционной смеси	Температура, °C	$k \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$	
		I	II
Фторбензол (I)	160	0,9	-
	180	4,0	-
Фторбензол (I) - пиридин (II)	160	1,3	0,23
Фторбензол (I) - хинолин (II)	180	6,0	2,4
Фторбензол (I) - хиназолин (II)	160	1,1	7,8

Добавление к раствору гетероцикла - пиридина, хинолина, хиназолина - индикаторного соединения - фторбензола - не вызывает заметного изменения константы скорости дейтерообмена последнего, чего можно было ожидать при образовании относительно устойчивого интермедиата типа  $\text{Het} \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix}$ .

Более вероятным поэтому представляется, что специфическое действие гетероатома азота на подвижность водорода в соседних положениях обусловлено наличием у него неподеленной пары электронов, расположенной в плоскости ароматического кольца в непосредственной близости от электронной пары  $\text{C-H}$ -связи, разрывающейся в ходе реакции.



х) Полученные данные не исключают возможности нуклеофильного присоединения, но позволяют сделать вывод, что в этом случае обменный процесс должен ему предшествовать.

Орбиталь неподеленной пары гетероатома азота является достаточно диффузной /16/, чтобы эффект взаимного отталкивания между нею и электронами реакционного центра мог эффективно противостоять тенденции к разделению положительного и отрицательного заряда связи СН, вызванного высокой электроакцепторной способностью гетероатома N ( $\sigma_{2N}^O = 1,0$  /14/).

В литературе имеется немало указаний на влияние "α-эффекта неподеленной пары". Оно проявляется и в химической реакционной способности, и в аномальном изменении некоторых спектроскопических характеристик молекул /17, 18/. В качестве примера укажем на значительное усиление активности нуклеофилов типа  $NH_2OH$  или  $NH_2-NH_2$  вследствие отталкивания между электронами неподеленной пары кислорода или азота и электронами нуклеофильного центра /17/.

Результаты настоящей работы позволяют на корреляционном уровне проследить однотипный характер изменения реакционной способности замещенных пиридинов и бензолов в реакциях основного дейтериеобмена и некоторых химических реакциях, классифицируемых обычно как "аномальные" (см. выше).

С целью установления подобной аналогии нами произведена корреляционная обработка полученных в работе /2/ кинетических данных для реакции дебромирования производных бромбензола с пиперидидом лития в пиперидине. Константы реакции оказались равными:  $\rho_{\text{к, п}} = 4,2$ ,  $\rho_{\text{3 (орто)}} = 6,5$ ;  $\tau = 0,985$ . Их близость к константам  $\rho$  исследуемой реакции обмена подтверждает представление о том, что стадия разрыва ароматической СН-связи лимитирует общую скорость "аринового" превращения /2, 4/. Заторможенность обменного процесса в положении 2 пиридинового кольца находится в соответствии с тем фактом, что реакции 2-галлоидпиридинов с сильными нуклеофильными агентами не идут по "ариновому" механизму.

Для процессов диссоциации 3-замещенных пиридинов, хинолинов и изохинолинов в воде корреляция констант равновесия осуществляется  $\rho_{\text{M}}$ -константами; заместителям в

положении 2 гетероароматического кольца требуется противопоставить  $b_j$ -константы. В зависимости от условий эксперимента значения реакционных констант колеблются в пределах:  $\rho_M = 5,6$ ,  $\rho_3 = 8,5 + 11,0 / 1,15 /$ , что близко к значениям констант  $\rho$  дейтерообмена ароматических СН-связей в спиртовом растворе алкоголята калия,  $\rho_{M,П} = 4,9$  и  $\rho_j$  (орто) = 8,2 при 140<sup>оx</sup>, и растворе амида калия в жидком аммиаке,  $\rho_3 = 11,0 / 5 /$ .

К сожалению, реакционная способность интересующих нас субстратов в других "аномальных" химических реакциях недостаточно изучена количественно; их корреляционный анализ пока невозможен.

#### Экспериментальная часть.

Исходные вещества. Пиридин (1), пиридин-2D<sub>1</sub> (11), пиридин-3D<sub>1</sub> (111), пиридин-4D<sub>1</sub> (1Y), пиримидин-5D<sub>1</sub>, пиримидин-2,4,6D<sub>3</sub>, хинолин-2D<sub>1</sub>, хинолин-3D<sub>1</sub>, пиразин, хиноксалин, изохинолин, 3-бромпиридин (Y), 3-аминопиридин (Y1) - продажные препараты - дополнительно очищены и тщательно высушены.

3-нитропиридин, 3-нитропиридин-2D<sub>1</sub>, и -4D<sub>1</sub> получены нитрованием (1), (11), (1Y), соответственно, по модифицированному методу Фриделя /19/; очищены сублимацией в вакууме, т-ра пл. 39-41<sup>о</sup>.

3-фторпиридин получен из (Y1) по методу Рое /20/. Т-ра кип. 105-106<sup>о</sup>.

3-метоксипиридин приготовлен путем нагревания 3-бромпиридина с метилатом натрия при 150<sup>о</sup> в течение 20-25 часов /21/, т-ра кип. 175<sup>о</sup>.

4-метоксипиридин (Y11) и 4-метоксипиридин-2,6D<sub>2</sub> (Y111) получены путем деокисления их N-окисей треххлористым фосфором в растворе хлороформа (70<sup>о</sup>) /22/. Т-ра кип. 190<sup>о</sup>.

4-диметиламинопиридин и 4-диметиламинопиридин-2,6D<sub>2</sub> приготовлены аналогично (Y11-Y111) из соответствующих

X/ Приведенное значение  $\rho$  получено нами для серии дейтерообмена атомов водорода в положении 2 кольца 1,3-замещенных бензолов /15/ и 3-замещенных N-окисей пиридина /12/.

N-окисей /22/. Т-ра пл.109°.

Изохинолин-1D<sub>1</sub> получен аналогично (У11) из N-окиси изохинолина-1D<sub>1</sub> /12/. Т-ра кип.240-241°.

Хи́назолин синтезирован по модифицированному методу Риделя /23/. Т-ра пл.47-48°.

Дейтерометанол, CH<sub>3</sub>OD<sub>абс.</sub> - продажный препарат - дополнительно высушен путем растворения в нем металлического калия и дважды перегнан. Т-ра кип.64,7°; содержание дейтерия - 93-95 ат.%.  
Методика проведения обменных реакций описана ранее /24/. Содержание дейтерия определялось методом низковольтовой масс-спектрометрии.

В тех случаях, когда осуществлялись только "прямые" обменные реакции, донор дейтерия - растворитель, о положении обменивающихся атомов судили на основе анализа ПМР-спектров дейтерированных образцов /11/.

Постоянство концентрации CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>-ионов в реакционной смеси контролировалось титрованием растворов до и после обмена.

#### Литература

1. M.Charton, J.Am.Chem.Soc., 86, 2033 (1964).
2. R. Huisgen etc., Chem. Ber. 93, 412 (1960).
3. T. Kauffmann, Angew.Chim. Intern. Ed. Eng., 4, 543 (1965)
4. J.Roberts etc., J.Am.Chem.Soc., 77, 4540 (1955).
5. Д.И.Раннева, А.И.Шатенштейн, Корреляционные уравнения в органической химии, I, 136 (1962), Тарту.
6. И.Ф.Тупицын, Н.К.Семенова. Работы по термодинамике и кинетике химических процессов. Сборник трудов ГИИХ, вып.49 (1962), 120.
7. И.Ф.Тупицын, Н.К.Семенова, Н.Н.Зацепина, А.А.Мусакин, Isotopenpraxis, 2, 23 (1966).
8. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова. Работы по термодинамике и кинетике, вып. 54, Изд. "Химия", (1966), 77.
9. И.Ф.Тупицын, А.А.Зацепина, А.В.Кирова, Isotopenpraxis, 3, 136 (1967).

10. J.A. Zoltewicz, G.J.Smith, J.Am.Chem.Soc., 88, 4766 (1966).
11. J.A. Zoltewicz, G.J.Smith, J.Am.Chem.Soc., 89, 3358 (1967).
12. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, Д.М.Капустин, А.В.Кирова, Этот сборник, 5, вып. 3, 613, 1968.
13. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Изотопенрагис, 3, 269 (1967).
14. Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, И.Ф.Тупицын. Этот сборник, 5, 70 (1968).
15. Д.А. Еданов, В.И.Минкин. Корреляционный анализ в органической химии, Ростов, 1966.
16. R.A. Abramovitch etc., Chem.Soc., N 1, 55 (1967).
17. X.O.Эдвардс, Успехи химии, 32, 248 (1963).
18. J.B. Merry, J.H. Goldstein. J.Am.Chem.Soc., 88, 5560 (1966).
19. F. Fridel, Ber. 45, 428 (1912).
20. H. Roe, J.Am.Chem. Soc., 69, 2443 (1947).
21. E. Koenigs, Ber., 61, 1022 (1928).
22. A.R. Katritzky, J.Chem.Soc., 1957, 1769.
23. M. Bogert, E. Miller, J.Am.Chem.Soc., 49, 2651 (1927).
24. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Л.С. Эфрос, Химия и технология изотопов, вып. 56, Изд. "Химия", (1967), II3.

УДК: 541.124/128+541.57; 541.6; 541.021

Kinetics of the Basic Isotopic Hydrogen Exchange  
and Reactivity of the Heteroaromatic Compounds.

I. The influence of the structure on hydrogen activity of  
the substituted pyridines, quinoline, isoquinoline and dia-  
zines.

J.P. Tupizin, N.N. Zatzepina, A.W. Kirowa, Ju.M. Kapustin.

State Institute of Applied Chemistry, Leningrad

Received July 4, 1968.

Summary

The kinetics of the deuterium exchange of substituted  
pyridines ( $x = 2D, 3D, 4D, 3F, 3Br, 3HO_2, 3OCH_3, 3NH_2, 4OCH_3$ ),  
of several diazines, quinoline and isoquinoline has been  
studied in  $0,6n CH_3OK + CH_3OD$  solution. Rate constants and ac-  
tivation parametrs are listed in table 1.

Reactivities of different ring positions for all these  
compounds decrease in the sequence  $4 > 3 > 2$ . The influence  
of the heteroatom  $\overset{\vee}{N}$  and the substituents X on the rate  
of exchange in the meta- and para- positions can be cor-  
related by equation:  $lgK_{1400} = -9,0 + 5,0 (\sigma_M^o + \sigma_X^o)$ .

The deviations are observed for all molecules having he-  
teroatom  $\overset{\vee}{N}$  in ortho position with respect to the reacti-  
on centre. These deviations have interpreted as a result of  
the heteroatom  $\overset{\vee}{N}$  "  $\alpha$ -lone pair effect".

Isotopic exchange of aromatic CH bonds and some "anoma-  
lous" chemical reactions has been shown to proceed the simi-  
lar mechanisms which is confirmed by the coincidence of the  
respective  $\rho$  values.

КИНЕТИКА ОСНОВНОГО ДЕЙТЕРООБМЕНА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

11. Влияние структуры на обменную способность замещенных пиридин- N-окисей и нитроароматических соединений.

И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, Ю.М.Капустин, А.В.Кирова  
Государственный институт прикладной химии, Ленинград

Поступило 4 июля 1968 г.

Настоящая работа является продолжением наших исследований реакции основного дейтерообмена гетероароматических соединений /1/. В ней представлены результаты изучения кинетики дейтерообмена серии замещенных N-окисей пиридина, некоторых N-окисей диазинов и нитроароматических соединений.

Результаты и их обсуждение.

Большая часть кинетических измерений выполнена в растворе  $\text{CH}_3\text{O}^- + \text{CH}_3\text{OD}$  (H); в ряде случаев получены данные об обменной способности гетероциклов в "нейтральном" спирте и при катализе реакции триэтиламинол. Результаты приведены в таблицах 1-3.

Из данных таблицы 1 видно, что введение заместителя X в положение 3 N-окисного кольца приводит к резкому ускорению обменного процесса в положении 2. Наиболее реакционноспособные молекулы этого ряда соединений ( $\text{X} = \text{3F}$ ,  $\text{3NO}_2$ ) легко обменивают свой водород на дейтерий из спирта даже в отсутствие катализатора; реакцию обмена катализируют не только  $\text{RO}^-$ -ионы, но и органические основания - триэтиламин, пиперидин.

Константы скорости обмена в неэквивалентные положения кольца 3-замещенных N-окисей резко дифференцированы и как показано на примерах 3-нитропиридин-N-окиси (табл.1) и 3-бромпиридин-N-окиси /3/ убывают в последовательности:  $2 > 6 > 4 > 5$ .

Изотопный обмен водорода в замещенных пиридин- N-окисях.

Таблица 1

№ п/п	Соединение	Обмен. атом	Условия обмена t, °C	Среды	K IO <sup>5xxу</sup> сек	E ккал/моль	lgA	-lgK <sub>50°</sub>	-lgK <sub>140°</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	N-окись пиридина-2D <sub>1</sub>	2	50 140	A	0,5I	-	-	5,3	
2	N-окись пиридина-3D <sub>1</sub>	3	140 145 160	Bxx/ A	4,0 8,7	20,3 18,2 18,6	8,7 5,5 5,3		2,0 4,0
3	N-окись пиридина-4D <sub>1</sub>	4	140 145 160	Bxx/ A	0,48 1,3	23,8 24,0	7,5 7,6	7,3 8,0	4,5
4	3-фторпиридин- N-окись	2	-25 -15 -5	B	1,6 8,4 44,0	22,0	14,6	0,3	
			85 100 115	Г Д	0,8 1,9 14,0	-	-	5,8	-4,0
5	3-бромпиридин- N-окись	2	-15 0 20	B	0,13 1,7 2,7	23,0	13,6	2,0	
6	3-нитропиридин- N-окись	2	-50 -40 -30	Г B	0,7 2,5 10,0	- 14,3	- 8,9	- -0,3	-2,5
7	3-нитропиридин- N-окись-2D <sub>1</sub>	2	-40	Г A	2,5	-	-	-	-4,2
8	3-нитропиридин- N-окись-4D <sub>1</sub>	4	-30 0	A	нет обмена				
9	3-метоксипиридин- N-окись	2	20 35 50	B	0,3 2,0 13,0	23,7	12,2	3,9	
				Г		-	-		-0,7

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I0	4-метоксипиридин- N-окись	2,6	50	В	0,6	-	-	5,2	
			20	Г	0,32				
			35		2,2	20,8	9,6		
			50		9,1			1,5	
II	4-метоксипиридин- N-окись-2,6D <sub>2</sub>	2,6	50	А	0,5	-	-	5,3	
I2	4-метоксипиридин- N-окись-3D <sub>1</sub>	3	70	А	1,3				
			85		4,7	22,3	9,3	5,8	
			100		18,0				1,8
I3	4-хлорпиридин- N-окись	2,6	50	В	5,4	-	-	4,3	
I4	4-хлорпиридин- N-окись-2,6D <sub>2</sub>	2,6	15	Б	2,5				
			30		12,0	20,4	11,4		
			45		72,0			-0,6	
I5	4-хлорпиридин- N-окись-3D <sub>1</sub>	3	50	А	1,7	-	-	4,8	
			15	Б	0,32				
			30		1,7	19,4	9,3		
			45		7,8			0,9	
I6	4-диметиламинопи- ридин-N-окись	2,6	50	В	0,016				
			70		0,23				
			85		1,3	26,3	11,2	6,8	
			100		5,7				
			85	Г	13,0	-	-	-	1,7
I7	4-диметиламинопи- ридин-N-окись-3D <sub>1</sub>	3	100	А	нет обмена				
			140		3,2				
			140	Б	25,0				
I8	2-метоксипиридин- -окись	6	50	В	0,62	-	-	5,8	3,6

x/ условные обозначения: А - O, 1n CH<sub>3</sub>OK+CH<sub>3</sub>OH; Б - O, 6n CH<sub>3</sub>OK+CH<sub>3</sub>OH; В - O, 1n CH<sub>3</sub>OK+CH<sub>3</sub>OD; Г - O, 6n CH<sub>3</sub>OK+CH<sub>3</sub>OD; Д - CH<sub>3</sub>OD; Е - O, 1n C<sub>5</sub>H<sub>11</sub><sup>N</sup>+CH<sub>3</sub>OD; xx/ Взято из /2/. xxx/ Приведены средние из 5-8 измерений значения констант скорости.

#	Соединение	Обмениваем- ые ато- мы	Условия обмена		K · 10 <sup>5</sup> сек. -1	E ккал/моль	lgA	-lgK <sub>50°</sub>	-lgK <sub>140°</sub>				
			t, °C	среда <sup>x)</sup>									
1.	N-окись пиразина	2,6	5	B	0,63	22,7	12,2	3,2					
			15		2,8								
			25		10,2								
			-5	Г	1,5					15,7	3,2	7,4	
			5		7,7								
			140	E	0,75								
160	1,8												
180	4,4												
2.	N-окись пиразина	3,5	115	B	2,1	23,0	9,5	2,6					
			130		4,7								
			65	Г	0,20								
			80		0,77								
			95		3,1								
180	E	нет	обмена										
3.	N-окись пиримидина	2	-10	B	0,53	20,5	11,7	2,4					
			0		2,2								
			10	Г	8,4								
			0		20,0								
4.	N-окись пиримидина	6	30	B	1,9	21,6	10,7	3,8					
			40		3,7								
			50		17,0								
5.	N-окись пиримиди- на — 4D <sub>1</sub>	4	140	Г	8,1			4,1					
6.	N-окись пиримиди- дина-2,4,6-D <sub>3</sub>	5	50	B	нет	обмена							

<sup>x)</sup> Условные обозначения: см. примечание к табл. I; E - O, I и (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N + CH<sub>3</sub>OD

Таблица 3

## Изотопный обмен нитроароматических соединений.

№	Соединение	Обмен атомы	Условия обмена $t, ^\circ\text{C}$	обмена Среда <sup>х)</sup>	$K \cdot 10^5$ сек <sup>-1</sup>	E ккал/моль	$\lg A$	$-\lg k_{50^\circ}$	$-\lg k_{140^\circ}$
1	Нитробензол	2,6	120	В	0,075	32,3	11,9	9,6	
			140		0,67				
2	м-динитробензол	2	20	В	0,48	20,7	10,1	3,9	4,4
			35		2,5				
			50		13,0				
3	м-динитробензол	4,6	75	В	0,44	22,6	8,8	6,5	-0,1
			85		1,1				
4	м-нитроанизол	2	100	В	3,9	19,9	6,5	7,5	3,1
			95		0,35				
			105		0,91				
5	1,3,5-тринитро-бензол	2,4,6	140	В	13,1	17,1	9,0	2,6	
			0		2,1				
			10		6,3				
			20		18,0				

х) Условные обозначения см. в табл.1.

Картина, наблюдаемая при обмене N-окисей диазинов, в общем аналогична той, которая наблюдается в реакциях замещенных N-окисей пиридина. Соотношения между константами скорости в N-окиси пиридина:  $2 > 6 > 4 > 5$  (по отношению к N-окисной группе), в N-окиси пиразина:  $2 > 3$  (табл. 2)

Нитроароматические соединения сравнительно легко обменивают в спиртовой среде только атомы водорода в положениях, соседних с  $\text{NO}_2$ -группой (табл. 3). Активирующее влияние заместителей на скорость обмена атомов водорода в положении 2 кольца 3-замещенных нитробензолов убывает в ряду:  $\text{NO}_2 > \text{OCH}_3 > \text{H}$ ; относительная подвижность неэквивалентных положений в молекуле м-динитробензола:  $2 > 4, 6 > 5$ .

**б- $\rho$ -анализ.** На основании данных табл. 1-3 построены графики, выражающие зависимость между логарифмами констант скорости дейтерообмена и  $\rho_j(\sigma^\circ)$ -константами гетероатомных групп или заместителей X. Значения б-постоянных для гетероатомных заместителей ( $\sigma_{2\text{NO}}^\circ = 1,0$ ,  $\sigma_{3\text{NO}}^\circ = 0,7$ ,  $\sigma_{4\text{NO}}^\circ = 0,6$ ) взяты из работы /5/.

Как видно из рис. 1, между коррелируемыми величинами имеются две линейные зависимости. Первую из них образует серия незамещенных и 3-замещенных N-окисей и нитробензолов, обменивающих водород в положении 2 (исключение N-окись пиридина-2D<sub>1</sub>), вторая - объединяет ароматические соединения, в которых N-окисная группа или заместитель X находятся в положении 3 или 4 по отношению к

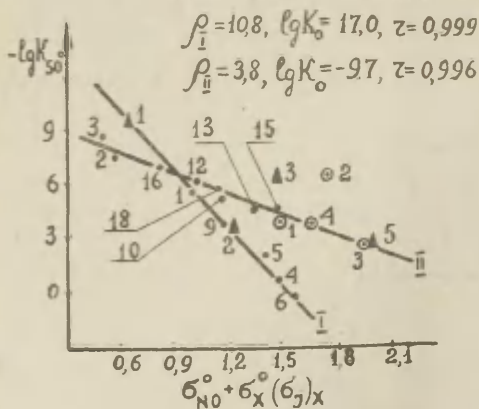


Рис. 1.

Зависимость между константами скорости дейтерообмена и  $\rho_j(\sigma^\circ)$ -постоянными. Цифры соответствуют номерам соединений в табл. 1-3.

• - N-окиси замещенных пиридинов, ○ - N-окиси диазинов, ▲ - нитробензолы.

реакционному центру; на эту же прямую попадает точка для N-окиси пиридина-2D<sub>1</sub>. Константы скорости дейтерообмена в положения 4 и 6 м-динитробензола и в положения 3 и 5 N-окиси пиразина заметно отклоняются от указанных зависимостей.

Хотя коэффициенты корреляции достаточно велики в обоих случаях, огромные различия в величинах  $\lg K_0$  дают основание полагать, что зависимость 2 является "ложной": вычисляемая из нее величина константы скорости обмена бензола ( $-\lg K_0 = 9,7$  при  $50^\circ$ )<sup>X</sup> имеет неправдоподобно большое значение для указанных условий эксперимента. Это заставляет думать, что реакция дейтерообмена рассматриваемой группы соединений не может быть адекватно описана с помощью шкалы  $\sigma^\circ$  ( $\sigma^-$ )-констант.

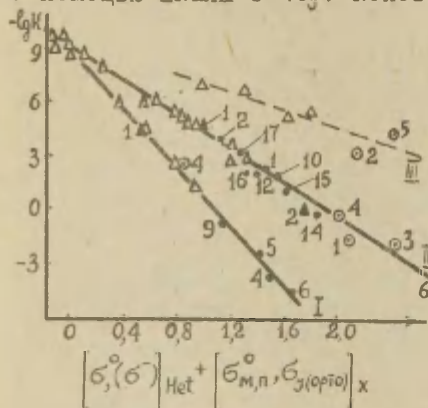


Рис. 2.

Зависимость между скоростью дейтерообмена и  $\sigma^\circ$ ,  $\sigma^-$  ( $\sigma^-$ )-константами.

Цифры соответствуют номерам соединений в табл. 1-3. • - замещенные пиридин N-окиси, ○ - N-окиси диазинов, ▲ - нитроароматические соединения, △ - замещенные бензолы и пиридины (взято из /1,6/).

При экстраполяции кинетических данных к условиям, в которых ранее /1,6/ измерялись относительные скорости обмена замещенных бензолов и пиридинов ( $140^\circ\text{C}$ ,  $0,6\text{н}$   $\text{CH}_3\text{OK} + \text{CH}_3\text{OD}$ ) обнаруживается (рис. 2), что обменные реакции водорода в положение 2 кольца 3-замещенных N-окисей и нитросоединений подчиняются той же корреляционной

<sup>X</sup>) Для температур  $140^\circ$  и  $180^\circ$  предполагаемые значения констант скорости обмена бензола найдены равными  $1 \cdot 10^3 \text{сек}^{-1}$  и  $8 \cdot 10^5 \text{сек}^{-1}$ , соответственно, что даже приблизительно не подтверждается экспериментом.

зависимости, что и дейтерообмен м-замещенных фторбензолов /6/:

$$\lg k = -9,5 + 8,2(b_{2NO}^0 + b_J^X), \tau = 0,985 \quad (3)$$

Что касается второй группы соединений, то для них корреляционное соотношение, установленное применительно к серии обмена м- и п-замещенных бензолов и пиридинов /1/

$$\lg k = -9,0 + 4,9(b^Y + b^X), \tau = 0,982 \quad (4)$$

где  $b^Y = b_{3N, 4N, 4NO}^0$  или  $b_{2NO, 3NO}^-$ ;  $b^X = b_{m, p}^0$  или  $b_J$  (орто)

выполняется при условии использования вместо  $b^0$ -констант 2NO- и 3NO-групп их нуклеофильных ( $b^-$ ) констант (прямая 11, рис.2). Последние равны 1,5 и 1,18, соответственно /5/. Зависимость  $\lg k - b^0(b^-)$  остается линейной при включении в обработку нитробензола ( $b_{орто}^- = 1,22^X$ ), м-динитробензола (положение 2,  $b^- = 1,77^X$ ) и м-замещенных N-окисей, если в последних заместитель X способен к проявлению -C-эффекта (N-окись пиридина-2D<sub>1</sub>, 3-нитропиридин-N-окись -2D<sub>1</sub>).

В соответствии с выводами предыдущей работы /1/ заторможенный характер обменного процесса в положения 3 и 5 N-окиси пиразина и положение 4 N-окиси пиридина (прямая 111, рис.2) может быть объяснен влиянием "α-эффекта неподеленной пары" гетероатома азота.

Особенности механизма активации реакционного центра. Дейтерообмен атомов водорода ароматического кольца является примером реакций, специфика которых на первый взгляд исключает возможность влияния π-электронных эффектов на реакционный центр. Это следует из того, что осуществление указанных реакций связано с активационным процессом преодоления ковалентной б-связи СН, расположенной в узловой плоскости для π-электронов, а в обычно используемом приближении взаимодействие между б- и π-электронами исключено. Однако, такое общее заключение, по-видимому, может не выполняться в случае реакций, где наличие сильных электроно-акцепторных заместителей придает переходному состоянию

\*/Рассчитаны по данным о скорости реакции метокси-дегаллоидирования 2-хлорнитробензола и 2,4-динитрохлорбензола /7/.

явно карбанионный характер. Деформация ядерного остова молекулы под влиянием резкого возрастания величины  $\delta$ -электронного заряда у атома  $C^-$ , возникающего при образовании карбаниона, может вызывать значительные возмущения  $\pi$ -электронной системы ароматического кольца /9/X/. Представление об участии  $\delta, \pi$ -взаимодействий в процессе перераспределения электронной плотности в сильно поляризованном переходном состоянии реакции обмена дает возможность истолковать факт приложимости нуклеофильных  $\delta$ -констант для описания механизма передачи электронных эффектов сильных электроно-акцепторных заместителей на реакционный центр.

В зависимости от особенностей электронного строения субстрата реакции изотопного обмена проходят через ряд переходных состояний различной полярности. В обменных реакциях сравнительно мало реакционноспособных соединений (замещенные бензолы и пиридины), по-видимому, реализуется либо механизм, близкий к синхронному, с карбанионоподобным переходным состоянием  $[R^- \dots N \dots OCH_3]$ , либо (в рамках стадийного механизма, включающего стадию "внутреннего возврата" /10/) образуется ассиметрично сольватированный карбанион с электронной парой атома углерода  $C^-$ , сильно вытянутой в направлении сольватирующей молекулы растворителя  $R \dots NOCH_3$  (модель 1). Поскольку в рассматриваемой модели электронный заряд "фенидного" атома углерода в значительной мере нейтрализован за счет близости уходящего протона (или возникшей молекулы  $CH_3OH$ ), его возмущающее действие на  $\pi$ -электронную систему мало. В данном случае, чем больше смещен центр тяжести заряда неподеленной пары в направлении к атому  $C^-$  под влиянием  $-J$ -эффекта заместителя, тем легче происходит реакционное превращение.

---

X) Рассматривая взаимодействие  $\pi$ -электронного облака с  $\delta$ -электронами  $CN$ -связи, как трехэлектронную задачу, Амид /8/ оценил квантово-механически величину поляризации  $CN$ -связи. Согласно /8/ увеличению дипольного момента  $CN$ -связи на 0,05  $\mathcal{D}$  соответствует уменьшение  $\pi$ -электронного заряда на атоме углерода на 10%.

Определяющим моментом для участия  $-C$ -эффекта в общем полярном влиянии заместителя или гетероатома является электроположительный характер "фенидного" атома углерода  $C^-$ . В пограничной области, которая примыкает к области переходных состояний, представляемых моделью 1 (и, по-видимому, осуществляется в обменных реакциях таких соединений, как  $N$ -окись пиридина- $2D_1$  и  $-3D_1$ ), высокая концентрация избыточного  $\sigma$ -электронного заряда на атоме  $C^-$  определяет максимальный уровень его электроположительности. Этому уровню должен отвечать минимум  $\pi$ -электронной плотности на атоме  $C^-$ . Дальнейшее разделение зарядов в переходном состоянии процесса водородного обмена более реакционноспособных молекул (замещенные  $N$ -окиси, полинитросоединения), приводящее к образованию "свободного карбаниона" ("симметрично сольватированный карбанион" - по классификации Крама /10/) должно сопровождаться уменьшением  $\sigma$ -электронной плотности у атома  $C^-$ . Если бы  $NO$ - или  $NO_2$ -группы в соответствующих карбанионах не были способны вызывать направленной поляризации  $\pi$ -электронной системы по механизму сопряжения ( $-C$ -эффект), то это приводило бы к концентрации некоторой части  $\pi$ -электронной плотности на атоме  $C^-$  вследствие ее "обратного" смещения с ароматического кольца. Тенденция к увеличению  $\pi$ -электронной плотности на менее электроположительном атоме  $C^-$  создает возможность для проявления противоположно направленного  $-C$ -эффекта заместителя. Тем самым облегчается процесс достижения высоко поляризованного переходного состояния, в котором суммарный электронный заряд у атома  $C^-$  оказывается меньшим, чем в предыдущем случае.

Таким образом, в рассматриваемой реакции  $-C$ -эффект проявляется как  $\sigma, \pi$ -эффект, который возникает только при значительной индукционной поляризации и препятствует выравниванию  $\pi$ -электронных зарядов, обусловленному индукционным влиянием заместителя.

Излагаемый подход, ставящий степень выраженности  $-C$ -эффекта в зависимость от силы индуктивного влияния

заместителя, позволяет объяснить, почему для положения 4 (где индуктивное влияние сравнительно слабо поляризует электронную пару СН-связи) электронное действие даже таких сильных акцепторных заместителей, как 4N, 4NO, 4NO<sub>2</sub> ( $\sigma^- = 1,17, 1,53, 1,27$  соответственно /5/) на скорость дейтерообмена передается  $\sigma^-$ -константами (рис. 2), т. е. относительный вклад -J-эффекта в изменение свободной энергии активации оказывается преобладающим. Напротив, в механизме обмена атомов водорода ароматического кольца в положении 2 (а в случае N-окиси пиридина и в положении 3), где индуктивное влияние заместителя выражено достаточно четко, эффект полярного сопряжения электроно-акцепторных заместителей (NO, NO<sub>2</sub>) играет столь же существенную роль, как и при обмене алифатических СН-связей в метильных производных азотистых гетероциклов. Его относительный вклад, оцениваемый как отношение  $\frac{\sigma^- - \sigma^{\circ}}{\sigma^-}$  колеблется в пределах от 35 до 45 %.

Отметим в заключение, что идея существования определенной зависимости между интенсивностью проявления полярного сопряжения заместителя и индукционным влиянием получила в последние годы значительное развитие и является предметом интенсивных исследований /4/.

#### Экспериментальная часть.

N-окись пиридина-2D<sub>1</sub>, -3D<sub>1</sub>, -4D<sub>1</sub>, нитробензол, замещенные нитробензолы - продажные препараты - подвергнуты дополнительной сушке и очистке.

N-окиси замещенных пиридинов и диазинов получены по стандартной процедуре - окислением соответствующих производных пиридина /11,12/ и диазинов /13/ перекисью водорода в ледяной уксусной кислоте. Полученные соединения обладали константами, отвечающими литературным данным. Методика эксперимента описана в предыдущих работах /1,14/.

## Литература

1. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, Д.М.Капустин, Этот сборник, 5, вып. 3, 601, 1968.
2. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, Работы по термодинамике и кинетике, вып. 59, Изд-во "Химия", 1966, 77 стр.
3. R.A. Abramovitch etc., Chem. Comm., N 1, 55 (1967).
4. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Изд-во "Химия", 1967, гл. XI.
5. Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, И.Ф.Тупицын, Этот сборник, 5, 70 (1968).
6. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Isotopenpraxis, 3, 269 (1967).
7. M. Livoris, P. Lutz, J. Miller. J.Am.Chem.Soc., 78, 3375 (1956).
8. E.D. Schmid, Progress Report, N 11 (session 1964-5), Mathem Institute, University of Oxford, p. 57.
9. P.G. Lykos, Adv. Quant. Chem., 1, 171 (1964), New York-London.
10. Д.Крам, Основы химии карбанионов, Изд. "Мир", 1967.
11. E. Ochiai, J.Org. Chem., 18, 534 (1955).
12. E. Ochiai etc., J.Pharm. Soc. Japan, 71, 1385 (1951).
13. C.F. Koelsch, W.H. Gumprecht, J.Org. Chem., 23, 1603 (1958).
14. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Л.С.Эфрос. Химия и технология изотопов, вып. 56, Изд-во "Химия", (1967), стр. 113.

УДК: 541.124/128 + 541.57; 541.6; 541.021

Kinetics of the Basic Isotopic Hydrogen Exchange  
and Reactivity of the Heteroaromatic Compounds.

II. The influence of the structure on hydrogen activity of  
the substituted pyridine-N-oxides and nitrobenzenes

J.F. Tupizin, N.N. Zatzepina, Ju. M. Kapustin,  
A.W. Kirowa

State Institute of Applied Chemistry, Leningrad

Received July 4, 1968.

Summary

The kinetics of the hydrogen isotopic exchange in different ring positions of substituted pyridine N-oxides ( $x=2D, 3D, 4D, 3F, 3Br, 3NO_2, 3OCH_3, 4OCH_3, 4Cl, 4(CH_3)_2N, 2OCH_3$ ), pirazine-N-oxides and pyrimidine-N-oxides and some nitrobenzene derivatives ( $x = H, 3NO_2, 3OCH_3, 3,5(NO_2)_2$ ) was studied in methanol solutions. Results obtained see tables 1-3. The correlation of the respective rate constants with the substituent constants ( $\sigma^o$  and  $\sigma_y$ ) gave the satisfactory results (Fig. 1). It can be seen from Fig. 2 that for strong electronattractive substituents ( $NO, NO_2$ )  $\sigma^-$  constants should be used. This fact has been interpreted as a result of the  $\sigma, \pi^-$  interactions in the carbanionic transition state.

## КИНЕТИКА ОСНОВНОГО ДЕЙТЕРООБМЕНА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

### III. Квантово-химическое исследование реакции дейтерообмена некоторых ароматических N-окисей.

И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова.

Государственный институт прикладной химии, Ленинград.

Поступило 4 июля 1968 г.

Полученные в предыдущей работе /1/ данные о скорости дейтерообмена производных N-окиси пиридина и нитробензола позволили высказать предположение, что на обменную способность ароматических СН-связей могут оказывать существенное влияние  $\sigma$ ,  $\pi$ -электронные взаимодействия в переходном состоянии реакции. В настоящем сообщении делается попытка квантово-химического анализа высказанного предположения на основе полуэмпирического метода МОЛКАО. При этом использованы результаты определения кинетических характеристик обменного процесса для ряда ароматических N-окисей, различающихся между собой размерами области движения  $\pi$ -электронов (N-окиси пиридина, хинолина, изохинолина, N,N'-диокиси пиразина, хиноксалина и хиназолина). Для исследуемой серии соединений полуэмпирическая теория МОЛКАО представляется особенно полезной из-за наличия в молекулярной системе лишь одной группы неуглеродных атомов, характеризуемой фиксированным набором значений параметров  $\alpha_N$ ,  $\alpha_O$ ,  $\beta_{CN}$ ,  $\beta_{NO}$

#### Результаты кинетического исследования.

Большая часть кинетических измерений выполнена в растворе 0,1н  $\text{CH}_3\text{OK} + \text{CH}_3\text{OD}(\text{H})$ . Из-за высокой подвижности атомов водорода N,N'-диокисей пиразина, хиноксалина и хиназолина в спиртовом растворе алкоголята калия (при  $C_{\text{CH}_3\text{OK}} = 0,001\text{н}$   $K_{65^\circ} \gg 10^{-2}\text{сек}^{-1}$ ) и крайне малой растворимости этих соединений при температурах ниже т. кип. спирта константы скорости дейтерообмена измерялись в спирте без катализатора или при катализе реакции более

Таблица 1.

Данные по кинетике дейтерообмена и результаты квантово-химического расчета некоторых индексов реакционной способности ароматических N-окисей.

№	Соединение	Обмен атомы	Условия обмена		$k \cdot 10^5$ сек <sup>-1</sup>	$\lg k_{65^\circ}$	$Q_{\pi}$ (ат.ед.)				$\Delta E_{\pi} /  \beta $	
			t, °C	Среда <sup>2)</sup>			1 <sup>3)</sup>	11 <sup>4)</sup>	111 <sup>5)</sup>	1y <sup>6)</sup>	11 <sup>4)</sup>	1y <sup>6)</sup> 10)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	N-окись пиридина-2D <sup>1)</sup>	2	65	А	2,0	4,7	0,976	1,149	0,882	1,000	1,357	3,623
			160	Б	0,5	-						
2	N-окись пиридина-3D <sup>1)</sup>	3	65	А		6,7	1,003	0,871	0,963	0,899	1,112	3,311
3	N-окись пиридина-4D <sup>1)</sup>	4	65	А		7,0	0,994	0,975	0,871	0,803	1,125	3,208
4	N-окись хинолина	2	50	А	0,35							
			85		15,0	4,9	0,975	1,144	-	0,934	1,294	4,601
			140	Б	0,27	-						
5	N-окись изохинолина	1	20		0,21							
			35	А	1,2	3,2	0,974	1,164	-	0,937	1,238	4,916
			50		6,4							
			140	Б	0,65	-						
6	N-окись изохинолина	3	65		0,72							
			80	А	4,1	5,1	0,979	1,149	-	0,883	1,402	4,579
			95		20,0							

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
7	N,N'-диокись пиразина	2,3 5,6	65	Б	3,0	4,5	0,979		0,832	0,867		3,357
8	N,N'-диокись хиноксалина	2,3	65 120 140 160	Г Б	>1000 <sup>8)</sup> 1,6 3,2 5,9	6,4	-	-	-	0,870	-	4,133
9	N,N'-диокись хиназолина	2,4	65	Б	7,9 <sup>9)</sup>	4,1	-	-	-	-	-	4,503 <sup>9)</sup>

1) Кинетические данные взяты из /1/. 2) условные обозначения: А-0,1н  $\text{CH}_3\text{OK}+\text{CH}_3\text{OD}(\text{H})$   
 Б- $\text{CH}_3\text{OD}$ ; В-0,01н  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}+\text{CH}_3\text{OD}$ ; Г-0,001н  $\text{CH}_3\text{OK}+\text{CH}_3\text{OD}$ . 3) Результаты расчета взяты из /9/. 4-6) Параметры для расчета взяты из /6,7/. 7) Значения параметров активации (указаны - номер соединения в таблице, Е(ккал/моль),  $\tau_{\text{д}}$ , соответственно):  
 (1)-20,8, 8,7; (2)-18,6, 5,3; (3)-24,0, 7,6; (4)-20,3, 8,2; (5)-21,6, 10,8;  
 (6)-27,4, 12,6; (8)-16,2, 4,0. 8) Равновесная концентрация дейтерия достигается менее, чем за 1 мин. 9) Средние значения констант скорости дейтерообмена и энергии локализации в положениях 2 и 4. 10)  $\Delta E_{\text{II}}^{\text{испр}}$ .

слабым основанием (триэтиламин). Об относительной подвижности атомов водорода, занимающих неэквивалентные положения кольца исследуемого ряда ароматических N-окисей, судили по величинам констант скорости дейтерообмена, отнесенным к температуре 65°.

Из сопоставления представленных в табл. 1 величин  $k_{65^\circ}$  следует, что подвижность атомов водорода в N-окисном кольце возрастает в следующем порядке: N-окись пиридина-4D<sub>1</sub> < N-окись пиридина-3D<sub>1</sub> < N-окись изохинолина-3D<sub>1</sub> < N-окись пиридина-2D<sub>1</sub> ≈ N-окись хинолина-2D<sub>1</sub> < N-окись изохинолина-1D<sub>1</sub> < N,N-диокись хиноксалина < N,N'-диокись пиразина < N,N'-диокись хиназолина.

Сопоставление экспериментальных данных с результатами квантово-химических расчетов.

При обычном квантово-химическом подходе к описанию реакционной способности ароматических соединений рассматриваются разные моменты приближения реагента к субстрату /2, 3, 4/.

а) Реагент далеко; электронная система молекулы субстрата лишь слабо возмущена; при этом общераспространенный способ квантово-химической оценки реакционной способности основан на использовании в качестве характеристических индексов величин электронных зарядов или самополяризуемостей отдельных атомов (модель "изолированной молекулы").

б) Реагент приблизился на минимальное расстояние, вследствие чего значительно изменена электронная структура реакционного центра в молекуле субстрата; индексом реакционной способности в этом случае является разность полных энергий исходного и переходного состояний реакции. В качестве моделей переходного состояния здесь рассматриваются системы как с расширенной, так и с уменьшенной по сравнению с исходным состоянием областью движения  $\pi$ -электронов.

Применительно к реакции основного дейтерообмена ароматических СН-связей, в принципе, могут быть использованы оба квантово-химических подхода.

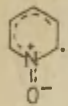
Расчеты, проведенные в рамках простого метода МОХ при нескольких наборах значений параметров (см. табл. 1), показали, однако, что использование аппроксимации типа "изолированная молекула" не приводит к удовлетворительному результату. Как видно из табл. 1, соответствия между величинами  $q_{\pi}$  и  $q_{\sigma}$  нет (детали расчетов и обоснование выбора параметров см. в /5, 6/). Переход от расчетов по простому методу МОХ к расчетам по полуэмпирическому варианту метода МО с самосогласованием (комбинированному с методом возмущения для учета влияния атома кислорода /7/) не сказывается на общей тенденции изменения величин  $q_{\pi}$  (III в табл. 1). Это значит, что расхождение результатов теоретической обработки с экспериментом нельзя объяснить влиянием эффекта  $\pi$ -электронного отталкивания.

Расчет индексов реакционной способности в рамках приближения "локализации"- "делокализации" практически сводится к оценке разности  $\pi$ -электронных энергий "фенидного" переходного состояния, в котором разорвана связь между протоном и циклическим атомом углерода, и исходной молекулой. При этом главная трудность состоит в выборе значения кулоновского интеграла для "фенидного" атома углерода ( $\alpha_{C^{\cdot}}$ ). Один из возможных способов его оценки заключается в применении очевидного соотношения:  $\alpha_x = \alpha_c + \frac{\partial \alpha}{\partial q} \cdot dq$

В нашем случае  $\alpha_x = \alpha_{C^{\cdot}}$ ;  $\alpha_c$  - кулоновский интеграл нейтрального атома С. Необходимое для расчета значение производной  $\frac{\partial \alpha}{\partial q}$ , характеризующей скорость изменения кулоновского интеграла для  $\pi$ -электрона в зависимости от изменения  $\sigma$ -электронного заряда, взято из /8/:

$\frac{\partial \alpha}{\partial q} = -11 \frac{\text{э.в.}}{\text{ат. ед. заряда}}$ . Если принять  $\beta = 2,3 \text{ э.в.}$ , то кулоновский параметр отрицательно заряженного атома углерода  $h = \frac{\alpha_{C^{\cdot}} - \alpha_c}{\beta}$  должен иметь значение  $h_{C^{\cdot}} = -4,8$ .

Вследствие высокого отрицательного значения параметра  $h_{c..}$  распределение электронной плотности в остаточной молекуле соответствует почти полному смещению  $\pi$ -электрона с атома  $C^-$  в  $\delta$ -енидном анионе. Это означает, что вместо модели, использующей значение  $h_{c..} = -4,8$ , в оценочных расчетах может быть применено обычное приближение локализации  $\pi$ -электронов ( $h_{c..} = \infty$ ) без того, чтобы изменить что-либо в общей картине изучаемых явлений. Результаты расчета энергии  $\pi$ -электронной локализации приведены в табл. 1. Из представленных данных видно, что в рассматриваемой реакционной серии логарифмы констант скорости не коррелируют с величинами  $\Delta E_{\pi}$ .



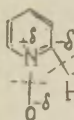
Изложенные выше попытки установления корреляций между величинами  $\lg k - q_{\pi}$  и  $\lg k - \Delta E_{\pi}$  исходили из представления о полном отсутствии взаимодействия  $\pi$ -оболочки сопряженной системы с более глубоко лежащим  $\delta$ -остовом. Неучет возможности такого взаимодействия в случае "остаточной молекулы", обладающей избыточным электронным зарядом в  $\delta$ -остове, является, на наш взгляд, принципиальным недостатком используемых подходов. Мы попытались приблизительно оценить влияние  $\delta, \pi$ -взаимодействий в переходных состояниях исследуемых реакций дейтерообмена ароматических  $CN$ -связей путем введения в расчет дополнительного члена кулоновского типа, отражающего отталкивание между  $\delta$ -зарядом реакционного центра и избыточными  $\pi$ -электронными зарядами на отдельных атомах кольца, с сохранением хюккелевского приближения как основы при вычислениях величины  $\Delta E_{\pi}^{испр.}$ . Расчет влияния избыточного  $\delta$ -электронного заряда у реакционного центра на  $\pi$ -электроны кольца производился при помощи метода "виртуального протона" /11/ и общих результатов работ /6,7,12/.

В основе метода "виртуального протона" лежит идея замены в полном электронном гамильтониане молекулярной системы типа иона пиридиния членов, учитывающих взаимодействие между атомом водорода и гетероароматическим



остовом, потенциалом кулоновского притяжения между точечным зарядом в месте расположения атома водорода и  $\pi$ -электронным облаком каждого из атомов пиридинового цикла. Воздействие возмущающего заряда вносит изменения в значения их кулоновских параметров, определяемые величиной соответствующих "интегралов проникновения" ( $H_N:CC$  и  $H_N:NN$ , обозначения интегралов см./11/). Мы применили этот метод для расчета как исходных, так и переходных состояний молекул ароматических N-окисей.

Расчет производился при следующих допущениях. Прежде всего предполагалось, что влияние кислорода в молекулах "нейтральных" N-окисей может быть описано как результат появления на расстоянии одной длины связи NO от гетероатома N в неокисленном гетероцикле положительного заряда, равного 0,5 ат.ед.



( $H_N:NN$  и  $H_N:CC$  отрицательны). На ряде примеров показано /7/, что такое приближение дает удовлетворительное согласие с экспериментом. Далее, эквивалентом "виртуального протона" в "остаточных молекулах" считался электронный заряд, равный -0,5 и находящийся на расстоянии 1,08 Å от атома C. Интегралы проникновения ( $H_C:CC$  и  $H_C:NN$  положительны) вычислялись со слейтеровскими 2p функциями по приближенной формуле Рутаана /13/ ( $Z_C=3,25$  и  $Z_N=3,90$ ).

Все резонансные интегралы приняты равными  $\beta$ . Полагая, кроме того, что каждый атом невозмущенного циклического остова дает в сопряженную систему один электрон, мы получили путем решения соответствующих вековых уравнений значения  $E_{\pi}^{исх.}$ ,  $E_{\pi}^{ост.}$  и  $\Delta E_{\pi}^{испр.}$ .

Как видно из рис.1, описанный способ учета  $\sigma, \pi$ -взаимодействия приводит к тому, что для молекул, содержащих одинаковое число гетероатомов и  $\pi(p)$ -электронов в ароматическом кольце (т.е. для изоэлектронных систем) наблюдается симбатность в изменении констант скорости дегидрообмена и величин  $\Delta E_{\pi}^{испр.}$ .

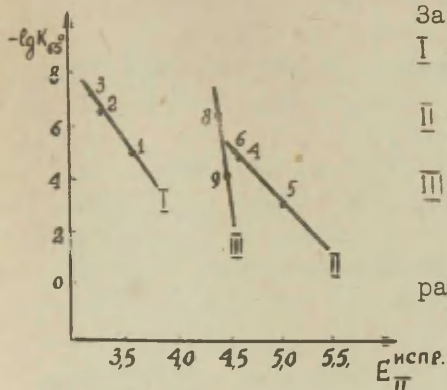


Рис. 1.

Зависимость  $\lg K - \Delta E_{II}^{\text{испр.}}$ .

I - N-окиси пиридина-2D<sub>1</sub>,  
-3D<sub>1</sub>, -4D<sub>1</sub>.

II - N-окиси хинолина и изо-  
хинолина.

III - N,N-диокиси хиноксалина  
и хиназолина.

Цифры соответствуют номе-  
рам соединений в табл.1.

Отсутствие единой корреляционной зависимости, вероятно, обусловлено различиями в степени сольватации сравниваемых групп соединений, не учитываемых расчетом. Ситуация, по-видимому, аналогична той, которая отмечалась при квантово-химической обработке данных по окислительно-восстановительным потенциалам ряда конденсированных углеводородов /14/ и величин  $pK_a$  в ряду сопряженных гетероциклам кислот /15/. Дальнейшие экспериментальные доказательства требуются для проверки этого заключения.

### Л и т е р а т у р а

1. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, Ю.М.Капустин, Этот сборник
2. Э.Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит, изд-во "Мир", 1965 г.
3. К.Хигаси, Х.Баба, А.Рембаум, Квантовая органическая химия, изд-во "Мир", гл.11, 1967 г.
4. И.Ф.Тупицын, М.Н.Адамов, статья в сб. "Вопросы квантовой химии", изд-во ЛГУ им.Жданова, стр.57-98, 1963 г.
5. М.Н.Адамов, И.Ф.Тупицын, Литовский физический сборник, 1, №1-2, стр.277, 1963 г.

6. T. Kubota, J.Chem.Soc. Japan, 80, 578 (1962).
7. T.Kubota, Bull.Chem.Soc.Japan, 35, 946 (1962).
8. R.J.Firth, Progress report, N 12 (session 1965-1966),  
Mathem Institute University of Oxford, Wave mechanics  
Group, p. 65, 1966.
9. J. Tsouoaris, J.Chim. Phys. 58, 613 (1961).
10. S.Basu, R.L. Saha, Naturwissenschaften, 44, 633 (1957).
11. R.D. Brown, A.Renfold, Trans Far.Soc., 53, 397 (1957).
12. N.Mataga, S. Mataga, Z. Phys. Chemie, 19, 231 (1959).
13. C.C. Roothaan, J.Chem.Phys. 19, 1445 (1951).
14. O. Chalvet, J.Jano, Compt. Rend., 259, 1867 (1964).
15. O. Chalvet, R. Daudel, F. Peradeiordi, J.Chim.Phys.,  
59, 709 (1962).

УДК 54I.I24/I28 + 539.I9 + 54I.57

Kinetics of the Basic Isotopic Hydrogen Exchange  
and Reactivity of the Heteroaromatic Compounds.

III. The quantum-chemical investigation of isotopic hydrogen exchange of several aromatic N-oxides.

J.F.Tupizin, N.N.Zatsepina, A.W.Kirowa.

State Institute of Applied Chemistry, Leningrad

Received July 4, 1968.

Summary

In order to explain an influence of  $\sigma, \pi$ -interaction in the transition state of isotopic exchange reaction on the rate constants of aromatic N-oxides (as suggested earlier<sup>1/</sup>) in terms of quantum chemistry the values of  $\lg K$  of some unsubstituted mono-N-oxides and  $N, N'$ -dioxides have been determined (table 1). The  $\pi$ -electron charge distribution ( $\rho_{\pi}$ ) and energies of localisation have been calculated by the MO Hückel and Pople methods. There is no correlation between these electronic characteristic index and  $\lg K$ .

The MO treatment of  $\sigma, \pi$ -interaction in the transition state has been carried for the "virtual proton" model<sup>11/</sup>.

The correlation is observed only in the N-oxides series of the same type forming isoelectronic molecular sets. It is possible that such a relation is due to the essential change of solvation effect.

КИНЕТИКА ОСНОВНОГО ДЕЙТЕРООБМЕНА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

1У. Параметры активации катализируемой основаниями реакции дейтерообмена азотсодержащих гетероциклов и замещенных бензолов.

И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, Ю.М.Капустин.  
Государственный институт прикладной химии, Ленинград.

Поступило 4 июля 1968 г.

Предыдущие сообщения /1-6/ были посвящены изучению влияния структурных факторов на величину свободной энергии активации реакции основного дейтерообмена алифатических и ароматических СН-связей ряда гетероароматических соединений и их метильных производных. С целью получения более полной информации о механизме активации реакционного центра в настоящей работе проанализированы изменения параметров, характеризующих величину энергетического барьера ( $E, \Delta H^\ddagger$ ) и энтропийного фактора реакции дейтерообмена ( $\lg A, \Delta S^\ddagger$ ) в зависимости от особенностей электронной структуры субстрата.

Параметры активации реакции дейтерообмена ароматических СН-связей. Рассчитанные по данным работ /2, 3, 6/ значения  $E, \Delta H^\ddagger, \lg A, \Delta S^\ddagger$  представлены в табл.1. При рассмотрении полученных данных в соответствии с выводами работы /6/ представляется целесообразным разделить исследуемые соединения на две группы: 1) азотистые гетероциклы и замещенные бензолы; 2) ароматические N-окиси и полинитросоединения.

Как видно из рис.1, параметры активации первой группы соединений связаны между собой линейной зависимостью. В реакции дейтерообмена соединений второй группы энергии активации сохраняются примерно постоянными ( $E=20 \pm 2$  ккал/моль); увеличение константы скорости в  $\sim 10^7$  раз почти целиком определяется ростом энтропийного члена. Исключение составляют точки 3, 9, 28, 34.

Изоэнтальпийность реакций, включающих передачу прото-

Таблица I

Параметры активации дейтерообмена ароматических СН замещенных бензолов и азотсодержащих гетероциклов в растворе  $\text{CH}_3\text{OK} + \text{CH}_3\text{OD}$  (1,4)

№ п/п	Соединение	Обмен. атомы	$E^{\ddagger}$ ккал/моль	$\rho_{\text{GA}}$	$\Delta S_{140}^{\ddagger}$ внутр. ед.	$\Delta H^{\ddagger}$ ккал/моль	$\delta_{\Delta H}^{\ddagger}$ (внешн.)	$\delta_{\Delta H}^{\ddagger}$ (внутр.)	$\delta_{\Delta S}^{\ddagger}$ (внешн.)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1,4-фторанилин	2,6	36,6	I4,3	3,6	35,8	-3,0	-7,2	-7,4
2	1,4-дифторбензол	2,3,5,6	28,6	II,3	-9,7	27,8	-8,6	-9,6	-20,7
3	1,3-дифторбензол	2	26,4	I2,7	-3,1	25,6	-5,9	-14,5	-14,1
4	$\alpha$ -фторнафталин	2	27,3	II,2	-16,8	26,5	-II,6	-7,9	-27,8
5	Нитробензол	2,6	32,3	II,9	-6,7	31,5	-5,5	-9,0	-17,7
6	1,3-нитроанизол	2	19,9	6,4	-31,9	19,1	-15,8	-II,1	-42,9
7	1,3-динитробензол	4,6	22,6	8,8	-20,6	21,8	-II,2	-13,0	-31,6
8	1,3-динитробензол	2	20,7	10,1	-14,5	19,9	-9,0	-17,1	-25,5
9	1,3,5-тринитробензол	2,4,6	17,1	9,0	-19,6	16,3	-II,1	-18,6	-30,6
10	Пиридин-4D <sub>1</sub>	4	20,3	4,6	-38,1	19,5	-20,8	-5,7	-49,1
11	3-метоксипиридин	4	35,0	I4,0	3,0	34,2	-3,3	-8,5	-8,0
12	4-метоксипиридин	3,5	31,6	II,5	-8,3	30,8	-8,0	-7,2	-19,3
13	3-аминопиридин	4	28,6	9,4	-17,4	27,8	-II,8	-6,4	-28,4
14	3-бромпиридин	4	18,7	5,5	-35,8	17,9	-19,4	-8,7	-46,8
15	3-фторпиридин	4	13,3	5,2	-37,3	14,5	-20,0	-II,5	-48,3
16	3-нитропиридин	4	23,2	8,9	-20,1	22,6	-II,0	-12,4	-31,1
17	Пиразин	2,3,5,6	21,9	6,6	-30,8	21,1	-17,4	-7,5	-41,8
18	Хиноксалин	2,3	20,4	5,8	-34,7	19,6	-18,9	-7,5	-45,7
19	Пиримидип-2,4,6-D <sub>3</sub>	2,4,6	21,0	6,0	-33,8	20,2	-18,6	-7,2	-44,8

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
20	N-окись пиридина-2D	2	20,3	8,7	-21,1	19,5	-13,3	-13,2	-32,1
21	N-окись пиридина-3D	3	18,2	5,5	-35,3	17,4	-19,2	-9,4	-46,3
22	N-окись пиридина-4D	4	23,8	7,5	-24,1	23,0	-14,5	-8,5	-35,1
23	N-окись пиразина	2,6	22,7	12,4	-9,6	21,9	-6,2	-17,9	-20,6
24	N-окись пиразина	3,5	23,0	9,5	-27,4	22,2	-11,8	-12,1	-38,4
25	N-окись пиримидина	2	20,5	11,7	-7,4	19,7	-5,8	-20,5	-18,4
26	N-окись пиримидина	6	21,6	10,7	-12,0	20,8	-7,7	-17,5	-23,0
27	N-окись изохинолина	1	21,6	10,8	-11,7	20,8	-8,2	-17,0	-22,7
28	N-окись изохинолина	3	27,4	12,5	-2,2	26,6	-5,6	-13,8	-13,2
29	3-метокси-пиридин- N-окись	2	23,7	12,2	-5,3	22,9	-4,8	-18,3	-16,3
30	3-бромпиридин- N-окись	2	23,0	13,6	1,5	22,2	-2,1	-21,7	-9,5
31	3-фторпиридин- N-окись	2	19,5	12,4	-3,9	18,7	-3,8	-23,5	-14,9
32	4-хлорпиридин- N-окись	2,6	20,4	11,4	-8,9	19,6	-8,3	-18,1	-19,9
33	4-метоксипиридин- N-окись	2,6	20,8	9,6	-18,3	18,6	-12,2	-15,3	-29,3
34	3-нитропиридин- N-окись	2	14,3	8,9	-23,1	13,5	-13,1	-19,4	-34,1
35	Бензол <sup>3)</sup>	I-6	(47)	(15,5)	(11,0)	(46)	0	0	0

1) Величины  $E$  ( $\Delta H^\ddagger$ ),  $E_{gA}$  ( $\Delta S^\ddagger$ ) рассчитаны из кинетических данных работ /2,3,6/. 2) Погрешность измерения  $E_a$  составляет  $\sim 1$  ккал/моль. 3) Необходимые для оценки величин  $E$  и  $E_{gA}$  значения констант скорости обмена бензола рассчитаны для нескольких температур по уравнению Гаммета /6/. 4) Константы реакции  $\rho$  взяты из /6/.

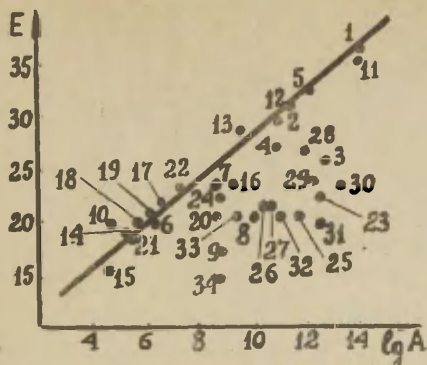
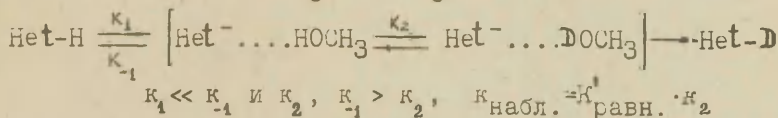


Рис. 1.  
Зависимость между параметрами активации реакции изотопного обмена водорода ароматического кольца.

на, представляет довольно общее явление /7-10/. В качестве примера укажем, что аналогичный результат получен Шатенштейном с сотр./9/ для реакции дейтерирования некоторых замещенных бензолов с раствором трет.-бутилата калия в диметилсульфоксиде; здесь также почти 1000-кратное увеличение скорости не сопровождается изменением энергии активации. Сходная картина отмечена Пальмом с сотр./10/, изучавшим основно-каталитические реакции диссоциации ароматических СН-связей, активированных СО- или NO<sub>2</sub>-группами в водной среде: величины E<sub>a</sub> в упомянутых реакциях, близких по своей природе к реакциям основного дейтериеобмена, практически одинаковы (20±2 ккал/моль), хотя различия в константах скорости достигают шести порядков.

Наблюдаемые различия в тенденциях изменений величин E<sub>a</sub> могут быть объяснены при учете специфических особенностей механизма обменных реакций рассматриваемых групп соединений (обсуждение см. в /6/). Действительно, если активационный барьер реакции обмена характеризует, главным образом, диффузионный процесс перемещения двух изотопных молекул растворителя (СН<sub>3</sub>ОН и СН<sub>3</sub>ОD) /6, 11, 12/:



и переходное состояние реакции представляет собой асимметрично сольватированный карбанион, в котором электронный заряд локализован у атома углерода  $C^-$ , то высота барьера должна в значительной мере определяться прочностью водородной связи между этим атомом и сольватирующей карбанион молекулой спирта. Отсюда - симбатность в изменении величин  $E_a$  и электроноакцепторности заместителей в ароматическом кольце соединений группы 1. Изоэнтальпийность обменного процесса в ряду значительно более реакционноспособных замещенных N-оксидов и полинитробензолов (группа 2), вероятно, отражает то обстоятельство, что поле, создаваемое "свободным" карбанионом, в котором электронный заряд в значительной степени делокализован на ароматическое кольцо, не влияет заметным образом на контролируемую диффузией переориентацию молекул  $CH_3OH$  и  $CH_3OD$  в его сольватной оболочке. Тот факт, что обмен наиболее "кислых" молекул исследуемого ряда соединений сопровождается заметным понижением  $E_a$  (N-оксид 3-нитропиридина,  $E=14,3$  ккал/моль, сим. тринитробензол,  $E=17$  ккал/моль) возможно является следствием такого изменения соотношений между константами скорости отдельных стадий, при котором  $k_1 \ll k_2$  и  $k_4 \ll k_5$ , т.е. разрыв ковалентной СН-связи лимитирует общую скорость ( $k_{набл.} = k_1$ ) /11,12/. Предлагаемое объяснение находится в соответствии с результатами исследования стереохимии карбанионных реакций /13/. Согласно /13/ для процессов, протекающих с сохранением стереохимической конфигурации (асимметричная сольватация карбанионов),  $E_a$  может принимать любые значения; в случае процессов с рацемизацией (симметричная сольватация карбанионов)  $E_a \approx 22$  ккал/моль.

Обращаясь далее к обсуждению характера зависимости между величинами  $\delta_{D_1} - \delta_{D_2}^{**}$ , отметим, что реальность границы между процессами дейтерообмена соединениях первой и второй групп подтверждается наличием на кривой рис. 2 минимума в области  $-40$  энтр. ед. (3-фторпиридин, N-оксид пиридина-3D<sub>1</sub> и т.п.). Объяснение наблюдаемых изменений сольватационных эффектов может быть дано на основе допу-

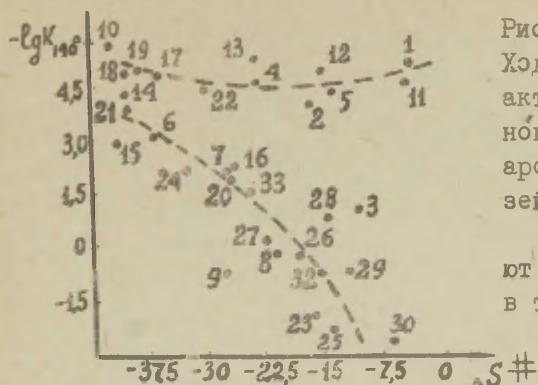


Рис. 2.

Ход изменения энтропии активации в реакции основного дейтериеобмена ароматических СН-связей ( $t=140^{\circ}$ ).

Цифры соответствуют номерам соединений в табл. 1.

щения, что измеряемая энтропия активации является алгебраической суммой двух основных вкладов: 1) Отрицательного вклада, обусловленного более полярным строением карбанионного переходного состояния, как целого, по сравнению с исходным. 2) Положительного вклада, возникающего за счет рассредоточения заряда переходного состояния при переходе протона от карбоксилата к  $\text{CH}_3\text{O}^-$ -иону. Поскольку алкокси-ион сольватирован много сильнее, чем значительно большие по объему ароматические карбанионы, его нейтрализация в ходе обменного процесса сопровождается положительным изменением энтропии /14/. При этом, чем легче происходит делокализация заряда с реакционного центра за счет "внутренней" стабилизации промежуточного карбаниона электроноакцепторными заместителями, тем выше доля упомянутого эффекта разрушения сольватной оболочки  $\text{CH}_3\text{O}^-$ -иона.

Как следует из выше приведенного материала, при дейтериеобмене соединений первой группы основной вклад в изменение энтропии вносит первый фактор - эффект "упорядочивания" молекул растворителя вокруг переходного состояния. Напротив, реакциям обмена соединений второй группы присуще преобладание разупорядочивающего эффекта над упорядочивающим. Это различие может быть результатом как более слабой резонансной стабилизации карбанионов неокисленных азотистых гетероциклов по сравне-

нию с N-окисными карбанионами, для которых такая стабилизация весьма значительна /6/, так и большей способностью гетероатома N к ассоциации с молекулами растворителя, что обусловлено более четко выраженными основными свойствами азотистых гетероциклов.

Существование в рассматриваемых системах различных типов взаимодействия со средой подтверждают результаты анализа кинетических данных по Хеплеру /8/. В цитированной работе /8/ предложен способ разделения суммарных величин  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$  на внешние и внутренние компоненты и рассмотрен вопрос о возможности существования компенсационной зависимости между внешними параметрами. В этой обработке внешний вклад характеризует долю изменений  $\Delta H_{\text{сум}}^\ddagger$  и  $\Delta S_{\text{сум}}^\ddagger$ , обусловленных взаимодействием реагирующих веществ с растворителем, а внутренний - относится к различиям в энтропии и энтальпии активации основного и переходного состояния молекул, реагирующих в газовой фазе. При разумном предположении, что "внутренние" изменения  $\Delta S^\ddagger$ , обусловленные структурными заменами в субстрате, равны нулю, соотношение между изменениями внешних параметров активации принимает вид /8/:

$$\delta \Delta H_{\text{внешн}}^\ddagger = (\delta \Delta H^\ddagger + 2,3 RT \rho^b) = \nu \delta \Delta S_{\text{внешн}}^\ddagger \quad (1)$$

где символ  $\delta$  указывает на приращение функции, вызванное эффектом заместителя.

На примере нескольких реакционных серий, в которых выполняются корреляции гамметовского типа, но изменения величин  $\Delta H_{\text{сум}}^\ddagger$  и  $\Delta S_{\text{сум}}^\ddagger$  не коррелируются изокинетическим соотношением, показано наличие компенсационной зависимости между изменениями  $\delta \Delta H_{\text{внешн}}^\ddagger$  и  $\delta \Delta S_{\text{внешн}}^\ddagger$  /8,15/. Мы применили соотношение (1) для изучения зависимости между внешними параметрами активации реакции основного дейтериеобмена. Графическая зависимость между величинами  $\delta \Delta H_{\text{внешн}}^\ddagger - \nu \delta \Delta S_{\text{внешн}}^\ddagger$  представлена на рис.3. Она имеет вид прямой с угловым коэффициентом  $\nu = 427$ ; коэффициент корреляции:  $r = 0,987$ .

Как видно из рис.3, для первой группы соединений

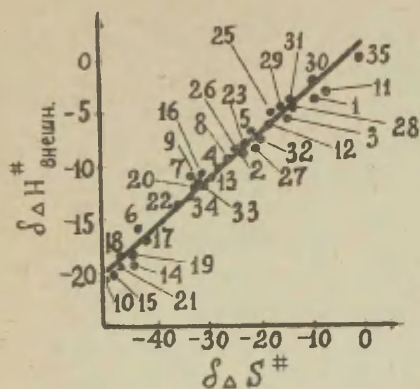


Рис. 3.

Зависимость между "внешними" параметрами активации ( $t=140^{\circ}\text{C}$ ).

Цифры соответствуют номерам соединений в табл.1.

уменьшение величин  $\delta\Delta H^{\#}_{\text{внешн.}}$  и  $\delta\Delta S^{\#}_{\text{внешн.}}$  происходит в соответствии с усилением электроноакцепторной силы заместителей в пиридиновом (бензольном) кольце. Таким образом, в наблюдаемом соотношении между внешними параметрами активации отражается усиление степени сольватации переходного состояния, которое вызывает понижение как энтропии, так и энтальпии активации. Для обменных процессов, идущих через слабополяризованное переходное состояние (верхняя часть прямой рис.3) роль сольватационных эффектов мала; напротив, легкость течения обменных реакций таких соединений, как 3-фтор- или 3-бромпиридин (нижняя часть прямой рис.3), в значительной мере обусловлена высокой способностью их карбанионов стабилизироваться за счет сольватации.

Для второй группы соединений ход изменения внешних параметров активации прямо противоположен: усиление акцепторных свойств заместителей в кольце сопровождается ростом величин  $\delta\Delta H^{\#}_{\text{внешн.}}$  и  $\delta\Delta S^{\#}_{\text{внешн.}}$ . Для N-окисей, содержащих сильные электроноакцепторные заместители ( $\text{3F}$ ,  $\text{3Br}$ ,  $\text{3OCH}_3$  и т.п.), полная величина  $\delta\Delta H^{\#}$  почти равна  $\delta\Delta H^{\#}_{\text{внутр.}}$ , т.е. сольватационная стабилизация карбанионов играет в этом случае второстепенную роль.

Согласно выводам работы /8/ изменение свободной энергии активации выражается соотношением:

$$\delta\Delta G^{\#} = RT\rho\beta + (\beta - T)$$

Поскольку для изучаемой реакционной серии коэффициент  $\nu = 427$  близок по своей величине к абсолютной температуре эксперимента ( $T = 413$ ), величина  $\delta\Delta G^\ddagger$  мало чувствительна к сольватационному эффекту.

Как отмечалось ранее /6/, влияние заместителей на свободную энергию активации дейтерообмена ароматических СН-связей в замещенных пиридинах и бензолах передается главным образом, по индукционному механизму (последовательность изменения констант скорости обмена в 3-замещенных пиридинах-4D<sub>1</sub>:  $H < OCH_3 < NH_2 < Br < F$  /6/. Вместе с тем из представленных в табл.1 и на рис.1,3 данных следует, что величины  $E_a(\Delta H^\ddagger)$  изменяются в соответствии с их суммарным электронным действием (-I-, +C-эффект):  $OCH_3 > NH_2 > H > Br > F$ . Чувствительность величин  $\Delta H^\ddagger$  к резонансному влиянию электронодонорных заместителей и отсутствие таковой для величин  $\delta\Delta G^\ddagger$ , по-видимому, связана с возможностью взаимной компенсации электронных и сольватационных эффектов в переходном состоянии реакции<sup>х)</sup>.

Параметры активации реакции дейтерообмена алифатических СН-связей. Значения активационных параметров  $E_a(\Delta H^\ddagger)$  и  $\Delta S^\ddagger$  реакции дейтерообмена метилзамещенных гетероциклов и некоторых других соединений, содержащих подвижные атомы водорода в алкильной группе, приведены в табл.2. Рис.4 иллюстрирует характер соотношений между энтальпией и энтропией активации.

х) Хотя сам по себе эффект, вызывающий СН-поляризацию, передается по системе  $\sigma$ -связей, процесс отрыва (или удаления) протона СН-связи сопровождается смещением части  $\pi$ -электронного заряда на гетероатоме N, обусловленным ростом электроположительности атома углерода C<sup>-</sup> (см./6/). Этому смещению препятствует введение в гетероароматическое кольцо любого +M-заместителя /17/. Увеличение  $\pi$ -электронного заряда на атоме C<sup>-</sup> реагирующей СН-связи затрудняет ее разрыв, однако, одновременно падает избыточный электронный заряд на гетероатоме N, что находит выражение в уменьшении эффекта специфической сольватации.

Таблица 2

Параметры активации дейтерообмена алифатических СН-связей ароматических  
и гетероароматических соединений в растворе 0,57н  $C_2H_5OK + C_2H_5OD$  <sup>1,2)</sup>

№№ п./п	Соединение	E ккал/моль	$\lg a$	$\Delta S_{500}^\#$ энтр. ед.	$\Delta H^\#$	$\delta \Delta H^\#$	$\delta \Delta H^\#$	$\delta \Delta S^\#$
						(внешн.)	(внутр.)	(внешн.)
1	2-метилпиридин	24,7	9,8	-13,0	24,1	-6,5	-8,8	-18,0
2	3-метилпиридин	31,0	11,7	-4,8	29,4	-4,9	-5,2	-9,8
3	4-метилпиридин	20,3	8,7	-19,0	19,7	-8,5	-11,2	-24,0
4	2-метилхинолин	20,8	9,8	-13,8	20,2	-6,8	-12,4	-18,8
5	4-метилхинолин	18,3	8,3	-19,4	17,7	-8,6	-13,1	-24,4
6	6-метилхинолин	27,6	9,1	-17,5	27,0	-8,0	-4,4	-22,5
7	8-метилхинолин	31,0	11,0	-13,0	29,4	-6,0	-4,0	-18,0
8	2-метилпиразин	20,6	9,4	-15,9	20,0	-7,5	-11,9	-20,9
9	2-метилхиноксалин	18,3	9,7	-16,1	17,7	-6,9	-14,8	-21,1
10	9-метилфенантридин	20,9	10,2	-11,9	20,3	-6,2	-12,9	-16,9
11	7-нафтохинолин	22,5	10,1	-12,6	21,9	-6,3	-11,2	-17,6
12	2-метилпиридин-N-окись	19,9	11,1	-8,1	20,1	-5,0	-15,2	-13,1
13	3-метилпиридин-N-окись	26,2	13,0	-3,3	25,6	-3,4	-10,4	-8,3
14	4-метилпиридин-N-окись	15,8	7,8	-2,8	15,2	-9,8	-14,4	-27,8
15	2-бензилпиридин	9,5	2,6	-48,6	8,9	-17,3	-13,2	-53,6
16	3-бензилпиридин	16,8	6,3	-30,2	16,2	-12,0	-11,2	-35,2
17	4-бензилпиридин	10,4	2,9	-45,0	9,8	-17,0	-12,7	-50,0
18	1-метилнафталин	31,2	10,5	-11,0	30,6	-5,9	-2,9	-16,0
19	2-метилнафталин	32,7	9,7	-10,1	32,1	-4,5	-2,8	-15,1
20	Дифенилметан	30,1	12,2	-2,8	29,5	-3,3	-6,6	-7,8
21	Толуол <sup>3)</sup>	(40,0)	(14,6)	(5,0)	(39,4)	0	0	0

1) Величины  $E(\Delta H^\#)$ ,  $\lg a(\Delta S^\#)$  рассчитаны из кинетических данных работ /1,3,16/;

погрешность измерения  $E \sim 1$  ккал/моль. 2) Константы реакции  $\rho$  взяты из /5/.

3) Необходимые для оценки  $E$  и  $\lg a$  значения констант скорости обмена толуола рассчитаны для нескольких температур по уравнению Гамметта.

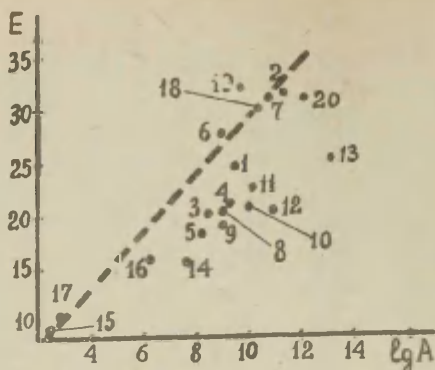


Рис. 4.  
Зависимость между параметрами активации реакций дейтерообмена алифатических СН-связей.

Цифры соответствуют номерам соединений в табл. 2.

Как видно из рис. 4, единой зависимости между параметрами активации дейтерообмена нет; тенденции в изменении величин  $E$  и  $\lg A$  для отдельных групп соединений, в общем, аналогичны тем, которые наблюдались при дейтерообмене ароматического кольца (рис. 1).

Повторение для метильных производных описанной выше процедуры разложения величин  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger_{\text{на}}$  "внешние" и "внутренние" компоненты показало (рис. 5), что зависимость  $\delta \Delta H^\ddagger_{\text{внешн.}} - \delta \Delta S^\ddagger_{\text{внешн.}}$  является строго линейной ( $b=331$ ,  $r=0,999$ ) и аналогична той, которая была установлена для дейтерообмена ароматических СН-связей (рис. 3). Это указывает на однотипный механизм сольватационного взаимодействия субстратов в обеих реакционных сериях.

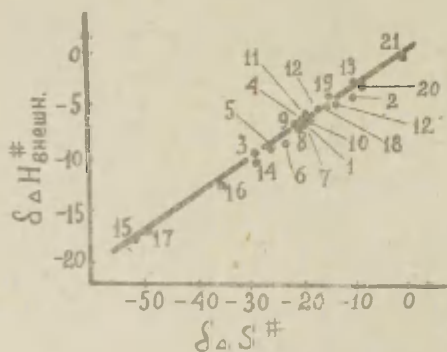


Рис. 5.  
Зависимость между внешними параметрами активации дейтерообмена  $\text{CH}_3$ -групп ( $t=50^\circ\text{C}$ ).

Цифры соответствуют номерам соединений в табл. 2.

Если сравнивать относительные величины вкладов  $\delta H^{\#}_{\text{внешн.}}$  и  $\delta \Delta H^{\#}_{\text{внутр.}}$  в  $\delta \Delta H^{\#}_{\text{сум.}}$  для незамещенных и соответствующих им метилзамещенных гетероциклов (пирозин-метилпирозин, N-окись пиридина-2D<sub>1</sub>-N-окись  $\alpha$ -пиколина и т.д.), то становится очевидным, что влияние сольватации на стабилизацию переходного состояния дейтерообмена метильных производных, в общем, менее существенно. Последнее понятно, так как образование карбаниона типа  $\text{Het-CH}_2^-$  сопровождается значительной  $\pi$ -электронной стабилизацией благодаря включению в сопряженную систему дополнительного атома углерода и сдвигу большей части избыточной электронной плотности с метиленового атома углерода на ароматический цикл. Возможность рассредоточения заряда по сопряженной системе карбаниона способствует повышению доли "внутримолекулярной" стабилизации переходного состояния.

Гипотетическая модель переходного состояния реакции дейтерообмена ароматических СН-связей может быть представлена в виде карбаниона "фенидного" типа /6/, уменьшение области сопряжения в котором приводит к относительному возрастанию энергии  $\pi$ -электронов. Затрудненность мезомерной стабилизации "фенидного" карбаниона требует образования в условиях реакции упорядоченных агрегатов за счет сольватации карбаниона молекулами растворителя.

#### Л и т е р а т у р а

1. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Л.С.Эфрос, *ЖОХ*, 33, 2705 (1963); 34, 4067, 4073 (1964).
2. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, *Isotopenpraxis* 3, 135 (1967).
3. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, *Isotopenpraxis* 3, 269 (1967).
4. Н.Н.Зацепина, Ю.Л.Каминский, И.Ф.Тупицын, этот сборник, 4, 433 (1967).
5. Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, И.Ф.Тупицын, этот сборник, 5, 70 (1968).

6. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Защенина, А.В.Кирова, В.И.Капустин, Этот сборник, 5, вып. 3, 601, 613, 626, 1968.
7. К.Д.Риче, У.Ф.Сэдлер, в сб. "Современные проблемы физической органической химии", Изд. "Иир", 1967, с.498.
8. L.G.Nerler, J.Am.Chem.Soc., 85, 3089 (1963).
9. А.И.Батенин, И.О.Шапире, И.А.Романский, Г.Г.Исаева, Е.А.Яковлева. Этот сборник, 3, 98 (1966).
10. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Изд. "Химия", М-д, 1967, гл. УП.
11. Д.Крам. Основы химии карбонатов, Изд. "Иир", 1967, гл. I.
12. В. Stewart, D. Dolman, Tetrahedron, 18, 917 (1962).
13. G.W. Koerpl etc., J.Am.Chem.Soc., 89, 3396 (1967).
14. K.J. Feidler, Trans Far.Soc., 55, 1725 (1959).
15. A. Campbell Ling, F.H. Kandall, J.Chem., Soc., (B), 1967, 440.
16. Н.Н.Защенина, А.В.Кирова, И.Ф.Тупицын. Химия и технология изотопов, вып.56, Изд."Химия", 1967, стр. 135.
17. E.D. Schmid, Progress Report, N 11 (session 1964-5), Mathen Institute, University of Oxford, p. 57.

УДК 541.124/128 + 541.57; 541.6; 541.621

Kinetics of the Basic Isotopic Hydrogen Exchange  
and Reactivity of the Heteroaromatic Compounds.

IV. Activation parameters of isotope exchange reaction of  
nitrogen heterocycles and substituted benzenes.

J.F. Tupizin, N.N. Zatzepina, A.W. Kirova,

Ju.M. Kapustin

State Institute of Applied Chemistry, Leningrad

Received July 4, 1968.

Summary

Activation parameters of the aromatic CH-bonds isotopic exchange reactions,  $E(\Delta H^\ddagger)$ ,  $\lg A(\Delta S^\ddagger)$ , for the series of the nitrogen heterocycle derivatives (I), their N-oxides (II), some nitrobenzenes (III) and fluorobenzenes (IV) in  $RO^- + ROH$  solutions were analysed. There is essential difference between the change of activation parameters for the series I, IV (partly III) and that for series II (partly III). In the first case there is "compensation effect"  $E - \lg A$  and in the second case the isotopic exchange reaction is isenthalpic. Such a difference together with the results  $\sigma_p$ -analysis may be due to substantial differences in carbanion stabilization and solvent effect on this process.

The character of medium influences on isotopic reaction rates has been studied in terms of the Hepler method (8). Linear dependence between external enthalpy and entropy of activation has been observed for all investigated series. Similar linear relation is hold for isotopic exchange aliphatic CH-bonds. Rate constants of the aromatic CH-bonds are

greatly affected by solvation interactions.

It is established that the electronacceptor substituents in m-, p- positions of molecules of series I, IV increase the contributions of the solvation interaction to the total value of activation parameters and decrease those in series II.

# ОСНОВНОСТЬ И СТРОЕНИЕ АЗОМЕТИНОВ И ИХ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ

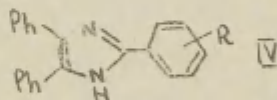
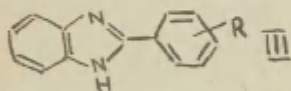
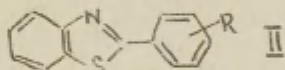
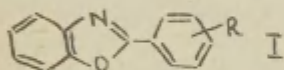
## 1У. 2-АРИЛБЕНЗАЗОЛЫ

В.А.Брень, В.И.Минкин, А.Д.Гарновский, Е.В.Боткина,  
Б.С.Тенайсечук

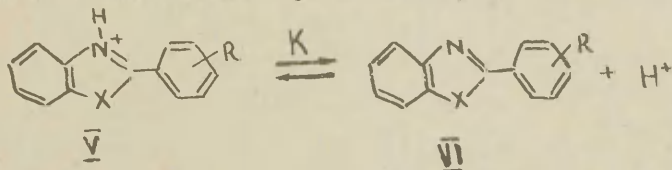
Ростовский-на-Дону государственный университет  
Ростов-на-Дону

Поступило 11 июля 1968 г.

2-арилбензазолы типа I-III можно рассматривать как плоские структурные аналоги ароматических азометинов. К этому типу соединений примыкают также 2-арильные производные 4,5-дифенилимидазола



Представлялось интересным изучить механизм влияния заместителей R на основность соединений в реакционных сериях I - IV и сравнить его с данными для ароматических азометинов, содержащих варьируемый заместитель в альдегидном ядре<sup>1</sup>, с тем, чтобы судить о влиянии уплощения системы на механизм передачи электронных эффектов заместителей к реакционному центру.



Соединения типа I-IV образуют вместе ещё одну реакционную серию V с варьируемым гетероатомом X, влияние которого на основность гетероцикла определяется, главным образом, степенью "ароматизации" азольного цикла, т.е. степенью сопряжения  $P_z$ -электронной пары X с  $\pi$ -электронами кольца. Известно, что по интенсивности такого сопряжения гетероатомные группировки располагаются в ряду  $NH > S > O$ . Исследование влияния этого эффекта также составляло одну из задач данной работы.

Экспериментальная часть работы и обработка результатов измерений.

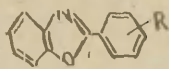
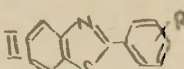
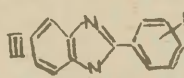
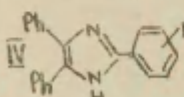
Исходные соединения синтезированы согласно методикам<sup>2-7</sup> и очищены путём 3-4-кратной перекристаллизации из подходящего растворителя. Количественный состав полученных азолов подтверждён данными элементарного анализа, т.пл. ранее известных соответствуют литературным (табл.1).

Методика измерений. Константы ионизации сопряжённых кислот азолов определялись потенциометрическим титрованием в безводном ацетонитриле при  $25^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$ . Описание установки, методики титрования и расчётов термодинамических констант  $pK_a^T$  даны в<sup>1</sup>. В качестве титранта был использован 0,1N раствор  $HClO_4$  в ацетонитриле. Полученные значения  $pK_a^T$  соединений I-IV представлены в табл.1.

Корреляционная обработка результатов проводилась согласно<sup>8,9</sup> на ЭВМ "Раздан-2".\*)

\*) Авторы выражают благодарность Е.Н.Малышевой за проведение значительной части расчётов.

Таблица 1 - Температуры плавления и  $pK_a^T$  (25°) азолов в ацетонитриле.

№	азол	СВОЙ- СТВО												
			H	n-NMe <sub>2</sub>	n-OH	n-OCH <sub>3</sub>	n-CH <sub>3</sub>	n-F	μ-Cl	n-Cl	n-Br	μ-NO <sub>2</sub>	n-NO <sub>2</sub>	
I		Т.пл°С	102	181		99	115	104	129	151	157	212	268	
		$pK_a$	6.03	9.07		6.85	6.40	5.73	5.12	5.50	5.53	4.42	4.25	
II		Т.пл°С	113	173	225	122				96	117	181	185	229
		$pK_a$	7.16	9.84	8.23	8.02				6.44	6.71	6.68	5.80	5.65
III		Т.пл°С	287	291		226	275			238	289	299	207	327
		$pK_a$	12.65	14.30		13.18	12.99			11.76	12.00	11.98	11.11	10.98
IV		Т.пл°С	272	253		229	230				259		240	
		$pK_a$	12.76	14.28		13.32	13.05				12.31		11.27	

## Обсуждение результатов

В табл.2 представлены параметры корреляции констант ионизации сопряжённых кислот азолов в реакционных сериях I-IV с помощью уравнения Гаммета

$$\lg \frac{K}{K^0} = \rho \sigma (\sigma^+) \quad (1)$$

По характеру корреляции исследуемые реакционные серии можно разбить на 2 группы. К первой относятся замещённые 2-фенилбензимидазола и 2-арил-4,5-дифенилимидазола (III и IV), ко второй - замещённые 2-фенилбензоксазола и 2-фенилбензтиазола (I, II).

Для соединений типа III, IV налицо превосходная корреляция констант основности с использованием усреднённых  $\sigma$ -констант Гаммета, реакционным сериям I и II отвечает лучшая корреляция константами  $\sigma^+$ .

Такой корреляции соответствуют и величины реакционных констант  $\rho_c^+$ ,  $\rho_3$  и  $\rho^0$  (табл.3,4), полученные из уравнений

$$\lg \frac{K}{K^0} = \rho_3 \sigma_3 + \rho_c^+ \sigma_c^+ \quad (2)$$

$$\lg \frac{K}{K^0} = \rho_3 \sigma_3 + \rho_c^+ \sigma_c^+ + \rho_{3,c} \sigma_3 \sigma_c^+ \quad (3)$$

$$\lg \frac{K}{K^0} = \rho^0 (\sigma^0 + r \Delta \sigma_c^+) \quad (4)$$

На фоне примерно одинаковых значений констант  $\rho^0$  величины  $\rho_3$ -констант более чем удвоены по сравнению с  $\rho_c^+$  в сериях III, IV и сравнимы в сериях I и II при общей превосходной корреляции.

Особенно наглядно это различие видно из табл.4,

Таблица 2 - Корреляционные параметры уравнения (1)

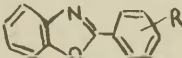
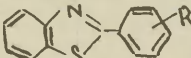
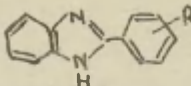
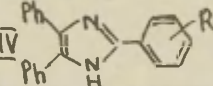
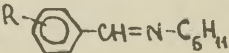
№	Р.серия	для $\sigma$					для $\sigma^+$					
		$\rho$	R	$\delta_{pK}$	$\delta_{\rho}$	$pK^{\circ}_{выч.}$	$\rho$	R	$\delta_{pK}$	$\delta_{\rho}$	$pK^{\circ}_{выч.}$	$pK^{\circ}_{найд.}$
I		2.853	0.965	0.09	0.192	6.21	1.867	0.984	0.06	0.085	5.75	6.03
II		2.523	0.978	0.07	0.142	7.41	1.604	0.988	0.05	0.067	6.94	7.16
III		2.124	0.996	0.02	0.048	12.57	1.343	0.949	0.09	0.117	12.22	12.65
IV		1.880	0.999	0.02	0.031	12.76	1.150	0.953	0.11	0.128	12.47	12.76
							2.092	0.982				

Таблица 3 - Корреляция по уравнениям (2) и (3).

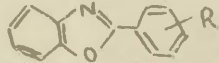
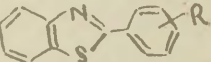
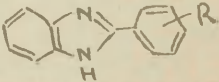
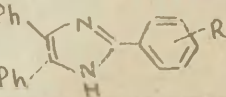
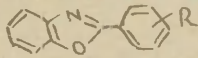
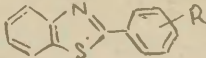
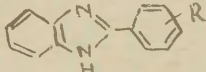
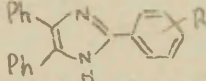
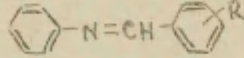
№	Р.серия	Тип корреляции	$\rho_{23}$	$\rho_{24}^+$	$\rho_{2,3,4}$	R	$\delta\rho_K$	$\delta\rho_{23}$	$\delta\rho_{24}^+$	$\delta\rho_{2,3,4}$	$\rho_K^{\text{найд}}$	$\rho_K^{\text{выч}}$
I		(2)	2.259	1.752		0.989	0.12	0.238	0.101			5.94
		(3)	2.172	1.873	-0.699	0.991	0.12	0.241	0.140	0.576	6.03	5.92
II		(2)	2.053	1.491		0.992	0.14	0.267	0.088		7.16	7.16
		(3)	2.045	1.658	-1.036	0.996	0.10	0.205	0.100	0.458		7.18
III		(2)	2.278	1.067		0.996	0.05	0.113	0.047			12.64
		(3)	2.313	0.979	0.567	0.998	0.04	0.093	0.057	0.280	12.65	12.65
IV		(2)	1.908	0.990		0.993	0.08	0.190	0.069		12.76	12.74
		(3)	1.952	0.858	0.386	0.998	0.04	0.109	0.063	0.329		12.75

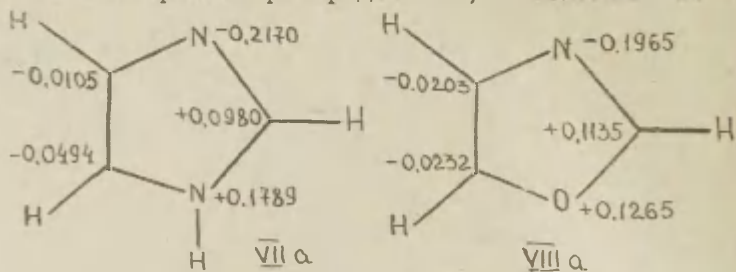
Таблица 4 - Корреляционные параметры уравнения (4).

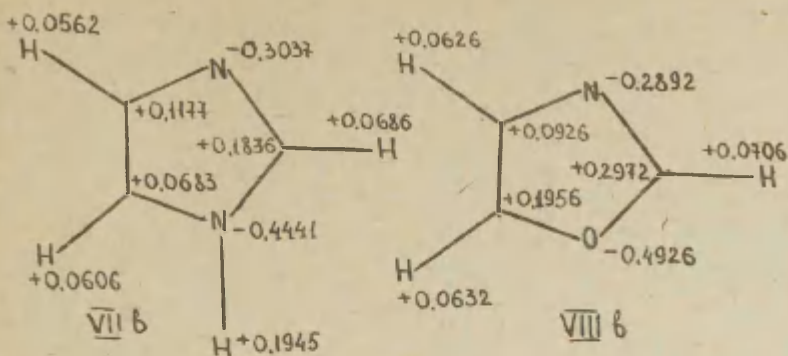
№	Р.серия	$\rho^\circ$	$r_{w-u}$	R	$\delta_{pK}$	$\delta_{\rho^\circ}$	$pK^\circ_{\text{выч.}}$	$pK^\circ_{\text{найд.}}$
I		2.193	0.738	0.985	0.11	0.248	5.83	6.03
II		1.966	0.678	0.990	0.12	0.245	7.08	7.16
III		2.224	0.247	0.996	0.05	0.099	12.57	12.65
IV		1.974	0.269	0.998	0.04	0.087	12.72	12.76
-		2.556	0.64					

содержащей результаты корреляции по уравнению (4), типа уравнения Юкава-Цуно. Величина параметра  $\chi$ , отражающего различие в эффектах прямого полярного сопряжения  $+C$  в  $\bar{V}$  и  $\bar{VI}$ , в 3 раза меньше у имидазольных серий  $\bar{III}$ ,  $\bar{IV}$  по сравнению с бензоксазольной  $\bar{I}$  и бензтиазольной  $\bar{II}$ .

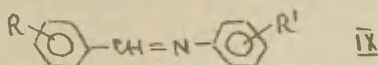
Причину такого несовпадения свойств реакционных серий  $\bar{I}$ ,  $\bar{II}$  и  $\bar{III}$ ,  $\bar{IV}$  следует, повидимому, искать в различном влиянии гетероатомов X на основность азолов. При сравнении величин  $pK_a^T$  (табл.1) азолов с одинаковыми заместителями R очевидно, что группа NH в цикле является сильно донорной в то время, как гетероатомы

O и S резко понижают электронную плотность на реакционном центре. Такое влияние объясняется превалирующей ролью  $\pi$ -сопряжения электронной пары NH с азометиновой группировкой гетероцикла по сравнению с её  $\sigma$ -индукционным влиянием на реакционный центр. Первый из указанных эффектов повышает эффективную электронную плотность на иминном азоте, второй - понижает. В соединениях  $\bar{I}$ ,  $\bar{II}$   $\pi$ -эффект группировки X выражен слабее, а  $\sigma$ -эффект - сильнее, чем в  $\bar{III}$ ,  $\bar{IV}$ . Подтверждением этому служат результаты расчётов электронных конфигураций азолов, представленные на молекулярных диаграммах  $\bar{VII}$ ,  $\bar{VIII}$ . На диаграммах  $\bar{VII}$  а,  $\bar{VIII}$  а даны  $\pi$ -электронные конфигурации имидазола и оксазола, рассчитанные в приближении ССП МО Попла, с параметрами взятыми из одной сводки<sup>10,11</sup>, а на диаграммах  $\bar{VII}$  в и  $\bar{VIII}$  в показаны  $\sigma$ -электронные распределения, вычисленные по<sup>12</sup>.





Возрастание суммарного отрицательного электронного заряда на реакционном центре VI приводит к уменьшению роли C-эффекта заместителей, что наблюдалось нами ранее<sup>1</sup> в реакционных сериях типа IX с варьируемым заместителем R и постоянным R'.



C-эффект заместителей R в сериях с электронодонорными заместителями R' выражен в заметном уменьшении параметра  $\nu$  уравнения (4) (см. табл. 3 в<sup>1</sup>).

Включение сильного донора -NH- в ароматическую систему имидазольного кольца приводит в случае реакционных серий III и IV в настоящей работе даже к изменению характера корреляции (лучшая корреляция от Б).

С помощью перекрёстного члена  $\rho_{\sigma_C \sigma_N}^+$  в уравнении (3) была предпринята попытка оценить энергетический вклад неаддитивных электронных взаимодействий<sup>13</sup> в изменение свободной энергии кислотно-основного равновесия. Сравнительно небольшие величины реакционных констант  $\rho_{\sigma_C}$  (табл. 3) и соответствующих энергий (обозначены как J<sub>C</sub> в табл. 5) при значительных величинах абсолютных ошибок свидетельствуют о малом взаимодействии указанных электронных эффектов.

Таблица 5 . Составляющие свободной энергии:  
 индукционная (J), мезомерная (M),  
 прямого полярного сопряжения (C) и  
 неаддитивных электронных взаимодей-  
 ствий (J,C),  $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$

Реакц. серия	Эф- фект	H	n-NMe <sub>2</sub>	n-OH	n-OCH <sub>3</sub>	n-CH <sub>3</sub>
I	J	0	-0.295		-0.738	0.148
	M	0	1.611		1.217	0.301
	C	0	2.830		0.640	0.056
	J,C	0	-0.164		-0.237	+0.009
II	J	0	-0.279	-0.697	-0.697	
	M	0	1.459	1.046	1.127	
	C	0	2.475	1.111	0.744	
	J,C	0	-0.254	-0.410	-0.367	
III	J	0	-0.315		-0.789	0.158
	M	0	1.650		1.274	0.297
	C	0	0.916		0.238	0.009
	J,C	0	0.139		0.201	-0.008
IV	J	0	-0.266		-0.666	0.133
	M	0	1.451		1.097	0.271
	C	0	0.888		0.333	-0.008
	J,C	0	0.217		0.314	-0.012

Таблица 5 (продолжение)

n-F	$\omega$ -Cl	n-Cl	n-Br	$\omega$ -NO <sub>2</sub>	n-NO <sub>2</sub>
-1.535	-1.387	-1.387	-1.328	-1.868	-1.860
1.027	0.281	0.580	0.551	-0.234	-0.324
0.099	-0.135	0.085	0.096	-0.102	-0.244
-0.282	-0.027	-0.155	-0.127	0.027	0.091
	-1.311	-1.311	-1.255	-1.758	-1.758
	0.319	0.587	0.558	-0.120	-0.200
	+0.010	0.110	0.043	0.022	-0.102
	-0.042	-0.240	-0.198	0.042	0.141
	-1.482	-1.482	-1.420	-1.987	-1.987
	0.360	0.664	0.631	-0.132	-0.227
	-0.092	-0.068	-0.125	0.023	-0.132
	-0.023	0.132	0.108	-0.023	-0.077
			-1.198		-1.677
			0.498		-0.289
			0.086		-0.066
			0.169		-0.121

В табл.5 представлены результаты количественной оценки  $\sigma$ ,  $\rho$  и  $\sigma^+$ -эффектов заместителей R в реакции протонизации исследуемых азолов. Данный анализ проведён аналогично описанному в 8.

Для азолов реакционных серий III и IV характерна передача электронных эффектов заместителей из *p*- и *m*-положений 2-фенильного кольца в основном по  $\sigma$ -(*p*-Cl, *p*-Br, *m*-Cl, *p*-NO<sub>2</sub>) и  $\rho$ -(*p*-NMe<sub>2</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub>, *p*-CH<sub>3</sub>) эффектам. Для соединений I и II реакционных серий можно отметить преобладание  $\sigma^+$ -эффекта для *p*-NMe<sub>2</sub> и *p*-OH, значительные  $\sigma$ - и  $\rho$ -эффекты у *p*-OCH<sub>3</sub> и доминирующую роль  $\sigma$ -эффекта для *p*-F, *p*-Cl, *p*-Br, *m*-Cl, *m*-NO<sub>2</sub> и *p*-NO<sub>2</sub>-заместителей.

Рассмотренные данные показывают, что уплотнение системы двух арильных колец, разделённых азометиновой группировкой, само по себе не вносит существенных изменений в механизм передачи электронных эффектов заместителя R на реакционный центр в реакции  $V \rightleftharpoons VI$  (сравнение с сериями I, II). Однако в том случае, когда роль мостиковой группы в цикле не сводится только к копланаризации молекулы, но сопровождается также значительным  $\pi$ -электронным эффектом, с её стороны возникают специфические эффекты насыщения, ограничивающие роль  $\sigma$ -механизма передачи электронного эффекта заместителя из арильного ядра.

### Л и т е р а т у р а

1. В.И.Минкин, В.А.Брень, Реакционная способность органических соединений, Тарту, 4, № 1, 112 (1967)
2. Л.Н.Пушкина, С.А.Мазалов, И.Л.Постовский, ЖОХ, 32, 2624 (1962)

3. F.F.Stephens, J.O.Bowery, J.Chem.Soc., 1949, 2971
4. F.F.Stephens, J.O.Bowery, J.Chem.Soc., 1950. 1722
5. P.R.Thomas, G.J.Tyler, J.Chem.Soc., 1957. 2197
6. M.T.Bogert, Corbltt, J.Am.Chem.Soc., 48, 783 (1926)
7. E.Steek, A.Duy, J.Am.Chem.Soc., 65, 452 (1943)
8. В.А.Брень, В.И.Минкин, Е.Н.Мальшева, Реакц.способн. орг. соед., Тарту, 4, № 3, 523 (1967)
9. В.И.Минкин, В.А.Брень, Е.Н.Мальшева, Реакц.способн. орг. соед., в печати.
10. J.Hinze, H.H.Jaffe, J.Am.Chem.Soc., 84, 540 (1962)
11. B.L.Miller, P.G.Lycos, H.N.Schmeising, J.Am.Chem.Soc., 84, 4623 (1962)
12. G.Del Re, J.Chem.Soc., 1958, 4031
13. S.J.Miller, J.Am.Chem.Soc., 81, 101 (1959)

.удж 541.127 + 547.785.5 + 574.787.3 + 574.789.6

BASICITY AND STRUCTURE OF AZOMETRINES  
AND RELATED COMPOUNDS.

IV. 2-ARYLBENZAZOLES.

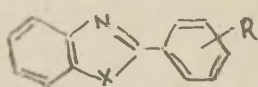
V.A.Bren, V.I.Ninkia, A.D.Garnovsky, E.V.Botkina,  
B.S.Tenayeev

Chemistry Department, Moscow-as-Bon State University,  
Moscow-as-Bon

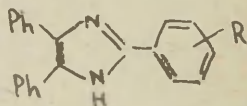
Received July 11, 1968.

S u m m a r y

The thermodynamic ionization constants of type I-III benzazoles and 2-aryl-4,5-diphenylimidazole IV have been determined in nonaqueous acetonitrile at 25°C.



I    X = O  
II    X = S  
III   X = NH



IV

The values  $pK_a$  of type I, II compounds are well correlated by  $\sigma^+$  substituent constants. The best correlation  $pK_a$  for the type III, IV compounds have been arrived by  $\sigma^-$  constants.

Analysis of substituents electronic effects by using of type Yukawa-Tsune equation and equations:

$$\lg \frac{K}{K^0} = \rho_1 \sigma_1 + \rho_2 \sigma_2^+ \quad , \quad \lg \frac{K}{K^0} = \rho_1 \sigma_1 + \rho_2 \sigma_2^+ + \rho_{1,2} \sigma_1^- \sigma_2^+$$

has confirmed the growth of  $\sigma^-$ -effects in series I, II as compared with III, IV.

These data have been connected with  $\sigma, \pi$ -electronic configurations in heterocycles I - IV.



Если он находится в группе Z системы Ш, то индукционное влияние заместителя передается по двум путям, и  $\rho_x = \rho_y$ . При положении реакционного центра в группе X передача осуществляется, главным образом, через C-X связь, и  $\rho_y = 0$ .

В настоящей работе была исследована возможность применения уравнения Джаффе и Гаммета для корреляции констант ионизации замещенных бензоксазолинонов и бензоксазолинтионов (I и П).

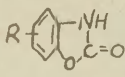
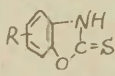


Влияние заместителей на реакционную способность I и П изучалось <sup>7,8</sup> на примере их взаимодействия с диазметаном. Скорость реакции, по которой судят об основности I и П, снижается в ряду  $NO_2$ -замещенных бензоксазолинонов следующим образом:  $5,7(NO_2)_2 > 7NO_2 > 6NO_2 > H > 5NO_2 > 4NO_2$ ,

а в ряду бензоксазолинтионов  $H > 5NO_2 > 7NO_2 > 6NO_2 > 4NO_2$

Нами измерены константы ионизации I и П.

Таблица I

Константы ионизации замещенных бензоксазолинонов и бензоксазолинтионов

Соединение	№ № п.п.	R	$pK_a$	Соединение	№ № п.п.	R	$pK_a$
	I	H	9,34		I2	H	6,70
	2	5Cl	8,45		I3	5Cl	5,96
	3	6Cl	8,56		I4	6Cl	6,00
	4	5NO <sub>2</sub>	7,23		I5	5NO <sub>2</sub>	4,93
	5	6NO <sub>2</sub>	6,95		I6	5CH <sub>3</sub>	7,06
	6	5CH <sub>3</sub>	9,55		I7	6CH <sub>3</sub>	7,04
	7	6CH <sub>3</sub>	7,75		I8	6Br	6,05
	8	6Br	8,45		I9	5NH <sub>2</sub>	7,26
	9	6NH <sub>2</sub>	9,82				
	10	6SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	7,92				
	II	H	9,56		20	H	7,59

Синтез этих соединений описан в работах 9,10,11  
Чистота веществ проверялась хроматографически.

Для определения  $pK_a$  был использован метод потенциометрического титрования.

Методика эксперимента, расчет констант ионизации существенно не отличались от приведенных в литературе 12.

Работа проводилась на рН-метре типа ОР-203 /Венгрия/, откалиброванном по двум стандартным водным буферным растворам с рН равным 8 и 6,86.

Из-за плохой растворимости соединений в воде измерения проведены в 42% /по объему/ водном ацетоне. Измерительная ячейка была снабжена термостатированной рубашкой, в которой поддерживалась температура 25°C. Через титруемую жидкость продувался аргон.

Экспериментальные данные представлены в таблице I. Значения  $pK_a$  являются средними из нескольких измерений.

Как видно из таблицы I, бензоксазолины являются намного более сильными кислотами, чем бензоксазолины, а соединения с S в гетерокольце являются более слабыми кислотами, чем их кислородные аналоги /см. соединения №№ I, II, I2, 20/. Передача влияния заместителя рассчитывалась по уравнениям Гаммета и Джаффе, причем в первом случае расчет проводился только по одному варианту, в котором предполагалось, что реакционный центр занимает положение X.

Для корреляции были использованы константы  $\sigma$  Макданиэля Брауна и  $\sigma^+$  константы Тафта, свободные от прямого полярного сопряжения. Экспериментальные данные для каждой реакционной серии обрабатывались методом наименьших квадратов.

Были вычислены коэффициенты корреляции  $\rho$ . Следует отметить, что при использовании уравнения Джайфа рассматривался коэффициент множественной корреляции  $R$ .

Результаты расчета, приведенные в таблице 2, показывают, что во всех вариантах имеет место весьма удовлетворительная корреляция между  $\sigma_K$  и  $\sigma$ .

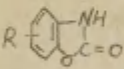
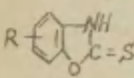
Наличие такой корреляционной зависимости для потенциально-таутомерных систем указывает на то, что таутомерное равновесие смещено в сторону одной из форм, или же вообще отсутствует<sup>13,14</sup>. Отсюда можно сделать вывод, что изученные нами соединения в водно-ацетоновой среде практически находятся только в одной таутомерной форме.

Методом ИК-спектроскопии показано<sup>8,15</sup>, что бензоксазолиноны и бензоксазолинтioni в среде неполярных растворителей существуют преимущественно в лактамной форме.

В системах I и II, по-видимому, отсутствует прямое полярное сопряжение реакционного центра с заместителем, о чем можно судить на основании лучшей корреляции с использованием  $\sigma^\circ$  Тафта по сравнению с  $\sigma$  Мак-Даниэля и Брауна.

Таблица 2.

Зависимость параметров корреляционных уравнений I и 2 от индукционных констант для ионизации замещенных бензоксазолинонов и бензоксазолиптионов

	Индукционная константа	Тип ур-я	$\rho$	$R(z)$	$\sigma_{\text{г}} K_0$
	$\sigma_{\text{M.D.}}-\text{Br}$	I	$\rho_x = 0,755$ $\rho_y = 1,976$	0,983	-9,24
		2	2I3	0,943	-8,99
	$\sigma^{\circ}$	I	$\rho_x = 1,668$ $\rho_y = 1,086$	0,990	-9,27
		2	2,588	0,980	-9,18
	$\sigma_{\text{M.D.}}-\text{Br}$	I	$\rho_x = 1,89$ $\rho_y = 0,516$	0,991	-6,70
		2	2,56	0,986	-6,74
	$\sigma^{\circ}$	I	$\rho_x = 1,62$ $\rho_y = 0,83$	0,999	-6,77
		2	2,63	0,991	-6,79

I - уравнение Джаффе

2 - уравнение Гаммета

Расчет по уравнению Джаффе приводит к более высокому коэффициенту корреляции по сравнению с уравнением Гаммета. Однако, в исследованных нами реакционных сериях не обнаруживается та простая связь между величинами  $\rho_x$ ,  $\rho_y$  и положением реакционного центра, которая была отмечена в упомянутой выше работе <sup>6</sup>.

Действительно, поскольку члены реакционных серий, изученных в настоящей работе, существуют только в одной таутомерной форме, то должен был бы реализоваться один из двух вариантов или  $\rho_x = \rho_y$  или  $\rho_y = 0$ . Фактически же ни одно из этих условий не выполняется. В литературе можно найти целый ряд примеров<sup>16</sup>, когда эта простая связь между  $\rho_x$ ,  $\rho_y$  и положением реакционного центра также не соблюдается.

Особенно это относится к тем реакционным сериям, в которых осуществляется корреляция величин констант ионизации.

Поскольку для анализа конденсированных систем наряду с уравнением Джаффе может быть успешно применено уравнение Гаммета, трудно утверждать, что  $\rho_x$  и  $\rho_y$  являются величинами, реально характеризующими передачу влияния заместителя по двум путям. Увеличение же коэффициента корреляции при переходе к уравнению Джаффе может быть легко объяснено тем, что в нем введен дополнительный параметр.

## В ы в о д ы

1. Методом потенциометрического титрования в водно-ацетоновой среде определены константы ионизации замещенных в ядре бензоксазолинонов и бензоксазолинтионов.

2. Указанные соединения успешно коррелируются уравнениями Джаффе и Гаммета.

3. Показано, что в условиях эксперимента замещенные бензоксазолиноны и бензоксазолинтионы находятся в одной таутомерной форме.

## Литература

1. H.H.Jaffe, Chem. Revs., 53, 191 ( 1953 ).
2. Y. Otsui, H.H.Jaffe, Abstracts 137 Meeting Am. Chem. Soc. Cit 3.
3. M.S. Melzer, J. Org. Chem. 27, 496 ( 1962 ).
4. P.E.Todesco, P.Vivarrelli, Gazz. Chim. Ital., 94, 372 (1964).
5. J.D.Rabiger, M.M.Joullic, J. Chem. Soc., 1964, 915.
6. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин, "Корреляционный анализ в органической химии", издательство Ростовского университета, 1966, стр. 261
7. H. Zinner, H. Herbig, J. Wistup, Chem. Ber., 32, 407 (1953).
8. H.Zinner, R.Reimann, A.Weber, Chem. Ber., 93,9,2035, (1960).
9. J.Sam, J.N.Plampin, J.Pharm.Sci., Washington, 53,5,538-44, (1964).
10. L.Katz, M.S.Cohen, J.Org.Chem., 19,5,758 (1954).
11. S.D.Beck, E.E, Smissman, Ann., Entomol.Soc.Am., 54,53-61, (1961).
12. А.Альберт, Е. Сергент, " Константы ионизации кислот и оснований", изд. "Химия", М., 1964, 21-40.
13. М.И.Кабачник, Т.А.Мастрюкова, А.Е.Шипов, Т.А.Мелентьева, Tetrahedron, 9,10 (1960).
14. Т.А.Мастрюкова, Ю.А.Шейнкер, И.К.Кузнецова, И.М.Переслени, Т. Б.Сахарова, М.И.Кабачник, ЖОХ, 33, 3329, 3326 1963
15. М.Е.Flett, J.Chem.Soc.(1953), 347.
16. К.Bowden, Parkin, Canadian Journal of Chemistry 44,13(1966)

Ionisation constants of some substituted benzoxazolineones-2 and benzoxazolinethiones-2.

N.A.Vorontsova, N.L.Poznanskaya, O.N.Vlasov,

N.I.Shvëtov-Shilovski.

All-Union Scientific-Research Institute of Plant  
Protection Chemicals, Moscow

Received July 13, 1968.

#### Summary

Ionisation constants of ten substituted benzoxazolineones-2 (I) and eight substituted benzoxazolinethiones-2 (II) have been measured in the water-acetone solution at 25° by the method of electrometric titration (see table 1).

The correlations of  $pK_a$  vs.  $\sigma$  McDaniel-Brown and Taft have been performed according to the Hammett and the Jaffe equations. The values of  $\rho$ , R and r are given in the table 2. The high values of correlation coefficients point that these substances are only in one tautomeric form under the experiment conditions.

The use of the Jaffe equation results in higher correlation coefficients. However, there is a doubt that employing this equation it is reliable to separate the substituent effect into independent constituents representing the conduction via chains.

СПЕКТРЫ ЯМР И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА  
НЕКОТОРЫХ ГИДРАВИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ.

Е.В. Титов, Л.М. Капкан, В.И. Рыба-  
ченко, Н.Г. Корженевская.

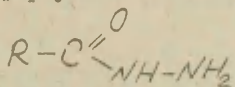
Донецкое Отделение физико-органической химии Ин-  
ститута физической химии им. Л.В. Писаржевского  
АН УССР.

Донецкий государственный университет.

Поступило 14 июля 1968 г.

При корреляциях химических сдвигов сигналов я.м.р. с реакционными параметрами в качестве последних, обычно, используют  $\sigma$  - постоянные Гаммета-Тафта [1]. Основанием для таких корреляций является то, что и те и другие величины в значительной мере обусловлены изменениями электронной плотности [2]. Однако, по определению,  $\sigma$  - величины характеризуют заместитель, а не реакционный центр. Формально, при таком подходе, связывают электронный характер заместителей ( $\sigma$ ) и физико-химические свойства реакционного центра, т.е. сопоставляются различные характеристики различных частей молекул. Поэтому более оправданными представляются корреляции реакционных и физико-химических параметров для одних и тех же функциональных групп в молекулах.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследований 20 ароматических и алифатических гидразидов карбоновых кислот общей формулы



где  $R = Ar$  или  $Alk$ . Для молекул этих соединений (табл. I)

Т а б л и ц а I.

Константы кислотности к основности гидразидов

№ пп	$R^1 R^2 R^3 - C \begin{matrix} O \\ // \\ NH-NH_2 \end{matrix}$	$pK_{BH^+}$	$pK_{BH^+}$ (лит.)	$pK_a$	$pK_a$ (лит.)
I.	$n-(CH_3)_2NC_6H_4-$	-		$13,03 \pm 0,04$	
2.	$n-CH_3OC_6H_4-$	$3,25 \pm 0,02$		$12,83 \pm 0,03$	
3.	$n-CH_3C_6H_4-$	$3,15 \pm 0,03$		$12,75 \pm 0,03$	
4.	$C_6H_5-$	$3,05 \pm 0,03$	$3,03 [9]$	$12,52 \pm 0,03$	$12,45 [9]$
5.	$n-C_2C_6H_5-$	$3,02 \pm 0,03$		$12,09 \pm 0,03$	
6.	$m-C_2C_6H_5-$	$2,89 \pm 0,03$		$11,95 \pm 0,03$	
7.	$m-O_2NC_6H_4-$	$2,73 \pm 0,02$		$11,36 \pm 0,03$	
8.	$n-O_2NC_6H_4-$	$2,69 \pm 0,04$		$11,26 \pm 0,03$	
9.	$o-O_2NC_6H_4-$	$2,48 \pm 0,02$		$11,34 \pm 0,05^{*/}$	
10.	$3,5-(O_2N)_2C_6H_3-$	-		$10,28 \pm 0,03$	
II.	$CH_3-$	$3,24 \pm 0,03$	$3,24 [10]$	$13,04 \pm 0,04$	
12.	$C_6H_5CH_2-$	$3,09 \pm 0,02$		$13,17 \pm 0,03$	
13.	$(C_6H_5)_2CH-$	$2,98 \pm 0,02$		$13,00 \pm 0,03$	
14.	$CH_3OCH_2-$	$2,76 \pm 0,02$		$12,14 \pm 0,04$	
15.	$C_6H_5OCH_2-$	$2,65 \pm 0,02$		$12,23 \pm 0,04$	
16.	$n-C_2C_6H_4OCH_2-$	$2,81 \pm 0,03$		$12,19 \pm 0,03$	
17.	$CNCH_2-$	$2,47 \pm 0,05$	$2,34 [9]$	$11,04 \pm 0,05^{*/}$	$11,17 [9]$
18.	$H-$	$2,66 \pm 0,02$		-	
19.	$C_6H_5O-$	$2,92 \pm 0,05$		-	
20.	$4-NC_5H_4-$	-		$11,07 \pm 0,04$	$10,77 [9]$

\*/ Определены потенциометрическим титрованием.

измерены химические сдвиги сигналов протонов первичной и вторичной аминогрупп, константы основности ( $K_{\text{вн}^+}$ ) групп  $-\text{NH}_2$ , константы кислотности ( $K_a$ ) групп  $-\text{NH}-$  и сделаны сопоставления указанных величин.

На рис. I представлены типичные спектры я.м.р. изучавшихся гидразидов. Как видно, сигнал вторичной аминогруппы находится в более слабом поле по сравнению с сигналом от первичной аминогруппы<sup>\*/</sup>. Во всех случаях спин-спиновое взаимодействие между протонами первичной и вторичной аминогрупп не обнаружено. При разбавлении растворов и при повышении их

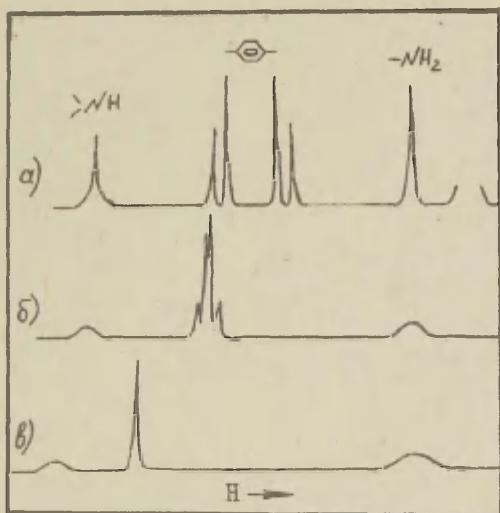


Рис. 1. Спектры я.м.р. (а) *p*-метоксибензгидразида, (б) *p*-нитробензгидразида и (в) 3,5-динитробензгидразида.

<sup>\*/</sup> Для гидразидов муравьиной и метоксиуксусной кислот наблюдался один широкий сигнал, расположенный в области между сигналами от первичной и вторичной аминогрупп других гидразидов.

температуры сигналы протонов аминогрупп незначительно сдвигались в сторону более сильного поля.

Для того, чтобы связать изменения химических сдвигов протонов аминогрупп с параметрами их реакционной способности, в качестве которых были выбраны кислотно-основные константы аминогрупп, мы воспользовались методом корреляций. На рис.2 показана зависимость между химическими сдвигами сигналов я.м.р. протонов первичной аминогруппы и константами её основности ( $pK_{BH^+}$ ) для ароматических (прямая I) и алифатических (прямая II) гидразидов. Корреляционные уравнения этих прямых, соответственно, имеют вид

$$\delta_{\text{м.д.}} = 0,54 pK_{BH^+} - 3,51 \quad r = 0,980 \quad (1)$$

$$\delta_{\text{м.д.}} = 0,35 pK_{BH^+} - 2,67 \quad r = 0,991 \quad (2)$$

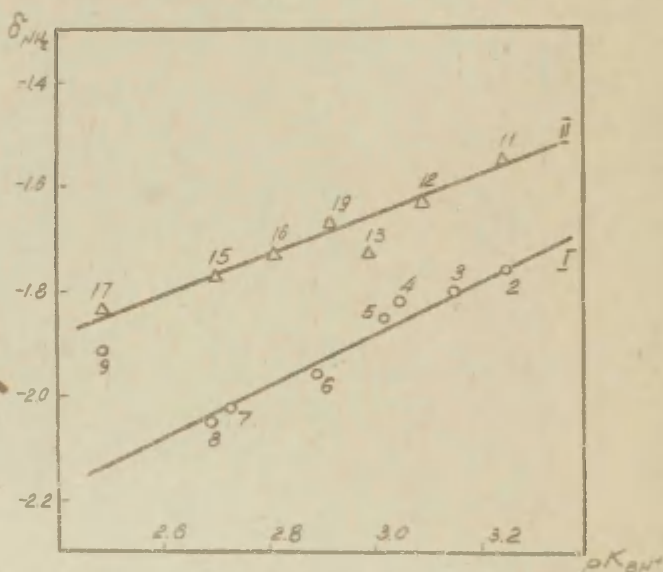


Рис.2. Зависимость химических сдвигов протонов первичной аминогруппы от констант её основности ( $pK_{BH^+}$ ). Здесь и далее  $\circ$  - ароматические гидразиды,  $\Delta$  - алифатические гидразиды; номера точек на графиках соответствуют нумерации веществ в таблице I.

Из корреляций на рис.2 сильно выпадает точка № 9, относящаяся к гидразиду о-нитробензойной кислоты. Её отклонение, вероятно, связано с тем, что орто-эффект по-разному влияет на основность и химический сдвиг.

Точка, относящаяся к гидразиду феноксимуравьиной кислоты (№ 19, см. рис.2) не выпадает из корреляции  $\delta_{NH_2} - pK_{BH^+}$  (также как и из корреляции  $pK_{BH^+} - \lg K_{OK}^{25}$  с фенолизоцианатом [3]), но её отклонения весьма существенны в зависимостях  $pK_{BH^+} - \sigma^*$ ,  $\nu_{NH_2}^{as}$  и  $\nu_{NH_2}^s$  от  $\sigma^*$  [3] и  $\delta_{NH_2}$  от  $\sigma^*$ . Это, по-видимому, обусловлено тем, что значение  $\sigma^*$  - постоянной

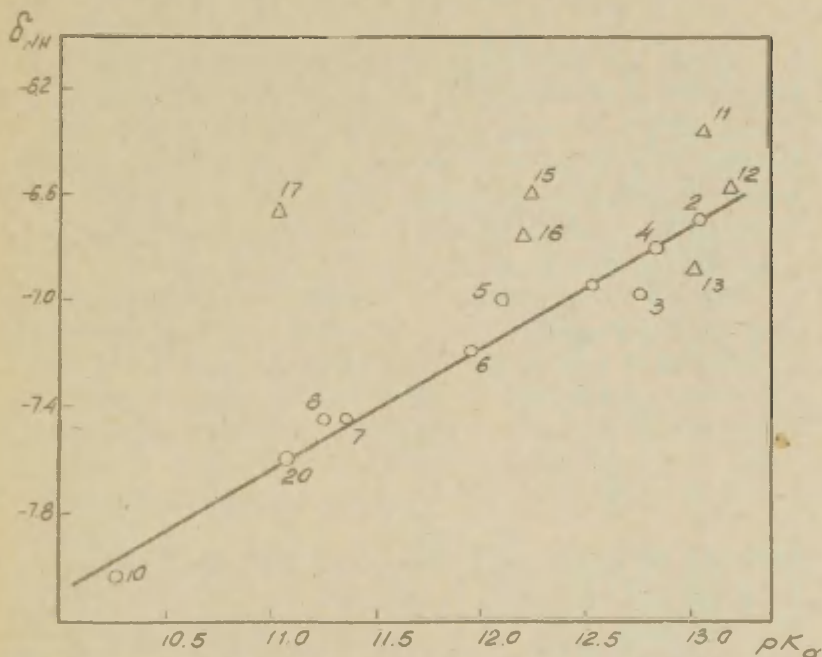


Рис.3. Зависимость химических сдвигов протонов вторичной аминогруппы от констант её кислотности ( $pK_a$ )

Тафта для фенокси- группы, равное 2,38 [4], неправильно отражает электронный характер этого заместителя в серии

гидразидов.

Интересно, что для гидразидов алифатических и ароматических кислот нет единой зависимости между  $pK_{BH}$  + и  $\delta_{NH_2}$ , хотя наклон прямых (0,54 и 0,35) не сильно отличается. Одной из причин этого различия может являться увеличение локального магнитного поля у протонов аминогруппы ароматических гидразидов, вызванное наличием индуцированных  $\mathcal{H}$ -электронных токов бензольного кольца [5].

Зависимость между величинами химических сдвигов протонов вторичной аминогруппы и константами её кислотности ( $pK_a$ ) представлена на рис.3. Корреляционное уравнение для этого случая имеет вид

$$\delta_{\text{м.д.}} = 0,44 pK_a - 12,50 \quad r = 0,989 \quad (3)$$

Однако для гидразидов алифатических кислот (рис.3) линейная зависимость между  $\delta_{NH}$  и  $pK_a$  не соблюдается. Это, вероятно, связано, во-первых, с влиянием пространственных факторов объемистых заместителей у  $\alpha$ -углеродного атома на локальное экранирование протонов амидной аминогруппы [6] и, во-вторых, с наличием магнитной анизотропии у жирно-ароматических заместителей [2,5].

Сопоставление химических сдвигов (см. рис.4) сигналов протонов первичной ( $\delta_{NH_2}$ ) и вторичной ( $\delta_{NH}$ ) аминогрупп ароматических и алифатических гидразидов показывает, что химические сдвиги протонов вторичной аминогруппы изменяются в два раза сильнее сдвигов протонов первичной аминогруппы.

$$\delta_{NH} = 2,05 \delta_{NH_2} - 3,12 \quad r = 0,970 \quad (4)$$

Такое уменьшение интенсивности передачи влияния заместителя на первичную аминогруппу вполне укладывается в представление о барьерной роли группы  $-NH-$  в проводимости электронных влияний [7].

При рассмотрении спектров я.м.р. ароматических гидразидов было обнаружено, что изменение электроноакцепторности заместителя меняет как величину химического сдвига, так и константу спин-спинового взаимодействия протонов кольца (см. рис.1). В спектре 3,5-динитробензгидразида, в частности

ти, регистрировался только один узкий сигнал протонов бензольного кольца. Это обстоятельство свидетельствует об эквивалентности трёх протонов кольца этого гидразида [2,8], что возможно лишь при равенстве электронных влияний всех трёх заместителей.

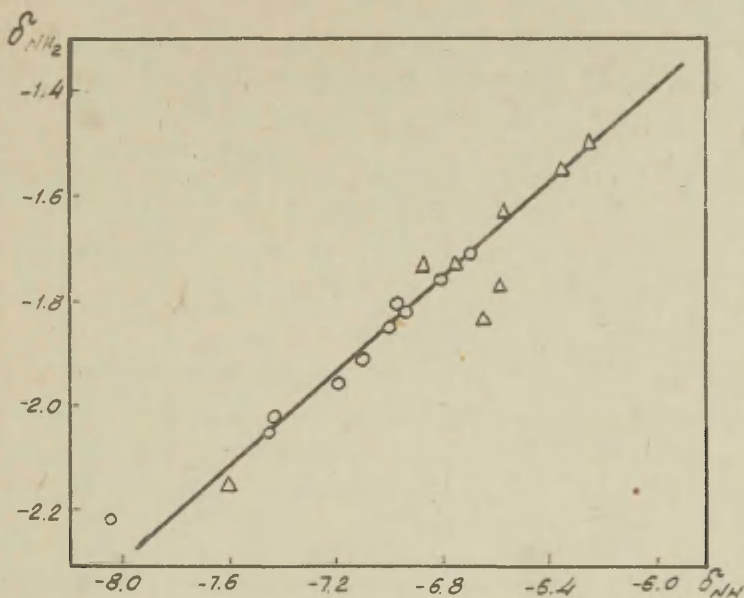


Рис. 4. Зависимость между химическими сдвигами сигналов протонов вторичной и первичной аминогрупп.

Константы основности определяли потенциометрическим титрованием в воде со стеклянным электродом при  $25^{\circ} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$  [3]. Константы кислотности измерены спектрофотометрически на спектрофотометре СФ - 4а, в воде при  $25^{\circ} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$  [6]. Спектры я.м.р. получены на приборе ЯМР - 5535 в диметилсульфоксиде при  $25^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Химические сдвиги определяли относительно сигнала метильных групп диметилсульфоксида с точностью  $\pm 0,02$  м.д. Величины химических сдвигов, ис-

пользующиеся в корреляциях, получены экстраполяцией на нулевую концентрацию гидразидов.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В.Ф. Быстров, в книге В.А. Жданова и В.И. Минкина, Корреляционный анализ в органической химии, изд-во РГУ, Ростов н/Д (1966) , стр. 377.
2. Б.И. Ионин, Б.А. Ершов, ЯМР - спектроскопия в органической химии, Л., "Химия", (1967).
3. Е.В. Титов, А.П. Греков, В.И. Рыбаченко, В.В. Шевченко, ТЭХ, (1968) в печати .
4. Справ. химика, т.Ш.
5. В.Р. Dailey , J. Chem. Phys., 41, 2304 (1964).
6. Е.В. Титов, Н.Г. Корженевская, В.И. Рыбаченко, Укр.хим. ж. (1968) в печати .
7. В.А. Пальм, "Основы количественной теории органических реакций", "Химия" (1967), стр. 163 .
8. H.Roy, Jr., Bible, Ph.D. Interpretation of NMR Spectra, Plenum Press, N.Y. 1965.
9. A.Albert, Nature , 177, 525 (1956).
10. С. Lindergen, С. Nieman, J. Amer. Chem., 71, 1504 ( 1949).

NMR SPECTRA AND ACID - BASE PROPERTIES  
OF SOME CARBOXYLIC ACID HYDRAZIDES.

E.V. Titov, L.M. Kapkan, V.I. Ribachen-  
ko, N.G. Korzhenevskaya.

Donetsk Branch of Physical-Organic Che-  
mistry of L.V. Pizarzhewsky Institute of  
Physical Chemistry of the Academy of Scien-  
ces of the Ukrain.

The Donetsk University.

Received July 14, 1968.

SUMMARY

High resolution NMR spectra (40 MHz) of aminogroup pro-  
tons of 20 aromatic and aliphatic hydrazides of carboxylic  
acids in dimethylsulfoxide have been investigated and constants  
of basic ( $pK_{BH^+}$ ) and acid ( $pK_a$ ) equilibrium of these hydrazides  
in water at 25°C (Table 1) measured.

Good linear correlations between  $\delta_{NH_2}$  and  $pK_{BH^+}$  (Fig. 1),  
 $\delta_{NH}$  and  $pK_a$  and  $\delta_{NH_2}$  and  $\delta_{NH}$  are observed, except the depen-  
dence between  $\delta_{NH}$  and  $pK_a$  for aliphatic hydrazides. Signal  
shifts of the secondary aminogroup protons change twice as  
much as those of the primary aminogroup protons. This is  
due to barrier role of NH group.

It is noted that the electronic influence of  $-CONHNH_2$   
group is close to the influence of m-nitrogroup in its abso-  
lute value and its sign.

# ОСНОВНОСТЬ И СТРОЕНИЕ АЗМЕТИНОВ И ИХ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ

## У . ВЛИЯНИЕ МЕЗО-АРИЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ОСНОВНОСТЬ 5Н-ДИБЕНЗО-(d, f)(1, 3)-ДИАЗЕПИНОВ.

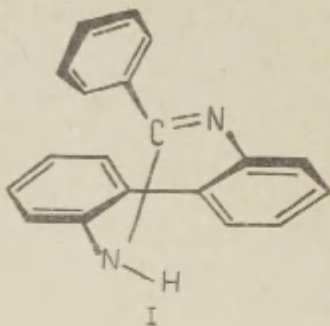
Л. Л. Попова, И. Д. Садеков, В. И. Минкин

Ростовский-на-Дону государственный университет,  
Ростов-на-Дону

Поступило 14 июля 1968 г.

В предыдущей статье<sup>1</sup> было рассмотрено влияние мезо-арильных заместителей на основность имидазольных систем, содержащих в цикле амидиновую группировку  $\text{NH}-\text{C}(\text{Ar})=\text{N}$ , копланарную с остальной ароматической системой.

Та же группировка, но включенная в состав семичленного кольца 5Н-дibenzo-(d, f)(1, 3)-дiazепина, уже не находится в общей плоскости гетероцикла I. В связи с этим представлялось интересным сравнить свойства соединений I с ранее изученными пятичленными гетероциклами<sup>1</sup> и рассмотреть механизм влияния арильного заместителя в мезо-положении на основности указанных систем.



### Экспериментальная часть

Исходные соединения синтезированы в общем соответствии с методикой<sup>2</sup> путем 0,5 часового кипячения в абсолютном метаноле эквимолярных количеств соответствующих амина и солянокислого иминоэфира. Выпавшие соли разлагались аммиаком и diaзепины перекристаллизовывались из подходящего раство-

рителя (обычно бутанола). Т.пл. дибензодиазепинов приведены в табл. I.

Методика измерений и расчетов. Константы ионизации сопряженных кислот дибензодиазепинов определялись с помощью потенциометрического титрования дибензодиазепинов в безводном ацетонитриле. Описание установки и методика измерений приведены в предыдущих сообщениях<sup>3</sup>. Величины  $pK_a$  соединений I сведены в табл. I. Точность значений  $pK \pm 0,05$  единицы  $pK_a$ .

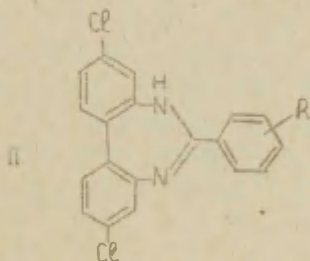
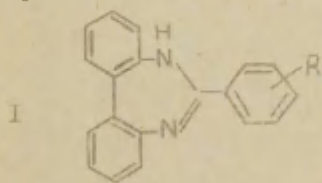
Таблица I - Температуры плавления и  $pK_a^T$  (25°, ацетонитрил) дибензодиазепинов.

R' \ R	Свой- ство	R				
		H	n-OCH <sub>3</sub>	m-OCH <sub>3</sub>	n-CH <sub>3</sub>	n-F
I	т.пл. °C	166	192	177	135	186
	$pK_a^T$	13,93	14,60	13,85	14,26	13,66
II	т.пл. °C	231		207	189	
	$pK_a^T$	12,42		12,39	13,02	

R' \ R	Свой- ство	R				
		m-F	n-Br	m-Br	n-NO <sub>2</sub>	m-NO <sub>2</sub>
I	т.пл. °C	162	163	174	189	178
	$pK_a^T$	13,13	13,35	13,08	12,33	12,47
II	т.пл. °C	216 *	228	210		212
	$pK_a^T$	11,58	11,80	11,65		10,69

Примечание:



Вычисления параметров корреляционных уравнений  $\rho$ ,  $\sigma$ , коэффициентов корреляции  $R$  и среднеквадратичных погрешностей  $\delta$  проводились по методу наименьших квадратов по программе<sup>4</sup>.

### Обсуждение результатов

Основность производных дибензодиазепинов I на I-2 порядка выше, чем имидазольных производных<sup>I</sup>. Это можно связать с акопланарностью соединений I и их менее ароматическим характером, обуславливающими повышенную локализацию электронной плотности в амидиновом фрагменте молекулы.

В табл. 2 даны параметры корреляции  $\rho K_a^T$  сопряженных кислот Diazepинов с помощью уравнений типа Гаммета:

$$\lg \frac{K}{K^0} = \rho \sigma (\sigma^0, \sigma^+)$$

Таблица 2 Корреляционные параметры реакционных серий I-II по уравнению Гаммета.

Реакционная серия	для $\sigma^-$				
	$\rho$	$R$	$\delta_{\rho K}$	$\delta_{\rho}$	$\rho K_{\text{вкл}}^0$
I	2,118	0,984	0,04	0,095	13,93
II	2,591	0,977	0,06	0,180	12,53

Реакционная серия	для $\sigma^+$					
	$\rho$	$R$	$\delta_{\rho K}$	$\delta_{\rho}$	$\rho K_{\text{вкл}}^0$	$\rho K_{\text{найд}}^0$
I	1,539	0,943	0,06	0,134	13,66	13,93
II	2,300	0,960	0,07	0,209	12,37	12,42

Как видно из значений коэффициента корреляции  $R$  и  $\delta_{\rho K}$  лучшая корреляция достигается при использовании обычных  $\sigma^-$ -констант (для реакционной серии II -  $\sigma^0$ -констант), что качественно указывает на небольшой вклад C-эффекта. Об

Таблица 2 (продолжение)

Реакционная серия	для $\sigma^\circ$					
	$\rho$	R	$\delta_{PK}$	$\delta_\rho$	$\rho K_{\text{виз}}^\circ$	$\rho K_{\text{найд}}^\circ$
I	2,320	0,983	0,11	0,041	14,00	13,93
II	2,620	0,985	0,13	0,074	12,52	12,42

этом же свидетельствуют низкие значения параметра  $r$  в уравнении типа Джава-Цуно (табл.3).

Таблица 3 - Корреляционные параметры уравнения Джава-Цуно

$$\lg \frac{K}{K^\circ} = \rho^\circ (\sigma^\circ + r \Delta \sigma_c^+)$$

Реакционная серия	$\rho^\circ$	$r_{\text{ю-ц}}$	R	$\delta_{PK}$	$\delta_{\rho^\circ}$	$\rho K_{\text{виз}}^\circ$	$\rho K_{\text{найд}}^\circ$
I	2,144	0,246	0,997	0,026	0,058	13,91	13,93
II	2,601	0,110	0,989	0,062	0,152	12,52	12,42

В табл.4 представлены данные корреляции  $\rho K_a$  дибензодиазепинов с помощью  $\sigma_j$  и  $\sigma_c^+$ - констант, а в табл.5 рассчитаны энергетические величины вкладов отдельных эффектов. Так, приведенные результаты подтверждают вывод об относительно малой роли C-эффекта, как и в ранее изученных производных имидазола<sup>I</sup>. Это обстоятельство указывает на то, что влияние арильного заместителя в мезо-положении на основность имидазолов и дибензодиазепинов определяется его взаимодействием с амидиновой группой, а последнее практически не зависит от строения и свойств гетеросистемы, фрагментом которой служит амидиновая группа.

Перекрестный член, отвечающий за взаимодействие J-и M+C-эффектов в дибензодиазепинах, крайне мал (ошибка  $\delta_{\rho_{J,C}}$  превышает значение  $\rho_{J,C}$ ).

Таблица 4 - Многопараметрическая корреляция по уравнениям

$$1. \lg \frac{K}{K^0} = \rho_{\Delta} \sigma_{\Delta} + \rho_c \sigma_c^+$$

$$2. \lg \frac{K}{K^0} = \rho_{\Delta} \sigma_{\Delta} + \rho_c \sigma_c^+ + \rho_{\Delta, c} \sigma_{\Delta} \sigma_c^+$$

Р. серия	Уравнение	$\rho_{\Delta}$	$\rho_c^+$	$\rho_{\Delta, c}$	R	$\delta_{PK}$	$\delta_{\rho_c}$	$\delta_{\rho_{\Delta, c}}$	$\rho K_{найд}^0$	$\rho K_{выз}^0$	$\delta_{\rho_c}$
I	1.	2,075	1,244		0,983	0,07	0,152		13,93	13,92	0,107
	2.	2,210	0,858	1,129	0,990	0,07	0,144	0,562	13,93	13,99	0,212
II	1.	2,450	1,900		0,967	0,14	0,267		12,42	12,47	0,531
	2.	2,518	1,697	0,615	0,967	0,19	0,396	2,286	12,42	12,49	0,968

Таблица 5 - Индукционная ( $J$ ), мезомерная ( $M$ ) составляющие свободной энергии и составляющая прямого полярного сопряжения ( $C$ ) (ккал/моль) \*

Р. Эф- серия фект	H	n-OCH <sub>3</sub>	m-OCH <sub>3</sub>	n-CH <sub>3</sub>	n-F	m-F	n-Br	m-Br	n-NO <sub>2</sub>	m-NO <sub>2</sub>	
I	J	0,000	-0,754	-0,754	0,151	-1,568	-1,568	-1,357	-1,357	-1,899	-1,899
	M	0,000	1,221	0,578	0,288	0,544	1,070	0,245	0,596	-0,148	-0,236
	C	0,000	0,446	0,066	0,011	-0,068	0,129	-0,048	-0,031	0,056	-0,048
	J,C	0,000	+0,391	0,079	-0,020	0,134	0,473	0,035	0,208	-0,039	-0,156
II	J	0,000		-0,859	0,172	-1,786		-1,546	-1,546	-2,164	
	M	0,000		0,646	0,360	0,544		0,197	0,623	-0,320	
	C	0,000		0,172	0,286	0,096		0,298	0,077	0,124	
	J,C	0,000		0,043	-0,011	0,073		0,019	0,113	-0,021	

\* ) величина эффекта неаддитивных электронных взаимодействий обозначена как J,C

## Л и т е р а т у р а

1. В.А.Брень, В.И.Минкин, А.Д.Гарновский, Е.В.Боткина, Б.С.Тенайсечук, Реакционная способность органических соединений, Тарту,
2. W.Ried, A.Sinharau, Chem.Ber., 97, N 4, 1214 (1964)
3. В.И.Минкин, В.А.Брень, Реакционная способность органических соединений, Тарту, 4, № 1, 112 (1967)
4. В.А.Брень, Е.Н.Мальшева, В.И.Минкин, Реакционная способность органических соединений, Тарту, 4, № 3, 523 (1967)

УДК 547+892+541.6

BASICITY AND STRUCTURE OF AZOMETHINES  
AND RELATED COMPOUNDS

V. THE INFLUENCE OF MEZO-ARYL SUBSTITUENTS  
ON THE BASICITY OF 5H-DIBENZO-(d,f)(1,3)-DIAZEPINES

L.L. Popova, I.D. Sadekov, V.I. Minkin

Chemistry Department, Rostov-on-Don State University,  
Rostov-on-Don

Received July 14, 1968.

S u m m a r y

The ionization constants of two reaction series of 5H-dibenzo-(d,f)(1,3)-diazepines with varied mezo-aryl substituents have been determined in acetonitrile at  $25 \pm 0,1^\circ$ .

The ionization constants values are better correlated by Hammett  $\sigma^-$ -constants than by electrophilic constants  $\sigma^+$ . Parameters  $r$  of Yukava-Tsuno type equation are low. These results confirm the relatively small role of C-effect.

The Taft-Lewis method was used for quantitative separation of I,M- and C-effects of mezo-aryl substituents on reaction ionization free energy.

The correlation parameters and I,M- and C-effects values were calculated with helping of computer Razdan-2.

The ionization constants values of 17 dibenzodiazepines, correlation parameters and components of free energy changes are tabulated.

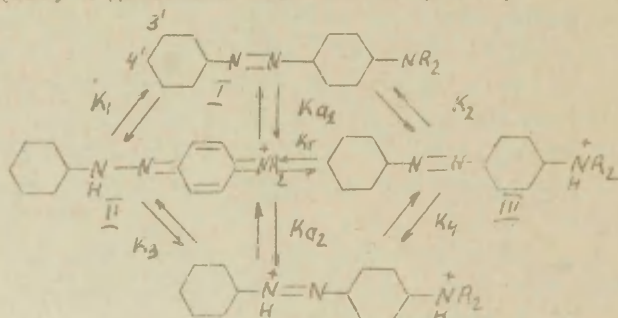
ТАУТОМЕРНОЕ РАВНОВЕСИЕ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ П-АМИНОАЗО-  
СОЕДИНЕНИЙ. УІ. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ  
АМИНО-, ДИМЕТИЛАМИНО- и ДИЭТИЛАМИНОАЗОСОЕДИНЕНИЙ.

И.Я.Берштейн, О.Ф.Гинзбург

Ленинградский Технологический институт им. Ленсовета

Поступило 21 июля 1968 г.

В предыдущих сообщениях были рассмотрены некоторые количественные закономерности влияния кислотности среды и структурных факторов на положение таутомерного равновесия (II) ↔ (III) в кислых растворах п-аминоазосоединений (п-ААС) /1,2/. В настоящем сообщении обобщены данные, полученные как для производных диметиламиноазобензола (ДМААБ), так и для некоторых производных аминазобензола (ААБ) и диэтиламиноазобензола (ДЭААБ).



Таутомерное равновесие изучалось в серной кислоте, содержащей 20 объёма.% спирта, с помощью методики, подробно описанной ранее /1/.

Для всех изученных п-ААС по мере увеличения концентрации кислоты в растворе равновесие (II) ↔ (III) сдвигается в сторону хинон-гидразонного таутомера (II). При этом значения  $K_t$  связаны с концентрацией кислоты в растворе следующей зависимостью:

$$\lg K_t = a + b \cdot H_0' \quad (I).$$

Параметры  $a$  и  $b$  для всех изученных соединений приведены в табл. I.

Так как значения  $H'_0$  в используемом интервале концентраций кислоты линейно связаны с нормальностью кислоты в растворе, существует также зависимость

$$\lg K_t = \alpha + \beta \cdot N$$

где  $N$  — нормальность кислоты в растворе /2/.

В предыдущих сообщениях /1,3/ концентрация водно-спиртовых растворов серной кислоты условно характеризовалась концентрацией водных растворов серной кислоты, взятых для смешения со спиртом. В настоящей работе концентрация кислоты в исследуемом растворе принималась равной 4/5 концентрации кислоты, смешиваемой со спиртом. При этом использовалась функция кислотности  $H'_0$ , определённая для серной кислоты, содержащей 20 объёмных % спирта, на основе набора индикаторов-азосоединений /4/.

Легко показать, что коэффициент  $\beta$  в уравнении (1) зависит от разности между функциями кислотности, описывающими кислотно-основные свойства обоих таутомеров. Поэтому не удивительно, что наклоны зависимостей  $\lg K_t = f(H'_0)$  для всех производных ДМААБ и ДЭААБ близки (среднее значение  $0,103 \pm 0,003^*$ ) и отличны от наклона зависимости  $\lg K_t = f(H'_0)$  для ААБ и его 3-нитропроизводного (табл. I). Эта разница хорошо заметна на рис. I, где представлены прямые  $\lg K_t = \alpha - \beta \cdot H'_0$  для некоторых из исследованных соединений.

Н.Г. Белоцерковская и О.Ф. Гинзбург /5/ сообщали об аналогичной зависимости логарифма константы квазитаутомерного равновесия между сопряженно-карбониевыми и аммониевыми ионами аминотрифенилкарбинолов. Очевидно можно сделать вывод, что положение таутомерного равновесия всегда будет зависеть от концентрации кислоты в растворе, если реакционные центры в таутомерах относятся к различным химическим типам.

В табл. I представлены также значения  $K_t$  при  $H'_0 = -1,20$ . Легко заметить, что для 3-производных ДЭААБ  $K_t$  практически одинаковы. Близки также  $K_t$  в растворах ААБ и его 3-нитропроизводного. Это согласуется с полученными ранее /1/

\*Стандартное отклонение среднего арифметического.

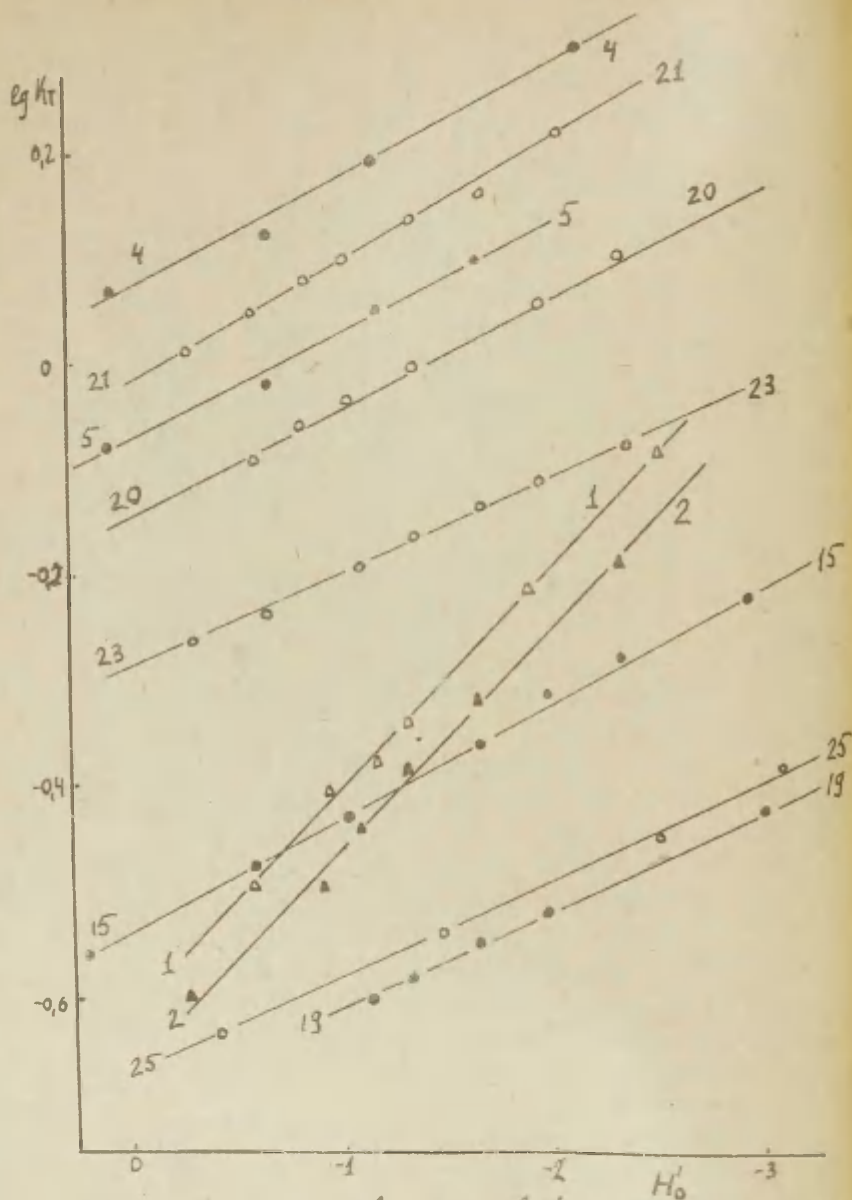


Рис. I. Зависимости  $\lg K_t = a - b \cdot H'_0$  для некоторых n-АС. Номера около прямых соответствуют номерам соединений в табл. I.

Таблица I.

Параметры зависимостей  $\lg K_{\text{Кт}} = a - b \text{H}'_0$ .

№	Соединение	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (к) <sup>ж</sup>	$n$ <sup>ж</sup>	$a$	$-b$	$\gamma$	$K_{\text{Кт}}$ ( $\text{H}'_0 = -1, 20$ )
I	2	3	4	5	6	7	8
I	ААБ	4,3- 9,5	6	-0,620	0,217	0,995	0,44
2	3'-N O <sub>2</sub> -ААБ	2,9- 8,8	6	-0,673	0,209	0,995	0,38
3	ДМААБ	4,3-11,8	6	0,241	0,104	0,994	2,3
4	4'-СН <sub>3</sub> -ДМААБ	0,9- 9,5	7	0,078	0,102	0,993	1,6
5	4'-ОСН <sub>3</sub> -ДМААБ	0,9- 5,8	4	-0,066	0,091	0,974	1,1
6	4'-Br-ДМААБ	5,8-11,8	5	0,127	0,114	0,998	1,8
7	4'-F-ДМААБ	2,2-11,8	6	-0,305	0,090	0,976	0,65
8	4'-S O <sub>3</sub> Na-ДМААБ	4,3-11,8	5	0,457	0,080	0,983	3,7
9	3'-ОСН <sub>3</sub> -ДМААБ	4,3-11,8	7	0,195	0,100	0,997	2,1
10	3'-Cl-ДМААБ	7,4-11,8	4	0,273	0,114	0,976	2,7
11	3'-F-ДМААБ	5,2-11,8	6	0,193	0,102	0,998	2,1
12	3'-COOH-ДМААБ	4,3-11,8	6	0,149	0,106	0,999	1,9
13	3'-S O <sub>3</sub> Na-ДМААБ	4,3-11,8	6	0,136	0,100	0,991	1,8
14	3'-N O <sub>2</sub> -ДМААБ	5,8-11,8	5	0,159	0,075	0,995	1,8
15	ДЭААБ	1,7- 8,8	8	-0,532	0,104	0,995	0,39
16	4'-СН <sub>3</sub> -ДЭААБ	2,8- 8,8	7	-0,715	0,128	0,997	0,27
17	4'-ОСН <sub>3</sub> -ДЭААБ	1,7- 8,8 <sup>а</sup> )	5				0,04 <sup>б</sup> )

I	2	3	4	5	6	7	8
18	4 <sup>г</sup> -F-ДЭААБ	2,8- 8,8	7	-0,982	0,125	0,998	0,15
19	4 <sup>г</sup> -Br-ДЭААБ В)	2,9-II,7	9	-0,724	0,100	0,995	0,25
20	4 <sup>г</sup> -S O <sub>2</sub> N H <sub>2</sub> -ДЭААБ Г)	0,8-16,7	II	-0,129	0,090	0,996	0,95
21	4 <sup>г</sup> -CN-ДЭААБ Д)	2,8- 8,8	7	-0,006	0,099	0,992	I,30
22	4 <sup>г</sup> -NO <sub>2</sub> -ДЭААБ	2,9- 8,9	6	0,019	0,076	0,999	I,29
23	4 <sup>г</sup> -COCH <sub>3</sub> -ДЭААБ	2,9- 8,9	7	-0,287	0,089	0,997	0,66
24	3 <sup>г</sup> -OCH <sub>3</sub> -ДЭААБ	2,2- 9,5	6	-0,670	0,116	0,994	0,29
25	3 <sup>г</sup> -Cl-ДЭААБ	4,3-II,8	7	-0,673	0,123	0,999	0,30
26	3 <sup>г</sup> -NO <sub>2</sub> -ДЭААБ	I,7-14,8	10	-0,703	0,097	0,996	0,26

Примечания к таблице:

ж Интервал концентраций серной кислоты, в котором изучался сдвиг таутомерного равновесия и в котором молярные коэффициенты экстинкции таутомеров постоянны /3/.

жж Количество исследованных растворов.

а) Т.пл. 119,5-120,5°. Найдено: %N -14,56 , 14,85 .C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O, вычислено, %N - 14,83. Таутомерное равновесие сильно сдвинуто в сторону аммониевого таутомера (Ш), поэтому количественно исследовать его сдвиг не удалось.

б) Приближенное значение

в) Т.пл. 101,5-102°. Найдено, %N-12,85 ,13,05 ; %Br-23,90 , 24,40 .C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>Br  
Вычислено, %N -12,65 ; %Br-24,05.

г) Т.пл. 192-192,5°. Найдено, %S -9,48 , 9,52. C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>S O<sub>2</sub>, вычислено, %S -9,65.

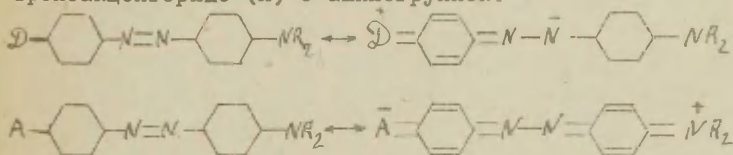
д) Т. пл. 121,5-122°. Найдено, %N -19,92 ; 19,83. C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>. Вычислено, %N -20,13 .

данными о равенстве Кт 3'-производных ДМААБ. Таким образом, таутомерное равновесие сопряженных кислот п-ААС мало чувствительно к индукционному эффекту заместителей.

Этот вывод подтверждается и при рассмотрении влияния 4'-заместителей на величину Кт. На рис.2 представлена зависимость  $\lg$  Кт 4'-производных ДЭААБ от разности  $\sigma^+ - \sigma_I$  и  $\sigma^- - \sigma_I$  (для электронодонорных и электроноакцепторных заместителей соответственно). Менее удовлетворительна, но приемлема корреляция  $\lg$  Кт с  $\sigma^+ - \sigma_0$  и  $\sigma^- - \sigma_0$  ( $\lg(\text{Кт})_0 = 0,45$   $\rho = 1,66$   $r = 0,973$ ). Аналогичная зависимость наблюдается и для 4'-производных ДМААБ /1/.

Все эти данные свидетельствуют о том, что на положение таутомерного равновесия сопряженных кислот п-ААС влияет только эффект прямого полярного сопряжения заместителя с реакционным центром. Независимость положения равновесия (II)  $\rightleftharpoons$  (III) от индукционного эффекта заместителя указывает на малую чувствительность азогруппы к индукционным влияниям.

Особого обсуждения заслуживает тот факт, что влияние сильных -С заместителей характеризуется константами  $\sigma^-$ . Если вместо последних использовать  $\sigma^+$ , то на графике появляется излом (рис.2, пунктирная линия), характерный для реакционных серий с изменяющимся механизмом. Реакционные центры в п-ААС имеют различный характер: -С у азо- и +С у аминогруппы. При этом электронодонорные (Д) заместители находятся в сопряжении с азо-, а электроноакцепторные (А) с аминогруппой:



Предположение о взаимодействии -С заместителей с аминогруппой высказывалось ранее и другими авторами без приведения соответствующих доказательств /6-8/.

Так как таутомерное равновесие (II)  $\rightleftharpoons$  (III) тесно связано с процессом солеобразования, было интересно определить эффективные константы, характеризующие первое ( $K_{a1}$ ) и второе ( $K_{a2}$ ) присоединение протона к молекуле п-ААС. Плохая растворимость исследуемых веществ в разбавленных водно-спиртовых растворах серной кислоты, в которых происходит первое солеобразование ( $pH=2-4$ ) не позволила определить  $pK_{a1}$ .

В табл. 2 приведены значения  $pK_{a2}$  производных ДЭААБ, полученные спектрофотометрическим методом.  $K_{a1}$  и  $K_{a2}$  по разному связаны с константами, характеризующими кислотно-основные свойства отдельных таутомеров:

$$K_{a1} = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_1 + K_2} \quad (2) \quad K_{a2} = K_3 + K_4 \quad (3)$$

Это различие связано с тем, что при первом солеобразовании одно основание находится в равновесии с двумя сопряженными кислотами, а при втором - два основания с одной сопряженной кислотой.

Известно, что для таутомерных систем, описываемых уравнением (2), зависимость эффективных констант кислотности от  $\sigma$  выражается кривой, асимптотами к которой являются прямые  $pK_{a1} = (pK_{a1})_0 - \rho_1 \sigma$  и  $pK_{a2} = (pK_{a2})_0 - \rho_2 \sigma$  /9,10/. Проведенный нами анализ показал, что этот вывод справедлив и для таутомерных систем, описываемых уравнением (3). Найденные нами значения  $pK_{a2}$  позволили подтвердить это заключение.

На рис. 3 представлены зависимости  $pK_{a2}$ ,  $pK_3$  и  $pK_4$  от  $\sigma^+$ . При этом  $K_3$  и  $K_4$  находились по уравнениям (3) и (4), в которых использовались значения  $K_t$  при  $H'_0 = pK_{a2}$ , полученные из уравнения (1).

$$K_3 = \frac{K_{a2}}{1 + K_T} \quad (4)$$

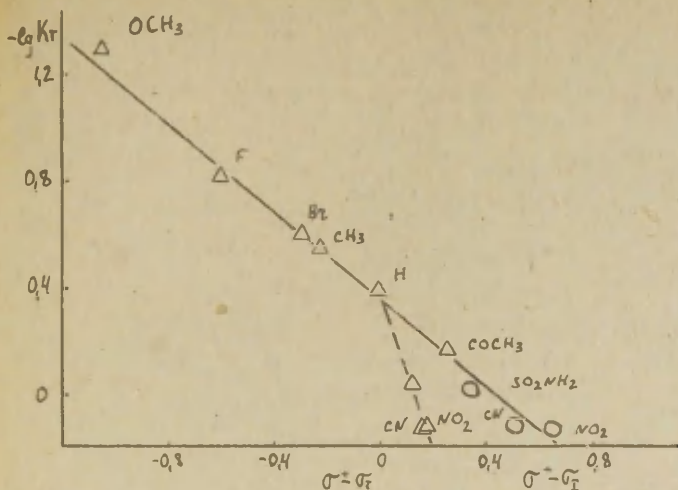


Рис. 2. Зависимость  $\lg K_t$  (при  $H'_0 = -1, 20$ ) от  $\sigma^+ - \sigma_I (\Delta)$  и  $\sigma^- - \sigma_I (O)$  для 4'-производных ДЭААБ.  
 $\lg (K_t)_0 = -0,39$   $\rho = 0,82$   $\tau = 0,996$ .

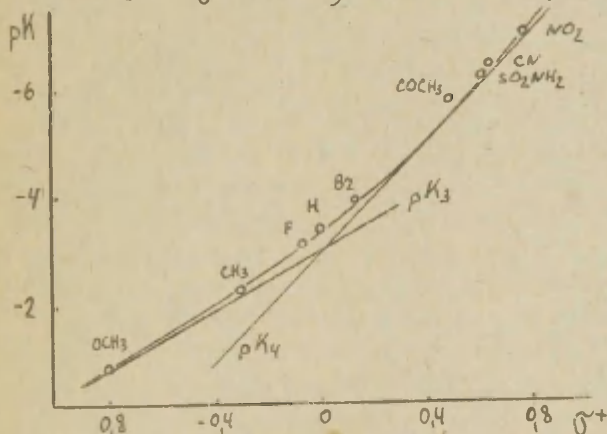


Рис. 3. Зависимость  $pK_2$ ,  $pK_3$  и  $pK_4$  4'-производных ДЭААБ от  $\sigma^+$  констант заместителей.

Из рассмотрения рис. 3 видно, что зависимость  $pK_{a2}$  от  $\sigma^+$  действительно криволинейна, а прямые (5) и (6)

$$pK_3 = (pK_3)_0 - \rho_3 \sigma^+ \quad (5)$$

$$pK_4 = (pK_4)_0 - \rho_4 \sigma^+ \quad (6)$$

носят характер асимптот к этой кривой. Рассчитанные нами параметры прямых (5) и (6) равны:  $(pK_4)_0 = -4,64$   
 $\rho_4 = 4,78$  ;  $(pK_3)_0 = -4,65^*$   $\rho_3 = 3,15^*$  ; коэффициент корреляции в обоих случаях 0,996.

Таблица 2

Значения  $pK_{a2}$ ,  $pK_3$ ,  $pK_4$  и  $K_t$  при  $H'_0 = pK_{a2}$  производных диэтиламиноазобензола <sup>\*\*</sup>.

Заместитель	$-pK_{a2}$	$-pK_3$	$-pK_4$	$K_t$ , при $H'_0 = pK_{a2}$
H	4,91	4,61	4,61	0,99
4'-OCH <sub>3</sub>	2,31	2,28	1,15	0,07
4'-CH <sub>3</sub>	3,76	3,56	3,33	0,58
4'-F	4,71	4,56	4,17	0,40
4'-Br	5,34	5,12	4,93	0,65
4'-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	7,78	7,11	7,68	3,7
4'-COCH <sub>3</sub>	7,45	6,92	7,30	2,4
4'-CN	8,07	7,21	8,00	6,2
4'-NO <sub>2</sub>	8,48	7,73	8,40	4,6
3'-OCH <sub>3</sub>	4,97	4,71	4,62	0,80
3'-Cl	6,30	5,95	6,08	1,26
3'-NO <sub>2</sub>	7,57	7,27	7,27	1,07

\* Уравнение (5) вычислялось только по первым пяти соединениям табл. 2, значения  $pK_{a2}$  которых сравнительно близки. Это вызвано стремлением уменьшить погрешность, связанную с необходимостью описывать кислотно-основные свойства аминогруппы с помощью функции кислотности, основанной на азосоединениях.

\*\* Стандартное отклонение 0,01 ; разброс значений  $pK_{a2}$  не больше  $\pm 0,05$ .

Анализ уравнений (3), (5) и (6) показывает, что абсцисса точки пересечения прямых (5) и (6) должна соответствовать  $\sigma^+$ -константе того заместителя, для которого  $K_t=1$ . Ордината этой точки должна отличаться от  $pK_2$  соединения, содержащего тот же заместитель, на 0,3 ед.  $pK$ . В нашем случае  $K_t \approx 1$  имеет сам ДЗААБ. В соответствии с этим точка пересечения прямых (5) и (6) имеет координаты:  $\sigma^+=0$  и  $(pK_3)_0=(pK_4)_0=4,64$ .

Необходимо отметить, что кривизна зависимости  $pK_2=f(\sigma^+)$  очень мала, хотя значения  $K_t$  близки к 1, а разность  $\rho_3-\rho_4$  существенна. Это объясняется значительной величиной  $\rho_3$  и  $\rho_4$ . Таким образом, необходимо иметь в виду, что зависимость  $pK-\sigma$  для таутомерных систем будет представляться прямой линией во всех случаях, когда чувствительность обоих реакционных центров велика (в общем случае более 3). Следовательно прямолинейный характер зависимости  $pK-\sigma$  (даже при высоком коэффициенте корреляции) не может рассматриваться как надёжное доказательство отсутствия таутомерии или однородности механизма реакции в данной реакционной серии.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И.Я.Берштейн, О.Ф.Гинзбург, *ЖОрХ* 4, 1260 (1968).
2. Ю.Л.Каминский, И.Я.Берштейн, Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии, I, 338 (1962), Тарту.
3. И.Я.Берштейн, О.Ф.Гинзбург, *ЖОрХ* 3, 2032 (1967).
4. Si-Yung Yeh, H.H.Jaffe, *J.Am.Chem.Soc.* 81, 3274 (1954)
5. Н.Г.Белоцерковская, О.Ф.Гинзбург, *ЖОХ* 34, 3274 (1964).
6. M.Isaks, H.H.Jaffe, *J.Am.Chem.Soc.*, 86, 2209 (1964).
7. A.Zehnhäusern, H.Zollinger, *Helv. Chim.Acta*, 45, 1890 (1962).
8. M.T.Rogers, T.W.Campbell, R.W.Mastmen, *J.Am.Chem.Soc.*, 73, 5122 (1951).
9. H.H.Jaffe, R.W.Gardner, *J.Am.Chem.Soc.* 80, 319 (1958).
10. М.И.Кабачник, *ЖВХО им.Меделеева* 7, №3, 263 (1962).

УДК 547.556.3 + 541.623

**Tautomeric Equilibria in Acid Solutions of n-Amino-azocompounds. V I. Comparative Investigation of Amino-, Dimethylamino- and Diethylaminoazobenzene Derivatives.** Received July 21, 1968.

I.J.Berstein, O.F.Ginsburg.

Lensovet Technological Institute, Leningrad.

The tautomeric equilibria of the first conjugated acids of n-aminoazocompounds (II)  $\rightleftharpoons$  (III) has been studied in aqueous sulfuric acid, containing 20% of ethanol by volume. The dependence of tautomeric equilibrium constant ( $K_T$ ) on acid concentration can be expressed in terms of the equation (I). (Coefficients a and b in this, see in table I).  $K_T$  is independent of 3'-substituents. Linear relationship  $\lg K_T - (\sigma^+ - \sigma_1^-)$  or  $\lg K_T - (\sigma^- - \sigma_1^+)$  is hold for 4<sup>-</sup>(-M)- and 4<sup>+</sup>(+M)-derivatives, respectively. Consequently, the only substituent effect acting on the  $K_T$  is the resonance interaction of substituents with reaction centre. Values  $pK_{a_2}$ ,  $pK_3$  and  $pK_4$  for 4<sup>-</sup>-derivatives of diethylaminoazobenzene are found. Relationship  $pK_{a_2} - \sigma^+$  is the curve whose asymptotes are the straight lines (5) and (6).

ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ГАММЕТТА-ТАФТА К РЕАКЦИЯМ  
ИЗОТРОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА В ФУРАНЕ, ТИОФЕНЕ И  
В НЕКОТОРЫХ ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

А.Г. Камрад

Институт органического синтеза АН Латв.ССР, Рига

Поступило 23 июля 1968 г.

В литературе описаны лишь немногие попытки применения уравнения Гамметта-Тафта к гетероциклическим соединениям<sup>1</sup>. При изучении реакционной способности фурана, тиофена и некоторых их производных была измерена кинетика реакций дейтерообмена этих соединения с диметилсульфоксидом (ДМСО) при катализе трет. бутилатом калия (т. BuOK) или лития (т. BuOLi)<sup>2,3</sup>. Интересно проверить имеется ли корреляция между величинами констант скорости дейтерообмена и константами "сигма" Гамметта или Тафта.

В таблице I представлены опубликованные в литературе константы  $\sigma$  и  $\sigma^*$  для положений 2 и 3 фурана и тиофена, а в таблице 2 указаны величины констант для заместителей, которыми мы пользовались при суммировании с константами "сигма" гетероциклов.

Таблица I

Константы "сигма" Гамметта<sup>1</sup> и Тафта<sup>4</sup> для гетероатомов и молекул<sup>х</sup> фурана и тиофена

Соединения	Положение-2		Положение-3	
	$\sigma$	$\sigma^*$	$\sigma$	$\sigma^*$
Фуран .....	1,08	1,08	0,25	0,65
Тиофен .....	0,71	0,93	0,12	0,65
2-Метилтиофен .....	-	0,84	-	-

Таблица 2

Константы "сигма" заместителей<sup>5</sup>

Заместители	$\sigma^*$	$\sigma_{орто}$	$\sigma_{мета}$	$\sigma_{пара}$
H .....	0,49	0,00	0,00	0,00
CH <sub>3</sub> .....	0,00	-0,17	-0,07	-0,17
OCH <sub>3</sub> .....	1,45	-	0,12	-0,27

Константы  $\sigma$  просто суммировали, а при суммировании констант  $\sigma^*$  принимали для атома водорода  $\sigma^* = 0,49$ . Например, применительно к 2D, 3 CH<sub>3</sub>-фурану  $\Sigma \sigma^* = \sigma^*(2\text{-фурана}) - \sigma^*(H) + \sigma^*(CH_3) = 1,08 - 0,49 + 0,00 = 0,59$ ; для 3D, 4 CH<sub>3</sub>-тиофена  $\Sigma \sigma^* = 0,65 - 0,49 + 0,00 = 0,16$  и т.д.

Исключением из изложенных правил подсчета  $\Sigma \sigma$  был подсчет  $\Sigma \sigma$  для 3D, 4 CH<sub>3</sub>-тиофена. Даже бегло рассматривая влияние заместителя в положении-3 молекулы тиофена на величину химического сдвига в спектре ПМР<sup>6</sup> можно убедиться, что в случае электродонорных заместителей численное значение изменения химического сдвига почти одинаково как в положении-4, так и в положении-5. Это соответствует замеченному пониженному влиянию метильной группы в положении-4 на реакционный центр в положении-3. Такое явление хорошо объясняется, если принять уже отмеченное в литературе<sup>7</sup> химическое сходство между нафталином и тиофеном. Поэтому при подсчете  $\sigma$  для 3D, 4 CH<sub>3</sub>-тиофена мы поступали как рекомендуется для  $\beta$ -положения нафталина, если заместитель в положении  $\beta'$  (ср.<sup>5</sup>).

Полученные значения констант скоростей, а также  $\Sigma \sigma$  и  $\Sigma \sigma^*$  представлены в табл. 3.

Константы скоростей деитерообмена с диметилсульфоксидом  
при катализе третичными бутилатами щелочных металлов  
(температура 25°C )

№ п/п	Субстрат	Катализатор трет. бутил.	Константа скорости к, сек <sup>-1</sup>	-lgk	ΣG	ΣG <sup>xx</sup>
1.	2-D-фуран	K	5,5 · 10 <sup>-4</sup>	3,26	1,08	1,08
2.	3-D-фуран	K	9,8 · 10 <sup>-7</sup>	6,01	0,25	0,65
3.	3-D-тиофен	K	8,7 · 10 <sup>-7</sup>	6,06	0,12	0,65
4.	2-D-3-метилфуран	K	5,8 · 10 <sup>-5</sup>	4,24	0,91	0,59
5.	2-D-5-метилфуран	K	6,0 · 10 <sup>-5</sup>	4,22	0,91	-
6.	3-D-4-метилтиофен	K	<sup>x</sup> 4,1 · 10 <sup>-7</sup>	6,39	0,05	0,16
7.	3-D-2,5-диметилфуран	K	<sup>x</sup> 1,5 · 10 <sup>-8</sup>	7,81	0,01	-
8.	2-D-тиофен	Li	1 · 10 <sup>-4</sup>	4,00	0,71	0,93
9.	2-D-5-метилтиофен	Li	1,2 · 10 <sup>-5</sup>	4,92	0,54	0,84 <sup>xx</sup>
10.	2-D-4-метилтиофен	Li	2,9 · 10 <sup>-5</sup>	4,54	0,64	-
11.	2-D-3-метилтиофен	Li	0,58 · 10 <sup>-5</sup>	5,24	0,54	0,44
12.	2-D-5-метокситиофен	Li	3,9 · 10 <sup>-5</sup>	4,41	0,44	-
13.	2-D-3-метокситиофен	Li	10 <sup>-2</sup>	2,00	-	1,89

<sup>x</sup> Определено при другой температуре и пересчитано по приближенному значению энергий активации (21 ккал/моль).

<sup>xx</sup> Определено в работе<sup>4</sup>.

Результаты подсчета коэффициентов корреляции и соответствующие уравнения представлены на рис. 1, рис. 2 и в табл. 4.

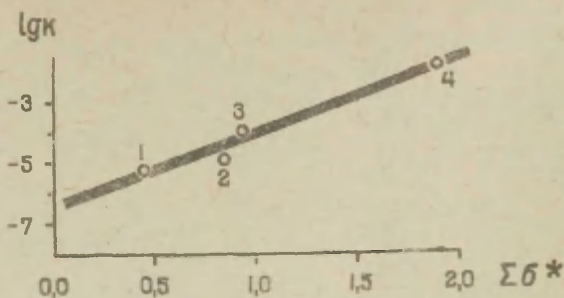


Рис.1. Корреляция между  $\lg k$  и  $\Sigma\sigma^*$  для реакций дейтерообмена  $2D$ ,  $3CH_3$ -тиофена (1),  $2D$ ,  $5CH_3$ -тиофена (2),  $2D$ -тиофена (3),  $2D$ ,  $3CH_3O$ -тиофена (4) с ДМСО (катализатор бутилат лития).

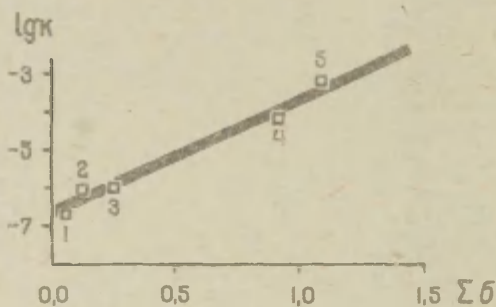


Рис.2. Корреляция между  $\lg k$  и  $\Sigma\sigma$  для реакций дейтерообмена  $3D$ ,  $4CH_3$ -тиофена (1),  $3D$ -тиофена (2),  $3D$ -фурана (3),  $2D$ ,  $5CH_3$ -фурана (4),  $2D$ -фурана (5) с ДМСО (катализатор бутилат калия).

Таблица 4

Корреляция между  $\lg k^{25^\circ}$  и  $\Sigma \delta$  или  $\Sigma \delta^*$ 

№ № п/п	Соединения	Уравнение	r	p	n	s
1	2D-, 2D, 4CH <sub>3</sub> -, 2D, 5CH <sub>3</sub> -, 2D, 5CH <sub>3</sub> O-тио- фен (см. рис. 2)	$\lg k = 2,34 \Sigma \delta^* - 6,43$	0,978	<0,01	4	0,3
2	Соединения те же	$\lg k = 1,68 \Sigma \delta - 5,41$	0,511	>0,10	4	0,3
3	2D, 2D, 3CH <sub>3</sub> -, 3D-фуран и 3D-, 3D, 4CH <sub>3</sub> -тиофен (см. рис. 1)	$\lg k = 2,85 \Sigma \delta - 6,56$	0,989	<0,001	5	0,2
4	Соединения те же	$\lg k = 3,20 \Sigma \delta^* - 7,20$	0,759	<0,10	5	0,7

r - коэффициент корреляции,

p - уровень значимости коэффициента корреляции, т.е.  
вероятность отсутствия связи между сопоставленными  
величинами,

n - число корреляционных пар (число точек),

s - средне квадратическое отклонение экспериментальных  
величин от вычисленных по корреляционному уравнению.Вероятность отсутствия корреляции (p) определяли по  
полученными коэффициентами корреляции, применяя распреде-  
ление Стьюдента.<sup>8,9</sup>Сопоставим сначала корреляционные уравнения, приведен-  
ные в табл. 4 № п.п. 1 и 2 (рис. 1) для дейтерообмена с  
основанием дейтерия в положении 2 тиофена и его производных.

Лучшая корреляция получается, если воспользоваться константами Тафта ( $\sigma^*$ ), а не константами Гамметта ( $\sigma$ ). Тому может быть несколько причин. При протофильном водородном обмене индуктивный эффект заместителя играет большую роль по сравнению с эффектом сопряжения<sup>10</sup>. Надо также иметь в виду, что литературные данные, полученные для положения 2 пятичленных гетероциклов более надежны в случае  $\sigma^*$ , чем  $\sigma$ . Последние вычислены на основании констант диссоциации соответствующих карбоновых кислот<sup>1</sup>. Рентгеноструктурные исследования<sup>4</sup> обнаружили различия в кристаллических структурах 2-тиофен и 2-фуранкарбоновых кислот, которые отнесены за счет взаимодействия между карбоксильной группой и атомом серы. В случае 2-фуранкарбоновой кислоты такое взаимодействие отсутствует. Безусловно, ухудшение корреляционной зависимости при переходе от  $\sigma^*$  к  $\sigma$  в случае дейторообмена в положении 2 тиофенового кольца можно приписать также включению в рассмотрение метокси-группы, для которой отсутствует корреляция между величинами химических сдвигов и константами Гамметта<sup>12</sup>.

Следует напомнить, что ни константы Тафта, ни константы Гамметта не могут передать очень сильного изменения реакционной способности положений 2 в тиофене по сравнению с фураном, зависящего от того, что в переходном состоянии в реакции протофильного замещения водорода в тиофене на первый план выступает эффект  $\rho, d$ -сопряжения вместо  $\rho, \pi$ -сопряжения.

Перейдем теперь к рассмотрению в табл. уравнений с № п.п. 3 и 4 (рис. 2).

В данном случае наблюдается лучшая корреляция между логарифмами констант скорости обменной реакции и константами  $\sigma$  чем  $\sigma^*$ . Это можно понять, если учесть, что в положении 3 более удаленном от гетероатома, эффект сопряжения приобретает больший вес по сравнению с индуктивным эффектом. Заметим, что для 3-тиофенкарбоновой кислоты и для обеих фуранкарбоновых кислот (2- и 3-) отсутствует отмеченное выше взаимодействие между карбоксильной груп-

пой и гетероатомом. Поэтому значение константы  $\beta$  для реакционного центра в положении 3 в молекуле тиофена надежнее, чем в положении 2. Экспериментальный материал, которым мы располагаем не велик и пока недостаточно надежны некоторые из констант (особенно  $\beta$ ), фигурирующих в современной литературе. Тем не менее можно думать, что лучшая корреляция логарифмов констант скорости обмена с константами  $\beta^*$  в одном, и с константами  $\beta$  - во втором из рассмотренных нами случаев все же определяется особенностями электронных эффектов гетероатомов и заместителей в соответствующих переходных состояниях при реакциях протофильного замещения водорода в изученных нами соединениях.

Изложенные объяснения имеют предположительный характер. Нельзя полностью сбрасывать со счетов и то обстоятельство, что переход от одного катализатора к другому (от трет. бутилата лития к трет. бутилату калия), может сопровождаться и некоторыми изменениями в детальном механизме реакции. Реакционная постоянная  $\rho$ , неодинакова для обоих катализаторов. Зная изменение параметра  $\rho$ , сопоставим полученные нами результаты по дейтерообмену гетероциклов ДМСО (катализатор т.бутилата щелочных металлов) данными, полученными статистической обработкой результатов по дейтерообмену производных бензола с жидким аммиаком (катализатор амид калия), используя работу<sup>13</sup>. Так значения  $\rho^*$  соответственно равны 2,34 и 2,21 (см. табл. 4, № I и табл. 5, № I. Отношение реакционных постоянных равно 1,06, что незначительно отличается от ранее найденных соотношений в обоих рядах<sup>14</sup>.

Рассмотрение уравнения 3 (табл. 4) и соответствующих уравнений с константами  $\beta_{\text{пара}}$  и  $\beta_{\text{мета}}$  (табл. 5, № 3 и 4) показывает, что величина  $\rho$ , полученная при обмене дейтерия в гетероциклических соединениях мало отличается от полученной в случае коррелирования  $\beta_{\text{пара}}$  с  $\log \beta_{\text{пара}}$  в реакции дейтерообмена производных бензола с жидким аммиаком.

Таблица 5

Корреляция между факторами парциальной скорости и постоянными заместителей ( $\sigma^*$ ,  $\sigma_I$ ,  $\sigma_{\text{пара}}$ ,  $\sigma_{\text{мета}}$ ) при дейтерообмене производных бензола с жидким аммиаком<sup>13</sup>

№ п/п	Коррелируемые величины	Полученное уравнение	r	p	n	s
1	$\lg f_{\text{орто}}$ , $\sigma^*$	$\lg f_{\text{орто}} = 2,21 \sigma^* - 0,77$	0,997	<0,001	7	0,2
2	$\lg f_{\text{орто}}$ , $\sigma_I$	$\lg f_{\text{орто}} = 12,3 \sigma_I - 0,37$	0,991	<0,001	8	0,3
3	$\lg f_{\text{пара}}$ , $\sigma_{\text{пара}}$	$\lg f_{\text{пара}} = 3,13 \cdot \sigma_{\text{пара}} + 0,71$	0,874	<0,01	8	0,8
4	$\lg f_{\text{мета}}$ , $\sigma_{\text{мета}}$	$\lg f_{\text{мета}} = 8,85 \cdot \sigma_{\text{мета}} - 0,16$	0,964	<0,001	7	0,4

Указанное сходство в величинах реакционных постоянных не дает еще право утверждать о сходстве механизмов сопоставленных реакций, тем более, что отмечен<sup>15</sup> ряд особенностей обменных реакций, идущих в ДМСО, по сравнению с протекающими в жидком аммиаке.

Приношу благодарность проф. А.И. Шатенштейну за интерес к работе и ценные советы.

#### Выводы

1. Показано наличие корреляции между логарифмами констант скорости протофильного обмена дейтерия в положении -3 тиофена и его метилпроизводных, а также в положениях -2 и -3 фурана и его метилпроизводных с константами  $\sigma$  Гамметта.

2. Кинетические данные для обмена дейтерия в положении -2 тиафена, его метил- и метоксипроизводных коррелируются с константами  $\sigma^*$  Тафта.

#### Л и т е р а т у р а

- I. H. H. Jaffe, H. L. Jones in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Ed. A. R. Katritzky, vol. 3 N-Y, London, Acad. Press, 1964, 221.
2. А. И. Шатенштейн, А. Г. Камрад, И. О. Шапиро, Ю. И. Раннева и Е. П. Звягинцева. ДАН СССР, 1966, 168, 364.
3. А. И. Шатенштейн, А. Г. Камрад, И. О. Шапиро, Ю. И. Раннева, С. А. Гиллер. ХГС, 1966, 643.
4. P. A. ten Thije, M. J. Janssen. *Rec. trav. Chim.*, 1965, 84 84, 1169.
5. Справочник химика, изд. 2-ое, Химия, М-Л, 1965, т. 3, стр. 954.
6. S. Gronowitz, G. Sörlin, B. Gestblom, R. A. Hoffman. *Arkiv kemi*, 1963, 19, 483.
7. O. Dann, H. Distler. *Ber.*, 1953, 87, 365.
8. К. Лейдлер. Кинетика органических реакций, Мир, М, 1966, стр. 344.
9. В. В. Налимов. Применение математической статистики при анализе вещества. Физматгиз, М., 1960, стр. 79, 298.
- Ю. А. И. Шатенштейн. Кинетика и катализ, 1967, 8, 1056.
- II. M. Nardelli, G. Fava, G. Giraldi. *Acta Cryst.*, 1962, 1 15, 737.
12. А. Р. Гавар, Я. П. Страдынь. Реакционная способ. орг. соед., Тарту, 1965, 2, 22.
13. Ю. И. Раннева, А. И. Шатенштейн. В сб. "Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнение в органической химии", Тарту, 1962, т. I, стр. 136.

14. E.Imoto. Rev.Polarogr./Japan/, 1961, 2, 185.  
15. А.И. Шатенштейн, И.О. Шапиро, Ф.С. Якушин, Г.Г.Исаева, Ю.И. Раннева. Кинетика и катализ, 1964, 5, 752.

УДК 547.72/73:543.878:541.127

APPLICATION OF THE HAMMETT-TAFT EQUATION  
TO THE ISOTOPIC EXCHANGE REACTIONS OF THE  
FURAN, THIOPHENE AND ITS DERIVATIVES

Alberts Kamrāds

Institute of Organic Synthesis, Latvian  
Academy of Sciences, Riga.

Received July 23, 1968.

S u m m a r y

1. The existence of correlation between the logarithms of the protophilic deuterium exchange rate constants in the 3-position of the thiophene ring and in its methyl derivatives with the Hammett  $\sigma$ -constants is shown, as well as that in the 2- and 3-positions of the furane ring and in its methyl derivatives.
2. The correlation between Taft  $\sigma^*$  constants and the kinetic data of deuterium exchange in the 2- position of the thiophene ring, its methyl and methoxy derivatives is obtained.

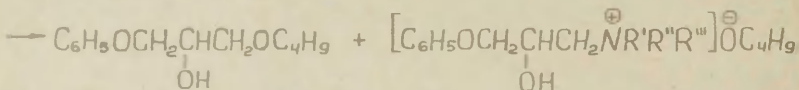
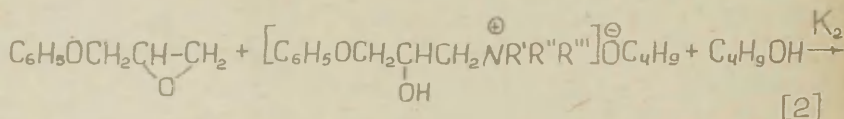
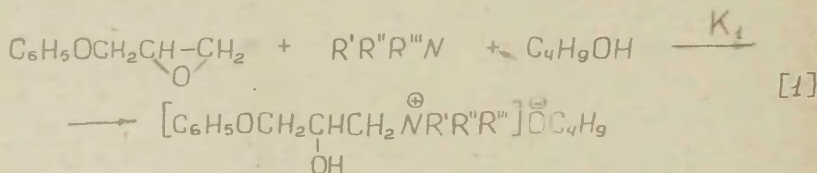
РЕАКЦИЯ ФЕНИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА С БУТАНОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АМИНА.

М.Ф.Сорокин, Л.Г.Шодэ, А.Б.Штейнпресс, Л.Н.Финякин

Московский ордена Ленина химико-технологический институт имени Д.И.Менделеева.

Поступило 28 июля 1968 г.

При изучении реакции фенилглицидилового эфира (ФГЭ) с избытком бутанола в присутствии диметилгексиламина мы установили /1/, что процесс протекает через стадию образования продукта взаимодействия ФГЭ с амином - алкоголята четвертичного аммония. Процесс может быть описан системой двух последовательно-параллельных реакций 1 и 2:



Поскольку бутилат четвертичного аммония регенерирует в каждом элементарном акте реакции 2, процесс получения конечного продукта - 1-фенокси-3-бутоксипропанола-2 можно рассматривать как взаимодействие ФГЭ с бутанолом в присутствии катализатора - алкоголята четвертичного аммония. В связи с этим каталитическую активность третичных аминов в реак-

ции ФГЭ со спиртом определяет их реакционная способность в процессе взаимодействия с ФГЭ (реакция I).

В этой работе нами было изучено влияние на кинетику последовательно-параллельных реакций в системе ФГЭ-бутанол-третичный амин триалкиламинов различной структуры и основности.

#### Результаты и их обсуждение.

Кинетику взаимодействия ФГЭ с бутанолом в присутствии различных третичных аминов изучали при температуре 50°C. Начальная концентрация ФГЭ составляла 0,6 моль/л, аминов - 0,3 и 0,06 моль/л. Результаты приведены в таблице I.

Константы скоростей реакций I и 2 в присутствии третичных аминов различной структуры.

Температура 50°C.

Таблица I.

№	Амин	$pK_a^*$ амина	$K_1 \cdot 10^4$ л/моль · сек	$K_2 \cdot 10^4$ л/моль · сек
1.	Диметилаллиламин	8,72	4,8	10,5
2.	Диметилбутиламин	10,02	4,3	10,7
3.	Диметилгексиламин	10,10	4,8	10,2
4.	Диметилоктиламин	10,14	4,3	10,2
5.	Диметилоктадциламин		4,2	11,1
6.	Метилдиэтиламин	10,29	0,32	59
7.	Метилдипропиламин	10,34	0,30	58
8.	Метилдибутиламин	10,49	0,27	57
9.	Метилдиоктиламин	10,67	0,29	64
10.	Триэтиламин	10,65	0,08	75
11.	Тригексиламин	11,0	0,12	83

1	2	3	4	5
12. Триоктиламин		11,2	0,11	75
13. Триаллиламин		8,31	0,04	68
14. Аллилдипропиламин		9,94	0,08	83
15. Диметилциклогексиламин		10,1	1,7	21,0
16. Диметилбензиламин		8,93	1,4	17,7
17. Диметилизобутиламин		9,91	0,25	50

\* Величины  $\rho K_a$  приведены по статье /2/ или рассчитаны по предложенной в ней формуле  $\rho K_a = -3.30 \sum \sigma^* + 9.61$

При изучении реакции ФГЭ с аминами в феноле /3/ нами было установлено, что скорость её в основном определяется стерическими препятствиями, создаваемыми заместителями у атома азота амина. Было найдено, что константы скорости реакции ФГЭ с третичными аминами, имеющими у азота 2 метильных заместителя, на порядок больше, чем в случае аминов с объёмистыми заместителями.

Как видно из таблицы I, скорость взаимодействия ФГЭ с третичными аминами в среде бутанола также сильно зависит от пространственной структуры амина. Так, при переходе от три-*n*-алкиламинов с двумя метильными радикалами у азота к аминам с одним метильным радикалом константа скорости реакции I снижается более, чем на порядок. При переходе к аминам, имеющим 3 объёмных заместителя у азота, константа  $K_T$  снижается ещё в несколько раз. Сильные стерические препятствия, создаваемые у атома азота изобутильной группой (чисто

стерическая константа Пальма  $E_s^\circ$  изобутильной группы -1,13 против -0,59 н-бутильной /4/), ставит диметилизобутиламин в один ряд с  $N$ -монометилзамещёнными третичными аминами.

Попытки количественного обчёта экспериментальных данных по формуле

$$\lg K_1 = \lg K_0 + \rho^* \sum \sigma^* + \sigma \sum E_s^\circ$$

с учётом и без учёта перекрёстного члена  $\alpha E_{si}^\circ \cdot E_{sj}^\circ \cdot E_{sk}^\circ$  или  $\beta E_{si}^\circ \cdot E_{sj}^\circ$  дали отрицательный результат.

Аналогичное определяющее влияние структуры триалкиламина имеет место и в другой реакции образования соединений четвертичного аммония - реакции меншуткина /5,6/.

В соответствии с предлагаемой схемой процесса константа скорости реакции 2 не должна непосредственно зависеть от основности и структуры амина, поскольку ФГЭ реагирует с бутоксианионом. Однако найденные константы скорости  $K_2$  меняются в зависимости от структуры амина. Это связано с различным состоянием ионной пары четвертичных аммониевых соединений в зависимости от строения катиона, влияющего на степень его сольватации /7-9/.

Снижение константы  $K_1$  скорости взаимодействия  $\alpha$ -окси с третичными аминами при увеличении стерических препятствий в амине приводит к появлению отчётливого индукционного периода, продолжительность которого зависит от величины константы  $K_1$ . Кинетические кривые степени превращения ФГЭ имеют при этом характер, типичный для автокаталитических процессов (рис. 1). Следует отметить, что в рамках схемы взаимодействия  $\alpha$ -окисей с гидроксил-

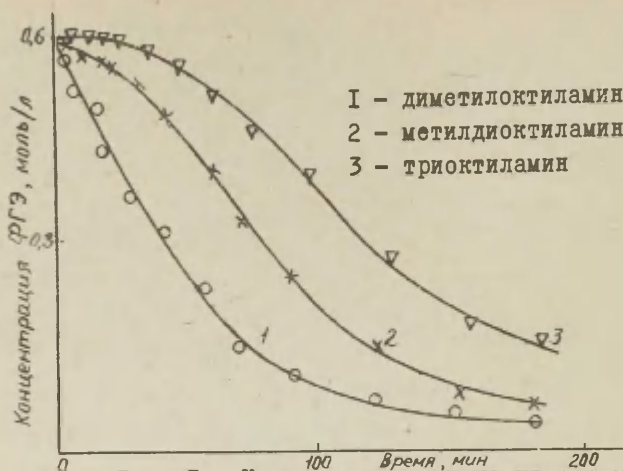
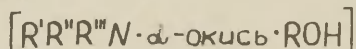


Рис. I. Кинетические кривые изменения концентрации ФГЭ в растворе с бутанолом при 50°C в присутствии различных третичных аминов (0,3 моль/л).

содержащими соединениями через образование тройного реакционного комплекса



развиваемой Ф.Патамом с сотрудниками /10-12/, подобные кинетические кривые с индукционным периодом не могут найти количественной интерпретации.

Интересно, что структура амина, оказывая большое влияние на скорость реакции его с  $\alpha$ -окисью, практически не сказывается на величине энергии активации реакции. Как видно из таблицы 2, различия в константах скоростей последовательно-параллельных реакций, протекающих при взаимодействии ФГЭ с бутанолом в присутствии различных третичных аминов, связаны в первую очередь с различными величинами энтропии активации реакций.

Кинетические данные реакций I и 2 при различных температурах.  $[\text{ФГЭ}]_0 = 0,6 \text{ моль/л}$   
 $[\text{амин}]_0 = 0,3 \text{ моль/л}$

Таблица 2.

Амин	°C	$K_T \cdot 10^4$ л/моль. сек	E ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$ кал/моль. град.
<b>Диметилоктиламин</b>				
Реакция I	50	4,3	10,5	→ 43,0
	55	5,4		
	60	7,7		
	70	12,8		
Реакция 2	50	10,2	19,2	- 14,2
	55	19,7		
	60	25,3		
	70	56,5		
<b>Метилдиоктиламин</b>				
Реакция I	50	0,29	11,0	- 49,9
	55	0,37		
	60	0,51		
	70	0,73		
Реакция 2	50	63	20,1	- 9,1
	55	94		
	60	147		
	70	393		

## Экспериментальная часть.

Исходные материалы. Диметилоктадецил-, триэтил-, тригексил-, триоктил-, триаллил- и диметилциклогексил-амины брали в виде промышленных реактивов. Дипропилаллиламин синтезировали из дипропиламина и хлористого аллила. Остальные амины получали метилированием соответствующих первичных или вторичных аминов смесью муравьиной кислоты и формальдегида /13/. Перед применением все амины для обезвоживания кипятили над металлическим натрием (или КОН) и перегоняли над натрием. Показатели использованных аминов соответствовали приведенным в литературе /14/.

Методика эксперимента и расчёта констант скоростей реакций. Реакцию проводили в растворе бутанола. Контроль вели по изменению содержания глицидильных групп в реакционной смеси /3/. Так как в присутствии высших аминов сульффталеиновые индикаторы изменяют окраску в широком интервале pH, при титровании применяли смешанный индикатор (метиловый жёлтый + метиленовый синий), имеющий в ацетоне и метилэтилкетоне чёткую точку перехода даже в присутствии высших аминов.

Расчёт констант скоростей реакций вели методом моделирования процесса на аналоговой вычислительной машине, применённым нами в предыдущей работе /1/. При определении констант скоростей последовательно-параллельных реакций, отличающихся между собой более, чем на порядок, переменные в модели представляли в разных масштабах. Кроме того, в случае реакций с аминами, не имеющими *N*-метильных заместителей, проводились

дополнительные эксперименты при начальной концентрации амина, уменьшенной в 5 раз (0,06 моль/л вместо 0,3 моль/л). Это позволило избежать неопределённости в определении констант скоростей реакций. Хотя снижение чувствительности системы к величинам констант в случае их отличия больше, чем на порядок, приводит к меньшей точности их определения, погрешность нахождения констант скоростей реакций по экспериментальным данным не превышала 20%.

моделирование проводили на аналоговой вычислительной машине ЭМУ-10.

#### В ы в о д ы .

1. Исследована кинетика реакций в системе фенилглицидиловый эфир-бутанол-третичный амин.
2. Установлено определяющее влияние на константы скоростей реакций структуры третичного амина.

#### Л и т е р а т у р а .

1. М.Ф.Сорокин, Л.Г.Шодэ, А.Б.Штейнпресс, Л.Н.Финякин, Кинетика и катализ, 1968, 9, 550.
2. H.K.Hall, J.Amer.Chem.Soc., 1957, 79, 5441.
3. М.Ф.Сорокин, Л.Г.Шодэ, Ж.органич. химии, 1968, 4, 666.
4. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин, "Корреляционный анализ в органической химии", Изд-во Ростовского ун-та, 1966, 341.
5. S.Hunig, M.Kiessel, J. prakt. Chem., 1958, 5, 224.
6. W.A.Henderson, C.J.Schultz, J.Org.Chem., 1962, 27, 4643.
7. C.R.Wischoke, C.A.Kraus, J.Amer.Chem.Soc., 1947, 69, 2472.
8. E.Ch.Evers, A.J.Knox, J.Amer.Chem.Soc., 1952, 74, 1739

9. А.Н.Бурмиотрова, В.А.Гольцшидт, "Труды Днепропетровского металлургического ин-та", 1961,44,187-195.
10. F.Patat, E.Wittmann, Z.Naturforsch., 1963,184,169.
11. F.Patat, H.Erlmaier, Makromolec.Chem., 1966,91,231.
12. B.Erlmaier, F.Patat, Makromolec.Chem., 1966,99,202.
13. H.T.Clark, H.B.Gillepei, S.Z.Weisebaus, J.Amer.Chem.Soc., 1933,55,4571.
14. L.Spialter, J.A.Pappalardo, The Acyclic Aliphatic Tertiary amines, New York - London, 1965.

УДК 547.717

The Effect of the Amine Structure on the Reaction of  
Phenyl Glycidyl Ether with Butanol in the Presence of  
Tertiary Amines.

M.F. Sorokin, L.G. Shode, A.B. Shteinpress, L.N. Finyakin  
Moscow D.I. Mendeleev Chemical Technology Institute.

Received July 28, 1968.

S u m m a r y

The effect of the amine structure on the reactions 1 and 2 (see the Russian text) rates in the phenyl glycidyl ether - butanol - tertiary amine system at 50°C has been studied. The respective rate constant  $K_1$  and  $K_2$  calculated by simulation the process on the analog computer are listed in Table 1.

The amine steric structure is established to be the controlling factor in desing the rate constants  $K_1$ . The  $K_1$  values are found not to be correlated with the respective  $\rho$  and  $E_s$  factors in term of the Taft's equation. The amine structure has also effect on the reaction 2 rate though to a lesser extent. It may be concerned with the different states of quaternary ammonium alkoxide ion pairs as a function of the cation solvation extent. The latter depends on the cation structure.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТ К ИНТЕРПРЕТАЦИИ  
РЕЗУЛЬТАТОВ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ  
ГЕТЕРОАТОМНЫХ СИСТЕМ.

II. Пара-замещенные нитробензолы и бензальдегиды.

Л.И.Лагутская, В.А.Дадали

Поступило 30 июля 1968 г.

В последнее время в литературе появляется все большее число исследований, в которых проводится сопоставление потенциалов полуволн полярографического восстановления или окисления органических молекул ( $E_{1/2}$ ) с их структурой для выяснения зависимости между изменением  $E_{1/2}$  и реакционной способности соединений под влиянием заместителей. С этой точки зрения можно отметить два подхода к обсуждению экспериментальных данных. Первый основан на предположении о применимости принципа ЛСЭ к реакциям полярографического восстановления (окисления) и возможности использования для оценки влияния заместителей на  $E_{1/2}$  уравнения типа Гаммета [1, 6]. В основу второго подхода положено предположение о наличии линейной зависимости между  $E_{1/2}$  и величинами электронного сродства молекул (или потенциалом ионизации в реакциях полярографического окисления), которые могут быть выражены через расчетные значения энергетических уровней (уравнение Хойтинка) [2, 9, 10].

На основании анализа изменений в распределении  $\pi$ -электронной плотности и положении энергетических уровней серии замещенных анилинов нами [3] было высказано предположение, что, по-видимому, различные физико-химические характеристики органических соединений могут быть условно разделены на разные группы в зависимости от того, отражают ли они распределение электронной плотности в молекуле или положение энергетических уровней. В соответствии с этим такие характеристики молекул, как дипольные моменты, частоты валентных колебаний, хим. сдвиги в спектрах ЯМР, ин-

тенсивности электронных полос поглощения, значения  $pK_a$  должны быть отнесены к первой группе, тогда как потенциалы ионизации, величины электронного сродства, частоты электронных переходов — ко второй. Так как изменения положения энергетических уровней молекулы и распределения электронной плотности при введении заместителя по-разному зависят от его структуры, не всегда можно ожидать выполнения простых линейных соотношений между экспериментальными величинами, относящимися к разным группам. Действительно, на примере реакции полярографического окисления пара-замещенных анилинов [3] было показано, что линейная корреляция между  $E_{1/2}^{OK}$  и  $\sigma$  постоянной Гаммета может иметь место только в пределах ограниченного круга заместителей.

В продолжение работы [3] представляло интерес выяснить, в какой степени выводы, полученные при рассмотрении влияния заместителей на  $E_{1/2}^{OK}$  анилинов, применимы к реакции полярографического восстановления замещенных бензолов. Для этого были рассмотрены реакции восстановления замещенных нитробензолов и бензальдегидов, которые, как и в случае анилинов, протекают через стадию образования радикалов [4, 5]. Эти соединения представляют собой сопряженные системы, и поэтому значения потенциалов ионизации, электронного сродства и распределение электронной плотности для них могут быть получены одним из квантово-химических методов в рамках  $\pi$ -приближения.

Расчет ряда пара-замещенных нитробензолов и бензальдегидов был выполнен в приближении Хюккеля со значениями полуэмпирических параметров, использованных нами в [3].

В табл. I и 2 приведены полученные расчетные значения энергий первого и второго свободных уровней и величин  $\pi$ -электронного заряда на полярографически активной группе. Как видно из этих таблиц, второй свободный уровень с энергией меньше  $-I_p$  появляется всегда при наличии двух заместителей электроноакцепторного типа. На полярограммах, как правило, это согласуется с появлением дополнительной волны восстановления.

Таблица 1

Расчетные значения энергий уровней и  $\pi$ -электронных зарядов на  $\text{NO}_2$ -группе пара-замещенных нитробензолов

№	заместитель	$\epsilon_{m+1}$ x)	$\epsilon_{m+2}$ x)	$q_{\text{NO}_2}$
I	H	-0,415	-1,00	-0,0554
2	$\text{NH}_2$	-0,443	-1,00	-0,0736
3	OH	-0,433	-1,00	-0,0675
4	Cl	-0,402	-1,00	-0,0541
5	Br	-0,404	-1,00	-0,0544
6	$\text{CH}_3$	-0,429	-1,00	-0,0614
7	CN	-0,353	-0,822	-0,0493
8	CHO	-0,337	-0,702	-0,0504
9	$\text{NO}_2$	-0,300	-0,552	-0,0478
10	COOH	-0,366	-0,776	-0,0517
11	CONH <sub>2</sub>	-0,367	-0,780	-0,0517
12	$\text{C}_6\text{H}_5$	-0,408	-0,903	-0,0573

Таблица 2

Расчетные значения энергий уровней и  $\pi$ -электронных зарядов на CHO-группе пара-замещенных бензальдегидов

№	заместитель	$\epsilon_{m+1}$ x)	$\epsilon_{m+2}$ x)	$q_{\text{CHO}}$
I	H	-0,565	-1,00	-0,0838
2	$\text{CH}_3$	-0,595	-1,00	-0,0921
3	Cl	-0,538	-1,00	-0,0822
4	Br	-0,534	-1,00	-0,0815
5	OH	-0,591	-1,00	-0,0948
6	$\text{NH}_2$	-0,620	-1,00	-0,1121
7	CN	-0,475	-0,951	-0,0783
8	CHO	-0,403	-0,892	-0,0750
9	$\text{NO}_2$	-0,337 <sup>xx)</sup>	-0,702	-0,0720

x) значения энергий приведены в единицах  $\beta$ .  
 xx) восстановление  $\text{NO}_2$ -группы.

Зависимость  $E_{1/2}^B$  первой полярографической волны восстановления нитробензолов от  $\epsilon_{m+1}$  представлена на рис. 1, из которого видно, что между этими величинами имеет место линейная корреляция с углом наклона, зависящим от природы растворителя и рН среды. Подобная картина наблюдается и в случае замещенных бензальдегидов (рис. 2). Это совпа-

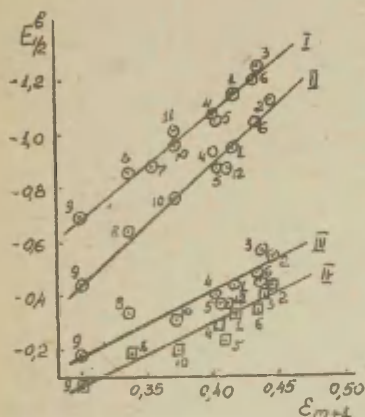


Рис. 1  
Зависимость  $E_{1/2}^B$  от  $\epsilon_{m+1}$  в серии замещенных нитробензолов.  
I - ацетонитрил [6];  
II - водный  $N(Et)_4Br$  [7];  
III-IV - водно-спиртовые буферные растворы с рН = 3, 16, 1, 73 [7].  
(номера точек соответствуют табл. 1)

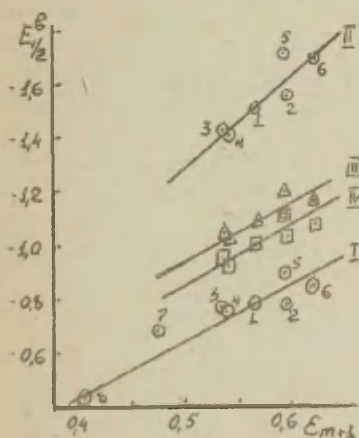


Рис. 2  
Зависимость  $E_{1/2}^B$  от  $\epsilon_{m+1}$  в серии замещенных бензальдегидов.  
I - водные буферные растворы с экстраполяцией на рН = 0 [8];  
II - водный  $N(Et)_4Br$  [7];  
III-IV - водно-спиртовые буферные растворы с рН = 3, 16 и 1, 73 [7].  
(номера точек соответствуют табл. 2)

дает с результатами, полученными ранее для серии замещенных нитробензолов [4], а также альдегидов и кетонов [9]. Сравнение с [4] показывает, что линейный характер зависимости  $E_{1/2}^B - \epsilon_{m+1}$  для этих серий соединений не зависит от выбора расчетных параметров [10], хотя наклон прямой при этом может изменяться. Таким образом, для гетероатомных систем, в отличие от углеводородов, не имеет смысла понятие эффективного значения  $\beta$  [13]. В то же время, соблюдение уравнения Хойтинка дает основание полагать, что потенциалопределяющей стадией реакции полярографического восстановления является процесс образования анион-радикала или энергетически пропорционально связанный с ним.

При рассмотрении вопроса о связи  $E_{1/2}^B$  с  $\delta$  постоянными Гаммета мы исходили из предположения о пропорциональности между постоянными  $\delta$  заместителей и изменением

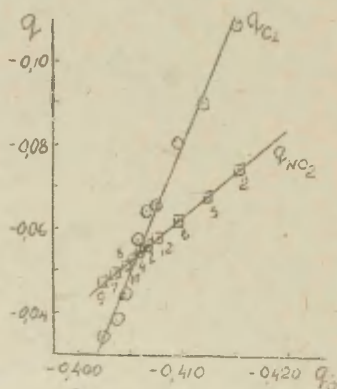


Рис. 3

Соотношение между расчетными значениями распределения  $\pi$ -электронных зарядов в замещенных нитробензолах.

распределения  $\pi$ -электронного заряда [15]. В данном случае необходимо было решить, заряд на каком атоме может быть использован в качестве индекса реакционной способности нитро- и карбонильной групп. На рис. 3 приведена зависимость между значением заряда на атоме кольца, с которым связана нитрогруппа ( $\rho_{NO_2}$ ), суммарным значением  $\pi$ -электронного заряда на этой группе ( $\rho_{NO_2}$ ) и значением  $\pi$ -электронного заряда на атоме кислорода ( $\rho_O$ ). Для разных заместителей все эти величины

линейно связаны между собой, поэтому в обсуждении в одинаковой степени может быть использована любая из них. Наличие линейной корреляции между величинами  $Q_{\text{NO}_2}$  и  $\sigma$  постоянными Гаммета, так же как и  $Q_{\text{CHO}}$  и  $\sigma$  (рис.4), может служить подтверждением того, что выбранный параметр - величина  $\pi$ -электронного заряда на полярографически активной группе - можно рассматривать как расчетную характеристику изменения реакционной способности нитро- и карбонильной групп под влиянием заместителей<sup>х)</sup>.

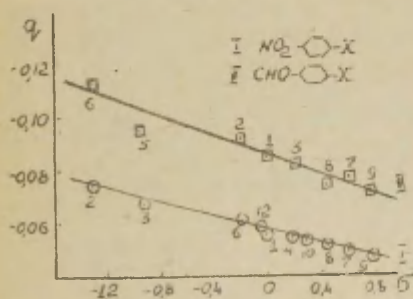


Рис.4

Соотношение между расчетными индексами реакционной способности ( $Q_{\text{NO}_2}$  и  $Q_{\text{CHO}}$ ) и  $\sigma$  постоянными в замещенных нитробензолах и бензальдегидах. (Номера точек соответствуют табл. I - (I) и табл. 2 - (II)).

Зависимость  $E_{1/2}^B$  восстановления нитробензолов от  $\sigma$  постоянных Гаммета (рис.5) полностью повторяет зависимость  $\epsilon_{m+1}$  от  $Q_{\text{NO}_2}$  (рис.6) и подобно последней не может быть представлена одной прямой. Ее можно разделить на два участка: один для заместителей электронодонорного типа ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ , галогены) и второй - электроноакцепторного (группы  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{COOH}$ ). Аналогичная законо-

<sup>х)</sup> При построении корреляционной зависимости  $Q_{\text{NO}_2}$  и  $Q_{\text{CHO}}$  от  $\sigma$  для групп  $\text{OH}$  и  $\text{NH}_2$  в рассматриваемых сериях соединений было использовано значение  $\sigma^+$ , учитывающее возможное электромерное взаимодействие.

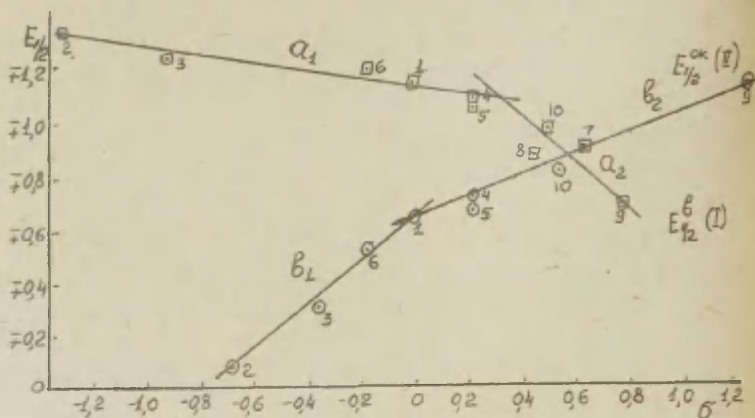


Рис. 5

Зависимость  $E_{1/2}^B$  восстановления нитробензолов [6] - (I) и окисления анилинов [12] - (II) от  $\bar{b}$  постоянных. (Знак шкалы  $E_{1/2}$  соответствует: (-) - полярографическому восстановлению, (+) - окислению).

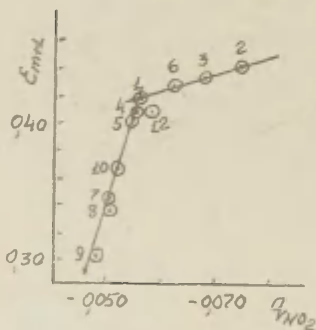


Рис. 6

Соотношение между  $Q_{NO_2}$  и  $E_{m+1}$  в серии замещенных нитробензолов.

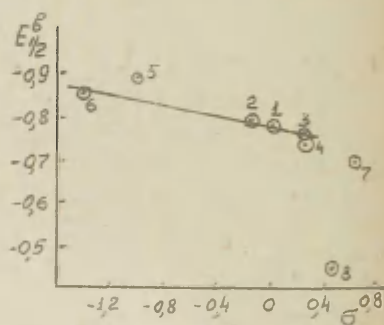


Рис. 7

Соотношение между  $E_{1/2}^B$  [8] и  $\bar{b}$  постоянными в серии замещенных бензальдегидов.

мерность была отмечена [II] при исследовании пара-замещенных нитродифенилов.

Различие между характером влияния заместителей на величины  $E_{1/2}$  и изменение реакционной способности особенно заметно на примере реакции восстановления замещенных бензальдегидов (рис.7). Линейная корреляционная зависимость между  $E_{1/2}^B$  и  $\sigma$  постоянными Гаммета для них может быть получена только для электронодонорных заместителей, включая галогены.

Объяснение причины отклонения точек, соответствующих замещающей СНО группе, как в серии нитробензолов, так и в серии бензальдегидов, а также общего характера влияния заместителей на потенциалы полуволн полярографического восстановления может быть получено на основании анализа изменения энергетических уровней этих соединений [I4].

Положение первого свободного уровня молекулы при наличии в бензольном кольце двух заместителей электроакцепторного типа определяется взаимным расположением свободных уровней обоих заместителей ( $f_{n+1}^y$  и  $f_{n+1}^x$ ). Поэтому последовательность их восстановления будет зависеть от того, какая из замещающих групп определяет положение первого свободного уровня молекулы ( $\epsilon_{m+1}$ ). При условии  $|f_{n+1}^y| < |f_{n+1}^x|$  смещение под влиянием заместителя X будет тем больше, чем меньше разность  $|f_{n+1}^x| - |f_{n+1}^y|$ . Отсюда следует, что наибольшее значение  $\epsilon_{m+1}$  должно быть при X=Y [I4], т.е. в случае пара-динитробензола и тере-фталинового альдегида.

В качестве аргумента, подтверждающего предположение об определяющем влиянии изменения величины электронного сродства молекул на изменение потенциала полуволны восстановления в ряду рассмотренных серий соединений, может быть приведено соотношение между зависимостью  $E_{1/2} - \sigma$  реакций восстановления нитробензолов и окисления анилинов (рис.5). Каждая из этих реакций обладает разной чувствительностью к типу заместителей. В табл.3 представлены изменения величин  $E_{1/2}^B$ ,  $E_{1/2}^{OK}$ ,  $\epsilon_{m+1}$ ,  $\epsilon_m$ ,  $Q_{NO_2}$  и  $Q_{NH_2}$  для каждого из отрезков  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $a_2$  и  $b_2$  (рис.5), соответствующих различным участкам зависимости  $E_{1/2} - \sigma$  обеих реакций.

Таблица 3

Изменения величин  $E_{1/2}^B$ ,  $E_{1/2}^{OK}$ ,  $\epsilon_{m+1}$ ,  $\epsilon_m$ ,  $Q_{NO_2}$  и  $Q_{NH_2}$  в реакциях полярографического восстановления нитробензолов и окисления анилинов в зависимости от типа заместителей

окисление анилинов		восстановление нитробензолов	
$\Delta_1 E_{1/2} = (E_{1/2})_H - (E_{1/2})_{NH_2}$	0,560	-0,211	$\Delta_1 E_{1/2} = (E_{1/2})_H - (E_{1/2})_{NH_2}$
$\Delta_1 Q_{NH_2} = (Q_{NH_2})_H - (Q_{NH_2})_{NH_2}$	0,0039	-0,0182	$\Delta_1 Q_{NO_2} = (Q_{NO_2})_H - (Q_{NO_2})_{NH_2}$
$\Delta_1 \epsilon_m = (\epsilon_m)_H - (\epsilon_m)_{NH_2}$	0,143	-0,028	$\Delta_1 \epsilon_{m+1} = (\epsilon_{m+1})_H - (\epsilon_{m+1})_{NH_2}$
$\Delta_2 E_{1/2} = (E_{1/2})_H - (E_{1/2})_{NO_2}$	-0,480	0,457	$\Delta_2 E_{1/2} = (E_{1/2})_H - (E_{1/2})_{NO_2}$
$\Delta_2 Q_{NH_2} = (Q_{NH_2})_H - (Q_{NH_2})_{NO_2}$	-0,0137	0,0076	$\Delta_2 Q_{NO_2} = (Q_{NO_2})_H - (Q_{NO_2})_{NO_2}$
$\Delta_2 \epsilon_m = (\epsilon_m)_H - (\epsilon_m)_{NO_2}$	-0,086	0,115	$\Delta_2 \epsilon_{m+1} = (\epsilon_{m+1})_H - (\epsilon_{m+1})_{NO_2}$

Для реакции восстановления нитробензолов

$|\Delta_1 E_{1/2}| < |\Delta_2 E_{1/2}|$  и  $|\Delta_1 \epsilon_{m+1}| < |\Delta_2 \epsilon_{m+1}|$ , но  $|\Delta_1 Q_{NO_2}| > |\Delta_2 Q_{NO_2}|$ ,  
а для реакции окисления анилинов, наоборот, т.е.

$|\Delta_1 E_{1/2}| > |\Delta_2 E_{1/2}|$ ,  $|\Delta_1 \epsilon_m| > |\Delta_2 \epsilon_m|$ , но  $|\Delta_1 Q_{NH_2}| < |\Delta_2 Q_{NH_2}|$ .

Это еще раз показывает, что определяющим фактором в зависимости потенциала полуволны восстановления ароматических соединений от их структуры является изменение величины электронного сродства молекулы под влиянием заместителя, а не распределения электронного заряда. Таким образом, как и в случае полярографического окисления замещенных анилинов, потенциалы полуволны восстановления замещенных бензолов должны рассматриваться как величины, характеризующие положение свободного энергетического уровня молекулы.

В этом отношении весьма интересна зависимость  $E_{1/2}^B$  восстановления от  $\epsilon_{m+1}$ , полученная для реакции восстановления замещенных нитробензолов и бензальдегидов в одинаковых условиях [7]. Как видно из рис. 8, она может быть представлена в виде одной прямой, что позволяет думать, что соотношение между  $E_{1/2}^B$  и  $\epsilon_{m+1}$  не должно

зависеть от природы полярографически активной группы.

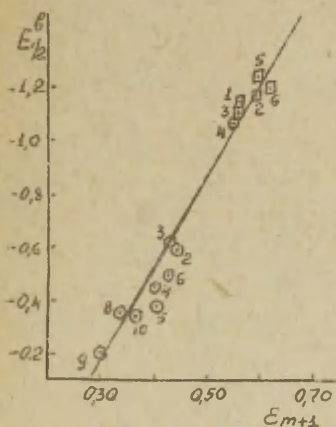


Рис. 8  
 Зависимость  $E_{1/2}^B$  восстановления нитробензолов и бензальдегидов от  $E_{m+1}$  (водный  $N(Et)_4Br$ ) [7]:  
 ○ - нитробензолы  
 □ - бензальдегиды  
 (точки соответствуют табл. I и 2)

Последнее особенно важно при использовании полярографического метода для оценки величин электронного сродства сложных органических соединений.

## Л и т е р а т у р а

- I. П. Зуман, Сб. Корреляционные уравнения в органической химии, П, Гарту, 1963, 3-25; *Chem. Listy*, 47, 1234 (1953); *J. Tizouflet, Bull. Soc. Chim. France*, 1956, 247; Я. Страдынь, Полярография ароматических нитросоединений, Изд. АН ЛатвССР, Рига, 1961, гл. II; *R. Gzabowski, Roczn. chem.*, 28, 513 (1954); Д. П. Китаев, И. М. Скребкова, *ЖОХ*, 37, 509 (1968).
- II. G. Y. Hoytink, *Rec. trav. chim.*, 74, 1525 (1955); P. H. Rieger, G. R. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, 37, 2795, 2811 (1962); *J. Koutecky, Z. phys. chem., NF.*, 52, 8 (1967); Т. Тадаки, К. Сиичиги, *J. Chem. Soc. Japan*, 69, 2053 (1966), *РЖХим.*, 1967, I3B999.
3. Л. И. Лагутская, В. А. Дадали, Реакционная способность органических соединений, 4, 588 (1967).
4. P. H. Rieger, G. R. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, 39, 609 (1963).
5. P. Pasternak, *Helv. chim. acta*, 31, 753 (1948).
6. A. Maki, D. Geske, *J. Am. chem. Soc.*, 83, 1852 (1961).
7. E. Gergely, T. Predate, *J. Chem. Soc.*, 1953, 3226.
8. L. Holleck, H. Marsen, *Z. Electrochem.*, 57, 944 (1953).
9. S. Cavani, M. Ceccanti, P. Pagan, *Gazz. chim. ital.*, 96, 578 (1966).
10. G. Giacometti, *Atti. Acad. naz. Lincei Rend. Ch. Sci., fis., mat. natur.*, 18, 185 (1955).
11. Л. С. Дегтярев, Д. А. Кругляк, А. И. Бродский, *ТЭХ*, 1, 734 (1965).
12. В. Д. Безуглий, Д. И. Бейлис, *ЖОХ*, 36, 787 (1966).
13. Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, Мир, М., 1965, стр. 166.
14. Л. И. Лагутская, *ТЭХ* (в печати).
15. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, 21, 415 (1953).

УДК 542,943: 547,551

THE APPLICATION OF MO METHOD TO THE INTERPRETATION  
OF POLAROGRAPHICAL DATE OF SOME HETEROATOMIC SYSTEMS.

II. Para-substituted nitrobenzene and benzaldehyde.

L.I.Lagutskaya, V.A.Dadali

Donetsk State University


The Donetsk Branch of the Physical-Organic  
Chemistry of the L.M.Pisarzchevski Institute  
of Physical Chemistry of the Acad.Sci.Ukr.S.S.R.,  
Donetsk,Ukr.S.S.R.

Received June 30, 1968.

SUMMARY

In addition to report[3] the relationship between the halfwave potentials of polarographical reduction  $E_{1/2}^{red}$  of substituted nitrobenzene and benzaldehyde, calculated values of the lower unoccupied energy levels  $\epsilon_{m+1}$  and  $\sigma$  Hammett's constants of substituents has examined. It is shown that for both sets of compounds there is a linear dependence between  $E_{1/2}^{red}$  and  $\epsilon_{m+1}$  irrespective of the choice of calculated parameters. The slope of this dependence is affected by the nature of solvent and pH of medium.

Comparison of the plots of  $E_{1/2}^{ox}$  of anilines and of  $E_{1/2}^{red}$  of nitrobenzenes versus  $\sigma$  Hammett's constants shows that in these reactions the introduction of substituents leads to different dependence of the change of  $E_{1/2}$  on the type of substituent. Thus, in the reaction of anilines the slope of  $E_{1/2}^{ox}$  use  $\sigma$  is higher for electron-donating substituents phen compounds with the slope for electron-withdrawing ones, whereas in the reaction of polarographical redaction of nitrobenzene vice versa has been observed.

Significant deviation of the poin for X=CHO in the series X--CHO could be explained on the basis of the analysis of molecular energy levels and corresponds to

its symmetrical structure.

On the example of substituent benzaldehyde and nitrobenzene series it has been demonstrated that the relationship  $E^{\text{red}} - \epsilon_{m+1}$  does not depend on the nature of the polarographically active group if both series are investigated under identical conditions.

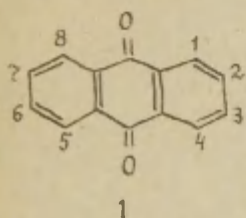
НЕКОТОРЫЕ КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ  
В ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ  
ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА

В. Я. Файн

Рубежанский филиал научно-исследовательского  
института органических полупродуктов и кра-  
сителей.

Поступило 1 августа 1968 г.

В большинстве исследований проблема влияния за-  
местителей на цветность производных антрахинона (1)



рассматривалась лишь с качествен-  
ной стороны [1-3 и др.]. Между  
тем, знание количественных зако-  
номерностей, присущих электронным  
спектрам этих веществ, облегчило  
бы целенаправленный синтез краси-  
телей с заранее заданным цветом,  
а также идентификацию соединений  
антрахинонового ряда.

Нами найдено, что изменение положения длинновол-  
новых максимумов поглощения 1- и 2-моногоалоидантрахи-  
нонов при замене одного атома галоида другим происхо-  
дит пропорционально величинам индукционных констант  
галоидов (рис. 1). Аналогичная закономерность имеет  
место в случае 1,5-дигалоидантрахинонов с одинаковы-  
ми атомами галоида, а также 1-хлор-5-галоидантрахино-  
нов (табл. 1).

Сдвиги полос поглощения под влиянием других элек-  
троноакцепторных заместителей в ряду антрахинона не-  
значительны, и их не удастся охарактеризовать с помо-  
щью соответствующих констант.  $\lambda_{\text{макс}}$  производных с элек-  
тронодонорными заместителями коррелируются с констан-

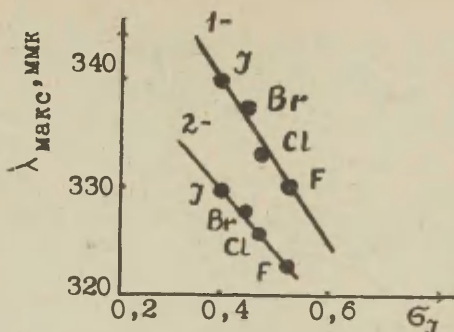


Рис. 1. Зависимость  $\lambda_{\text{макс}}$  1- и 2-моногоалоид-антрахинонов (растворитель - метанол) от величин индукционных констант галоидов.

Таблица 1.

Величины, характеризующие зависимость  $\lambda_{\text{макс}}$  галоидантрахинонов от индукционных констант галоидов

Галоид-антрахинон	Уравнение	$r$	$S$ ммк
1-галоид-	$\lambda_{\text{макс}} = 372,4 - 83,089 \sigma_p$	$0,931 \pm 0,045$	1,5
2-галоид-	$\lambda_{\text{макс}} = 346,8 - 46,417 \sigma_p$	$0,991 \pm 0,006$	0,3
1,5-дигалоид	$\lambda_{\text{макс}} = 469,0 - 275,3 \sigma_p$	$0,988 \pm 0,008$	2,0
1-хлор-5-галоид	$\lambda_{\text{макс}} = 391,6 - 17,03 \sigma^*$	$0,97 \pm 0,02$	1,2

тами  $\sigma_p^+$  Брауна-Окамото, однако рассчитанные величины заметно отличаются от экспериментально найденных (например, в случае 1-замещенных антрахинона коэффициент корреляции  $0,96 \pm 0,02$ , стандартная ошибка 17,3 ммк). Поскольку константы Брауна-Окамото характеризуют суммарное действие индукционного эффекта и эффекта сопряжения заместителей, полученные нами данные свидетельствуют о том, что сдвиги длинноволновых

$\lambda_{\text{макс}}$  при замене одного электронодонорного заместителя в ряду антрахинона другим определяются не только указанными эффектами.

Тем не менее, существует определенная закономерность в изменении длинноволновых  $\lambda_{\text{макс}}$  при введении заместителей в антрахиноновое ядро. С помощью метода пропорционального отклика [4] нами установлено, что аналогичные изменения в строении производных антрахинона приводят к пропорциональным изменениям положения их длинноволновых максимумов поглощения. Например, имеет место линейная корреляция между  $\lambda_{\text{макс}}$  1-монозамещенных антрахинона и  $\lambda_{\text{макс}}$  их 2-изомеров, причем соответствующие точки располагаются на двух различных прямых А и Б (рис.2)<sup>х</sup>.

Высокие коэффициенты корреляции и небольшие величины стандартных ошибок (см. табл.3) позволяют с хорошей точностью по  $\lambda_{\text{макс}}$  1-замещенных антрахинона рассчитывать  $\lambda_{\text{макс}}$  соответствующих 2-замещенных и наоборот.

Найденную закономерность удалось распространить на более сложные производные антрахинона. Так, установлено наличие линейной корреляции между  $\lambda_{\text{макс}}$  1-монозамещенных и  $\lambda_{\text{макс}}$  1,4-, 1,5- и 1,8-дизамещенных с одинаковыми заместителями (рис.3-4, табл.3).

Для 1,4-ди-(алкил, арил)-аминоантрахинонов характерна длинноволновая полоса поглощения с двумя максимумами и коротковолновым перегибом. Как видно из рис.3, пропорциональность соблюдается для всех трех экстремумов.

В случае корреляции между  $\lambda_{\text{макс}}$  1-монозамещенных и  $\lambda_{\text{макс}}$  1,5-дизамещенных точки также располагаются на двух прямых (рис.4). Аналогичный результат по-

х) Когда настоящее исследование было закончено (первое сообщение было сделано в 1966 г. [5]), появилась работа японских авторов [6], содержащая аналогичный результат.

Таблица 2

Положение длинноволновых максимумов (перегибов) поглощения некоторых 1- и 2-моно-, 1,5- и 1,8-дизамещенных антрахинона.

Заместитель	$\lambda_{\text{макс}}$ мкм (в метаноле)				$\lambda_{\text{макс}}$ мкм (в бензоле)	
	1-	2-	1,5-	1,8-	1-	1,5-
$\text{SO}_3\text{H}$	324	325	325	325	-	-
$\text{CONH}_2$	326	325	-	-	-	-
$\text{COOCH}_3$	-	325	-	-	-	-
$\text{COOH}$	329	328	-	-	-	-
$\text{CH}_3$	331	330	-	-	-	-
F	330	322	-	-	-	-
Cl	-	-	341	340	-	346
Br	338	327	-	343	-	-
J	340	323	-	-	-	-
1-Cl; 5-F	-	-	340	-	-	-
1-Cl; 5-Br	-	-	344	-	-	-
1-Cl; 5-J	-	-	352	-	-	-
$\text{OC}_6\text{H}_5$	363	372	-	-	369	373
$\text{NHCOCH}_3$	400	367	423	425	421	440
$\text{NHCOOC}_6\text{H}_5$	405 <sup>а</sup>	370	425	435	423	446
$\text{N}(\text{CH}_3)\text{COOC}_6\text{H}_5$	420	-	(430)	-	-	-
$\text{NH}_2$	-	-	-	488, (515) <sup>б</sup>	-	475, (492)
$\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-o-CH}_3$	498,5	-	528 <sup>в</sup>	-	504	534
$\text{NHC}_6\text{H}_5$	500	467	528 <sup>г</sup>	545	503	533
$\text{NHCH}_3$	-	-	520	-	500	514, (541)
$\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-л-CH}_3$	506 <sup>д</sup>	-	533 <sup>е</sup>	552	-	542

а) в этаноле (в метаноле не растворяется);

б) в бензоле;

в, г, д, е) по данным [11], соответственно 512, 506, 502 и 509 мкм.

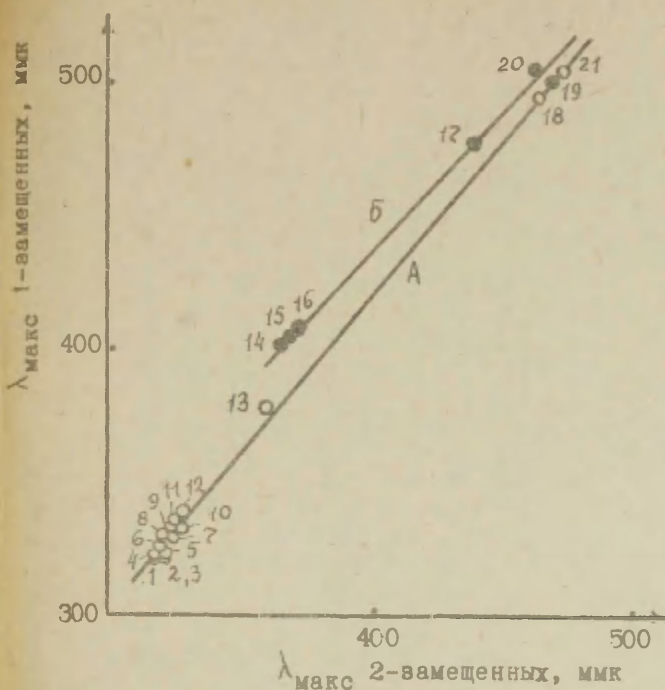


Рис.2. Корреляция между  $\lambda_{\text{макс}}$  1-монозамещенных антрахинона и  $\lambda_{\text{макс}}$  их 2-изомеров (растворитель - метанол).

1- H, 2-  $\text{COOCH}_3$ , 3-  $\text{SO}_3\text{K}$ , 4-  $\text{NO}_2$ , 5-  $\text{CN}$ , 6-  $\text{CONH}_2$   
 7-  $\text{COOH}$ , 8- F, 9- Cl, 10-  $\text{CH}_3$ , 11- Br, 12- J, 13-  $\text{OCH}_3$   
 14-  $\text{NHCOCH}_3$ , 15- OH, 16-  $\text{NHCO}_6\text{H}_5$ , 17-  $\text{NH}_2$ , 18-  $\text{O}^-$ ,  
 19-  $\text{NHC}_6\text{H}_5$ , 20-  $\text{NHCH}_3$ , 21-  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

лучен для 1-монозамещенных и 1,8-дизамещенных. При сопоставлении  $\lambda_{\text{макс}}$  1,5- и 1,8-дизамещенных друг с другом все точки легли на одну прямую.

Таблица 3.

Величины, характеризующие взаимосвязь  $\lambda_{\text{макс}}$  моно- и  $\lambda_{\text{макс}}$  дивамещенных антрахинона, измеренных в метаноле.

Обозначение прямой	Уравнение	$r$	$S$ ммк
А	$\lambda_{\text{макс}2} = 0,84 \lambda_{\text{макс}1} + 48,9$	$0,9976 \pm 0,0008$	3,3
Б	$\lambda_{\text{макс}2} = 0,97 \lambda_{\text{макс}1} - 21,7$	$0,9986 \pm 0,0008$	1,7
I	$\lambda_{\text{макс}1,4} = 1,737 \lambda_{\text{макс}1} - 234,1$	$0,9985 \pm 0,0006$	6,5
II	$\lambda_{\text{макс}1,4} = 1,633 \lambda_{\text{макс}1} - 224,1$	$0,96 \pm 0,02$	5,0
III	$\lambda_{\text{макс}1,4} = 1,102 \lambda_{\text{макс}1} - 8,2$	$0,98 \pm 0,01$	2,5
А	$\lambda_{\text{макс}1,5} = 1,072 \lambda_{\text{макс}1} - 20,4$	$0,9996 \pm 0,0001$	2,1
Б	$\lambda_{\text{макс}1,5} = 1,087 \lambda_{\text{макс}1} - 15,4$	$0,9987 \pm 0,0007$	2,8
А	$\lambda_{\text{макс}1,8} = 1,151 \lambda_{\text{макс}1} - 47,4$	$0,9994 \pm 0,0003$	2,0
Б	$\lambda_{\text{макс}1,8} = 1,184 \lambda_{\text{макс}1} - 44,4$	$0,9995 \pm 0,0003$	1,8
-	$\lambda_{\text{макс}1,8} = 1,070 \lambda_{\text{макс}1,5} - 23,2$	$0,9990 \pm 0,0004$	3,5

Примечание: Индекс у  $\lambda_{\text{макс}}$  указывает на положение заместителей в антрахиноновом ядре.

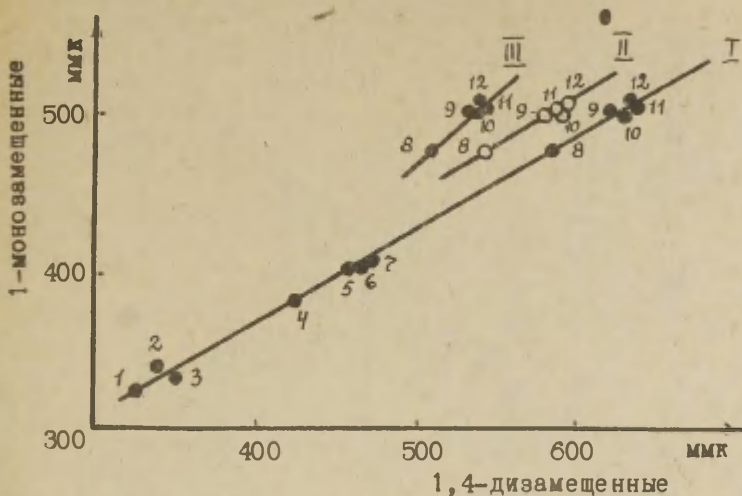


Рис.3. Корреляция между  $\lambda_{\text{макс}}$  1-замещенных и  $\lambda_{\text{макс}}$  1,4-дизамещенных антрахинона (растворитель - метанол).

1- H, 2-  $\text{OOCCH}_3$ , 3-  $\text{CH}_3$ , 4-  $\text{OCH}_3$ , 5-  $\text{NHCOOCH}_3$ , 6- OH  
 7-  $\text{NHCOC}_6\text{H}_5$ , 8-  $\text{NH}_2$ , 9-  $\text{NHC}_6\text{H}_5$ , 10-  $\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ ,  
 11-  $\text{NHCH}_3$ , 12-  $\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ .

При измерении спектров поглощения 1,5- и 1,8-дизамещенных антрахинона в неполярных растворителях обнаружено, что длинноволновые полосы амина- и метиламинозамещенных расщепляются: наряду с основным максимумом кривые поглощения имеют в длинноволновой области четкий перегиб (табл.4).

Подобное расщепление полос поглощения давно известно для 1,4-ди-(алкил,арил)-аминоантрахинонов [7], однако удовлетворительного объяснения оно до сих пор не получило [8]. По-видимому, это явление связано со взаимодействием сопряженных заместителей друг с другом и с ядром антрахинона. Если это предположение верно, тогда обнаруженный нами факт подтверждает мнение Хида [8]

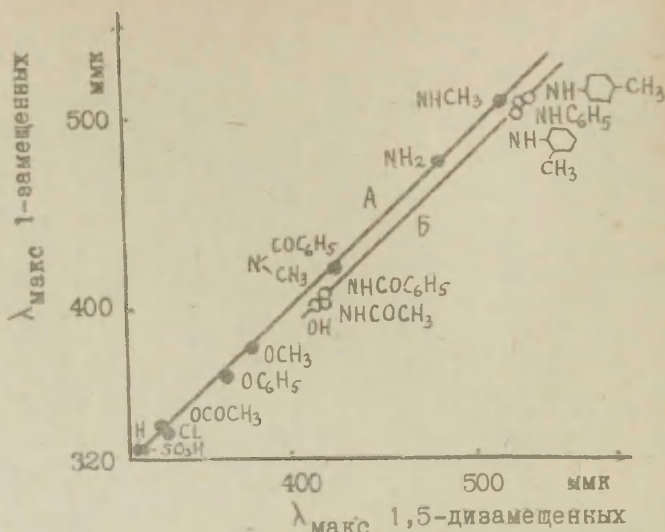


Рис. 4. Корреляция между  $\lambda_{\text{макс}}$  1-монозамещенных и  $\lambda_{\text{макс}}$  1,5-дизамещенных антрахинона (растворитель - метанол).

Таблица 4.

Положение максимумов (перегибов) длинноволновых полос поглощения 1,5- и 1,8-ди-(метил)-амино-антрахинонов в неполярных растворителях.

Производное антрахинона	Положение максимума (перегиба) поглощения, мμк		
	н-гексан	CCl <sub>4</sub>	бензол
1,5-диамино-	460, (482)	467, (488)	475, (492)
1,5-бис-(метиламино)	499, (527)	508, (534)	514, (541)
1,8-диамино-	473, (500)	480, (504)	488, (515)

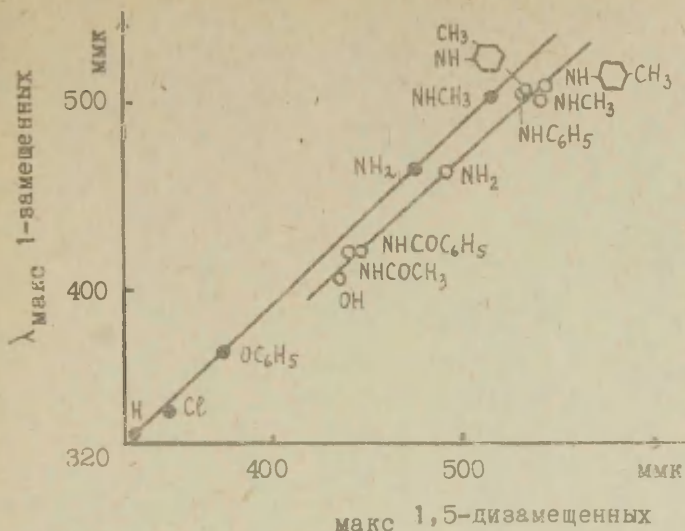


Рис. 5. Корреляция между  $\lambda_{\text{макс}}$  1-замещенных и  $\lambda_{\text{макс}}$  1,5-дизамещенных антрахинона (растворитель - бензол).

о том, что СО-группы антрахинонового ядра не полностью прерывают сопряжение между заместителями, находящимися в разных бензольных кольцах. Ранее общепринятой была противоположная точка зрения [2,9].

При сопоставлении величин  $\lambda_{\text{макс}}$  1-моно- и 1,5-дизамещенных антрахинона, измеренных в бензоле (табл. 2), оказалось, что описанная выше закономерность справедлива и в случае неполярного растворителя; причем точки, соответствующие максимумам расщепленных полос поглощения, легли на прямую А, а точки, соответствующие перегибам, - на прямую Б (рис. 5).

Линейная корреляция имеет место также между  $\lambda_{\text{макс}}$  монозамещенных антрахинона и  $\lambda_{\text{макс}}$  дизамещенных с различными заместителями, из которых один не изменяется в данном ряду, например, между  $\lambda_{\text{макс}}$  1-Х-моно- и 1-Х-

Таблица 5.

Величины, характеризующие взаимосвязь  $\lambda_{\text{макс } 1\text{-моно}}$  и  $\lambda_{\text{макс } 1,5\text{-ди-}}$   
замещенных антрахинона

Растворитель	Обозначение прямой	Уравнение	$\lambda$	S ммк
Бензол	А	$\lambda_{\text{макс } 1,5} = 1,062 \lambda_{\text{макс } 1} - 16,3$	$0,9988 \pm 0,0007$	3,9
"    "	Б	$\lambda_{\text{макс } 1,5} = 1,121 \lambda_{\text{макс } 1} - 25,6$	$0,993 \pm 0,003$	5,3
Метанол (для 1-моно-замещенных) и бензол (для 1,5-дизамещенных)	А	$\lambda_{\text{макс } 1,5} = 1,010 \lambda_{\text{макс } 1} + 3,9$	$0,998 \pm 0,001$	5,0
"    "	Б	$\lambda_{\text{макс } 1,5} = 0,970 \lambda_{\text{макс } 1} + 47,8$	$0,990 \pm 0,004$	6,3

Таблица 6.

Максимумы поглощения 1-Х-моно- и 1-Х-4-метил-  
дизамещенных антрахинона в различных растворителях

Заместитель X	$\lambda_{\text{макс}}$ 1-Х-моноза- мещенных, мкм			$\lambda_{\text{макс}}$ 1-Х-4- метилзамещенных мкм	
	метанол	толуол	трихлор- бензол	метанол	толуол
H	-	324	328	-	334
NO <sub>2</sub>	-	326	329	330	331
CH <sub>3</sub>	-	334	336	349	352
Cl	-	337	338	346	351
NHCOCH <sub>3</sub>	400	420	419	420	426
NHCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	404	424	426	420	433
NHCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	423	426	423	432
NHCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -o-Cl	-	403	-	411	422
NH <sub>2</sub>	-	463	464	479	469
NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	500	504	508	-	510
NH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -o-CH <sub>3</sub>	498,5	498	-	502	506
NH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -p-CH <sub>3</sub>	506	-	-	-	514
NHCH <sub>3</sub>	-	500	502	509	506
NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	503	504	504	509	508
NHC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	513	510	515	515	515

4-метил-дизамещенных (табл. 6, 7).

Как следует из вышесказанного, корреляционная зависимость между  $\lambda_{\text{макс}}$  двух рядов производных антрахинона нередко проявляется в виде двух прямых. По-видимому, это связано с различным влиянием на цветность антрахинона заместителей, способных и не способных к образованию внутримолекулярных водородных связей (ВС) с атомами кислорода СО-групп. Во всяком случае, все заместители, не образующие ВС, располагаются на прямых

Таблица 7.

. Величины, характеризующие корреляцию  $\lambda_{\text{макс}}$  1-Х-моно- и 1-Х-4-метил-дизамещенных антрахинона.

Растворитель		$\bar{z}$	S ммк
1-Х-монозамещенные	1-Х-4-метилдизамещенные		
метанол	метанол	$0,9975 \pm 0,001$	5,1
толуол	толуол	$0,9975 \pm 0,0009$	5,0
метанол	толуол	$0,992 \pm 0,003$	8,8
толуол	метанол	$0,997 \pm 0,001$	5,4
трихлорбензол	толуол	$0,999 \pm 0,0003$	3,0

А, а на прямых Б лежат только заместители, образующие ВС (рис. 2, 4, 5). Аномальное поведение amino- и метил-amino-групп, для которых существование ВС доказано по ИК-спектрам [10], при корреляции  $\lambda_{\text{макс}}$  1-монозамещенных с  $\lambda_{\text{макс}}$  1,5- или 1,8-дизамещенных антрахинона пока еще не находит убедительного объяснения.

В таблицах 3 и 5 приведены уравнения, отражающие взаимосвязь  $\lambda_{\text{макс}}$  моно- и дизамещенных антрахинона. С их помощью по  $\lambda_{\text{макс}}$  производных одного из этих рядов можно с достаточной точностью рассчитывать  $\lambda_{\text{макс}}$  соответствующих производных в других рядах. Это позволило нам обнаружить и исправить ошибочные значения  $\lambda_{\text{макс}}$ , встреченные в литературе. Например, некоторые данные, опубликованные в работе [11], значительно отличались от рассчитанных (см. табл. 2). Мы синтезировали указанные вещества и после тщательной очистки измерили их спектры поглощения. Полученные нами величины совпали с вычисленными.

Для обеспечения наибольшей точности таких расчетов необходимо, чтобы спектры поглощения всех веществ были измерены в одном растворителе. Однако сопостав-

ление  $\lambda_{\text{макс}}$  1-монозамещенных, измеренных в одном растворителе, с  $\lambda_{\text{макс}}$  некоторых дизамещенных, измеренных в другом растворителе, обеспечивает лишь немногим меньшую точность (табл.5,7), что значительно расширяет возможности применения найденных нами закономерностей.

Производные антрахинона получены известными методами, очищены хроматографированием на окиси алюминия с последующей перекристаллизацией. Максимумы поглощения, измеренные нами на спектрофотометрах СФ2М и СФ-4, приведены в таблицах 2,4,6. В работе использованы также измерения, опубликованные в [1-3, 7,9] .

## ВЫВОДЫ

1. Найдено, что изменение положения длинноволновых максимумов поглощения 1- и 2-моногоалоид- и 1,5-дигалоидантрахинонов при замене одного атома галоида другим происходит пропорционально величинам индукционных констант галоидов.

2. Показано, что аналогичные изменения в строении производных антрахинона приводят к пропорциональным сдвигам длинноволновых максимумов поглощения. Установлен пропорциональный отклик  $\lambda_{\text{макс}}$  1- и 2-моно-, 1,4-, 1,5- и 1,8-дизамещенных антрахинона на введение одинаковых заместителей. Предложены уравнения, позволяющие по  $\lambda_{\text{макс}}$  производных одного из этих рядов рассчитывать  $\lambda_{\text{макс}}$  соответствующих замещенных в других рядах.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R.H. Peters, H.H. Sumner, J. Chem. Soc., 2101 (1953).
2. J.A. Barltrop, K.J. Morgan, J. Chem. Soc., 4245 (1956).
3. Н.С. Докунихин, В.Я. Файн, Н.А. Пячева, Ж. прикл. х., 38, 2619 (1965); Н.С. Докунихин, В.Я. Файн, Ж. прикл. х., 39, 473 (1966).
4. М.А. Мостославский. Реакционная способность органических соединений, 1, вып. 2, 72 (1964).
5. В.Я. Файн. Тезисы докладов на IУ научно-техн. конференции по технологии и применению красителей, г. Рубежное, 39 (1966); Тезисы докладов на Всес. межвуз. конференции по синтезу и применению красителей, г. Иваново, 20 (1966).
6. Z. Yoshida, F. Takabayashi, Tetrahedron, 24, 933 (1968).
7. E.E. Sheppard, P.T. Newsame, J. Am. Chem. Soc., 64, 2937 (1942); C.F.H. Allen, C.V. Wilson, C.F. Frame, J. Org. Chem., 7, 169 (1942).
8. M. Hida, Dyestuff and Chemicals, 8, 493 (1963).
9. C.J.P. Spruit, Rec. trav. chim., 68, 325 (1949); K. Lauer, M. Horio, J. prakt. chem., 145, 237 (1936); S. Nakazawa, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 20, 291 (1962); T. Yoshimoto, J. Chem. Soc. Japan, Pure chem. Sec., 84, 733 (1963).
10. Д.Н. Шигорин, Н.С. Докунихин, ДАН, 100, 745 (1955).
11. В.Ф. Бородкин, С.С. Кузнецова, Тр. Всес. межвуз. научно-техн. конференции по вопросу синтеза и применения орг. красителей, г. Иваново, 34 (1962).

УДК 535.343.32:547.67

Some Quantitative Relationships Concerning  
Electronic Spectra of Anthraquinone Derivatives

V. Ja. Fain

The Rubezhansk Branch of Investigation-Research  
Institute of organic semi-products and duestuffs

Received August 1, 1968.

S u m m a r y

The substituent effect on the longwaves absorption maximums of 1- and 2-monohaloid- and 1,5-dihaloidanthraquinones are proportional to the inductive constants of haloids (Fig. 1, Table 1).

Analogical substituents in the different position of the nucley anthraquinone leads to the proportional changes of longwaves maximums of absorption. For instance, between  $\lambda_{\max}$  1-monosubstituted anthraquinone and  $\lambda_{\max}$  2-monosubstituted (Fig. 2), 1,4-disubstituted (Fig. 3), 1,5-disubstituted (Fig. 4,5) the linear correlation takes place. In some cases (Fig. 2,4,5) the above mentioned correlation appears as two straight lines. It is supposed that it is connected with different influence on the colourity of substitutes, which are able or are not able to form intramolecular H-bonds with oxygen atoms of CO-groups.

Equations, which enable one to calculate the  $\lambda_{\max}$  of one series of anthraquinone derivatives proceeding from the  $\lambda_{\max}$  of the corresponding derivatives in other series have been derived (Tables 3,5).

It is found and discussed the divarication of longwaves absorption bands of 1,5- and 1,8-amino- and methylaminoanthraquinones in non-polar solvent (Table 4).

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ХУП. Гидрирование замещенных производных  
бензальацетона.

А.В.Финкельштейн, Н.А.Тарбеева, Л.С.Карелина

Сибирский технологический институт

Красноярск

Поступило 23 августа 1968 г.

Очередному сообщению по вопросу корреляции между логарифмами констант скорости гидрирования и сольватохромными эффектами производных бензола нам представляется целесообразным предпослать нижеследующее.

Метод оценки реакционной способности ароматических соединений по величине сольватохромного эффекта [I-3] ни в коей мере не следует противопоставлять существующим корреляционным схемам, т.к. с одной стороны в его основе лежит тот же принцип ЛСЭ, а с другой - он в отличие от последних является в настоящее время всего лишь приближенным способом оценки констант скорости, а не источником информации о механизме реакций.

Вместе с тем указанный метод принципиально отличается от существующих корреляционных схем тем, что величина  $\Delta V_{1,2}$ , по которой в его рамках предлагается оценивать константы скорости, не является универсальной характеристикой не только заместителя, но и молекулы в целом, т.к. в зависимости от типа превращения молеку-

ды для определения величины  $\Delta V_{1,2}$  должен быть подобран соответствующий растворитель, а именно такой, в котором на образование сольватов молекулы исследуемого вещества влияли бы те же факторы строения, что и на образование активированного комплекса лимитирующей стадии прогнозируемой реакции.

Продолжая экспериментальную проверку сказанного выше мы исследовали кинетику каталитического гидрирования бензальацетонов, данные по сольватохромии которых уже публиковались [4].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объектами исследования служили замещенные производные бензилиденацетона, синтезированные известными методами [5-8]. Чистота изучавшихся соединений проверялась по физико-химическим параметрам и методам тонкослойной хроматографии. Гидрирование бензальацетонсв проводилось при 20°C и давлении водорода, равном  $10^{+5}$  н/м<sup>2</sup>, в среде этанола. Реактором служила обычная утка, снабженная рубашкой для термостатирования. Качалка, на которой закреплялся реактор, давала 1500 односторонних качаний в минуту. Утка и газовые бюретки тщательно термостатировались ультратермостатом  $\mathcal{U} - 8$ . В качестве катализаторов использовались - палладий на окиси алюминия, скелетный никель типа  $W - 5$  и палладиевая чернь.

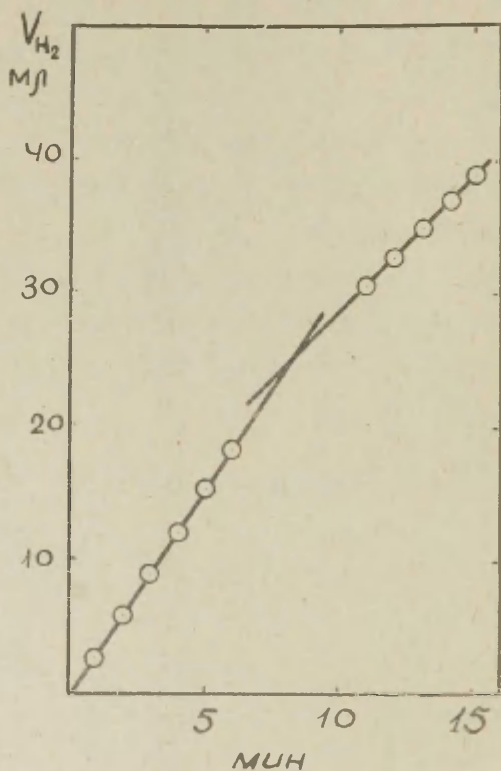
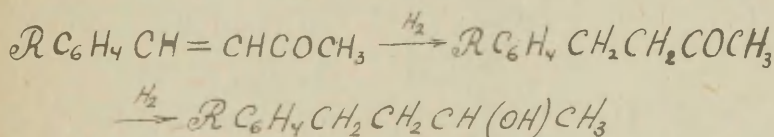


Рис. I. Кинетика каталитического гидрирования бензильденацетона на палладиевой черни.

Все опыты по гидрированию проводились в нижеследующем порядке. 0,3 гр  $Al_2O_3$ , 48 мл этанола и 2 мл раствора  $PdCl_2$ , содержащего 1,4 мг металлического палладия в мл, переносились в утку и обрабатывались 25 минут водородом при  $20^\circ C$ . После этого в утку вводились 10 мл 0,1 молярного раствора исследуемого вещества и велось гидрирование с непрерывным наблюдением за его ходом.

Гидрирование на скелетном никеле и палладиевой черни осуществлялось по аналогичной методике с той лишь разницей, что навески составляли 0,2 гр и 0,06 гр, а время их проработки водородом 30 и 15 минут соответственно.

В указанных условиях бензилиденацетон легко гидрируется до соответствующих фенилбутанолов, однако на кинетической кривой (см. рис. I) наблюдается вполне отчетливый перелом, указывающий на протекание процесса в две стадии, т.е. по нижеследующей общей схеме:



При этом достаточно длительный от начала реакции отрезок времени в гидрогенизате содержатся только кетоны (исходный и предельный).

По этой причине константа скорости, рассчитанная по начальному участку кинетической кривой, соответст-

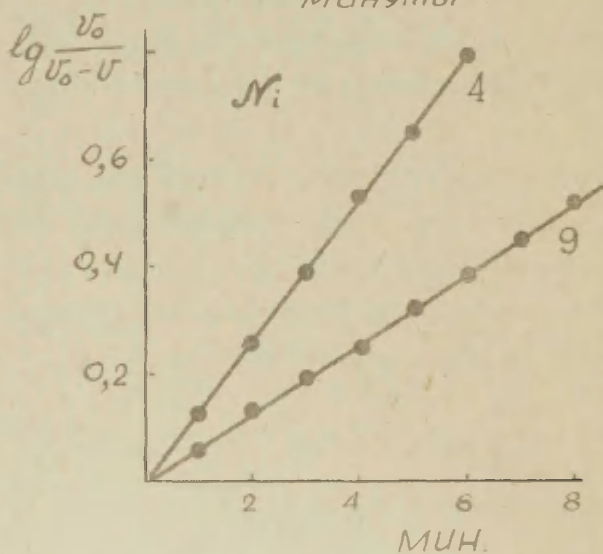
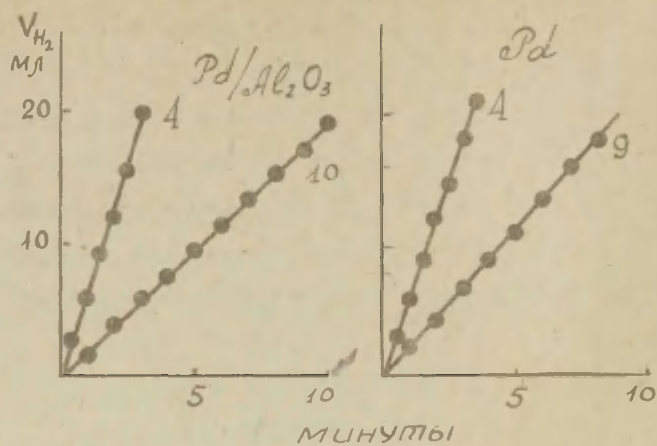


Рис.2. Кинетика гидрирования бензилиденацетон-  
 нов на  $Ni$  ( $W-5$ ),  $Pd$  и  
 $Pd/Al_2O_3$ . Номера линий соответствуют  
 табл. I.

вует процессу восстановления непредельного кетона в предельный. Начальные участки кинетических кривых каталитического гидрирования некоторых бензальацетонов даны на рис.2. Как видно из рисунка 2, гидрирование бензилиденацетонов до соответствующих фенилбутанонов идет на палладиевых контактах по нулевому, а на скелетном никеле по первому порядку относительно восстанавливаемого вещества.

По этой причине константы скорости гидрирования рассчитывались аналитической обработкой данных опыта в координатах  $v/v_0 - \tau$  и  $\lg \frac{v_0}{v_0 - v} - \tau$  для палладиевых и никелевого катализаторов соответственно. Расчитанные таким образом константы скорости даны в таблице I. Здесь же приведены значения  $\Delta V_{1,2}$  изучавшихся соединений, об определении которых сообщалось в [4].

Обработка данных таблицы I привела к такому же уравнению регрессии  $\lg k$  по  $\Delta V_{1,2}$ , как и в предыдущих случаях, а именно

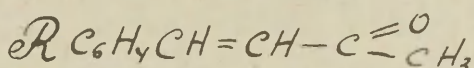
$$\lg k = a + b \Delta V_{1,2} \quad (I)$$

Параметры уравнения (I), коэффициенты корреляции, стандарты и критерии Стьюдента сведены в таблицу 2, а геометрическая интерпретация этого уравнения для

<sup>x</sup>  $v_0$  - объем одного миллимоля водорода при 20°,  
 $v$  - объем поглощенного водорода к моменту времени  $\tau$

Таблица 1.

Константы скорости гидрирования соединений вида



№ № Ц/П	R	10 <sup>3</sup> . K			ΔV <sub>1,2</sub> с.м. <sup>-1</sup>
		Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni	Pd	
1 4	Br	480	-	436	710
2 4	Cl	440	-	-	720
3 3-	OCH <sub>3</sub>	410	365	-	760
4	H	286	300	266	870
5 3,4-	OCH <sub>3</sub>	146	204	160	1020
6 4-	CH <sub>3</sub>	120	185	133	1060
7 3-OCH <sub>3</sub> , 4-OH		102	175	110	1100
8 4-	OCH <sub>3</sub>	100	165	104	1120
9 2 -	OH	81	146	93	1140
10 2-	OCH <sub>3</sub>	83	137	95	1160

Таблица 2.

Параметры	Катализаторы		
	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni	Pd
a	0,97	0,373	0,78
- 10 <sup>3</sup> . b	1,8	1,05	1,6
γ	0,998	0,998	0,998
δ	0,02	0,03	0,02
t	40	34,6	47,4

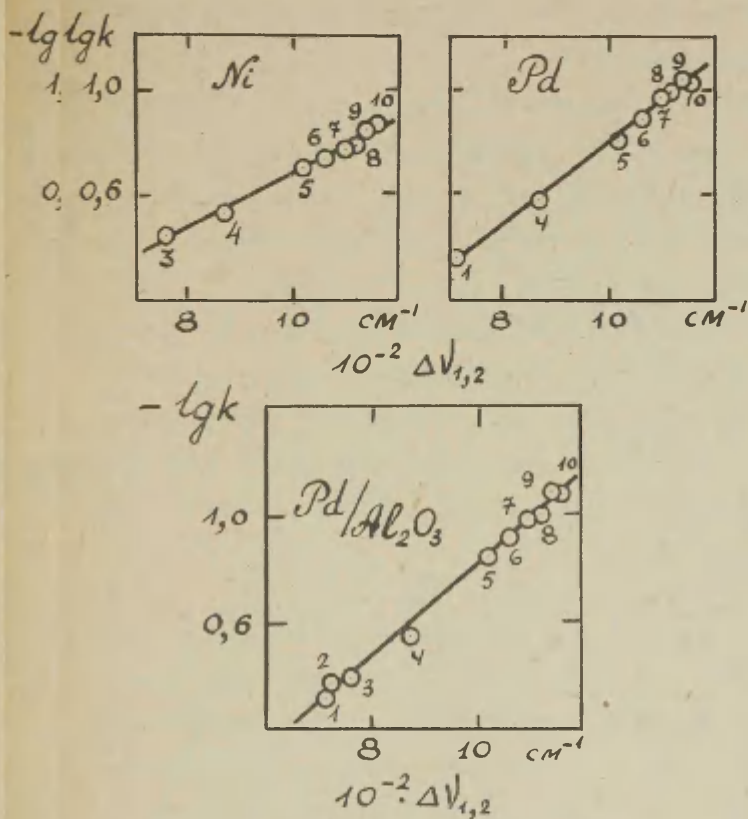
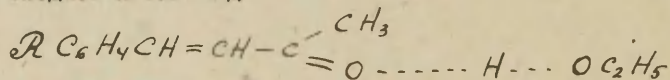


Рис.3. Зависимость констант скорости каталитического гидрирования бензилиденацетонов на  $Ni$ ,  $Pd$  и  $Pd/Al_2O_3$  от величины сольватохромного эффекта. Номера точек соответствуют таблице I.

рассмотренных в настоящем сообщении реакционных серий представлен на рисунке 3. Как видно из рисунка и значений коэффициентов корреляции и стандартов между логарифмами констант скорости гидрирования бензилиден-ацетонов на трех применявшихся нами в этой работе катализаторах имеет место весьма хорошая корреляция, которая как свидетельствуют критерии Стьюдента не носит характера случайного совпадения.

В порядке заключения нам представляется возможным высказать следующее предположение относительно механизма гидрогенизации бензилиденацетонов. Поскольку "активным" растворителем в изучавшемся нами случае служил этанол, то сольваты бензилиденацетонов в последнем имели вид



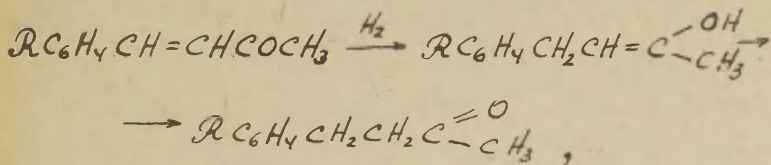
Вместе с тем, как показано выше, между логарифмами констант скорости гидрирования бензилиденацетонов и  $\Delta V_{1,2}$  наблюдается хорошая линейная корреляция, что указывает на наличие нижеследующего соотношения

$$\Delta F_j^\ddagger - \Delta F_0^\ddagger = \alpha (W_{ji} - W_{oi})^x \quad (2)$$

<sup>x</sup>  $\Delta F_j^\ddagger$  и  $W_{ji}$  - энергия активаций гидрирования и энергия стабилизации  $\text{R C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$ , а  $\Delta F_0^\ddagger$  и  $W_{oi}$  аналогичные характеристики  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$ ,

т.к. из последнего вытекает уравнение I (доказано ранее в [9] ).

Но поскольку  $W$  есть энергия стабилизации электронных энергетических уровней молекул растворенного вещества, то исходя из полученных данных можно предположить, что образование водородной связи в известном смысле [3] "моделирует" образование активированных комплексов лимитирующей стадии процесса гидрирования бензилиденацетонов. А если это так, то гидрирование последних до фенилбутанолов должна протекать по следующей схеме



которая находится в хорошем согласии с механизмом электрохимического восстановления бензилиденацетона [10]. Считаю необходимым еще раз подчеркнуть, что последнее предположение основано на гипотезе о возможности моделирования переходного состояния межмолекулярным взаимодействием в растворах, справедливость которой далеко не безусловна.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.В.Финкельштейн, Э.М.Кузьмина, Реакционная способность органических соединений 3, № 1, 126 (1966)

2. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина, Докл.АН СССР, 171, 915 (1966).
3. А.В.Финкельштейн, Реакционная способность органических соединений, 4, ЗЮ (1967).
4. А.В.Финкельштейн, Н.А.Тарбеева, С.В.Лукьянчук, Реакционная способность органических соединений, 4, 719 (1967).
5. Синтезы органических препаратов I, 78 (1953).
6. *V. Hantzlik, Al. Bianchi, Ber.*, 32, 2282 (1899).
7. *C. D. Harries, Ber.*, 24, 3180 (1891).
8. *F. Tiemann, Ber.*, 18, 1595 (1885).
9. А.В.Финкельштейн, В.В.Иванов, Реакционная способность органических соединений, 4, 60, (1967).
10. И.А.Коршунов, Ю.В.Водзинский, Журнал физ.химии 27, 1152 (1953).

УДК 541.128.13

Absorbtiob Spectra and Reactivity of some Aromatic  
Compounds XVII Hydrogenisation of Substituted De-  
rivatives of Benzalazetone.

A. V. Finkelstein, N. A. Tarbeeva, L. S. Karelina  
Siberian Institute of Technology, Krasnojarsk, USSR

Received August 23, 1968.

S U M M A R Y

The liquid phase catalytic hydrogenisation of ten ortho-, meta and para- substituted derivatives of benzalazetone on Raney nickel, palladium black and palladium dispersed on aluminium oxide has been studied at 20° 0. The hydrogen pressure being 10<sup>5</sup> N/m<sup>2</sup>.

The values of rate constants calculated from obtained kinetic data are listed in the table 1.

It is established that the logarithms of the rate constants of catalytic hydrogenisation of some substituted benzalazetones on different catalysers are in fair linear dependence on the solvatochromic shifts of K - bonds of the electronic absorbtiob spectra of this compounds observed when the heptan as a solvent is substituted by the ethanol (Fig. 3, eq. 1, table 2).

It is therefore suggested that the reactions of catalytic hydrogenisation of some benzalacetones, too, are subjects for the reactivity-solvatochromic shift correlation. This could be considered as a proof of the existense of the dependence between the relevant changes

of the activation and stabilization energies born out  
by the changes in the molecular structure.

# ОСНОВНОСТЬ И СТРОЕНИЕ АЗОМЕТИНОВ И ИХ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ

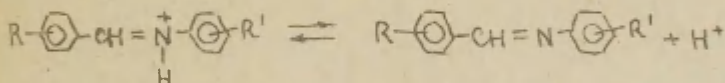
## VI. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИИ ИОНИЗАЦИИ СОПРЯЖЕННЫХ КИСЛОТ АЗОМЕТИНОВ.

В.А.Брень, Е.Н.Мальшева, В.И.Минкин

Ростовский-на-Дону государственный университет,  
Ростов-на-Дону

Поступило 18 сентября 1968 г.

Задачей настоящей работы было определение термодинамических параметров реакции ионизации сопряжённых кислот азометинов в ацетонитриле в реакционных сериях типа



### Экспериментальная часть

Синтез азометинов и методика потенциометрического определения  $\text{pK}_a$  приведены в <sup>1,2</sup>. Измерения проводились в безводном ацетонитриле при четырёх температурах: 15°, 25°, 35° и 50°C. Точность термостатирования  $\pm 0,1^\circ$ . Значения  $\text{pK}_a$  для различных температур приведены в табл. I.

Расчёты термодинамических величин - свободной энергии равновесия  $\Delta G$  энтропии  $\Delta S$  и энтальпии  $\Delta H$  проводились согласно <sup>3</sup> по уравнениям:

$$\text{R} \cdot 2,303 \text{pK}_a = \frac{a}{T} - c + dT \quad (I), .$$

Таблица I. Величины  $pK_a$  азометинов при различных температурах.

№	R (R')	288°K	298°K	308°K	323°K
	$R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$				
I	H	10,65	10,45	10,25	10,07
2	n-OCH <sub>3</sub>	12,00	11,83	11,71	11,33
3	n-Br	9,93	9,79	9,56	9,29
4	m-Br	9,53	9,38	9,18	8,94
5	m-NO <sub>2</sub>	8,79	8,64	8,46	8,19
6	n-NO <sub>2</sub>	8,51	8,40	8,22	7,92
	$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}'$				
7	H	11,36	11,16	10,99	10,73
8	n-Br	10,57	10,40	10,22	9,96
9	m-Br	10,27	10,09	9,91	9,68
10	n-COCH <sub>3</sub>	10,32	10,15	9,98	9,73
11	m-NO <sub>2</sub>	9,53	9,38	9,17	8,96
12	n-NO <sub>2</sub>	9,28	9,12	8,81	8,52

$$\text{откуда} \quad \Delta G = a - cT + dT^2 \quad (2),$$

$$\Delta H = a - dT^2 \quad (3),$$

$$\Delta S = c - 2dT \quad (4)$$

$$\text{и} \quad pK_a = \frac{A}{T} - C \quad (5),$$

$$\text{откуда} \quad \Delta G = 2.303 R(A - CT) \quad (6),$$

$$\Delta H = 2.303 RA \quad (7),$$

$$\Delta S = 2.303 RC \quad (8)$$

Использование неэмпирического уравнения Кларка и Глю<sup>4</sup> при обычных температурах и достигаемой в нашем случае точности измерений  $pK_a$  ( $\pm 0.03$  ед  $pK_a$ ) приводит к результатам, аналогичным получающимся при применении уравнения (I).

Значения коэффициентов уравнений (I) и (5), а также  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для 25<sup>0</sup>C представлены в табл.2.

Все вычисления были проведены на ЭВМ "Раздан-2" по программе<sup>2</sup>.

### Обсуждение результатов

Величины  $\Delta H$  исследованного кислотно-основного равновесия (табл.2) значительно выше, чем в случае реакции ионизации анилиний-ионов в уксусной кислоте<sup>5</sup>, фенолов<sup>6</sup> и карбоновых кислот<sup>7</sup>, тогда как значения  $\Delta S$  для всех реакций близки друг к другу.

Уравнение Гаммета выполняется при всех экспериментальных температурах для обеих серий (табл.3), что свидетельствует о соблюдении принципа ЛСЭ, выполнение которого

Таблица 2. Корреляция по уравнению (I) и величины  $\Delta G$  кал/моль,  $\Delta H$  кал/моль,  $\Delta S$   $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$

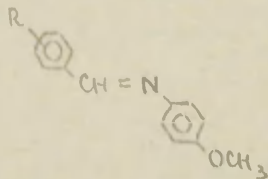
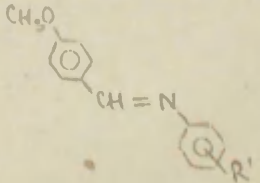
№*)	a	c	d	R	$\Delta G_{25}$	$\Delta H_{25}$	$\Delta S_{25}$
1	27074.87	106.631	0.2142889	0.995	14330	8045.2	-21.1
2	4227.65	-49.446	-0.031649	0.981	16150	7038.3	-30.5
3	-11482.47	-145.508	-208622	0.995	13350	7044.0	-21.2
4	-3013.31	-86.067	-0.110334	0.992	12840	6784.8	-20.3
5	-12041.22	-141.826	-0.208103	0.999	11740	6439.2	-17.8
6	-31648.16	-269.323	-0.417946	0.986	11490	5467.1	-20.2
7	4229.73	-47.8501	-0.036361	0.998	15260	7458.7	-26.2
8	-3850.68	-96.5587	-0.121094	0.996	14170	6902.9	-24.4
9	6826.61	-24.2838	-0.003812	0.993	13720	7165.1	-22.0
11	5349.98	-30.2968	-0.018484	0.991	12740	6991.5	-19.3
12	-4362.36	-100.798	-0.149764	0.994	12380	8937.2	-11.5

\*) нумерация азометинов соответствует табл. I

Таблица 2 (продолжение). Корреляция по уравнению (5) и величины  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ .

№	A	C	R	$\Delta G_{25}$	$\Delta H_{25}$	$\Delta S_{25}$	$\delta_{\Delta H}$	$\delta_{\Delta S}$
I	1556.7	-5229I	0.990	I4250	7I23.0	-23.9	500	I.7
2	I746.I	-5.9679	0.967	I6I30	7989.6	-27.3	I050	3.5
3	I74I.6	-3.9077	0.99I	I3300	7969.0	-I7.9	540	I.8
4	I593.6	-4.0I00	0.997	I2760	729I.8	-I8.3	3I0	I.0
5	I607.3	-3.2275	0.995	II760	7354.5	-I4.8	380	I.2
6	I590.9	-3.0242	0.977	II400	7279.5	-I3.8	790	2.6
7	I666.7	-5.57I8	0.9996	I5220	7626.3	-25.5	I00	0.3
8	I628.4	-4.9257	0.999	I4I70	745I.I	-22.5	I90	0.6
9	I574.9	-480I6	I.000	I3750	7206.3	-22.0	80	0.3
IO	I57I.3	-487I2	0.999	I3830	7I89.8	-22.3	I40	0.5
II	I548.5	-4.I6I3	0.995	I2760	7085.5	-I9.0	360	I.2
I2	209I.5	-2.0456	0.987	I2360	9570.I	-9.4	780	2.6

Таблица 3. Корреляция по уравнению  $\lg \frac{K}{K^0} = \rho \sigma (\sigma^+)$  при фиксированной температуре.

Р.серия	T°K	$\rho (\rho^+)$	R	$\delta_{pK}$	$\delta_{\rho}$	$pK_a^0$ вч.	$pK_a^0$ найд.
	288	+2.246	0.985	0.08	0.138	10.40	10.65
	298	+2.173	0.995	0.12			
	323	+2.200	0.980	0.09	0.158	9.74	10.07
	288	+2.569	0.995	0.04	0.089	11.29	11.36
	298	+2.519	0.985	0.04	0.091	11.09	11.16
	323	+2.584	0.991	0.06	0.124	10.66	10.73

обеспечивается<sup>8,9,10</sup> соблюдением изоравновесной зависимости (9)

$$\lg K_{T_2} = \lg K_{T_1} \cdot \varepsilon + \text{const} \quad (9)$$

где  $T_1$  и  $T_2$  - разные температуры, к которым относятся указанные константы равновесия в пределах одной реакционной серии ( $T_2 > T_1$ )

В табл.4 представлены параметры корреляции по уравнению (9).

В большинстве случаев изоравновесная зависимость выполняется также в осях  $\Delta H - \Delta S$ , однако в данной работе линейность между этими величинами отсутствует. Подобная ситуация наблюдалась и в других реакциях азометинов<sup>II</sup> и анилинов<sup>I2</sup> с участием основного азота. Одной из причин этого в нашем случае может быть недостаточно широкий интервал температур, при увеличении которого корреляция  $\Delta H - \Delta S$  может стать достаточно четкой<sup>I3</sup>. В настоящей работе расширение температурного диапазона препятствовали значительные экспериментальные трудности. Другой причиной могла быть недостаточно высокая точность измерений  $pK_a$ , приводящая к значительным ошибкам в определении  $\Delta H$  и  $\Delta S$ <sup>8,9</sup> (табл.2).

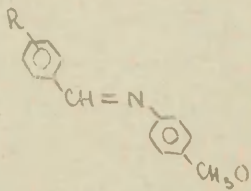
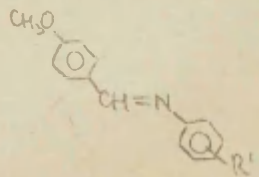
Наконец, на величины значений энтальпии и энтропии немалое возмущающее действие оказывают эффекты прямого полярного сопряжения заместителей с реакционным центром<sup>I4</sup>, имеющие место в изучаемых реакционных сериях<sup>1,2</sup>.

Используя значение  $\varepsilon$  из уравнения (9) можно по формуле

$$\varepsilon = \frac{(T_2 - \beta) T_1}{(T_1 - \beta) T_2} \quad (10)$$

найти изоравновесную температуру  $\beta$ . Однако, сходимые результаты получены не были (табл.4).

Таблица 4. Корреляционные параметры уравнения (9).

Р.серия	№	$T_1^{\circ K}$	$T_2^{\circ K}$	$\frac{T_1}{T_2}$	R	$\alpha$	$\delta_x$	$\beta_{10} (10)_{\circ K}$
	I	288	298	0.9664	1.000	0.9837	0.0084	-270
	II	308	325	0.9536	0.998	0.9824	0.0242	-189
	III	288	323	0.8916	0.995	1.0046	0.0305	+12
	IV	298	308	0.9675	0.999	1.0519	0.0151	183

Реакционные константы  $\varphi(\varphi^+)$  (табл.3) при различных температурах не претерпевают существенных изменений и не проявляют четкой зависимости от  $\frac{1}{T}$ . Подобная индифферентность к изменению температуры наблюдалась и для других кислотно-основных равновесий <sup>6, 11, 12, 15</sup>.

При помощи  $t$ -теста Стьюдента <sup>16</sup> была предпринята попытка отнести исследуемые реакционные серии азометинов к определенному термодинамическому типу согласно классификации <sup>9, 17</sup>.

Для реакционной серии с варьируемым заместителем R (I и II табл.4) невозможно определить, является ли данная серия изоэнтропийной, изоэнтальпийной или характеризуется любым отрицательным значением  $\beta$ , поскольку в интервале  $\chi \pm 2 \delta_\chi$  находятся как единица, так и  $\frac{T_1}{T_2}$  ( $\delta_\chi$  - средне-квадратичная погрешность  $\chi$ ).

В III и IV случаях в диапазон достоверности  $\chi \pm 3 \delta_\chi$  попадает только единица, поэтому нельзя утверждать, что реакционная серия с варьируемым заместителем R' не является изоэнтальпийной.

Таким образом, для данных реакционных серий соблюдается принцип ЛСЭ при всех температурах эксперимента. Изоравновесная зависимость соблюдается только в координатах  $\lg K_T - \lg K_{T_2}$ , линейность  $\Delta H - \Delta S$  отсутствует, вероятно, по причинам, рассмотренным выше. Исследуемые реакционные серии нельзя с большой достоверностью отнести к какому-либо определенному термодинамическому типу.

#### Л и т е р а т у р а

1. В.И. Минкин, В.А. Брень, Реакц. способн. орг. соед., 4, №1 (II), II2 (1967)
2. В.А. Брень, Е.Н. Малышева, В.И. Минкин, Реакц. способн. орг. соед., 4, № 3 (I3), 523 (1967)

3. H.S.Harned, R.A.Robinson, Trans.Far.Soc., 36,  
973 (1940)
4. E.C.W.Clarke, D.N.Glew, Trans.Far.Soc., 62, 539 (1966)
5. G.W.Ceska, E.Grunwald, J.Am.Chem.Soc., 89, 1371 (1967)
6. P.D.Bolton, F.M.Hall, I.H.Reece, J.Chem.Soc., B7,  
709 (1967)
7. J.M.Wilson, N.E.Gore, J.E.Sawbridge, J.Chem.Soc., B9,  
852 (1967)
8. В.А.Пальм, Р.В.Визгерт, ДАН СССР, 142, 1091 (1962)
9. O.Exner, Coll.Czech.Chem.Comm., 29, 1094 (1964)
10. M.J.Malawski, Roczn.chem., 38, 137, 1129 (1964)
11. J.Weinstein, E.Mc.Ininch, J.Am.Chem.Soc., 82,  
6064 (1960)
12. S.D.Boss, M.Bassin, I.Kuntz, J.Am.Chem.Soc., 76,  
4176 (1954)
13. В.М.Маремя, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соед., 2,  
№ 3 (5), 209 (1965)
14. J.Effler, E.Grunwald, Rates and Equilibria of Organic  
Reaction, Ch.9. J.Wiley, N.Y. 1963
15. P.R.Wells, Chem.Revs., 63, 171 (1963)
16. Д.Худсон, Статистика для физиков. Изд. "Мир", Москва,  
1967
17. В.А.Пальм "Основы колич. теории орг. реакций", стр.259  
Изд. "Химия", Ленинград, 1967.

УДК 536.7 + 541.127.4 + 547.551

Basicity and Structure of Azomethines and Related Compounds.

VI. The Thermodynamic Parameters of the Acid-Base  
Equilibrium of Azomethines.

V.A.Bren, E.N.Malysheva, V.I.Minkin.

Chemistry Department, Rostov-on-Don State  
University, Rostov-on-Don.

Received September 18, 1968.

S u m m a r y

The ionization constants of two reaction series of aromatic azomethines have been determined in acetonitrile at 15°, 25°, 35° and 50°C. The thermodynamic parameters of this equilibrium  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  have been calculated.

The linear plot  $\Delta H - \Delta S$  does not occur because of the large  $\Delta H$  and  $\Delta S$  miscalculations, the temperature range narrowness and the C-effects influence.

The Hammett equation is fulfilled for these reaction series and the linear plot  $\lg K_{T_1} - \lg K_{T_2}$  occurs.

The reaction constants  $\rho$  are temperature independent. Thus the linear free energies law is fulfilled for these reaction series at all experimental temperatures; isoequilibrium law is fulfilled in axes  $\lg K_{T_1} - \lg K_{T_2}$  only.

The thermodynamic type of the series is indefinite.

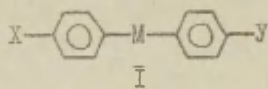
СПОСОБНОСТЬ МОСТИКОВОГО ЭВЕНА В ДВУЯДЕРНЫХ СИСТЕМАХ К ЭЛЕКТРОНОДОНОРНОМУ СОПРЯЖЕНИЮ И ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ.

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

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

Поступило 22 сентября 1968 г.

При исследовании вопроса о влиянии заместителя X на химическую активность реакционного центра Y в ряду полиядерных соединений особое место занимают системы типа



Было найдено [1-5], что наличие здесь между двумя бензольными ядрами гетероатома, который обладает неподеленной парой электронов ( $M = -O-, -Se-, -S-, -NH-$ ), не только не ослабляет чувствительность реакционного центра Y к влиянию заместителя X, но даже способствует её возрастанию по сравнению с аналогичной бифениленовой системой (мостик M в  $\bar{I}$  отсутствует). Это явление, названное положительным мостиковым эффектом (ПМЭ), впервые было обнаружено при изучении реакционной способности аминокислотных производных типа  $\bar{I}$  ( $X = H, NO_2; Y = NH_2$ ) [2]. Следует отметить, что в последнее время интерес к ПМЭ заметно возрос (см., напр., [6,7]). Проявление ПМЭ удобно оценивать [3-5] при помощи уравнения Хамметта-Тафта :

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

Установлено, что ПМЭ обнаруживается не только при изучении кинетических характеристик с участием соединений типа  $\bar{I}$ , но и по данным измерения их основности ( $pK_a$  сопряженных с аминами кислот), а также по сдвигам максимума поглощения частот валентных колебаний N-H ( $\Delta \nu$ ) [3].

Вероятные причины проявления ПМЭ обсуждены в ряде предыдущих работ [1,3-5,7,8].

Для ранее изученных систем типа I с мостиковыми атомами одного и того же периода в таблице Д.И.Менделеева наблюдалось [1] увеличение электронной проводимости в следующем ряду:  $-\text{CH}_2- < -\text{O}- < -\text{NH}-$ . Отсюда можно заключить, что ПМЭ будет возрастать с увеличением электронодонорных свойств мостикового гетероатома. Для проверки этого предположения представляло интерес исследовать системы и с другими мостиковыми группировками. С этой точки зрения весьма удобной является система дифенил-N-метиламина, в которой метильная группа способствует возрастанию электронной плотности на мостиковом атоме азота по сравнению с тем, как это имеет место в системе дифениламина.

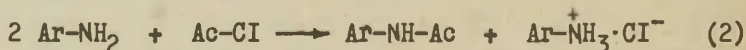
В настоящей работе представлены константы скорости ацилирования пикрилхлоридом (ПХ) и бензоилхлоридом (БХ) в бензоле 4-аминопроизводных ( $\text{Y} = \text{NH}_2$  в I) дифениламина ( $\text{M} = -\text{NH}-$ ) и дифенил-N-метиламина ( $\text{M} = -\text{N}(\text{CH}_3)-$ ) с заместителями X, представляющими собою H,  $\text{NO}_2$  и  $\text{NH}_2$ . При обсуждении полученных результатов привлечены данные по реакционной способности некоторых других соединений типа I, исследованных нами ранее.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Приготовление и очистка веществ. Бензол и бензоилхлорид очищали, как указано ранее [5]. Пикрилхлорид синтезировали по способу [9] и очищали, как описано в [5]. 4-Аминодифениламин, 4-амино-4'-нитродифениламин, 4-аминодифенил-N-метиламин и 4-амино-4'-нитродифенил-N-метиламин синтезировали по [10,11]. Эти амины, за исключением 4-амино-4'-нитродифениламина, были очищены по описанным методикам [3,12]. Последний (с т.пл.  $198^{\circ}$ ) растворяли в хлорбензоле и осаждали в виде хлоргидрата пропусканием через раствор тока сухого хлористого водорода. Соль разлагали при помощи 5%-го раствора аммиака. Основание дважды перекристаллизовывали (первый раз с активи-

рованными углем) из хлорбензола. Темнокрасный продукт с фиолетовым металлическим блеском плавится при температуре 212-213° [II]. 4,4'-Диаминодифениламин получали восстановлением 4-амино-4'-нитродифениламина по способу, применявшемуся при получении 4-аминодифениламина из 4-нитродифениламина [3]. Хлоргидрат диамина дважды перекристаллизовывали (первый раз с активированным углем) из смеси метанола, воды и концентрированной соляной кислоты (1:1:1). После трехкратной перекристаллизации из дистиллированной воды (обработка активированным углем) в атмосфере азота продукт имеет т.пл. 158° [I3]. 4,4'-Диаминодифенил-N-метиламин получали аналогичным путем. После перекристаллизации в виде хлоргидрата из той же смеси свободное основание кристаллизовали ещё дважды из метанола (первый раз с активированным углем), а затем два раза из бензола. Т.пл. 174° [II].

Кинетические измерения и результаты. Методика измерения скорости реакций, протекающих в соответствии с уравнением



а также способ вычисления констант скорости второго порядка ( $k$ ) описаны ранее [I4]. Контроль за скоростью осуществляли по образующемуся в результате реакции хлорид-иону. Для реакций нитроаминов с ПХ и БХ методика была полностью идентична прежней. В случае же измерения скоростей реакций остальных, более реакционноспособных аминов торможение процесса производилось не водной азотной кислотой [I4], а её 0.1н. раствором в безводном очищенном [I5] ацетоне<sup>ж/</sup>, чтобы достичь возможно более быстрого прекращения реакции в гомогенных условиях.

Начальная концентрация электрофильных реагентов ( $\text{Cl}$ )

---

<sup>ж/</sup> Кислотный раствор готовился смешением охлажденных до 0° компонентов и хранился не более 6-7 часов при указанной температуре до появления желтого окрашивания, после чего заменялся новым.

всегда была меньше по сравнению с концентрацией амина ( $\beta$ ) либо в два раза для моноаминов, либо в пять раз для диаминов [14], чтобы обеспечить в последнем случае течение процесса в условиях моноацилирования. В табл. I в качестве типичного примера приведены данные по кинетике

Таблица I.

Кинетика реакции аминов ( $\beta$ , моль/л) с бензоилхлоридом ( $\alpha$ , моль/л) в бензоле при 25°.

<chem>Nc1ccc(Nc2ccc([N+](=O)[O-])cc2)cc1</chem>			<chem>Nc1ccc(N(C)C2=CC=C([N+](=O)[O-])C=C2)cc1</chem>		
Время (в мин.)	Выход (в %)	k (л/моль·сек)	Время (в мин.)	Выход (в %)	k (л/моль·сек)
$\alpha = 0.005$ ; $\beta = 0.01$			$\alpha = 0.000625$ ; $\beta = 0.00125$		
30	23.2	0.0145	90	15.0	0.0269
60	36.6	0.0140	180	22.0	0.0213
100	48.0	0.0144	240	25.1	0.0192
190	63.3	0.0144	360	34.9	0.0230
310	73.2	0.0150	600	48.0	0.0205
$k_{\text{ср.}} = 0.0145 \pm 0.0005$			$k_{\text{ср.}} = 0.0208 \pm 0.0065$		
$\alpha = 0.0025$ ; $\beta = 0.005$			$\alpha = 0.000312$ ; $\beta = 0.000625$		
60	21.9	0.0147	180	11.0	0.0183
120	34.8	0.0149	360	19.8	0.0183
250	46.1	0.0142	480	27.8	0.0204
380	63.4	0.0151	720	35.0	0.0198
620	72.8	0.0154	1200	46.5	0.0193
$k_{\text{ср.}} = 0.0148 \pm 0.0005$			$k_{\text{ср.}} = 0.0194 \pm 0.0022$		

реакции ацилирования аминопроизводных с БХ, откуда видно, что константы скорости практически не меняются как по ходу процесса, так и с изменением начальных концентраций реагентов.

При исследовании взаимодействия 4-аминодифенил-N-метиламина с ПХ последняя методика оказалась непригодной так как в присутствии ацетона продукты реакции отравляют

контрольный электрод. Поэтому в данном случае процесс тор-мозили приливанием в реакционную колбочку 5 мл свежепри-готовленного  $\text{In}$ . раствора серной кислоты в ацетоне, а за-тем после энергичного встряхивания колбочку помещали в глицериновую баню и растворитель отгоняли в течение ~ 20 мин. (температура бани  $115-120^{\circ}$ ) с поглощением хлористого водорода при помощи  $\text{In}$ . водного раствора едкого натра (5 мл; кончик нисходящего холодильника был погружен в его раствор). После отгонки щелочной раствор подкисляли добав-лением 2н. азотной кислоты (10 мл) и хлорид-ион определяли обычным способом [14]. Данная методика была отработана на хорошо изученной ранее реакции анилина с пикрилхлоридом [14] в бензоле (см. табл. 2). В случае же реакции данного амина с БХ вследствие гидролиза последнего скорость, к сожалению, измерить не удалось.

Основные результаты по кинетике исследованных в на-стоящей работе реакций, дополненные некоторыми данными из наших предыдущих исследований, приведены в табл. 3.

Продукты реакции. По описанным методикам [5, 14] бы-ли выделены для некоторых аминов их продукты ацилирования, которые образовались в условиях, близких к кинетическим.

Таблица 2.

Кинетика реакции анилина ( $b$ , моль/л) с пикрилхлоридом ( $a$ , моль/л) в бензоле при  $25^{\circ}$ .

Время (в мин.)	Выход (в %)	$k$ (л/моль·сек)	Время (в мин.)	Выход (в %)	$k$ (л/моль·сек)
$a = 0.005$ ; $b = 0.01$			$a = 0.0005$ ; $b = 0.001$		
4	24.7	0.137	60	32.4	0.124
6	32.9	0.131	100	40.4	0.113
10	43.1	0.122	170	51.1	0.125
17	57.3	0.126	290	67.8	0.121
$k_{\text{ср.}}^a) = 0.129 \pm 0.006$			$k_{\text{ср.}}^a) = 0.120 \pm 0.012$		

<sup>a)</sup> Ср. с величиной  $k = 0.120$ , измеренной другим методом ранее [14].

Таблица 3.  
 Константы скорости  $k$  (л/моль·сек) ацилирования<sup>а)</sup> аминов  
 в бензоле при 25<sup>0</sup>.

№/№ п/п	А м и н	Ацилирующий агент	
		Пикрилхлорид	Бензоилхлорид
1.	4-Аминодифениламин	$2.68 \pm 0.06^{\text{б)}}$	$0.517 \pm 0.021$
2.	4-Амино-4'-нитро- дифениламин	$0.0689 \pm 0.0017^{\text{в)}}$	$0.0204 \pm 0.0009$
3.	4,4'-Диаминодифе- ниламин	$17.1 \pm 2.3$	$2.66 \pm 0.42$
4.	4-Аминодифенил- N- метиламин	$2.20 \pm 0.15$	
5.	4-Амино-4'-нитроди- фенил- N-метиламин	$0.0151 \pm 0.0013^{\text{г)}}$	$0.0146 \pm 0.0004$
6.	4,4'-Диаминодифенил- - N-метиламин	$19.2 \pm 7.5$	$4.56 \pm 0.71$

а) Здесь приведены средние значения из всех констант, полученных при различных исходных концентрациях реагентов.

б) Ср. с  $k = 2.98$ , измеренной ранее другим методом [12].

в) Взято из работы [12].

г) Константа определена Р.С.Чешко.

Все они получались с количественным выходом в соответствии со стехиометрией (2) и, по-видимому, в литературе ранее описаны не были. Их характеристики приведены в табл. 4.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Из рис. 1 видно, что в рассматриваемых системах влияние заместителей на химическую активность функциональной аминогруппы в случае реакций с обоими ацилирующими агентами удовлетворительно подчиняется уравнению (1). Соответствующие параметры, характеризующие графики на рис. 1, содержатся в таблице 5 (№№ 1 и 2). Там же для сравне-

Таблица 4

## Продукты ацилирования аминов.

№/п/п	Соединение	Т. пл.	Брутто-формула	% Азота	
				Найдено	Вычислено
1.	N-Бензоил-4-аминодифениламин	161-162 <sup>0</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O	9.66	9.72
2.	N-Пикрил-4-аминодифениламин	94-95	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	17.62	17.72
3.	N-Бензоил-4-аминодифенил-N-метиламин	156-157	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	9.30	9.26
4.	N-Пикрил-4-аминодифенил-N-метиламин	166-167	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	16.77	17.11
5.	N-Бензоил-4-амино-4'-нитродифениламин	217-218	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	12.64	12.60
6.	N-Пикрил-4-амино-4'-нитродифениламин	223	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	20.12	19.09
7.	N-Бензоил-4-амино-4'-нитродифенил-N-метиламин	198-199	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	12.04	12.10
8.	N-Пикрил-4-амино-4'-нитродифенил-N-метиламин	241	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	18.04	18.50

ния приведены и аналогичные характеристики для некоторых других исследованных ранее систем типа I (№№ 3-6). Эти характеристики были рассчитаны заново с использованием значения  $\sigma^0$  для п-NO<sub>2</sub>-группы, равного + 0.73, которое лучше соответствует данным условиям, чем применявшаяся ранее [4] величина (+ 0.82).

Электронную проводимость двуядерных систем типа I часто полезно сравнивать с аналогичным свойством одноядерной системы (в настоящем случае замещенные анилины). Влияние структуры замещенных анилинов на их реакционную способность более строго [23] описывается не соотношением (1), а уравнением (3)

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^0 \sigma^0 + \rho_R^- \sigma_R^- + \rho_R^+ \sigma_R^+ \quad (3)$$

Последнее уравнение отражает тот факт, что на скорость ацилирования анилинов в зависимости от природы заместителей могут оказывать влияние

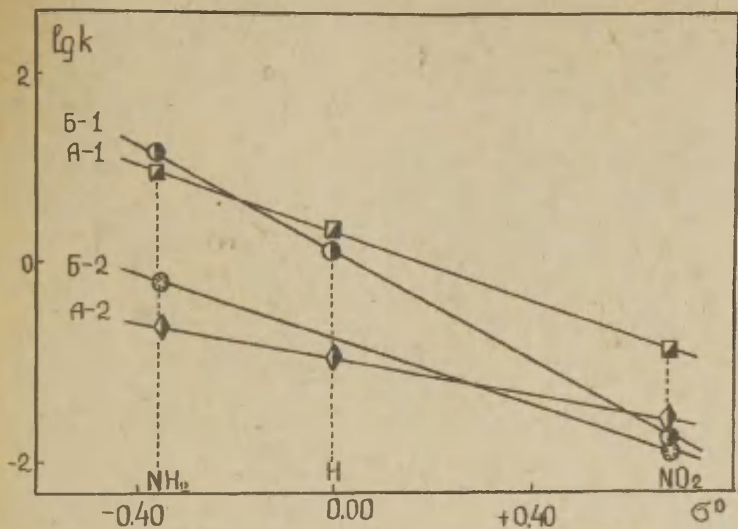


Рис.1. Корреляция между  $\lg k$  и  $\sigma^0$  для реакций аминопроводных дифениламина (А) и дифенил-N-метиламина (Б) с пикрилхлоридом (1) и бензоилхлоридом (2) в бензоле при 25°.

индукционный эффект, эффект полярного сопряжения заместителей типа -R с реакционным центром в исходном положении и полярное сопряжение заместителей типа +R с указанным центром в переходном состоянии (превращение исходного состояния в переходное сопровождается изменением валентности атома азота и появлением на нем положительного заряда, приближающегося к единице). Соответствующие величины  $\sigma_R^\pm$  получаются [23] как разность  $\sigma^\pm - \sigma^0$ . Обработка методом наименьших квадратов имеющихся результатов для реакции с ПХ\* по уравнению (3) приводит к сле-

\*/Расчет производился по данным для анилинов с заместителями: *p*-NH<sub>2</sub>-, *p*-CH<sub>3</sub>O-, *p*-CH<sub>3</sub>-, H-, *p*-Cl-, *m*-Cl-, *p*-NO<sub>2</sub>- [14, 20, 21].

Таблица 5.

Корреляционные параметры для ацилирования аминов типа I.

№/№ П/П	Система	Ацил- <sup>а)</sup> хлорид	$\rho^0$	$\lg k_0$	$r^b)$	$\mathcal{L}^в)$	$\mathcal{L} - \mathcal{L}_0$
1.		ПХ	-2.82	+ 0.26	0.999	1.21	1.08
		БХ	-2.22	- 0.18		1.49	1.36
2.		ПХ	-2.15	+ 0.41	0.999	0.90	0.76
		БХ	-1.92	- 0.30	0.999	1.28	1.15
3.		ПХ [5, 16]	-1.96	- 1.72	0.999	0.81	0.68
		БХ [5]	-1.70	- 1.99		1.12	0.99
4.		ПХ [16]	-1.64	- 0.54		0.64	0.51
5.		ПХ [5, 17]	-0.95	- 0.54	0.995	0.34	0.21
		БХ [5]	-0.48	- 0.74		0.24	0.11
6.		ПХ [14, 18]	-1.56	- 1.13	0.999	0.47	0.13
		БХ [14, 19]	-1.07	- 1.15	0.995	0.44	0.10
7.		ПХ [14, 20, 21]	-4.98	- 0.90	0.999		
		БХ [14, 22]	-3.23	-1. 13	0.999		

<sup>а)</sup> Для систем № 3-7 величины  $\rho^0$  и  $\lg k_0$  пересчитаны заново. <sup>б)</sup>  $r$  - Коэффициент корреляции. <sup>в)</sup> Для систем № 2-6 в реакции с ПХ В.А.Пальмом [7] вычислены соответственно следующие значения  $\mathcal{L}$ : 1.05, 0.88, 0.64, 0.32 и 0.44.

дующим значениям:  $\lg k_0 = -0.90$ ,  $\rho^0 = -4.98$ ,  $\rho_R^+ = -0.65$  и  $\rho_R^- = -1.11$ . Для аналогичной серии с участием БХ тот же подход <sup>\*/</sup> дает величины:  $\lg k_0 = -1.13$ ,  $\rho^0 = -3.23$ ,  $\rho_R^- = -1.64$  и  $\rho_R^+ = -0.76$ .

Полученные здесь значения  $\rho^0$ ,  $\rho_R^+$  и  $\rho_R^-$  указывают на высокую чувствительность рассматриваемых реакционных серий к влиянию электронных эффектов заместителей, сравнимую с таковой для случая диссоциации замещенных анилин-ионов в воде ( $\rho^0 = -2.60$ ,  $\rho_R^+ = -0.83$  и  $\rho_R^- = -1.58$ ) [23]. Именно поэтому ПМЭ впервые был обнаружен и исследован при изучении указанных свойств аминопроизводных типа I.

Примерное равенство величин  $\rho_R^+$  для сравниваемых трех серий может свидетельствовать в пользу одинакового изменения заряда на аминогруппе при переходе от исходного к переходному (кинетика) или конечному (основность) состояниям <sup>\*\*/</sup>. Отсюда следует, что если при диссоциации анилин-ионов заряд на атоме азота изменяется почти на единицу, то и в реакциях ацилирования при переходе от исходного состояния к переходному изменение заряда должно быть также достаточно значительным. Последнее хорошо согласуется как с общими представлениями о механизме процессов ацилирования аминов [24], так и с расчетами разделения зарядов в переходном состоянии этих реакций [25] на основании данных по влиянию полярных эффектов среды на скорость указанных процессов.

Обращает на себя внимание тот факт, что величина  $k_0$  для реакции ПХ с аминопроизводными дифенил-N-метиламина несколько ниже аналогичной величины для той же реакции с производными дифениламина (табл. 3 и 5). Это на первый взгляд кажущееся странным явление можно объяснить тем

<sup>\*/</sup> Расчет производился по данным для анилинов с заместителями:  $p\text{-NH}_2$ ,  $p\text{-CH}_3$ ,  $m\text{-CH}_3$ ,  $H$ ,  $p\text{-Cl}$ ,  $m\text{-Br}$ ,  $m\text{-Cl}$ ,  $m\text{-NO}_2$  и  $p\text{-NO}_2$  [14,22].

<sup>\*\*/</sup> Абсолютное значение  $\rho_R^+$  зависит от величины эффекта заряда на реакционном центре и может характеризовать её.

обстоятельством, что постоянная  $\rho^0$  для системы дифенил-N-метиламина заметно выше (табл.5), чем в случае дифениламина, в результате чего соответствующие прямые на рис. I пересекаются.

Сравнение величин  $\rho^0$  (табл.5) показывает, что электронная проводимость систем типа I с азотсодержащими мостиками превышает таковую для случая бифенила, где бензольные ядра связаны между собой непосредственно, а также проводимость других мостиковых систем. При этом наиболее высоким значением  $\rho^0$  характеризуется система дифенил-N-метиламина. Этот факт свидетельствует о том, что действительно передающая способность систем типа I зависит от электронной плотности на мостиковом гетероатоме, так как в ряду мостиков  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NH}-$  и  $-\text{N}(\text{CH}_3)-$  наиболее высоким и электронодонорными свойствами должен обладать последний.

Так как способность мостика к сопряжению всегда сочетается с его индуктивным влиянием, то приведенные выше рассуждения носят скорее качественный, нежели количественный характер. Поэтому их желательно подкрепить некоторыми количественными данными. В качестве характеристики электронодонорной способности мостикового гетероатома мы воспользуемся постоянными  $\sigma_R^+$ , которые равны  $\sigma^+ - \sigma^0$  и отражают в данном случае способность группы  $p\text{-CH}_3\text{-M}$  в соединениях типа  $p\text{-CH}_3\text{-M-C}_6\text{H}_4\text{-}$  вступать в сопряжение через бензольное ядро с реакционным центром типа  $-\text{W}$ . Некоторые из известных значений  $\sigma^+$  и  $\sigma^0$  и вычисленные из них  $\sigma_R^+$  приведены в табл.6. Там же содержатся и значения  $\sigma_R^+$  для тех групп, для которых  $\sigma^+$  и  $\sigma^0$  были неизвестны ( $p\text{-CH}_3\text{-NH-}$ ,  $p\text{-CH}_3\text{-S-}$ ,  $p\text{-CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ ). Оценка каждой из этих величин производилась следующим образом. Так как значения  $\sigma^+$  для групп  $p\text{-CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$  и  $p\text{-CH}_3\text{-S-}$  известны (табл.6), то в этом случае необходимо определить только  $\sigma^0$ , что осуществлялось при помощи уравнения:

$$\sigma = \sigma^0 + \sigma_R^+ (\sigma^+ - \sigma^0) \quad (4)$$

Таблица 6.

№/№ п/п	п-CH <sub>3</sub> -M-	σ <sup>+</sup> [26]	σ <sup>0</sup> [26]	σ <sub>R</sub> <sup>+</sup>
1.	CH <sub>3</sub> -N(CH <sub>3</sub> )-	- 1.70	- 0.44	- 1.26
2.	CH <sub>3</sub> -NH-			- 1.09 <sup>б)</sup>
3.	CH <sub>3</sub> -S-	- 0.604	+ 0.237 <sup>а)</sup>	- 0.841
4.	CH <sub>3</sub> -O-	- 0.764	- 0.16	- 0.604
5.	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	- 0.295	- 0.095 <sup>а)</sup>	- 0.200
6.	CH <sub>3</sub> -	- 0.301	- 0.15	- 0.151

а) Вычислено по формуле (4). б) Взято из [7].

Соотношение (4) получается при обработке данных по диссоциации замещенных бензойных кислот в воде (стандартная серия для определения  $\sigma$ ) по уравнению (3) с учетом отсутствия члена  $\rho_R^- \sigma_R^-$  и равенства  $\rho = \rho^0 = 1$ . Перед тем, как использовать для указанной выше цели уравнение (4), в нем необходимо определить неизвестную величину  $\rho_R^+$ , что производилось путем манипуляций с тем же уравнением для случая заместителей с известными [26] (~20 заместителей) величинами  $\sigma$ ,  $\sigma^0$  и  $\sigma^+$ . Расчет при помощи метода наименьших квадратов дал величину  $\rho_R^+$ , равную<sup>\*</sup> 0.282, которая и была использована в названных выше расчетах  $\sigma^0$ , а затем  $\sigma_R^+$  (табл.6).

Для п-CH<sub>3</sub>-NH-группы мы воспользовались предложенным ([7], стр.241) значением  $\sigma_R^+$ , равным -1.09 (табл.6), полученным как среднее из величин для п-NH<sub>2</sub>- и п-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-групп.

Из рис.2 следует, что для систем с однозвенными мостиками существует определенная зависимость между их электронной проводимостью ( $\rho^0$ ) и величинами  $\sigma_R^+$  по данным обеих реакционных серий. Интересно отметить, что точка

<sup>\*</sup>/Близкое к этому значению (+ 0.29) было получено и В.А.Пальмом ([7], стр.195).

для мостиковой  $\text{CH}_2$ -группы, где нет неподеленных  $p$ -электронов, удовлетворительно ложится на одну прямую с мостиками, содержащими такие электроны. Это скорее всего указывает на однородный характер взаимодействия всех рассматриваемых мостиков с бензольными ядрами в системе типа  $\bar{I}$ . По-видимому,  $\sigma, \pi$ -сопряжение для систем с мостиковой группой  $-\text{CH}_2$  может играть роль, аналогичную  $p, \pi$ -соп-

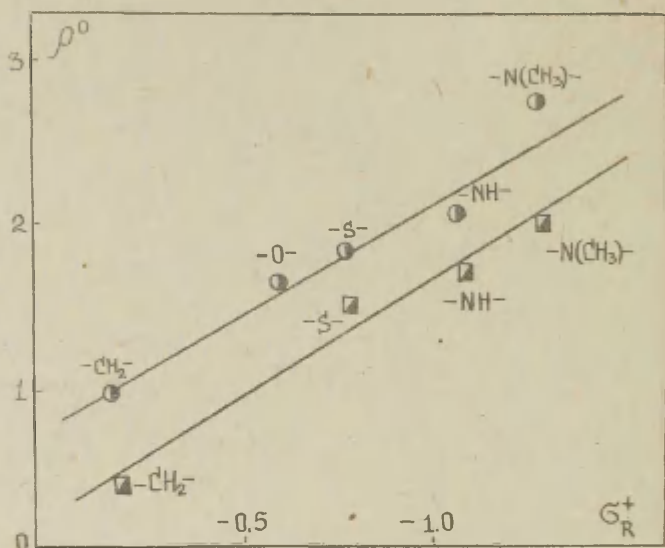


Рис.2. Зависимость  $\rho^0$  для систем типа  $\bar{I}$  от  $\sigma_R^+$  для  $p\text{-CH}_3\text{-M}$ -групп. (●) - Реакция с ПХ, (■) - реакция с БХ.

ряжению в системах с гетеромостиками [17]. Точка для сульфидного мостика на рис.2 также хорошо укладывается на прямую, несмотря на то, что у атома серы имеются вакантные  $d$ -орбиты, способные принимать участие в сопряжении (ср. [1, 3-5]). Это можно объяснить тем, что здесь, по-видимому, решающую роль играет способность серы именно к электронодонорному сопряжению.

Исходя из комбинированной природы ПМЭ [3-5], можно записать [7], что

$$\rho_{\text{эфф.}}^0 = \rho^0 (Z_{\text{II}}^{\text{ж}} Z_{\text{M}}^{\text{ж}} + \alpha Z_{\text{II}}^{\text{R}}) \quad (5)$$

где  $\rho_{\text{эфф.}}^0$  и  $\rho^0$  - соответственно характеризуют проводимость дриной мостиковой системы типа  $\bar{\text{I}}$  и фениленовой системы (реакция замещенных анилинов),  $Z_{\text{II}}^{\text{ж}}$  и  $Z_{\text{M}}^{\text{ж}}$  - соответственно коэффициенты проводимости только индукционного эффекта через п-фениленовую систему и мостик М,  $Z_{\text{II}}^{\text{R}}$  - коэффициент проводимости эффекта полярного сопряжения через п-фениленовую систему, а  $\alpha$  - мера изменения эффекта сопряжения мостиковой группировки с бензолными ядрами под индукционным воздействием заместителя. Уравнение (5) отражает тот факт, что электронное влияние заместителя на функциональную аминогруппу, характеризуемое величиной  $\rho_{\text{эфф.}}^0$ , осуществляется как по индукционному механизму (член  $\rho^0 Z_{\text{II}}^{\text{ж}} Z_{\text{M}}^{\text{ж}}$ ), так и по механизму сопряжения мостиковой группы с бензолными ядрами (член  $\rho^0 \alpha Z_{\text{II}}^{\text{R}}$ ). Используя значения  $Z_{\text{II}}^{\text{ж}} = 0.11$ ,  $Z_{\text{II}}^{\text{R}} = 0.43$ ,  $Z_{\text{M}}^{\text{ж}} = 1.00$  для проводимости через бифениленовую систему (мостик М отсутствует) и  $Z_{\text{M}}^{\text{ж}} = 0.4$  для одноатомной группировки<sup>\*</sup>/[7], мы вычислили при помощи (5) величины  $\alpha$  для рассматриваемых систем (табл. 5). Полученные значения обнаруживают явную тенденцию к увеличению с ростом электронодонорных свойств ( $\sigma_{\text{R}}^+$ ) мостикового звена  $\{-\text{CH}_2-\text{L}-\text{O}-\text{L}-\text{S}-\text{L}-\text{NH}-\text{L}-\text{N}(\text{CH}_3)-\}$ .

Вообще говоря, при определении  $\rho^0$  в неё автоматически включается некоторая постоянная, обусловленная полярным сопряжением [7], так как величины  $\sigma^0$  включают в себя как чисто индукционный эффект заместителя, так и некоторую резонансную составляющую, обусловленную сопряжением заместителя с бензолным ядром. Поэтому если рассматривать изучаемые системы типа  $\bar{\text{I}}$  как соответствующие анилины с п-Аг-М-заместителями, то вычисленные нами значения  $\alpha$  (табл. 5) должны включать некоторый член  $\alpha_0$ , обусловленный указанным сопряжением. С учетом высказанного выше предположения о том, что ПМЭ обусловлен изменением способности мостиковой группировки к электронодонорному

<sup>\*</sup>/В первом приближении принимается, что индукционная проводимость мостиков не зависит от их природы.

сопряжению, мы должны сопоставлять с величинами  $G_R^+$  именно разность  $\alpha - \alpha_0$  :

$$\alpha - \alpha_0 = \beta G_R^+ \quad (6)$$

где  $\beta$  - коэффициент пропорциональности. Значение  $\alpha_0$  применительно к системам типа I определяется как  $\alpha_0 = 0.145(Z_M^*/Z_{II}^R)$ , где множитель 0.145 характеризует [7] связь между резонансной составляющей в  $G^0$  и постоянными  $G^*$ . Численное значение  $\alpha_0$  для однозвенных мостиков равно 0.13, а для системы бифенила (без мостика) - 0.34.

Сопоставление величин  $\alpha - \alpha_0$  (табл.5) со значениями  $G_R^+$  показывает, что для обеих реакций действительно наблюдается прямолинейная зависимость (рис.3). При этом графики в соответствии с (6) проходят через начало координат. Как видно из табл.5, для системы бифенила величина

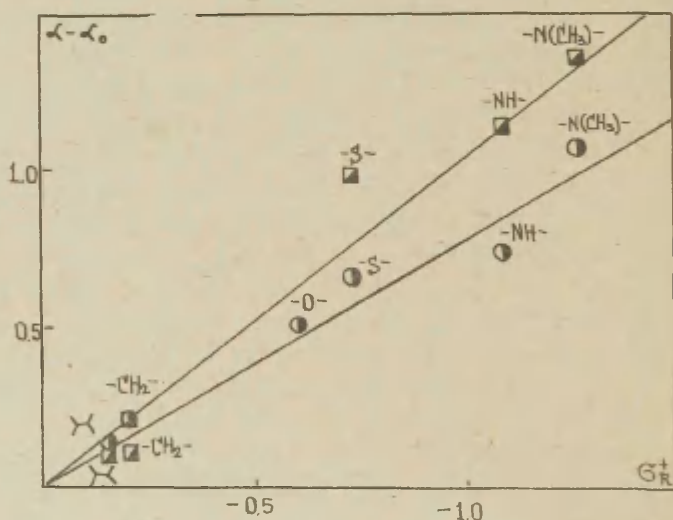


Рис.3. Зависимость  $\alpha - \alpha_0$  для систем типа I от  $G_R^+$  для  $p\text{-CH}_3\text{-M}$ -групп. (○) - Реакция с ПХ, (◻) - реакция с БХ ; X - система бифенила.

$\alpha - \alpha_0$  также больше нуля, и соответствующая точка на рис.3 удовлетворительно ложится на общую прямую с мостиковыми системами как в случае реакции с ПХ, так и с БХ. Причину этого явления объяснить пока ещё трудно. Однако не лишено основания предположение о том, что индукционное воздействие заместителя в какой-то мере сказывается на интенсивности сопряжения между бензольными ядрами. Последнее может быть, например, в том случае, когда имеет место некоторое изменение угла между плоскостями бензольных ядер [ I ] в системе бифенила при введении разных заместителей X.

Обращает на себя внимание заметное различие в наклоне полученных прямых на рис.3 : величина  $\beta$  для реакции БХ (-1.04) в 1.3 раза превышает аналогичное значение для реакции ПХ (- 0.80). Это несомненно связано с тем обстоятельством, что реакция БХ с аминами более чувствительна к эффектам сопряжения по сравнению с аналогичной реакцией при участии ПХ (как следует из предыдущего  $-\rho_R^+$  для реакций БХ в I.2 и  $\rho_R^-$  в I.5 раза больше, чем в случае ПХ).

Таким образом, рассмотренные выше результаты указывают на то, что ПМЭ в системах типа I обусловлен способностью мостиковой группы к электронодонорному сопряжению, изменяющемуся под индукционным действием заместителя X.

#### ВЫВОДЫ

Сопоставлены данные по кинетике реакций пикрилхлорида и бензоилхлорида с двуйдерными мостиковыми аминами, содержащими в качестве мостиков различные гетероатомы. Показано, что природа положительного мостикового эффекта, проявляющегося в указанных системах, определяется способностью мостиковой группировки вступать в сопряжение типа + R.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л.М.Литвиненко, Изв.АН СССР, ОХН, 1962, 1737.
2. Л.М.Литвиненко, Р.С.Чешко, С.В.Цукерман, ДАН СССР, 118, 946(1958).

3. Л.М.Литвиненко, Е.В.Титов, Р.С.Чешко, М.В.Щавинская, В.И.Рыбаченко, *ЖОрХ*, 2, 1857 (1966).
4. Л.М.Литвиненко, Р.С.Чешко, Р.С.Попова, *Реакц.способн. орг.соед.*, 1, в.2, 20 (1964).
5. Л.М.Литвиненко, Р.С.Попова, А.Ф.Попов, *Реакц.способн. орг.соед.*, 3, в.4(10), 17 (1966).
6. J.Nys, A.Dormael, *Jnd. Chim. Belge*, 26, 1107 (1961); К.Восёк, А.Мangini, R.Zahradnik, *J.Chem. Soc.*, 1963, 255 ; З.Б.Алауне, *Тр.АН Лит.ССР*, Б, 3(38), 91 (1964); Л.И.Лагутская, В.И.Данилова, *Ж.структ.хим.*, 6, 591 (1965) ; Р.С.Цеханский, *ЖОрХ*, 1, 1905 (1965) ; Ч.С. Франковский, Е.З.Кацнельсон, *ЖОрХ*, 4, 490 (1968).
7. В.А.Пальм , *Основы количественной теории органических реакций*, "Химия", Л., 231 (1967).
8. Л.М.Литвиненко, В.А.Дадали, Л.В.Савченко, *Реакц.способн.орг.соед.*, 4, в.3(13), 459 (1967).
9. R.Parker, T.Read, *J.Chem.Soc.*, 1962, 9.
10. P.H[m app, R.Dahmen, *Ber.*, 41, 3746 (1908).
11. J.Pachter, M.Kloetzel, *J.Am.Chem.Soc.*, 74, 1321 (1952).
12. Л.М.Литвиненко, Н.Ф.Левченко, *ЖОХ*, 30, 2750 (1960).
13. *Словарь орг.соед.*, ИЛ, М., т.1 142 (1949).
14. Л.М.Литвиненко, Р.С.Попова, *ЖОрХ*, 3, 718 (1967).
15. *Препаративная органическая химия*, ГХИ, М., 159 (1959).
16. Л.М.Литвиненко, Р.С.Чешко, *ЖОХ*, 30, 3682 (1960).
17. Л.М.Литвиненко, Н.Ф.Левченко, *ЖОХ*, 30, 1673 (1960).
18. Л.М.Литвиненко, Н.Ф.Левченко, *ЖОХ*, 29, 924 (1959).
19. Л.М.Литвиненко, А.П.Греков, в сб. "Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности", Изд.АН СССР, 860 (1955).
20. Л.М.Литвиненко, И.Г.Сыроватка, Т.С.Скорописова, С.В. Островская, *Укр.хим.ж.*, 25, 189 (1959).
21. Л.М.Литвиненко, Н.Ф.Левченко, Б.М.Красовицкий, Н.И. Титаренко, *ЖОХ*, 29, 2724 (1959).
22. F.Stubbs, C.Hinshelwood, *J.Chem.Soc., Suppl. Issue*, 1949, 71.
23. И.А.Коппель, В.М.Маремяэ, А.В.Туулметс, *Реакц.способн. орг.соед.*, 2, в.3(5), 39 (1965).

24. Н.М.Олейник, Автореферат диссертации, Киев (1967).
25. Л.М.Литвиненко, В.А.Савелова, Реакц.способн.орг.соед., (в печати).
26. Справочник химика, "Химия", М-Л., т.3, 935 (1964).

УДК 541.127 + 547.233

Ability of the Bridge Link in Binucleus  
Systems to the Electron-donor Conjugation and Electronic  
Conductivity.

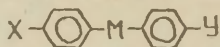
L.M.Litvinenko, A.F.Popov, R.S.Popova, L.P.Snagoschenko.

The Donetsk State University, The Donetsk Department of the  
Physical - Organic Chemistry of the Physical Chemistry  
Institute named after L.V.Pysarzhevsky AS Ukrainian SSR.

Received September 22, 1968.

S u m m a r y

Earlier [1-5] it was found out that in the systems of  
type



the electronic influence of the substituent X ( $\text{HO}_2$ , H,  $\text{NH}_2$ )  
to the reaction center Y ( $\text{NH}_2$ ) is transmitted more efficiently  
than in the biphenyle system, if M bridge is heteroatom  
(S, O). This phenomenon was called positive bridge ef-  
fect (PBE).

Systems containing imino- and N-methylimino- groups  
(see table 3 of the Russian text) have been investigated in  
the ones published earlier (table 5) shows, that conductivity  
of the investigated systems changes in the order:  $\text{N}(\text{CH}_3) > \text{NH}$   
 $> \text{S} > \text{O} > \text{CH}_2$ . Between the conductivity of the systems ( $\rho$ )  
and the magnitude  $\sigma_R$  of p- $\text{CH}_3$ -M-group, characterising the  
bridge ability to enter the electron-donating polar conju-  
gation exists the definite correlation (fig. 2). More strict  
dependence (fig. 3) is obtained using the treatment of the  
experimental data by the method proposed by V.A. Palm [7]. All  
this confirms assumption, that PBE of the investigated sys-  
tems is conditioned by the induction interaction of the sub-  
stituent X with reaction centre Y and conjugation of the brid-  
ge M with benzene cycle the last one depending on the inductive  
effect of the substituent.

О ЗАВИСИМОСТИ ТРАНСМИССИОННОГО КОЭФФИЦИЕНТА  $Z_{CH_2}^*$   
ОТ ХАРАКТЕРА РЕАКЦИОННОГО ЦЕНТРА.

С.В.Богатков, Е.Я.Борисова, Г.Р.Калинина, Т.Д.Соколова.

Московский институт тонкой химической технологии им.М.В.  
Ломоносова.

Поступило 22 сентября 1968 г.

Одним из важнейших вопросов теории индукционного влияния является вопрос о проводимости этого влияния через полиметиленовую цепочку. Из представления об индукционном эффекте как об однородном взаимодействии с необходимостью вытекает, что для любых систем  $X/CH_2/n/Y$ , независимо от  $X, Y$  и  $n$  должно сохраняться постоянное значение  $Z_{CH_2}^*$ . В.А.Пальмом в [1] убедительно показано, что в общем случае это условие не соблюдается, так как: 1/ величина  $Z_{CH_2}^*$  различна для электроотрицательных и для алкильных заместителей;

2/ для ряда электроотрицательных  $X$  нет постоянного значения  $Z_{CH_2}^*$ ;

3/ нельзя пренебрегать влиянием полиметиленовой цепочки при достаточно больших  $n$ .

В целом это свидетельствует о неоднородности индукционного взаимодействия. Дальнейшая разработка этой проблемы связана с изучением зависимости  $Z_{CH_2}^*$  от характера реакционного центра  $Y$ . В [1] подробно рассмотрена лишь одна серия - диссоциация карбоновых кислот, для которой/для т.н. "нормальных" заместителей, к которым относятся галоиды,  $NO, C_6H_5$  и некоторые другие/ найдена величина  $Z_{CH_2}^* = 0.388 \pm 0.013$ . Единственный рассмотренный в [1] пример, относящийся к аминам, охватывает ряд  $NC/CH_2/n/N/C_2H_5/2$ , для которого  $Z_{CH_2}^* = 0.475 \pm 0.023$ . Расхождение полученных величин  $Z^*$  автор объясняет аномалией  $CN$ -группы. С другой стороны, кажется возможным, что это различие связано с изменением характера реакционного центра. Хотя для окончательного решения вопроса необходимо иметь обширный экспериментальный материал высокой точности, отсут-

ствующий в настоящее время, некоторые предварительные данные могут быть получены уже сейчас. Рассмотрению их посвящена настоящая работа.

Для анализа мы выбрали из обширной сводки значений  $pK_a$  аммониевых ионов, данной Перриным [2], ряд величин  $pK_a$  для соединений вида  $X/CH_2/nNH_2$ , отвечающих следующим требованиям:

- а/точность определения не ниже 0.04ед.  $pK_a$ ;
- б/проведение определения при постоянной ионной силе и экстраполяция величин на бесконечное разведение;
- в/проведение определения в условиях термостатирования при 25° или при других температурах, позволяющих интерполировать в небольшом интервале /2-4°/.

Кроме величин, взятых из [2], нами были использованы некоторые более поздние данные [3, 4], отвечающие вышеперечисленным требованиям. Все значения  $pK_a$  приведены в табл. I /строки I-6/. В строках 7-10 этой таблицы приведены  $pK_a$  для некоторых других аминов, определенные с меньшей точностью и не отвечающие перечисленным требованиям. Как видно из табл. 2 и рис. I, включение их в корреляцию ухудшает ее параметры, но не меняет существенно  $Z^*_{CH_2}$ .

Для вычисления  $Z^*_{CH_2}$  мы использовали три способа, разработанные в [1]:

I - "p-p-способ" без учета влияния полиметиленовой цепочки / уравнение 1/:

$$pK_a^{n+I} = pK_a^0/I - Z^*_{CH_2}/ + Z^*_{CH_2} \cdot pK_a^n \quad /I/$$

Соответствующая уравнению /I/ линейная зависимость /по данным табл. I/ приведена на рис. I, результаты обработки по методу наименьших квадратов - в табл. 2. Легко видеть, что все точки подчиняются единой корреляции, независимо от величины n, аналогично тому, как это показано в [1] для кислот. В то же время большинство точек группируется в правом верхнем углу диаграммы, уменьшая надежность получаемой величины  $Z^*$ . Поэтому мы параллельно использовали 2 других способа определения :

II - "p-p"-способ с учетом влияния полиметиленовой цепочки /уравнение 2/:

Величины  $pK_a$  для аминов  $X/CH_2/NH_2$  округлены до 0.01ед/.

Табл. I.

№ п/п	X	n =					
		1	2	3	4	5	6
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	9.33	9.79	10.16	10.36	10.44	-
2	HO	-	9.50	9.96	10.19	10.36	10.46
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOC	7.64	9.06	9.71	10.15	10.30	-
4	NH <sub>2</sub> <sup>*</sup> /	-	9.63	10.16	10.35	-	-
5	OF <sub>3</sub> <sup>3,4</sup>	5.68	8.66	9.66	-	-	-
6	CN	5.34	7.75	-	-	-	-
7 <sup>***</sup> /	Br	-	8.49	8.93	-	9.62	10.60
8	CH <sub>3</sub> CO	-	8.37	9.07	9.62	-	-
9	CCl <sub>3</sub>	5.47	9.64	9.93	10.12	-	-
10	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> <sup>***</sup> /	-	7.15	8.77	9.48	-	-

\* / С учетом статистической поправки -lg2.

\*\* / Данные строк 7-10 получены при нефиксированных температуре и ионной силе.

\*\*\* / С учетом статистической поправки +lg2.

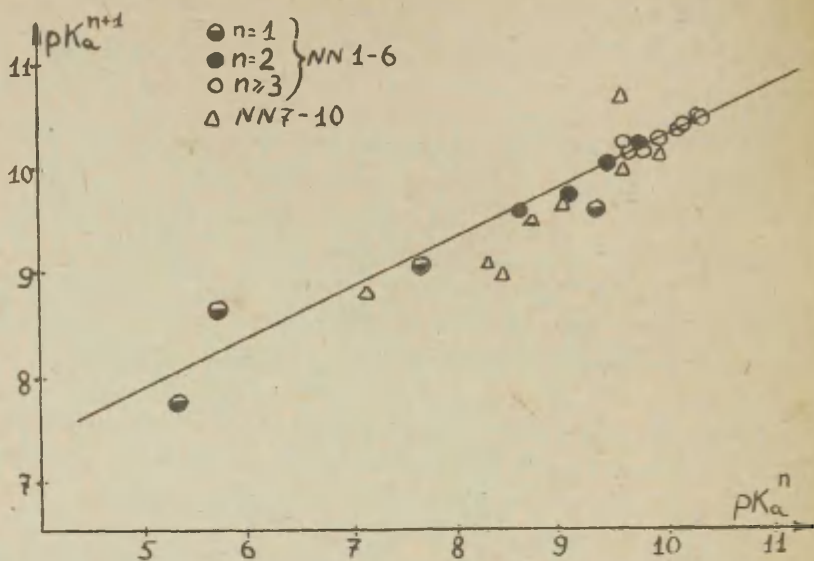
Результаты расчета  $Z_{CH_2}^*$  из  $pK_a$  аминов.

Табл. 2.

Метод <sup>*</sup> /	Строки табл. I	$Z_{CH_2}^*$	$\tau$	S	$pK_a^0$
I	I-6	0.47 ± 0.03	0.9335	0.087	10.45
I	I-10	0.50 ± 0.05	0.9669	0.186	10.44
II	I-6	0.50 ± 0.07	0.9794	3.35	-
III	I-6 <sup>**</sup> /	0.47 ± 0.05	-	-	-

\* / См. пояснения в тексте.

\*\* / При n = 1, 2; при n = 1-4  $Z^* = 0.45 ± 0.05$ .



$$pK_a^{n+1} - pK_a^n = /Z'_{CH_2}/^{n-1} \cdot /Z^*_{CH_2} - Z'_{CH_2}/ \cdot \rho^* \cdot \sigma^*_{CH_2} + \\ + Z^*_{CH_2} \cdot /pK_a^n - pK_a^{n-1}/; /2/$$

Принимая согласно [1] для передачи индукционного влияния алкильных заместителей  $Z'_{CH_2} = 0.2$ , получаем уравнение /3/:

$$\frac{pK_a^{n+1} - pK_a^n}{0.2^{n-1}} = A + Z^*_{CH_2} \cdot \frac{pK_a^n - pK_a^{n-1}}{0.2^{n-1}}; /3/$$

Соответствующая уравнению /3/ линейная зависимость приведена на рис.2, результаты обработки по методу наименьших квадратов в табл.2.

III - "σ - σ-способ" без учета влияния полиметиленовой цепочки/уравнение 4/:

$$Z^*_{CH_2} = \frac{pK_a^{n+1} - pK_a^0}{pK_a^n - pK_a^0}; /4/$$

Результаты расчета приведены в табл.2 и 3.

Хотя значения  $Z^*_{CH_2}$ , полученные разными способами, несколько отличаются друг от друга, но легко видеть, что все они значительно превышают величину 0.388, найденную в [1] для карбоновых кислот. Полученное значение практически совпадает с приведенным в [1]  $Z^*$  для серии цианаминов /0.475/, и, следовательно, нет оснований предполагать какую-либо аномальность CN-группы. Напротив, можно достаточно уверенно говорить о статистически достоверном различии  $Z^*_{CH_2}$  для карбоновых кислот и для аминов и приписать его влиянию характера реакционного центра - его зарядности и геометрии. Азот можно с достаточной точностью рассматривать как точечный реакционный центр, имеющий в незаряженном состоянии неподеленную пару электронов, а в заряженном - положительный заряд, также в значительной степени локализованный. Эти черты отсутствуют в кислотах и их производных, что, повидимому, и определяет различие в  $Z^*_{CH_2}$ . Пока нет возможности объяснить механизм этого эффекта и предсказать, как будет меняться  $Z^*$  в других реакционных сериях. Однако представляется вполне вероятным ожидать,

Значения  $Z_{\text{CH}_2}^*$ , вычисленные по "Б-Б-способу"/уравнение 4/  
Табл.3.

№	X	n =			
		1	2	3*/	4*/
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.540	0.440	0.310	0.555
2	HO	-	0.515	0.532	0.346
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ООС	0.478	0.532	0.406	0.500
4	NH <sub>2</sub>	-	0.353	0.344	-
5	CF <sub>3</sub>	0.376	0.442	-	-
6	CN	0.528	-	-	-

\*/Результаты, вычисленные для n = 3 и 4, обладают малой точностью, так как  $pK_a$  близко к  $pK_a^0/10.45/$ .

Сравнение величин  $\sigma_x^*$ , полученных из реакционной способности кислот с  $Z^* = 0.388$ , и из основности аминов с  $Z^* = 0.47$ .

Табл.4.

X	$\sigma_x^*$		$\sigma_{\text{XCH}_2}^*$	
	По данным [1]	из $pK_a$ аминов	По данным [5]	из $pK_a$ аминов
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.62	0.72	0.215	0.34
HO	1.31	1.32	0.55	0.62
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ООС	1.98	1.90	0.77	0.89
CF <sub>3</sub>	2.49	2.46	1.00	1.18
CN	3.25	3.30	1.30	1.55
CCl <sub>3</sub>	2.61	3.20	1.06	1.51
Br	2.63	2.69	1.00	1.26

что для каждой группы реакционных серий, характеризующихся определенным типом реакционного центра, коэффициент  $Z^*$  будет различным. Это подтверждает неоднородность индукционного взаимодействия, подробно рассмотренную в [1], и, по сути, эквивалентно отрицанию возможности существования абсолютно универсальных  $\sigma^*$ -констант для заместителей вида  $X/CH_2/n$  с переменным  $n$ . Такой вывод кажется противоречащим накопленному за последние десятилетия огромному материалу, свидетельствующему о возможности применения одних и тех же значений  $\sigma^*_X$  самым разнообразным реакционным сериям. В частности, Холл [6] а позже Кондон [7], используя  $\sigma^*$  Тафта, получили удовлетворительную корреляцию для основности алифатических аминов. Это противоречие объясняется при анализе данных, приведенных в табл. 4. Оказывается, что величины  $\sigma^*_X$ , рассчитанные из данных по константам диссоциации кислот или по константам скорости гидролиза их эфиров [1, 5] и  $\sigma^*_X$ , вычисленные из  $pK_a$  аминов  $XCH_2NH_2$  и  $X/CH_2/2NH_2$  полагая эту серию за установочную и принимая  $Z^*_{CH_2} = 0.47$ , в большинстве случаев /за исключением  $X=CCl_3$ / близко совпадают. Это и позволяет использовать одни и те же значения  $\sigma^*$  для различных реакционных серий  $X/CH_2/n$  при  $n = 0, 1$ , и в ряде случаев с не очень большой ошибкой при  $n = 2$ . Именно эти и только эти случаи были использованы в корреляциях [6, 7]. Что касается соединений с  $n > 2$ , то  $\sigma^*$  для них при любом  $Z^*$  не очень сильно отличаются от 0, что не позволяет заметить неточность при обычном корреляционном анализе. Таким образом, широкая применимость уравнения Тафта и его  $\sigma^*$ -констант является прямым следствием их приближенности. Для принципиального решения вопроса необходимо накопление данных по реакционным сериям с изменяющейся в широких пределах длиной полиметиленовой цепочки и различными реакционными центрами.

#### Выводы.

1. Из данных по основности аминов  $X/CH_2/nNH_2$  вычислен трансмиссионный коэффициент  $Z^*_{CH_2}$  и показано, что он отличается от  $Z^*$ , полученного для серии карбоновых кислот.

2. Найдено, что значения  $\sigma^*_X$ , полученные из обоих реак -

ционных серий, близко совпадают между собой, что и объясняет широкую применимость уравнения Тафта.

3. Зависимость коэффициента  $\rho_{CH_2}^*$  от характера реакционного центра подтверждает принципиальную неоднородность индукционного взаимодействия.

#### Литература.

1. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Л., 1967.
2. D. D. Perrin, Dissociation constants of organic bases in aqueous solution, London, 1965.
3. А. В. Подольский, Л. С. Герман, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1967, II 34.
4. M. S. Raasch, J. Org. Chem., 27, 1406 (1962).
5. Р. У. Тафт, в кн. "Пространственные эффекты в органической химии", М., 1960.
6. H. K. Hall, J. Am. Chem. Soc., 79, 5441, 5444 (1957).
7. F. E. Condon, J. Am. Chem. Soc., 87, 4481 (1965).

УДК 541.127 + 547.021

ON THE DEPENDENCE OF FALL-OFF FACTOR  $Z_{CH_2}^*$  ON THE REACTION  
CENTRE CHARACTER.

S.V. Bogatkov, E. Ja. Borisova, G. R. Kalinina, T. D. Sokolova.  
Moscow M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical  
Technology.

Received September 22, 1968.

SUMMARY

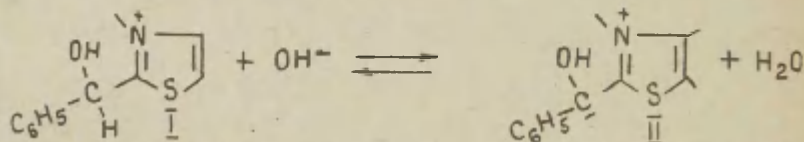
If the inductive effect had been the homogenous interaction, inductive fall-off factor  $Z_{CH_2}^*$  should have been independent of X, Y, n for all series  $X(CH_2)_nY$ . But V.A. Palm showed [1], that  $Z_{CH_2}^*$  depended on X and n. In the present paper the amines  $X(CH_2)_nNH_2$  are examined, and  $Z_{CH_2}^*$  is calculated from their  $pK_a$  by  $\rho - \rho$ -method (equations 1, 3) and  $\sigma - \sigma$ -method (equation 4). The obtained value  $Z_{CH_2}^* = 0.47 \pm 0.03$ , (Table 2) differs from  $Z_{CH_2}^* = 0.388$ , which was found for the acids  $X(CH_2)_nCOOH$  [1]. It seems, that  $Z_{CH_2}^*$  depends on the reaction centre character and, probably, should be different for other reaction series. This confirms, that the inductive interaction is unhomogenous and that the  $\sigma^*$ -constants are non-universal. But  $\sigma_x^*$ , calculated from  $pK_a$  amines, are close to those from  $pK_a$  acids, (Table 4), therefore they can be used for the approximate calculations.

# ИОН-РАДИКАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ АЦИЛОИНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ СОЛЯМИ ТИАЗОЛИЯ

А.Ф.Бабичева, О.М.Полумбрик и А.А.Ясников  
Институт органической химии АН УССР, г. Киев

Поступило 12 июля 1968 г.

Соли тиазолия [I] катализируют ацилоиновою конденса-  
цию бензальдегида, которая протекает через стадию образования  
промежуточного соединения [2] между тиазолиевой солью и бенз-  
альдегидом. Реакция имеет место только в присутствии щелочи,  
которая необходима для образования промежуточного соединения,  
и также превращения его в карбанион. Образование постулиро-  
ванного ранее в этой реакции карбаниона было недавно доказа-  
но при помощи метода ЯМР [3].



Изучая эту реакцию, мы нашли, что при образовании бензоина  
возникает парамагнитное промежуточ-  
ное соединение, дающее сигнал ЭПР.  
Вид спектра показан на рис.1.

$g$ -Фактор близок к  $g$ -фактору ДФПГ.  
Сигнал в условиях опыта не возни-  
кает, если на бензальдегид и тиа-  
золиевую соль порознь действовать  
раствором КОН. Наибольшую интен-  
сивность сигнал имеет сразу после  
смешения тиазолиевой соли, бензаль-  
дегида и щелочи и затухает по мере  
прохождения реакции.

Величина сигнала, как показывает  
рис.2, зависит от концентрации ще-  
лочи. Она максимальна при концент-  
рации КОН 0.1 моля/л. Константы

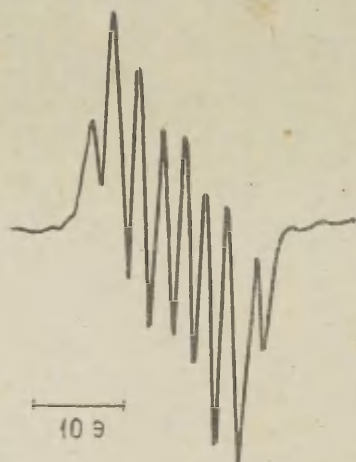


Рис.1

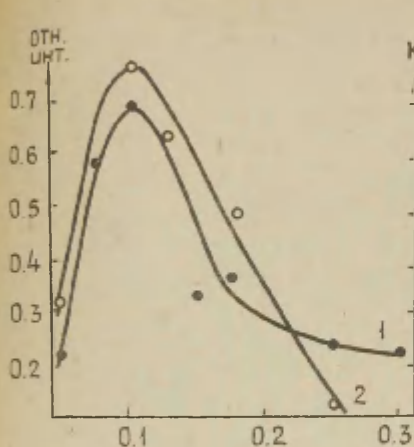


Рис. 2

Изменение интенсивности сигнала (I) и  $k_2$  уравнения  $V = k_2 [\text{бензальдегид}]^2$  (2) в зависимости от концентрации щелочи. Концентрации моль/л; бензальдегид 0.425, 3-бензил-4-метилтиазолийхлорид 0.0425

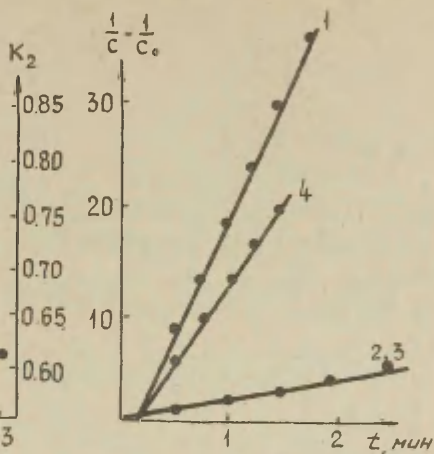


Рис. 3

Величина  $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}$  для изменения интенсивности сигнала во времени.  $18,6^\circ$ ; концентрации моль/л; бензальдегид 0.425, 3-бензил-4-метилтиазолийхлорид 0.0425; 1 - КОН 0.051, 2 - КОН 0.102, 3 - КОН 0.127, 4 - КОН 0.306.

$k_2$ , рассчитанные для бензоиновой конденсации по уравнению  $V = k_2 [\text{бензальдегид}]^2$ , симпатны изменению величин интенсивности сигналов, снятых через одну минуту после сливания всех компонентов.

Интенсивность сигнала падает во времени, следуя закону второго порядка, как это показывает рис. 3. Конденсация бензальдегида, катализируемая солями тиазолия, крайне чувствительна к следам кислорода — следы кислорода в разбавленных спиртовых растворах мгновенно останавливают

реакцию. Для протекания реакции наиболее благоприятен спирт. В диметилформамиде, ацетонитриле, диоксане, тетрагидрофуране реакция затруднена.

Участие ион-радикалов в ацилоиновой конденсации можно истолковать двумя схемами.

Схема А. Гидроксил-ион образует II, который затем в соответствии со схемами Рассела и сотр., предложенными для образования анион-радикалов [4,5,6], превращается в анион-радикал (III), который взаимодействует с бензальдегидом, давая бензоин.

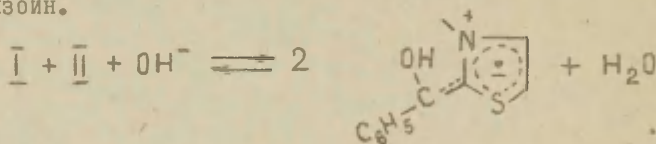
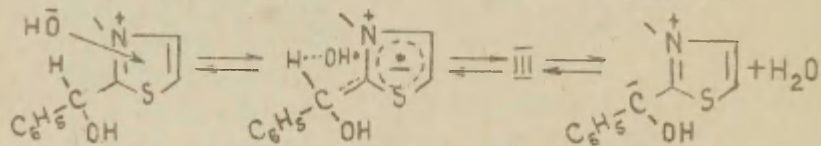


Схема Б.  $\text{OH}^-$  передает один электрон на тиазолиевое кольцо промежуточного соединения I. Перенос одного электрона на органические молекулы был постулирован Блюменфельдом [7,8]. Вслед за переносом электрона происходит отрыв  $\text{OH}$ -радикалом атома водорода и превращение анион-радикала в



карбанион, который конденсируется с бензальдегидом. В этом механизме ион-радикал является промежуточным соединением на пути образования карбаниона. Схема Б хорошо объясняет специфичность в действии тиазолиевых солей в ацилоиновой конденсации и, очевидно, более вероятна для интерпретации механизма этой реакции.

Мы полагаем, что дальнейшее исследование влияния заместителей как в альдегиде, так и в тиазолиевой соли, позволит пролить свет на механизм этой реакции, которую можно рассматривать как модель биохимического процесса, протекающего при участии тиаминпирофосфата.

Литература.

1. Ugai, Tanaka, Dokawa, J.pharm.Soc., Japan, 63, 296, /1943/.
2. R.Breslow, J.Am.Chem.Soc., 80, 3719, /1958/.
3. J.J.Mieval, R.G.Votaw, L.O.Krampitz, U.Z.Sable, Biochim. Biophys.Acta, 141, 205, /1967/.
4. G.A.Russell, E.G.Janzen, E.T.Strom, J.Am.Chem.Soc., 84, 4155, /1962/.
5. G.A.Russell, E.G.Janzen, E.T.Strom, J.Am.Chem.Soc., 86, 1807, /1964/.
6. G.A.Russell, E.J.Geels, J.Am.Chem.Soc., 87, 122, /1965/.
7. Р.Ф.Фомин, Л.А.Блюменфельд, Б.И.Сухоруков, ДАН СССР, 157, 1199, /1964/.
8. Д.Ш.Бурбаев, Л.М.Райхман, Р.Ф.Фомин и Л.А.Блюменфельд, Изв. АН СССР, 7, 1610 /1967/.

JON-RADICAL MECHANISMS OF ACYLOIN CONDENSATION,  
CATALYSED BY SALTS OF THIAZOLIUM.

A.F.Babitcheva, O.M.Polumbrik, A.A.Yasnikov  
Institute of Organic Chemistry, Academy of  
Sciences of Ukrainian SSR, Kiev.

Received July 12, 1968.

S U M M A R Y

The existence of intermediate ion-radical in acyloin condensation catalysed by thiazolium salts has been found by EPR method. The mechanisms of the reaction are proposed.

КИНЕТИКА ОСНОВНОГО ДЕЙТЕРООБМЕНА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

У. Влияние состава среды на скорость водородного обмена азотсодержащих гетероциклов.

И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, Ю.М.Капустин  
Государственный институт прикладной химии, Ленинград

Поступило 4 июля 1968 г.

В предыдущих сообщениях /1-3/ проанализированы параметры активации реакции дейтерообмена ряда азотистых гетероциклов и их N-окисей в спиртовой среде. В качестве одной из причин различных тенденций во взаимодействии рассматриваемых групп соединений со средой указано на возможность специфической сольватации азотистых гетероциклов молекулами спирта. Способность гетероатома азота к образованию прочных водородных связей с молекулами гидроксилсодержащих растворителей хорошо известна из спектроскопических данных /4/ и химического эксперимента /5/.

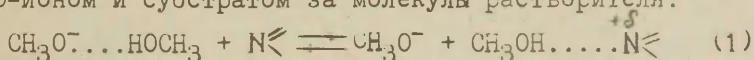
Продолжая исследование механизма обменной реакции, мы изучили в настоящей работе ход изменения кинетических характеристик водородного обмена гетероциклических соединений, обусловленный присутствием в растворе веществ, способных ослаблять или усиливать водородные связи реагентов с молекулами растворителя.

Изменение состава среды достигалось тремя различными способами: 1) путем проведения реакции обмена в среде "чистого" спирта; 2) путем разбавления спиртового раствора алкоголята калия апротонным биполярным растворителем - диметилформамидом (ДМФ); 3) путем разбавления раствора "тяжелого" спирта ( $\text{CH}_3\text{O}^- + \text{CH}_3\text{OD}$ ) "легким" ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )

Изотопный обмен водорода в "чистом" спирте (ROD). Параллельное изучение реакций дейтерообмена ароматических СН-связей гетероциклических соединений с раствором алкоголята калия в спирте и с "чистым" спиртом затруднительно

ввиду весьма малой скорости обмена в среде последнего. Сравнение параметров активации обеих реакций удалось осуществить только на примерах N-окисей пиразина, 3-нитропиридина и 3-фторпиридина. Результаты представлены в таблице 1. Там же приведены аналогичные данные для реакции дейтерообмена некоторых метилзамещенных гетероциклов. Поскольку механизм взаимодействия азотистых гетероциклов и их метильных производных со средой однотипен /1/, представляется возможным рассмотреть наблюдаемые изменения кинетических характеристик обменного процесса с единой точки зрения.

По-видимому, общей особенностью механизма дейтерообмена N-содержащих гетероциклов является то, что энергия активации изотопного обмена в "чистом" спирте на 3-10 ккал/моль ниже, чем в спиртовом растворе алкоголята калия, хотя скорость обмена в последнем случае на 2-5 порядков выше /2,3/. Полученный результат свидетельствует об осложнениях в механизме дейтерообмена; он может быть объяснен тем, что добавление алкоголята калия к спирту приводит к возникновению в растворе двух типов водородной связи, вследствие чего имеет место конкуренция между RO<sup>-</sup>-ионом и субстратом за молекулы растворителя:



От положения равновесия (1) зависит возможность участия гетероароматической молекулы в обменном процессе в "свободной" или протонированной (более обменоспособной /2,3,7/) форме.

Сравнение ИК- и ПМР-спектров спиртовых растворов алкоголятов щелочных металлов со спектрами индивидуальных растворителей /8,9/ позволяет сделать вывод, что водородная связь в первом случае является значительно более сильной, т.е. равновесие (1) смещено в сторону образования "свободного" гетероцикла. В отсутствии алкоголят-ионов вероятность образования водородных мостиков типа RO-H...N<sup>+</sup> возрастает пропорционально основности гетероцикла /2,3/.

Таблица 1

Кинетические характеристики дейтерообмена в спирте и спиртовом растворе алкоголята калия.

Соединение	Обмен атомы	Состав среды	t, °C	K · 10 <sup>5</sup> сек <sup>-1</sup>	E ккал моль	lgA
3-фторпиридин-N-окись	2	0,1н CH <sub>3</sub> OK + CH <sub>3</sub> OD <sup>1)</sup> CH <sub>3</sub> OD	-	-	22,0	14,6
			80	0,5	24,0	9,6
			100 120	2,0 10,0		
3-нитропиридин-N-окись	2	0,1н CH <sub>3</sub> OK + CH <sub>3</sub> OD <sup>1)</sup> CH <sub>3</sub> OD	-	-	14,3	8,9
			65	1,0	17,1	6,0
			80 100	3,1 11,0		
2-метилпиридин-N-окись	CH <sub>3</sub>	0,57н C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OK + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OD CH <sub>3</sub> OD	-	-	19,9	11,1
			-	-	22,6	6,2
N-окись пиперазина	2,6	0,6н CH <sub>3</sub> OK + CH <sub>3</sub> OD 0,1н CH <sub>3</sub> OK + CH <sub>3</sub> OD 0,1н (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N + CH <sub>3</sub> OD	-	-	24,7	15,3
			-	-	22,7	12,2
			-	-	15,7	3,2
2-метилпиперидин <sup>2)</sup>	CH <sub>3</sub>	0,57н C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OK + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OD CH <sub>3</sub> OD	-	-	24,7	10,0
			-	-	18,2	4,3
2-метилхинолин <sup>2)</sup>	CH <sub>3</sub>	0,57н C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OK + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OD CH <sub>3</sub> OD	-	-	20,8	9,8
			-	-	13,3	2,4
2-метилхиноксалин	CH <sub>3</sub>	0,6н CH <sub>3</sub> OK + CH <sub>3</sub> OD  CH <sub>3</sub> OD	0	1,1	18,3	9,7
			10	3,4		
			20	11,0		
			120	0,19	15,6	2,9
			140 160	0,5 1,3		
9-метилфенантридин <sup>2)</sup>	CH <sub>3</sub>	0,57н C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OK + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OD CH <sub>3</sub> OD	-	-	20,9	10,2
			-	-	13,0	3,3
β-нафтохинональдин <sup>2)</sup>	CH <sub>3</sub>	0,57н C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OK + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OD CH <sub>3</sub> OD	-	-	22,5	10,0
			-	-	16,1	3,5

1) Кинетические данные взяты из /6/.

2) Взято из /2/.

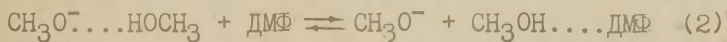
3) Приведены средние из 5-8 измерений констант скорости.

Возможность специфической сольватации N-содержащих гетероциклов способствует, таким образом, лабильности СН-связи, которая влечет за собой понижение величины  $E_a$ .

Судя по тому, что для N-окисей, не содержащих гетероатома N, наблюдаются "правильные" тенденции в изменении констант скорости и параметров активации ( $E_a^{ROD} > E_a^{RO+ROD}$ , см. табл. 1), N-окисная группа в гораздо меньшей степени склонна к специфическим взаимодействиям с молекулами спирта. Последнее заключение находится в соответствии с фактом резкого понижения основных свойств ароматических N-окисей по сравнению с соответствующими неокисленными гетероциклами ( $\Delta pK_a \approx 5$ ).

Изотопный обмен водорода в растворе  $RO^- + ROD + ДМФ$ .  
Как известно, влияние апротонных биполярных растворителей на скорость реакций сложным образом зависит от свойств других компонент среды и природы реагентов /9-11/. Из представленных в табл. 2 данных видно, что добавление ДМФ к раствору  $CH_3O^- + CH_3OD$  в 3-30 раз ускоряет процесс обмена ароматических N-окисей, но практически не изменяет (или несколько замедляет) скорость изотопного обмена атомов водорода кольца азотистых гетероциклов.

Наличие двух компенсирующих друг друга типов взаимодействий ДМФ с участниками обменного процесса в основном и переходном состоянии должно быть принято во внимание при интерпретации полученных результатов. С одной стороны, благодаря высокой способности ДМФ акцептировать водородные связи и пониженной склонности к сольватации анионов /8-10/, в его присутствии смещается вправо равновесие (2):



Это вызывает повышение нуклеофильности  $CH_3O^-$ -иона и способствует тем самым увеличению скорости обмена. С другой стороны, по той же причине добавление ДМФ смещает вправо равновесие (3):

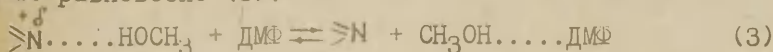


Таблица 2.

Влияние ДМФ на скорость обмена ароматических  
СН-связей.

Соединение	Обмен. атомы	t, °C	A <sup>1)</sup>		K <sub>2</sub> /K <sub>1</sub>
			K <sub>1</sub> · 10 <sup>5</sup> , сек <sup>-1</sup>	K <sub>2</sub> · 10 <sup>5</sup> , сек <sup>-1</sup>	
Хинолин-2D <sup>2)</sup>	2	180	0,64	0,36	0,6
Хиноксалин	2,3	180	4,7	0,32	0,07
3-бромпиридин	4	130	5,0	1,3	0,26
3-фторпиридин	4	100	3,1	1,0	0,3
N-окись пириди- на-2D <sub>1</sub>	2	55	0,4	2,8	7,0
3-нитропири- дин-N-окись	2	-20	2,2	9,0	4,1
		-30	0,7	2,4	3,3
3-фторпиридин- N-окись	2	-25	1,6	44,0	27,0
3-бромпиридин- N-окись	2	0	1,7	12,0	7,2
4-метоксипири- дин-N-окись-2,6D <sub>2</sub>	2,6	50	0,8	8,0	10,0
4-хлорпиридин- N-окись-2,6D <sub>2</sub>	2,6	30	2,5	38,0	15,0
1,3-динитро- бензол	2	0	0,04	10,0	250

1) Условные обозначения: А - 0,1н CH<sub>3</sub>OK + CH<sub>3</sub>OD(H);  
В - 0,1н CH<sub>3</sub>OK + CH<sub>3</sub>OD(H) + ДМФ; соотношение  
спирт:ДМФ = 1:3 (по объему).

2) Константы скорости измерены при концентрации  
CH<sub>3</sub>OK = 0,6н.

Уменьшение специфической сольватации гетероциклического основания, вклад которой в стабилизацию переходного состояния азотистых гетероциклов весьма существенен /1/, ведет к понижению их обменной способности.

С учетом сказанного малая чувствительность обменных реакций азотистых гетероциклов к добавкам ДМФ может быть объяснена тем, что влияние последнего на положения равновесий (2) и (3) является соизмеримым<sup>x)</sup>. В случае N-окисей, где вклад специфической сольватации субстрата заметно ниже /1/, эффект десольватации  $\text{CH}_3\text{O}^-$ -иона оказывается более существенным; он определяет ускорение обменного процесса в целом.

С излагаемой точки зрения понятно также, почему дейтерообмен м-динитробензола (для которого характер активирующего влияния заместителей на реакционный центр аналогичен таковому для 3-замещенных N-окисей /1,6/) ускоряется добавками ДМФ в 15-20 раз сильнее (см. табл. 2); в отличие от ароматических N-окисей нитроароматические соединения практически не проявляют основных свойств ( $\text{pK}_a$  нитробензола как основания равно - 12,7), тем самым резко понижается возможность дезактивации обменного процесса по уравнению (3).

Вторичный изотопный эффект растворителя (в.и.э.р.). Результаты измерений в.и.э.р. в реакциях водородного обмена дают дополнительную информацию о механизме взаимодействия гетероароматических субстратов со средой. Из данных табл. 3 видно, что константы скорости дейтерообмена азотистых гетероциклов весьма чувствительны к изменениям изотопного состава спирта. В.и.э.р., характеризуемый величиной отношения  $K_{(\text{ROD})}^{\text{D}} / K_{(\text{ROD})}^{\text{H}}$ , колеблется в пре-

x) При изотопном обмене метильных производных азотистых гетероциклов добавление ДМФ повышает скорость реакции в 50-100 раз. Этот результат находится в согласии с выводами предыдущей работы /1/ об относительном уменьшении роли сольватации в стабилизации карбанионов типа  $\text{Het}-\text{CH}_2^-$  по сравнению с "фенидными" карбанионами типа  $\text{Het}$

Таблица 3

Вторичный изотопный эффект растворителя в реакции основного дейтеробмена.

Соединение	Обмен. атомы	Состав среды	t, °C	$K \cdot 10^5$ <sup>1)</sup> сек <sup>-1</sup>	$K^d \cdot 10^5$ <sup>2)</sup> сек <sup>-1</sup>	$K^D/K^d$	$pK_a^{CH_3}$ <sup>3)</sup>	$pK_a^{NH}$ <sup>4)</sup>
3-метилпиридин	CH <sub>3</sub>	0,57nC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OK+C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OD(H)	160	0,56	0,28	2,0	37	5,68
2-метилпиридин	CH <sub>3</sub>	———— " ————	105	3,2	2,4	1,3	33	5,97
4-метилпиридин	CH <sub>3</sub>	———— " ————	75	5,7	2,6	2,2	30	6,02
2,5-диметилпиразин	CH <sub>3</sub>	———— " ————	50	1,7	0,3	5,5	28	
2-метилхинолин	CH <sub>3</sub>	———— " ———— CH <sub>3</sub> OD	70	23,0	3,4	6,7	29	5,41
			130	6,0	0,54	11	(17)	
2-метилхиноксалин	CH <sub>3</sub>	0,6nCH <sub>3</sub> OK+CH <sub>3</sub> OD(H)	20	9,5	1,3	7,3	25	
Пиридин-N-окись	2,6	———— " ————	55	9,4	4,6	2,0	-	0,79
2-метилпиридин-N-окись	CH <sub>3</sub>	0,57nC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OK+C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OD(H)	0	2,6	0,9	2,9	25	< 1,0
3-фторпиридин-N-окись	2	0,1nCH <sub>3</sub> OK+CH <sub>3</sub> OD(H)	-25	1,6	0,9	1,8	-	< 1,0
1,3-дифторбензол	2	0,6nCH <sub>3</sub> OK+CH <sub>3</sub> OD(H)	65	4,0	1,7	2,4	-	-

1) Содержание дейтерия в спирте 95 ат.%; 2) Содержание дейтерия в спирте 15 ат.%.  
3) Взято из /3/. 4) Взято из /18/.

делах от 1,3 до  $11^x$ ). Не наблюдается четкой зависимости между величиной в.и.э.р. и кинетическими характеристиками обменного процесса, однако значения  $K_{(ROD)}^D / K_{(ROD)}^H$  обнаруживают тенденцию к повышению по мере усиления СН-кислотности гетероароматических карбокислот. В.и.э.р. при обмене N-окисей и замещенных бензолов изменяется в значительно более узком интервале: изменение содержания дейтерия в спирте от 20 до 95 ат. % повышает константы скорости дейтерообмена в 1,5-3 раза (табл.3).

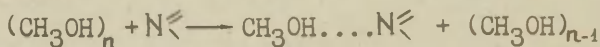
Сам факт ускорения многих протолитических реакций в дейтерированной среде хорошо известен /12,13/ и обычно объясняется большей силой оснований в "тяжелом" растворителе (при  $80^\circ$   $OH^-$ -ион в  $H_2O$  в 1,6 раза более сильное основание, чем  $OD^-$ -ион в  $D_2O$  /14/). Допустив аналогичную возможность для реакций изотопного обмена в спиртовой среде, следовало ожидать близких величин в.и.э.р. в обменных реакциях субстратов, обнаруживающих примерно одинаковую СН-кислотность. Эксперимент, однако, этого не подтверждает. Так, например, несмотря на совпадение численных значений  $pK_a^{CH}$  2-метилхиноксалина и 2-метилпиридин-N-окиси ( $pK_a^{CH} = 25$  /3/) в.и.э.р. при дейтерообмене этих карбокислот различается более, чем в 2 раза. Наблюдаемые изменения величин в.и.э.р. могут быть объяснены при учете различий в механизме сольватации сравниваемых гетероароматических молекул.

В реакциях дейтерообмена ароматических N-окисей, где основной вклад во взаимодействие среды с субстратом вносит десольватация  $CH_3O^-$ -иона, ответственной за ускорение процесса обмена в "тяжелом" спирте является изотопная разность энергий превращения ассоциированных молекул спирта, сольватирующих  $CH_3O^-$ -ион (исходное состояние) в мономеры  $CH_3OD$  или  $CH_3OH$  (переходное состояние). Согласно /12,15/ максимальная изотопная разность энергий ассо-

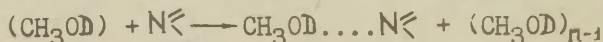
x) Величина отношения  $K_{(ROD)}^D / K_{(ROD)}^H = 7-10$  для дейтерообмена хинальдина и 2-метилхиноксалина свидетельствует о наличии одного из самых высоких в.и.э.р., наблюдавшихся в реакциях изотопного обмена водорода.

циации "легкой" и "тяжелой" молекул гидроксилсодержащего растворителя может быть приближенно найдена из разности частот, принадлежащих ОН-валентным колебаниям мономерной и ассоциированной молекул "легкой" формы. В нашем случае  $\nu$  мон. -  $\nu$  ассоц.  $\approx 350 \text{ см}^{-1} / 16 /$  и, если считать, что в переходном состоянии разрываются две водородные связи ОН, то  $K_{(ROD)}^D / K_{(RON)}^D \approx 2,4$  ( $50^\circ\text{C}$ ), т.е. измеренные при дейтерообмене ароматических N-окисей значения в.и.э.р. близки к теоретическому максимуму.

В случае обмена азотистых гетероциклов, проявляющих повышенную склонность к специфической сольватации, атака реагента ( $\text{CH}_3\text{OH}$  или  $\text{CH}_3\text{OD}$ ) на гетероатом азота требует дополнительного разрыва водородных связей в цепочечных ассоциатах:



или



Поскольку энергия разрыва водородных связей  $-\text{O}-\text{H} \dots \text{O}-$  в среде "легкого" спирта больше, чем энергия разрыва связей  $-\text{O}-\text{D} \dots \text{O}-$  в среде "тяжелого" спирта, обогащение растворителя дейтерием благоприятствует специфической сольватации субстрата, способствуя тем самым ускорению обменного процесса. Сольватационное взаимодействие вносит, таким образом, дополнительный вклад в измеряемую величину в.и.э.р.

#### Экспериментальная часть.

Методика изучения обменных реакций в среде "чистого" спирта, растворе  $\text{RO}^- + \text{ROD}$  и  $\text{RO}^- + \text{ROD} + \text{DMF}$ , методы изотопного анализа и обработки кинетических данных описаны ранее /2, 3, 17/.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А.

1. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, Ю.М.Капустин, этот сборник,
2. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Л.С.Эфрос, ЖОХ, 33, 2705 (1963); 34, 4067, 4073 (1964).
3. Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, И.Ф.Тупицын, этот сборник, 5, 70 (1968).

4. J.B. Merrey, I.A. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 5560 (1966).
5. G. Illuminati etc., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 3510, 3516 (1967).
6. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, М.М.Капустин. Этот сборник, 5, вып. 3, 60I, 6I3, 626, 1968.
7. А.М.Шатенштейн, Е.Н.Звягинцева, ДАН, 117, 852 (1958).
8. Z. Keoki, I. Witanowski. *Rechniki Chem.* 37, 881 (1963).
9. C.A. Kingsbury, *J. Org. Chem.*, 29, 3262 (1964).
10. B.W. Clare, A.J. Parker etc., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1911 (1966).
11. Д.Крам. Основы химии карбанионов, М., Изд. "Мир", 1967.
12. C.A. Bunton, V.J. Shiner, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 42, 3207, 3214 (1961).
13. A.J. Kresge, *Pure and Appl. Chem.* 8, 243 (1964).
14. A.I. Mc Lennan, *Quart. Rev.*, 21, 490 (1967).
15. A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2326 (1958).
16. M. Palk, E. Whalley, *J. Chem. Phys.*, 34, 1554 (1961).
17. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Л.С.Эфрос. Химия и технология изотопов, вып. 56, Изд-во "Химия", 1967, стр. 113.
18. А.Альберт, в сб. "Физические методы в химии гетероциклических соединений", под ред. А.Р.Катрицкого, изд-во "Химия", 1966 г.

Kinetics of the Basic Isotope Hydrogen Exchange and  
Reactivity of the Heteroaromatic Compounds

V. Influence of the composition of solvent on the rate  
of isotope exchange reaction of nitrogen  
heterocyclic compounds.

J.F.Tupizin, N.N.Zatsepina, A.W.Kirova, Ju.M.Kapustin

State University of Applied Chemistry, Leningrad

Received July 4, 1968.

S u m m a r y

The rate constants of the isotope hydrogen exchange in methanol ( $\text{CH}_3\text{OD}$ ),  $\text{CH}_3\text{O}^- + \text{CH}_3\text{OD}$  solution and in  $\text{CH}_3\text{O}^- + \text{CH}_3\text{OD} + \text{DMF}$  mixture have been measured (Results obtained see tables 1,2). The experimental data have been discussed in connection with the problem of two opposite influences of a solvent upon transition state stabilization. The results of the investigation solvent secondary isotopic effect in the studied reactions (table 3) confirm the conclusion about the existence of specific interaction between molecules of solvent and substrate in the case of nitrogen heterocyclic.

РОЛЬ СПИРТОВ В РЕАКЦИЯХ АЛКОГОЛИЗА АРОМАТИЧЕСКИХ  
ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ

С.М.Шейн, А.В.Евстифеев

Поступило 15 июля 1968 г.

Как было нами показано <sup>1</sup>, различия в скоростях реакций ароматических хлорпроизводных с метилатом и высшими алко-голятами натрия в среде соответствующих алкоголятам безвод-ных спиртах определяются не столько нуклеофильностью реа-гентов, сколько изменением свойств среды. Для изучения влия-ния природы растворителей на подвижность ароматически связанного хлора и выяснения роли растворителей в механизме этих процессов нами измерены скорости реакций орто- и пара-замещенных хлорбензолов с алкоголятами натрия в среде би-нарных смесей спиртов с н.-гексаном, бензолом или п-ксило-лом.

Константы скоростей реакций пара-замещенных нитро-, три-фторметил- и метилсульфонилхлорбензолов с алкоголятами на-трия увеличиваются с возрастанием содержания спиртов в бинар-ных смесях с н.-гексаном, бензолом или п-ксилолом (рис.1-4, N-молярная доля спирта). Аналогичная картина наблюдается для реакции о-хлорфенилметилсульфона с н.-амилатом натрия при добавлении н.-амилового спирта к п-ксилолу в количестве не более 0,3 молярных долей (рис.4). В бинарных смесях спиртов с п-ксилолом при увеличении содержания спиртов выше 0,3 мо-лярных долей константы скоростей реакций орто-замещенных ни-тро-, трифторметил- и метилсульфонилхлорбензолов снижаются (рис.1,2,4).

Причина различного влияния природы среды на скорости реакций орто- и пара-изомеров при содержании спиртов выше 0,3 молярных долей в смеси с инертным растворителем, а также роль спиртов в механизме этих реакций в смесях би-

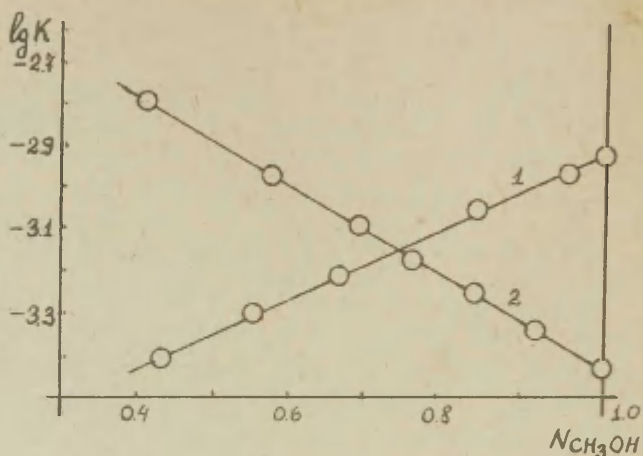


Рис.1. Реакции о-нитрохлорбензола (2) и п-нитрохлорбензола (1) с  $\text{CH}_3\text{OH}$  в смеси п-ксилол- $\text{CH}_3\text{OH}$  при  $100^\circ$ .

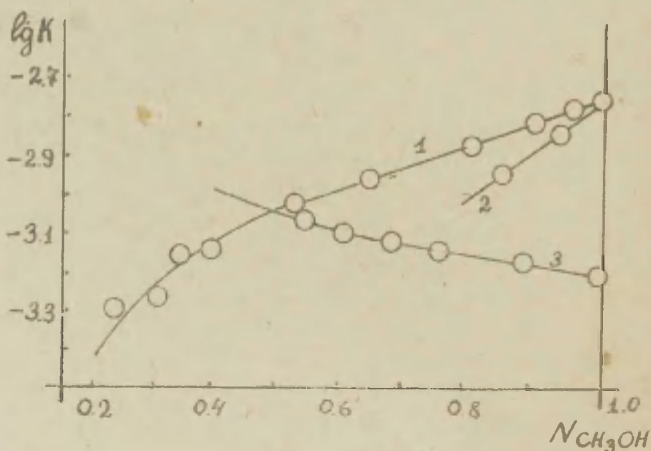


Рис.2. Реакции с  $\text{CH}_3\text{OH}$  п-хлорбензотрифторида в смеси п-ксилол- $\text{CH}_3\text{OH}$  (1), в смеси гептан -  $\text{CH}_3\text{OH}$  (2) и о-хлорбензотрифторида в смеси п-ксилол- $\text{CH}_3\text{OH}$  (3) при  $210^\circ$ .

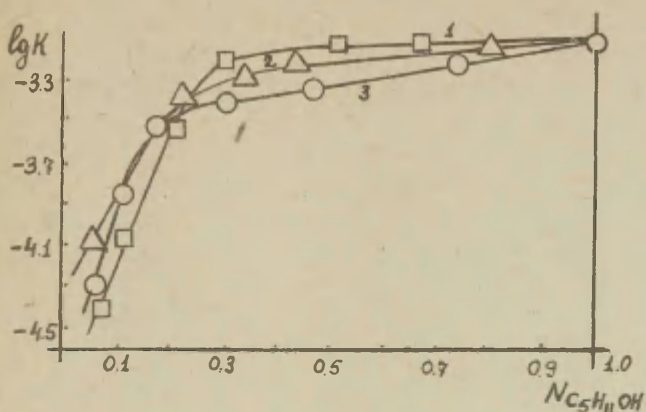


Рис.3. Реакции *p*-хлорбензотрифторида с  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{ONa}$  при  $210^\circ$  в смесях  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$  с *p*-ксилолом (1), бензолом (2) и *n*-гептаном (3).

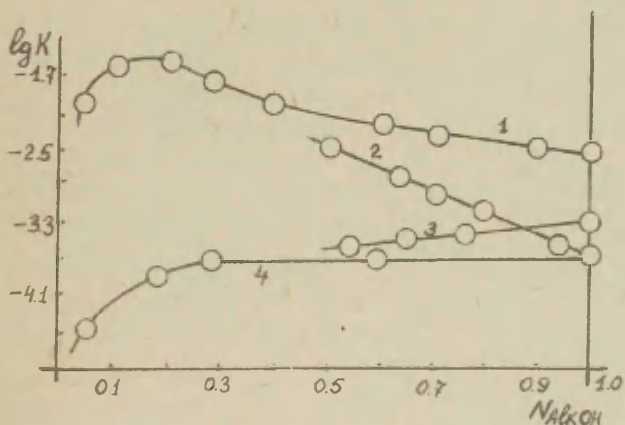


Рис.4. Реакции *o*-хлорфенилметилсульфона с  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (2),  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{ONa}$  (1), *p*-хлорфенилметилсульфона с  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (3) и  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{ONa}$  (4) в смеси соответствующих спиртов с *p*-ксилолом при  $130^\circ$ .

нарных растворителей этого состава рассмотрены нами отдельно<sup>2</sup>.

Наблюдаемое повышение скоростей реакций орто- и пара-замещенных хлорбензолов с алкоголятами (рис.2-4) при добавлении небольших количеств спиртов (до 0,3 молярных долей) к инертным растворителям может быть объяснено специфической сольватацией спиртами. То-есть, спирты являются не только растворителями, в среде которых протекают реакции алкоголиза, но и гомогенными катализаторами. Для выяснения природы специфической сольватации спиртами (электрофильный или нуклеофильный катализ) нами изучено влияние добавок диоксана и пиридина на скорость реакции п-хлорбензотрифторида с н.-пропилатом натрия в среде бинарного растворителя постоянного состава: н.-пропиловый спирт (0,15 мольных доли) - п-ксилол. Как следует из приведенных в таблице данных диоксан и пиридин также, как и спирты увеличивают скорости

Таблица

Скорости реакций п-хлорбензотрифторида с н.-пропилатом натрия при  $210^{\circ}$ . Константа скорости реакции в бинарной смеси растворителей состава: н.-пропиловый спирт - п-ксилол 0,15 : 0,85 (в молярных долях) равна  $1,1 \cdot 10^{-4}$  л/моль·сек.

Содержание добавки к бинарной смеси н.-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH-п-ксилол в молярных долях	Константа скорости реакции к · 10 <sup>4</sup> л/моль·сек		
	диоксан	н.-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	пиридин
0,07	1,2	2,5	-
0,13	1,5	3,0	4,3
0,18	2,3	-	5,1
0,20	-	3,6	-
0,25	2,9	-	9,8
0,29	-	4,8	-

реакций алкоголиза. Причем этот эффект возрастает в том же ряду - диоксан н.-пропиловый спирт пиридин, что и основность этих соединений. Таким образом, можно сделать предположение, что спирты являются нуклеофильными катализаторами в реакциях алкоголиза ароматических хлорпроизводных.

Опубликованные недавно <sup>3</sup> результаты измерения кинетического изотопного эффекта при реакции 2,4-динитрохлорбензола с этилатом натрия в  $C_2H_5OH$  и  $C_2H_5OD$  могли бы служить подтверждением сделанного предположения. Однако, это исследование <sup>3</sup> проведено на соединении, содержащем заместитель в орто-положении к реакционному центру, и поэтому полученные результаты не могут быть однозначно истолкованы, ввиду различного влияния среды на скорости реакций орто- и пара-замещенных хлорбензолов. Кроме того, реакция проведена в среде спиртов, где сказывается влияние как специфической, так и неспецифической сольватации<sup>2</sup>.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление, очистка исходных веществ, методика работы и расчетов описаны нами ранее <sup>1,2,4,5</sup>. Реакции проводили в стеклянных запаянных ампулах, помещенных в стальные автоклавы. Начальные концентрации алкоголятов натрия и ароматических хлорпроизводных составили (в моль/л) при реакциях о- и п-нитрохлорбензолов 0,1 и 0,1, других соединений - 0,08 и 0,01. Минимальное содержание спиртов в смеси с инертным растворителем определяется растворимостью алкоголята натрия в этой смеси.

## ВЫВОДЫ

I. Измерены скорости реакций орто- и пара- нитро-, трифторметил- и метилсульфонилзамещенных хлорбензолов с алкоголятами натрия в бинарных смесях спиртов с н.-гептаном, бензолом и п-ксилолом. Изменение констант скоростей этих реакций с изменением состава среды объясняется наличием специ-

фической и неспецифической сольватации спиртами.

2. Изучение влияния добавок диоксана и пиридина на скорость реакции п-хлорбензотрифторида с н.-пропилатом натрия позволило сделать предположение о природе специфической сольватации спиртами. Последние являются, очевидно, нуклеофильными гомогенными катализаторами.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С.М.Шейн, А.В.Евстифеев, ЖОрХ, 4, 653(1968).
2. С.М.Шейн, А.В.Евстифеев, ЖОХ (сообщение XXIV).
3. R.Belloboно, P.Beltrame, M.G.Gattania, M.Simonetta, Tetrah. Letters, 1968, №22, 2673.
4. С.М.Шейн, А.В.Евстифеев, ЖОХ, 38, 487,492(1968).
5. С.М.Шейн, А.Д.Хмелинская, В.В.Литвак, Н.К.Данилова, Известия СО АН СССР, сер.хим., 1966, №3 , II6.

THE ROLE OF ALCOHOLS IN THE REACTIONS AROMATIC  
CHLORODERIVATIVES ALCOHOLYSIS

S.M. Shein, A.V. Evstifeyev

Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences,  
U.S.S.R., Siberian Division, Novosibirsk

Received July 15, 1968.

Summary

The rates of the reactions of ortho-, para-substituted chlorobenzenes with sodium alkoxides have been measured in the medium of the binary mixtures of alcohols with n-hexane, benzene or p-xylene.

The reaction rate constants of para-substituted nitro-, benzo-trifluoro - and methylsulphonylbenzenes with sodium alkoxides increase with increasing content of alcohols in the binary solvent mixtures with n-hexane, benzene and p-xylene (Fig.1-4). The reaction rate constants of o-chlorophenylmethylsulphone with sodium n-amyloxide increased addition of n-amy alcohol to p-xylene in an amount not exceeding 0.3 mol. fractions (Fig.4). The observed increase of the rates of reactions ortho - and para - substituted chlorobenzenes with sodium alkoxides (Fig.2-4) upon addition of alcohols up to 0.3 mol. fractions may be explained by specific solvation by the alcohols.

The effects of dioxan and pyridine addition on the rate of reaction of p - chlorobenzotrifluoride with sodium n - propoxide have been studied. It is suggested that the alcohols are nucleophilic homogeneous catalysts.

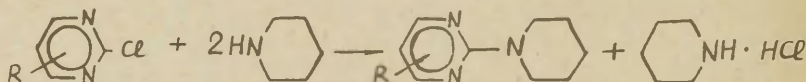
## КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ХЛОРПИРИМИДИНОВ С ПИПЕРИДИНОМ

В.П.Мамаев, О.А.Загуляева, С.М.Шейн, А.И.Швец,  
В.П.Кривопапов

Новосибирский институт органической химии  
Сибирского отделения АН СССР

Поступило 16 июля 1968 г.

В развитие работы по количественной оценке влияния заместителей из разных положений пиримидинового кольца<sup>1,2</sup> мы измерили скорости реакций 4(6)- и 5-замещенных 2-хлорпиримидинов с пиперидином в различных растворителях.

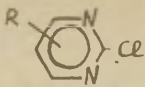


В качестве растворителей были выбраны: изооктан (неполярный), бензол (неполярный, но сравнительно легко поляризуемый), метанол (полярный, протонный), ацетонитрил, диметилформамид (ДМФА) и диметилсульфоксид (ДМСО) (диполярные, апротонные). Экспериментально подтверждено, что реакция описывается уравнением второго порядка и установлено отсутствие каталитического действия пиперидина и продуктов реакции - замещенных 2-пиперидинопиримидинов - в пределах концентраций использованных рабочих растворов. Константы скоростей реакций замещенных 2-хлорпиримидинов с пиперидином и кинетические параметры реакций в различных растворителях приведены в таблицах 1-3.

Для оценки влияния заместителей на реакционную способность замещенных 2-хлорпиримидинов в изооктане, бензоле, метаноле и ДМФА мы сопоставили константы скоростей реакций этих соединений с константами скоростей реакций незамещенного 2-хлорпиримидина в тех же растворителях. В таблице 4 приведены относительные константы скоростей реак -

Таблица I

Кинетические параметры реакции замещенных 2-хлорпиримидинов с пиперидином

	растворитель								
	изооктан					C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>			
	температура: °C	к · 10 <sup>3</sup> л/моль · сек	E ккал моль	lg A	температура: °C	к · 10 <sup>3</sup> л/моль · сек	E ккал моль	lg A	
I	2	3	4	5	6	7	8	9	
H	100	3.2			60	0.69			
	110	4.8	12.0	4.6	70	1.3	14.0	6.0	
	120	7.1			80	2.2			
4-CH <sub>3</sub>	110	2.0			60	0.29			
	120	3.4	15.2	6.0	80	0.93	13.6	5.4	
	130	5.5			90	1.6			
4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	60	0.05							
	100	0.6							
	120	1.5							
	130	2.5	14.6	5.3	60	0.11			
	140	4.1							
5-CH <sub>3</sub>	120	0.74			110	1.0			
	130	1.2	16.0	5.8	120	1.7	15.9	6.1	
	140	2.0			130	2.8			
4,6-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	110	3.3			60	0.58			
	120	5.6	14.5	5.8	70	1.1	13.4	5.6	
	130	8.8			80	1.8			

продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8	9
	60	0.30			60	0.70		
4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	70	0.80	13.4	5.3	70	1.2	12.4	5.0
	90	1.4			80	2.1		
	120	6.6						
5-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>					60	1.2		
					70	2.0	12.7	5.4
					80	3.6		
4,6-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> -5-CH <sub>3</sub>					60	0.07		
	110	2.9			60	0.65		
4-CH <sub>3</sub> O	120	4.4	13.9	5.4	70	1.1	11.5	4.4
	130	7.4			80	1.8		
	120	2.1			60	0.24		
4-CH <sub>3</sub> -6-CH <sub>3</sub> O	130	3.3	16.2	6.3				
	140	5.6						
					150	1.1		
5-CH <sub>3</sub> O					160	1.5	16.6	5.6
					170	2.6		
4-CO NH <sub>2</sub>					60	5.6		
5-Cl	60	1.7			60	5.4		

Таблица 2

Кинетические параметры реакции замещенных 2-хлорпиримидинов  
с пиперидином в метаноле

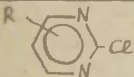
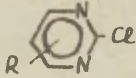
	температура:	к · 10 <sup>3</sup> :	Е:	lg A
	°C	л/моль · сек:	ккал/моль:	
H	40	1.4		5.1
	49.9	2.4	11.4	
	60	4.3		
4-CH <sub>3</sub>	60	2.2		4.4
	70	3.4	10.4	
	80	5.4		
4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	60	1.1		
	80	1.0		
5-CH <sub>3</sub>	90.5	1.7	13.5	5.4
	100	2.9		
	60	1.8		
4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	60	1.8		3.6
	60	4.9	9.0	
	70	7.5		
4,6-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	60	0.73		
	50	3.3		
	60	4.9		
5-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	60	4.9	9.0	3.6
	70	7.5		
	50	1.2		
4-CH <sub>3</sub> O	60	2.2	12.6	5.6
	70	3.6		
	60	1.1		
4-CH <sub>3</sub> -6-CH <sub>3</sub> O	60	1.1		
	120	0.74		
	130	1.2	14.6	
5-CH <sub>3</sub> O	130	1.2	14.6	5.0
	130	1.8		
4-CONH <sub>2</sub>				
5-CI				

Таблица 3

Кинетические параметры реакции замещенных 2-хлорпиримидинов с пиперидином

	растворитель							
	ДМФА				ДМСО			
	темпе- ратура	$k \cdot 10^3$ л/моль·сек	$E$ ккал/моль	$\lg A$	темпе- ратура	$k \cdot 10^3$ л/моль·сек	$k \cdot 10^3$ л/моль·сек	$CH_3ON$ $k \cdot 10^3$ л/моль·сек
I	2	3	4	5	6	7	8	
	40	1.6						
H	50	2.8	11.0	5.0				
	60	4.8			60	8.4	1.9	
	60	2.0			60		0.89	
4-CH <sub>3</sub>	70	3.4	12.3	5.4				
	80	5.8						
	50	0.46						
4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	60	0.83	13.4	5.7	60	2.0	0.36	
	70	1.6						
	80	1.0						
5-CH <sub>3</sub>	90.5	1.7	13.0	5.1				
	100	2.8						
	40	2.1						
4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	50	3.8	11.6	5.4				
	60	6.5			60		2.5	
	40	2.2						
4,6-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	50	4.1	11.8	5.6				
	60	7.0			60		2.6	
4,6-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> - 5-CH <sub>3</sub>	60	0.67			60	1.9	0.21	
	40	2.4						
4-CH <sub>3</sub> O	50	4.3	11.7	5.5				
	60	7.4			60		2.8	
4-CH <sub>3</sub> -6-CH <sub>3</sub> O	60	3.1			60		1.2	

продолжение таблицы 3

I	2	3	4	5	6	7	8
5-CH <sub>3</sub> O	130	1.7					
	140	2.5	14.0	4.8			
	150	3.9					
5-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	40	4.6					
	50	8.1	11.0	5.3			
	60	13.6					
4-CONH <sub>2</sub>	10	4.0					
	20	7.6	10.6	5.6			
	30	13.9					
5-Cl	0.8	3.4					
	10	6.4	10.5	5.9			
	20	11.8					
	30	21.9					

Таблица 4

Относительные константы скоростей реакций замещенных 2-хлор-пиримидинов с пиперидином при 60°

2-хлорпиримидин	изооктан	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> OH	DMFA
Незамещенный	1 *	1	1	1
4-CH <sub>3</sub>	0.48 *	0.43	0.51	0.42
4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.93 *	1.0	0.42	1.4
4-CH <sub>3</sub> O	0.62 *	0.94	0.51	1.5
4-CONH <sub>2</sub>	-	7.9	4.3	14
5-CH <sub>3</sub>	0.1 *	0.057	0.07	0.07
5-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	1.7	1.1	2.8
5-CH <sub>3</sub> O-	-	0.007	0.007	0.0084
5-Cl	-	7.7	6.0	-
4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.22 *	0.14	0.26	0.17
4,6-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0.79 *	0.86	0.16	1.5
4-CH <sub>3</sub> -6-CH <sub>3</sub> O	0.3 *	0.34	0.26	0.65

\* Относительные константы скоростей в изооктане даны при 120°

ций замещенных 2-хлорпиримидинов с пиперидином при 60° (в изооктане при 120°).

Из таблицы 4 видно, что в растворах бензола, метанола, ДМФА и изооктана метильная группа в положении 4 уменьшает скорость реакции в 2-2.5 раза. Интересно отметить, что скорость реакции 2-хлор-4-метилпиримидина и 2-хлор-4,6-диметилпиримидина в метаноле и ДМФА сопоставимы.

Влияние оказываемое 4-метокси- и 4-фенильной группами сходно между собой. Реакционная способность 2-хлорпиримидинов, содержащих эти заместители, зависит от типа растворителя. Для 2-хлор-4-метоксипиримидина константа скорости по сравнению с константой скорости незамещенного 2-хлорпиримидина уменьшаются в изооктане и метаноле, не изменяется в бензоле и увеличивается в ДМФА, а в случае 2-хлор-4-фенилпиримидина - уменьшается в метаноле, не изменяется в изооктане и бензоле и увеличивается в ДМФА.

Введение 5-метил- и 5-метокси групп в 2-хлорпиримидин вызывает резкое падение констант скоростей во всех растворителях. Акцепторные заместители, находящиеся как в 4- так и в 5-положениях (4-CONH<sub>2</sub> и 5-Cl), а также 5-фенильная группа увеличивают константу скорости реакции во всех рассматриваемых растворителях.

По подвижности атома хлора замещенные 2-хлорпиримидины располагаются в следующие ряды в зависимости от растворителя:

В изооктане: H, 4-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> > 4,6-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> > 4-CH<sub>3</sub>O > 4-CH<sub>3</sub> > 4-CH<sub>3</sub>-6-CH<sub>3</sub>O > 4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> > 5-CH<sub>3</sub>.

В бензоле: 4-CONH<sub>2</sub>, 5-Cl > 5-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> > H, 4-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-CH<sub>3</sub>O > 4,6-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> > 4-CH<sub>3</sub> > 4-CH<sub>3</sub>-6-CH<sub>3</sub>O > 4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> > 5-CH<sub>3</sub> > 5-CH<sub>3</sub>O.

В метаноле:  $5\text{-Cl} > 4\text{-CONH}_2 > 5\text{-C}_6\text{H}_5 > \text{H} > 4\text{-CH}_3, 4\text{-CH}_3\text{O} >$   
 $4\text{-C}_6\text{H}_5 > 4,6\text{-(CH}_3)_2, 4\text{-CH}_3\text{-6-CH}_3\text{O} > 4,6\text{-}$   
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 > 5\text{-CH}_3 > 5\text{-CH}_3\text{O}.$

В ДМФА:  $4\text{-CONH}_2 > 5\text{-C}_6\text{H}_5 > 4\text{-CH}_3\text{O}, 4,6\text{-(C}_6\text{H}_5)_2, 4\text{-C}_6\text{H}_5$   
 $> \text{H} > 4\text{-CH}_3\text{-6-CH}_3\text{O} > 4\text{-CH}_3 > 4,6\text{-(CH}_3)_2 > 5\text{-CH}_3 >$   
 $5\text{-CH}_3\text{O}.$

Изменение порядка реакционной способности 4(6)-замещенных 2-хлорпиримидинов в зависимости от природы растворителя указывает на значительную роль сольватационных эффектов. Последнее связано с тем, что заместитель оказывает влияние не только на реакционный центр, но и на гетероатомы кольца, изменяя основность хлорпиримидинов.

Влияние растворителей на скорость реакций 2-хлорпиримидинов с пиперидином при переходе от изооктана к другим растворителям может быть проиллюстрировано данными таблицы 5. Нужно отметить, что в целом переход от изооктана к другим растворителям приводит к повышению скорости реакции, влияние бензола связано, по видимому, с его способностью к поляризации<sup>3</sup>. При этом переходе скорости реакций замещенных 2-хлорпиримидинов как правило увеличиваются в большей степени, чем у незамещенного 2-хлорпиримидина. Скорости реакций в ДМФА в 10-60 раз больше, чем в изооктане. В случае 2-хлор-4,6-дифенилпиримидина наблюдается наибольшее различие между константами скоростей в метаноле и ДМФА, а 2-хлор-4,6-диметилпиримидин реагирует в ДМФА в 1.3 раза медленнее, чем в метаноле. Более подробно влияние природы растворителя на скорости замещения хлора в 2-хлорпиримидинах будет нами обсуждено отдельно.

Таблица 5

Относительные константы скоростей реакций замещенных 2-хлорпиримидинов с пиперидином при переходе от изооктана к другим растворителям (при 60°).

2-ХЛОРПИРИМИДИН	ИЗООКТАН	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> OH	ДМФА
Незамещенный	I	1.6	9.6	II
4-CH <sub>3</sub>	I	3.0	22	20
4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	I	2.3	6.0	22
4-CH <sub>3</sub> O	I	3.5	II	37
5-Cl	I	3.2	15	60
4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	I	2.0	22	16
4,6-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	I	3.0	3.5	35
4-CH <sub>3</sub> -6-CH <sub>3</sub> O	I	4.8	22	62

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изооктан, метанол, бензол, ДМФА, ДМСО, ацетонитрил, а также пиперидин высушивали и многократно перегоняли.

Следующие хлорпиримидины получены по описанным мето-  
дикам: 2-хлорпиримидин<sup>4</sup>, т.пл. 64.3°; 2-хлор-4-метилпиримидин

мидин<sup>5</sup>, т.пл. 47.5°; 2-хлор-4-метоксипиримидин<sup>6</sup>, т.пл. 54.5-55.5°; 2-хлор-4,6-диметилпиримидин<sup>7</sup>, т.пл. 37.7°; 2-хлор-4-фенилпиримидин<sup>8</sup>, т.пл. 88.5-89.5°; 2-хлор-5-метоксипиримидин<sup>9</sup>, т.пл. 77-77.5°; 2,5-дихлорпиримидин<sup>10</sup>, т.пл. 54-55°; 2-хлор-4-метил-6-метоксипиримидин<sup>11</sup>, т.кип. 72°/2мм. Чистота вышеуказанных 2-хлорпиримидинов контролировалась методом газо-жидкостной хроматографии. 2-Хлор-4-карбоксамидопиримидин<sup>12</sup>, т.пл. 156-157°. 2-Хлор-5-метилпиримидин получен диазотированием 2-амино-5-метилпиримидина в растворе конц. HCl кислоты, т.пл. 92.5°; лит.<sup>13</sup> т.пл. 92.5°. 2-Хлор-5-фенилпиримидин получен взаимодействием 2-окси-5-фенилпиримидина<sup>14</sup> с хлорокисью фосфора, т.пл. 130-132°. Найдено%: Cl 18.6; 18.7; N 14.5; 14.6; C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>ClN<sub>2</sub>. Вычислено%: Cl 18.6; N 14.7. Синтезы 2-хлор-4,6-дифенилпиримидина, 2-хлор-4,6-дифенил-5-метилпиримидина описаны нами ранее<sup>15,16</sup>. Соединения очищались перекристаллизацией или возгонкой до постоянной т.пл. При реакции этих хлорпиримидинов с пиперидином образуются соответствующие 2-пиперидинопиримидины, некоторые из них были нами выделены и охарактеризованы. Т.пл. и анализы приведены в таблице 6.

Таблица 6

2-Пиперидино- <i>R</i> - пиримидины	: Брутто- формула	: темп. : : плавл. : : t <sub>с</sub> :	% N	
			: Найдено	: Вычислено
4-CH <sub>3</sub> O-	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O	35-35,5	22,6; 22,4	21,8
4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub>	52-53	17,4; 17,6	17,6
4-CO-NH <sub>2</sub> -	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O	147-148	26,7; 26,6	27,1
5-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub>	89-90	17,6; 17,8	17,6
5-Cl	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> Cl	48-49	21,0; 20,9	21,2
4,6-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> -	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub>	161,5-162	13,5; 13,4	13,3
4,6-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> -5-CH <sub>3</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub>	172-174	12,9; 12,6	12,9

Кинетические измерения проводили в термостате Хеллера. Температура поддерживалась с точностью  $\pm 0.05^\circ$ . Измерения скоростей при температуре ниже  $50^\circ$  проводили в закрытых стеклянных пробирках емкостью 10 мл. Момент приливания 2 мл термостатированного раствора пиперидина к 2 мл термостатированного раствора хлорпроизводного, находящегося в пробирке, принимали за начало реакции. Реакцию останавливали прибавлением 5 мл 0.1 н раствора серной кислоты в этиловом спирте. Измерения скоростей реакций при температуре выше  $50^\circ$  проводили в запаянных пробирках (ампулах) емкостью 10 мл. Через 2-3 мин. после погружения ампулы в термостат, нагретый до температуры реакции, одну ампулу извлекали, охлаждали водой и после вскрытия анализировали. Время извлечения этой ампулы из термостата принимали за начало реакции. В значении концентраций реагирующих веществ и продуктов реакций вносили поправки по данным анализа первой ампулы.

За ходом реакции следили по изменению концентрации хлор-иона потенциметрическим титрованием раствором азотно-кислого серебра.

Порядок реакции 2-хлор-4,6-дифенилпиримидина с пиперидином определяли методом Оствальда-Нойеса<sup>17</sup>. Кривые, характеризующие зависимости степени превращения от продолжительности реакции для двух серий опытов с различными, но эквивалентными концентрациями реагирующих веществ приведены на рис. Найденный порядок реакции равен 2.

Константы скоростей реакций всех изученных соединений рассчитывали по уравнению второго порядка, учитывающему расширение двух г-молей пиперидина на один г-моль хлорпроизводного:

$$K = \frac{2,303}{t} \frac{L}{(a-2b)} \lg \frac{v(a-2x)}{a(b-x)}$$

где а, в - соответственно концентрации пиперидина и хлорпроизводного в моль/л, х - концентрация хлор-иона в моль/л, t - время реакции в сек., L - коэффициент, учитывающий объемное расширение растворителя при нагревании до температуры реакции<sup>18</sup>.

Начальные концентрации пиперидина составляли 0.02-0.04, а хлорпиримидина 0.006-0.012 моль/л.

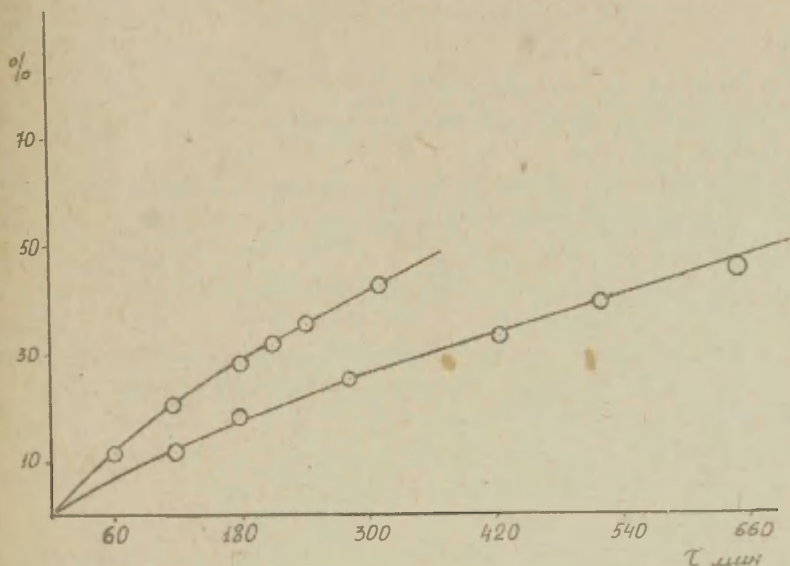


Рис. I. Кинетические кривые зависимости выхода 2-пиперидино-4,6-дифенилпиримидина от продолжительности реакции 2-хлор-4,6-дифенилпиримидина с пиперидином. Начальные концентрации I.  $a = 0,1$  ,  $b = 0,05$  , II.  $a = 0,05$  ,  $b = 0,025$

### ВЫВОДЫ

Измерены скорости реакций 4(6)- и 5-замещенных 2-хлорпиримидинов в различных растворителях: изооктане, бензоле, метаноле, ацетонитриле, диметилформамиде и диметилсульфоксиде.

Найдено, что порядок реакционной способности замещенных 2-хлорпиримидинов изменяется в зависимости от природы рас-

творителя. Высказано предположение о значительной роли сольватационных эффектов в изучаемых реакциях.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- I. В.П.Мамаев, О.А.Загуляева, С.М.Шейн, А.И.Швед, Реакционная способность органических соединений, 2, №4, 61 (1965).
2. С.М.Шейн, В.П.Мамаев, О.А.Загуляева, А.И.Швед, Реакционная способность органических соединений, 2, №4, 65 (1965).
3. Дж. Пиментел О.Мак - Клелан, Водородная связь, Мир, 1964; стр.175.
4. Синтезы органических препаратов, ИЛ, М. сб.7, 67 (1956).
5. Т.Matsukawa, В.Оhta, J.Pharm.Soc.Japan, 70, 134 (1950); С.А. 44, 5886 (1950).
6. Н.Јamanaka, Chem.Pharm.Bull., 7, 297 (1959).
7. Т.Matsukawa, J.Pharm.Soc.Japan, 69, 491 (1949).
8. В.Lithgoe, L.Rayner, J.Chem.Soc., 1951, 2323.
9. J.H.Chesterfield, J.F.W.McOmie, M.S.Tute, J.Chem.Soc., 1960, 4590.
10. J.P.English, J.H.Clark, R.G.Shepherd, H.W.Marson, J.Krapcho, R.O.Roblin, Jr., J.Am.Chem.Soc., 68, 1039 (1946).
11. K.Tagagi, T.Ueda, Chem.Pharm.Bull., 11, 1382 (1963).
12. G.D.Daves, Jr., D.E.O'Brien, L.R.Lewis, C.C.Cheng, J.Heterocyclic Chem., 1, 130 (1964).
13. O.Gerngross, Ber., 38, 3594 (1905).
14. H.Rupe, E.Knup, Helv. Chim. Acta, 10, 299 (1927).
15. В.П.Мамаев, Докторская диссертация, Новосибирск, 1967.
16. В.П.Мамаев, О.А.Загуляева, Химия гетероциклических соединений, Рига, изд-во Зинатне сб.1, 354 (1967).
17. А.В.Раковский, Химическая кинетика и катализ, М.-Л., ГОНТИ, 30 (1931).
18. Справочник химика, М.-Л., Госхимиздат, 1, 552 (1962).

The Kinetics of the Reactions of the Substituted  
2-Chloropyrimidines with Piperidine

V.P.Mamayev, O.A.Zagulyaeva, S.M.Shein, A.I.Shvets,  
V.P.Krivopalov

Institute of Organic Chemistry, Academy  
of Sciences, U.S.S.R., Siberian Division,  
Novosibirsk

Received July 16, 1968.

Summary

The reaction rates of 4(6)- and 5-substituted 2-chloropyrimidines with piperidine in solutions of isooctane, benzene, methanol, acetonitrile, dimethylformamide and dimethylsulfoxide have been measured (tabl.1-3).

It was found that the sequence of the reactivities of substituted 2-chloropyrimidines changes depending upon the nature of the solvent. A important role of the solvation effects in the reactions studied has been suggested.

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ВЛИЯНИЯ ПОЛЯРНОСТИ СРЕДЫ  
НА РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ

В.А.Савёлова, Л.М.Литвиненко

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

Донецкий государственный университет

Поступило 29 июля 1968 г.

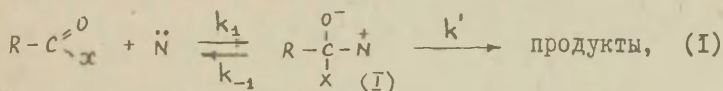
Познание природы влияния среды на скорость химических реакций является одним из фундаментальных вопросов теоретической органической химии. В последнее время утвердилась точка зрения, согласно которой на скорость химических реакций в растворах могут воздействовать два типа сольватации: неспецифическая и специфическая. Под первой подразумевают электростатическое взаимодействие молекул растворителя с молекулами растворённого вещества, под второй - преимущественно химическое взаимодействие, обусловленное наличием в молекуле растворителя электронодонорного или электроноакцепторного центров или обоих одновременно.

Сложность проблемы, связанной с количественным учётом влияния растворителя, может быть проиллюстрирована уже тем фактом, что в настоящее время существует несколько подходов к её решению. При этом нет достаточных оснований для того, чтобы отдать предпочтение какому-либо из них. Недавно предложен [1] много обещающий метод комбинированного расчёта влияния неспецифических и специфических эффектов среды. Но пока возможности этого метода ограничены кругом однотипных в структурно-химическом отношении растворителей. Поэтому он не может заменить других известных методов [2], как например, "диэлектрический" способ рассмотрения проблемы или чисто эмпирический подход через известные параметры  $\chi$ ,  $Z$ ,  $\epsilon_r$  и др. Последние методы также дают ценную информацию, во-первых, для познания многих сложных аспектов самой пробле-

мы как таковой и, во-вторых, для выяснения особенностей протекания конкретных реакций в жидкой фазе.

В свете современных представлений нам хотелось бы рассмотреть различные стороны влияния среды на скорость реакций ацилирования. В настоящем сообщении проанализированы некоторые литературные и ранее выполненные в нашей лаборатории данные по влиянию полярности растворителей на указанные реакции. Эти, к сожалению, немногочисленные результаты собраны в табл. I. Мы ограничились лишь данными по реакциям в индивидуальных растворителях.

Большинство из приведенных в табл. I реакций можно квалифицировать как нуклеофильное замещение у карбонильного атома углерода. В настоящее время является общепринятым [17-19], что они протекают через образование полярного промежуточного продукта присоединения типа (I)



где  $\ddot{N}$  - нуклеофильный реагент.

На первый взгляд естественным кажется предположение, что, если оба партнёра в исходном состоянии незаряжены, то в связи с существенным разделением заряда, имеющим место в процессе химической реакции согласно схеме (I), скорость таких процессов должна возрасти с увеличением полярности среды, как это следует уже из качественных представлений Ингольда [20].

Но уже поверхностное сравнение данных табл. I показывает, что дело обстоит не так просто. В то время как в случае реакции аминов с галоидангидридами карбоновых кислот (колонка I в табл. I; аналогично ведут себя также галоидангидриды фосфорной кислоты, колонки II и III) скорость ацилирования существенно растёт с увеличением диэлектрической постоянной среды, для однотипной реакции со спиртом (колонка V) колебания в скорости невелики в широком диапазоне изменения полярности растворителей. В случае же взаимодействия аминов и спиртов с ангидридами карбоновых кислот скорость, наоборот, заметно уменьшается с ростом диэлектрической постоянной  $\epsilon$  (колонки IV и VI).

Таблица I

Константы скорости  $k \cdot 10^2$  (л/моль·сек) для некоторых реакций ацилирования  
в различных растворителях

№ п/п	Растворитель	Реакция		-1-	-2-	-3-	-4-	-5-	-6-
		$\epsilon_{25^\circ}$ [3]	$\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$	Анилин + бензоил- хлорид, 25° [5-II]	н-Дибу- тиламин + диизо- пропил- хлорфос- фат, 25,1° [I2]	Трет.- бутил- амин + этилок- симетил- хлорфос- фат, 11° [I3]	м-Хлор- анилин + уксус- ный ан- гидрид, 25° [I4]	Этанол + бензо- илхлорид, 25° [I5]	Этанол + уксус- ный ан- гидрид, 50° [I6]*
1	н-Гексан	1,90	0,187	-	-	-	1,8	0,0189	1,19
2	н-Гептан	1,93	0,191	-	0,017	-	-	-	1,26
3	н-Октан	1,95	0,194	0,22** [6]	-	-	-	-	-
4	н-Декан	1,96 (20°)	0,195	0,35** [6]	-	-	-	-	-
5	Диоксан	2,00	0,200	580 [7]	0,8	3,03	-	-	-
6	Четырёххлористый углерод	2,23	0,225	0,80 [5]	-	-	-	0,0203	1,13
7	п-Ксилол	2,265	0,229	4,84 [5]	-	-	-	-	-
8	Бензол	2,275	0,230	6,77 [5] 6,99 [8] 7,48 [9]	0,06	0,195	0,099	0,0169	0,462
9	Мезитилен	2,28 (20°)	0,230	4,71 [7]	-	-	-	-	-
10	м-Ксилол	2,37	0,239	4,77 [5]	-	-	-	-	-

11	Толуол	2,38	0,239	4,87 [5] 5,55 [10]	-	-	-	0,0136	-
12	о-Ксилол	2,51	0,251	5,68 [7]	-	-	-	-	-
13	n-Дибутиловый эфир	4,08 [4]	0,336	-	-	-	-	0,00305	-
14	Диэтиловый эфир	4,22	0,341	15,9 [7]	-	-	-	0,00225	-
15	Анизол	4,33	0,345	29,4 [5]	-	-	-	0,0133	0,293
16	Иодбензол	4,62 [4]	0,354	-	-	-	-	0,018	-
17	Хлороформ	4,72	0,356	7,30 [7]	-	-	-	-	0,404
18	Этилбензоат	4,85 [4]	0,360	-	-	-	-	0,00639	-
19	Диметиланилин	5,02 (20°)	0,364	-	-	-	-	0,0583	-
20	Бромбензол	5,39	0,373	7,22 [10]	-	-	-	-	-
21	Хлорбензол	5,61	0,377	6,86 [7] 5,99 [10]	-	-	-	0,0172	0,533
22	Этилацетат	6,00	0,385	290 [7]	-	-	-	0,00444	-
23	Тр.-бутилхлорид	12,2 [1]	0,441	-	-	-	-	0,015	-
24	Ацетон	20,7	0,465	433 [5]	2,5	10,2	-	0,0114	-
25	Этиловый спирт	25,2	0,471	-	0,55	-	-	0,0833	-
26	Бензонитрил	26,5 [4]	0,472	91,0 [10]	-	-	-	-	-
27	Нитробензол	34,6	0,477	106 [5] 134 [11]	6,0	27,5	0,046	0,0142	0,245
28	Ацетонитрил	37,4	0,480	942 [7]	7,5	-	-	-	-
29	Нитрометан	38,6 (20°)	0,481	-	4,0	22,0	-	-	-

ж/ В [16] не приведена размерность  $k$ , но, вероятно, это не л/моль·сек.

жж/ Значения  $k$  для 25° вычислены по уравнению Аррениуса из данных [6].

жжж/ Вычислено по данным [10] при помощи уравнения Гаммета.

Чтобы разобраться в сути наблюдаемых явлений, нами в начале была предпринята попытка применить количественный подход к расчёту электростатического влияния среды на скорость рассматриваемого типа реакций. Примером соотношений, используемых для подобной цели, является уравнение Кирквуда [21], которое для взаимодействия между полярными молекулами имеет вид [22]

$$\lg k = \lg k_0 + v \cdot \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}, \quad (2)$$

где  $k$  и  $k_0$  - соответственно константы скорости в среде с диэлектрической постоянной  $\epsilon$  и газовой фазе ( $\epsilon = 1$ ). Для реакции с участием веществ А и В

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

где  $\mu_A, \mu_B, \mu_{\neq}$  и  $r_A, r_B, r_{\neq}$  - соответственно дипольные моменты и радиусы исходных молекул и активированного комплекса,  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура.

Результаты анализа некоторых данных табл. I в соответствии с уравнением (2) графически представлены на рис. 1-4.

Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что в общем случае уравнение (2) не выполняется, поскольку ни для одной из рассмотренных реакций не может быть проведена прямая через соответствующие точки для всех использованных растворителей. Однако, для определённого ряда растворителей уравнение (2) с большим или меньшим приближением выполнимо (см. прямые на рис. 1-4). К таким растворителям можно отнести предельные углеводороды ( типа гексана ) и некоторые их производные (четырёххлористый углерод, нитрометан, дихлорэтан, иногда хлороформ, а также ацетонитрил), замещённые бензола ( за исключением самого бензола и его производных с электронодонорными заместителями ). Растворители ярко выраженной электронодонорной природы ( диоксан, ацетон, эфиры и т.д. ), а также протонные растворители ( например, спирты ) в большинстве случаев претерпевают отклонение от проведенной прямой. Итак, первая группа растворителей, укладывающаяся на кирквудовскую прямую, в данном случае проявляет преимущес-

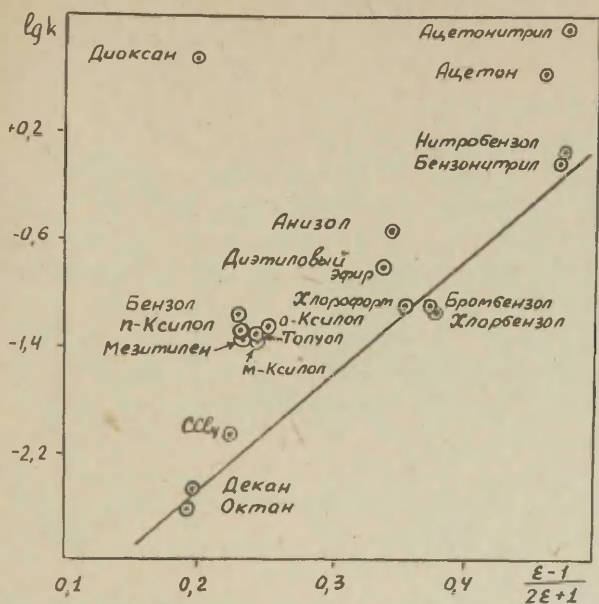


Рис.1. Анилин + бензоилхлорид при 25° [5-II].

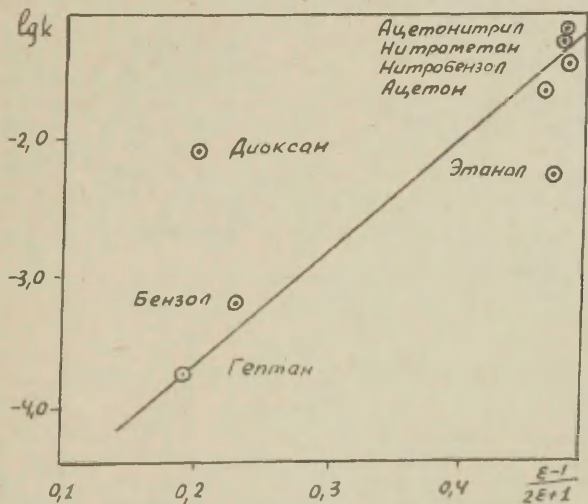


Рис.2. n-Дибутиламин + диизопропилхлорфосфат при 25,1° [I2].

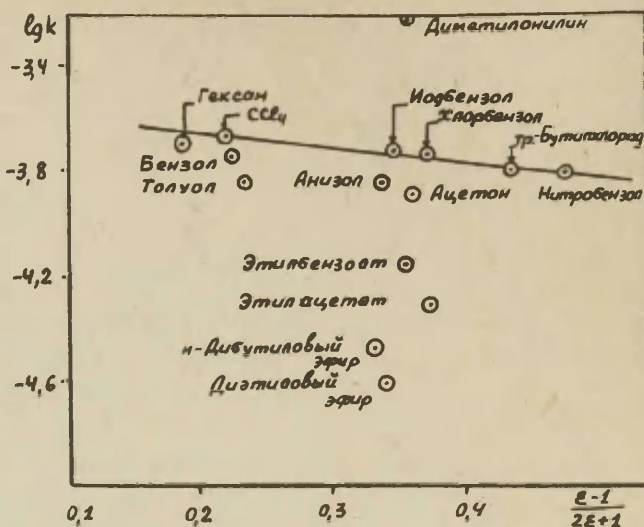


Рис.3. Этанол + бенаонилхлорид при 25° [15].

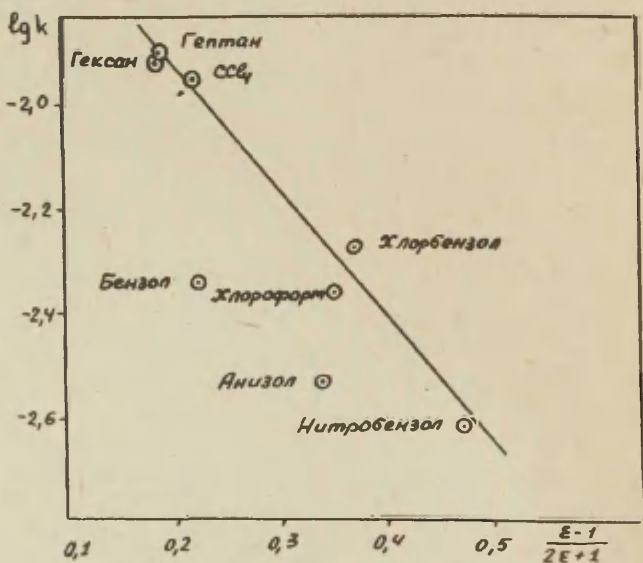


Рис.4. Этанол + уксусный ангидрид при 50° [16].

твенную склонность к неспецифической сольватации. Вторая же группа является типичным примером растворителей, обуславливающих здесь специфическую сольватацию.

Поскольку произведенная выше классификация может вызвать сомнение из-за немногочисленности использованных для этого экспериментальных результатов по реакциям ацидирования, нами были обработаны в соответствии с уравнением (2) данные по влиянию растворителя на некоторые другие реакции нуклеофильного замещения [23-29]. Для наглядности соответствующие зависимости для некоторых из собранных в табл.2 реакций приведены на рис. 5-9. Анализ их приводит, в общем, к той же группе неспецифических растворителей, которая выделена на основе описанного выше рассмотрения данных для реакций аци-

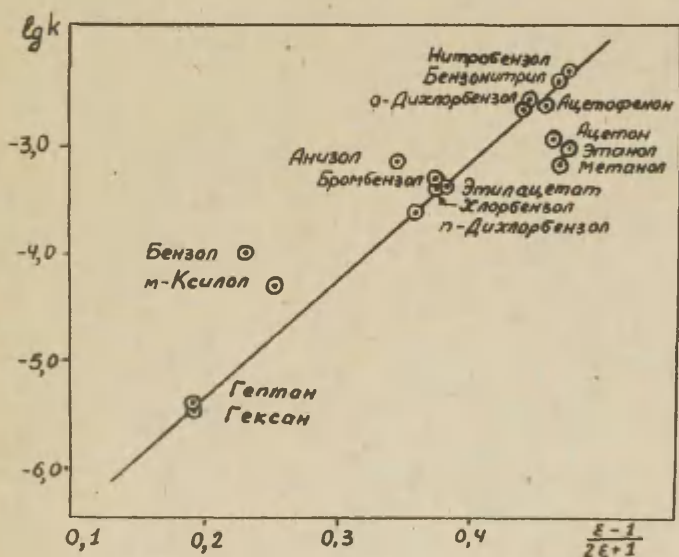


Рис. 5. Триэтиламин + этилиодид при  $100^{\circ}$  [23,24]\*/

\*/ Поскольку результаты Меншуткина [23] для ряда растворителей не совпадают с данными идентичных опытов Гримма и сотр. [24] ( в среднем значения  $k$ , полученные в [23], в три раза ниже, чем в [24]), то величины  $k$  Гримма для нитробензола, бензонитрила, о- и п-дихлорбензолов приведены в соответствие с  $k$  Меншуткина.

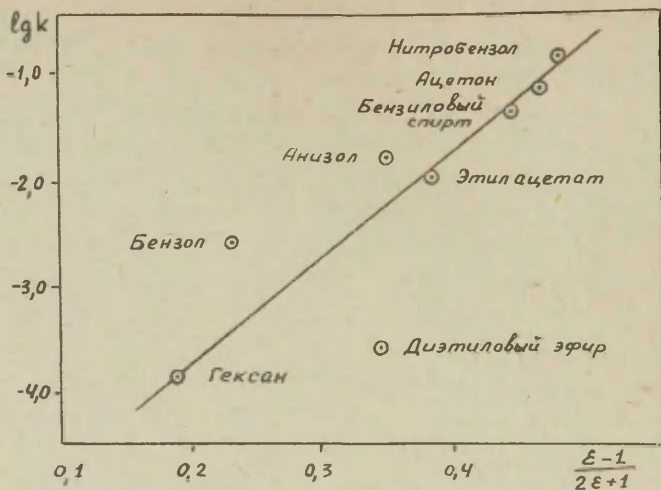


Рис.6. Триметиламин + п-нитробензилбромид при 30°  
[25]



Рис.7. Морфолин + п-нитробензилбромид при 19,7°  
[27]

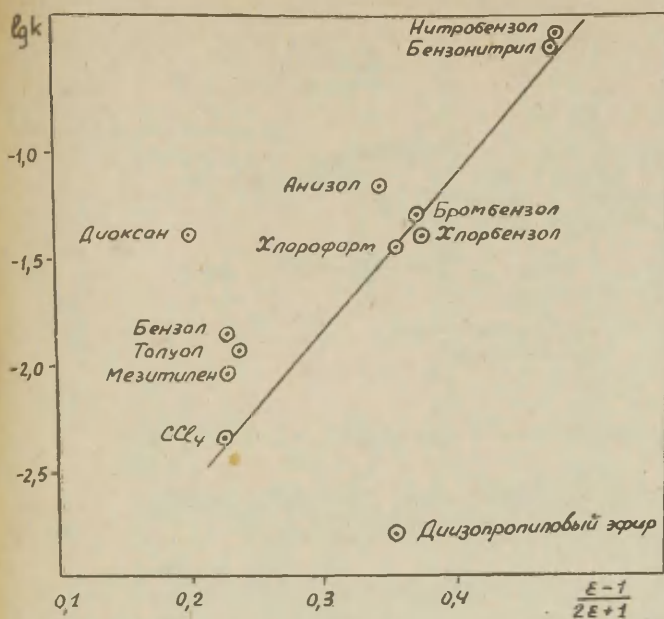


Рис.8. Пиридин + метилиодид при  $100^\circ$  [26]

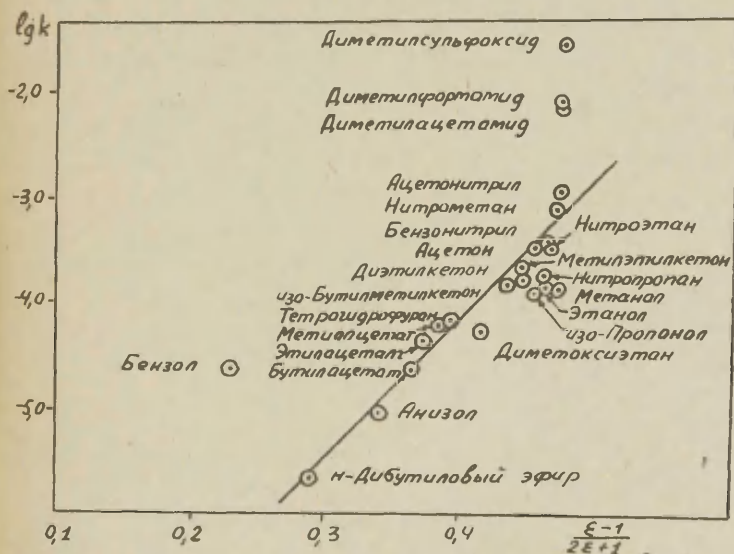


Рис.9. Пиперидин + п-нитрофторбензол при  $50^\circ$  [28]

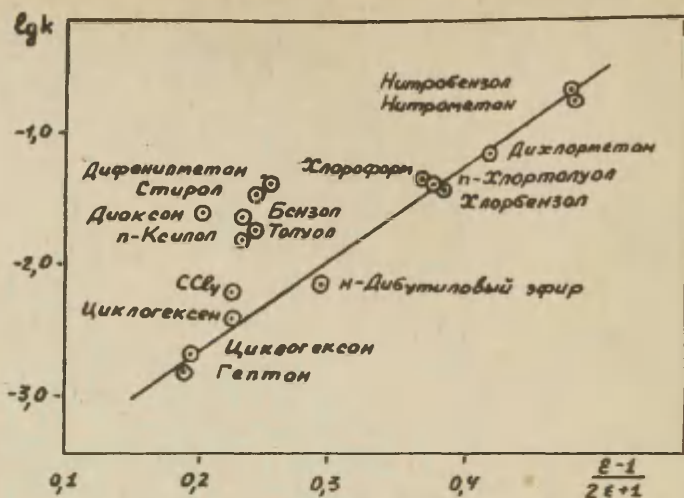


Рис.10. Катализируемый пиридином распад трет.-бутилпероксиформата при 90° [31].

дировании  $\chi/$ . К тому же выводу можно придти также после соответствующего анализа данных для других типов превращений, например, мономолекулярной реакции сольволиза третичного хлористого бутила [1], перегруппировки кумилпербензоата [30] катализируемого пиридином распада трет.-бутилпероксиформата ( см. рис.10 ).

Параметры корреляции согласно уравнению (2) для различных реакционных серий приведены в табл. 2  $\chi\chi/$ . Значения ко-

$\chi/$  В случае некоторых из рассмотренных в табл.2 реакций ( № 2,7,9,10,13 ) на соответствующие кирквудовские прямые укладываются и отдельные представители электронодонорных растворителей. Однако, в общем, этот факт мало типичен для реакций бимолекулярного замещения, и такое поведение указанных растворителей можно, видимо, объяснить как результат "удачного" сложения противоположных специфических эффектов при сольватации нуклеофильного и электрофильного реагентов.

$\chi\chi/$  Для всех примеров, приведенных в табл.2, корреляция кинетических данных, относящихся к самым разнообразным температурам, проводилась с соответствующей функцией  $\epsilon$  при 25°. Строго говоря, такую корреляцию нельзя считать правомерной. Однако, неточности, которые могут вытекать из такого несоответствия, как правило, незначительны и не превышают точность рассчитываемых из уравнения (2) параметров [1].

Таблица 2.

Параметры корреляции различных реакционных серий согласно уравнению (2).

№ п/п	Реакция	Растворители, удовлетворяющие уравнению (2)	$-lg k_0$	$\beta$	$\mu_{\neq}$	$r$
1	Анилин + бензоилхлорид, 25° [5-II]	Декан, октан, четырёххлористый углерод, хлороформ, хлор-, бром- и нитробензолы, бензонитрил	$4,22 \pm 0,51$	$8,6 \pm 1,4$	9,5	0,987
2	n-Дибутиламин + диизопропилхлорфосфат, 25,1° [I2]	Гептан, ацетон, нитробензол, нитрометан, ацетонитрил	$5,41 \pm 0,65$	$8,6 \pm 1,5$	11,2	0,992
3	Этиловый спирт + бензоилхлорид, 25° [I5]	Гексан, четырёххлористый углерод, тр.-бутилхлорид, хлор-, иод- и нитробензолы	$0,0477 \pm 0,0077$	$-0,47 \pm 0,22$	4,49	0,976
4	Этиловый спирт + уксусный ангидрид, 50° [I6]	Гептан, гексан, четырёххлористый углерод, хлороформ, хлор- и нитробензолы	$2,40 \pm 0,43$	$-1,44 \pm 0,14$	3,04	0,990
5	m-Хлоранилин + уксусный ангидрид, 25° [I4]	Гексан, нитробензол	0,74	-5,65	~ 0	-

6	Триэтиламин + этил- иодид, 100° [23,24]	Гексан, гептан, этилацетат, ацетофенон, хлор-, бром- и нитро- бензолы, бензонитрил	7,51±0,27	10,94±0,64	11,1	0,986
7	Триметиламин + п-нитро- бензилбромид, 30° [25]	Гексан, этилацетат, ацетон, нитробензол, бензиловый спирт	5,73±0,53	9,89±1,30	10,4	0,995
8	Пиридин + метилиодид, 100° [26]	Четырёххлористый углерод, хло- роформ, хлор-, бром- и нитро- бензолы, бензонитрил	4,14±0,36	7,62±0,92	8,12	0,994
9	Морфолин + п-нитро- бензилбромид, 19,7° [27]	Хлороформ, диэтиловый эфир, дихлорметан, дихлорэтан, ме- тилэтилкетон, ацетон, ацето- фенон, пропионитрил, ацето- нитрил, нитрометан	11,9±1,1	22,4±2,4	14,2	0,987
10	Липеридин + п-нитро- фторбензол, 50° [28]	н-Дибутиловый эфир, анизол, бутилацетат, этилацетат, ме- тилацетат, тетрагидрофуран, изобутилметилкетон, ацетон, бензонитрил, ацетонитрил, нитрометан, нитроэтан	9,04±0,50	12,0±1,2	10,9	0,987

37

- 153 -

II	$\alpha$ -Пиколин + $\alpha$ -бром-ацетофенон, 30° [29]	Хлор-, бром- и нитробензолы, пропионитрил, бензонитрил, дихлорметан, ацетон	5,89 $\pm$ 0,74	6,79 $\pm$ 1,68	7,8	0,964
I2	Распад трет.-бутилпероксиформата, катализируемый пиридином, 90° [31]	Гептан, циклогексан, циклогексен, н-дибутиловый эфир, хлороформ, дихлорметан, п-хлортолуол, хлор- и нитробензолы, нитрометан	4,10 $\pm$ 0,21	7,10 $\pm$ 0,60	-	0,992
I3	Сольволиз трет.-бутилхлорида, 120° [1]	Газовая фаза, гексан, гептан, триэтиламин, диэтиловый эфир, диметиланилин, хлорбензол, пиперидин, трет.-бутилхлорид, пиридин, ацетон, нитробензол, ацетонитрил, диметилформамид, диметилсульфоксид, нитрометан	11,42 $\pm$ 0,40	14,6 $\pm$ 1,0	5,5	0,963
I4	Перегруппировка кумилпербензоата, 50° [30]	Смеси октана с нитробензолом ( 70, 80, 90, 95 мольных % нитробензола ) и нитробензол	21,4	34,6	14,0	-

коэффициентов корреляции ( $r$ ) здесь действительно свидетель-  
 ствуют об удовлетворительном выполнении зависимости (2) для  
 рассмотренных примеров. В табл.2 приведены также значения  
 величин  $\nu$  для различных реакций. Мы остановимся лишь на  
 анализе последних в случае реакций ацилирования ( № I - 5 ).  
 Как следует из (3),  $\nu$  является функцией температуры. Но  
 сравнение наклонов  $\nu$  для указанных выше реакций ацилирова-  
 ния №№ I-3,5 вполне допустимо, поскольку скорость их изме-  
 рена при одной и той же температуре ( $25^{\circ}$ ), и только резуль-  
 таты для реакции № 4 относятся к  $50^{\circ}$ . Оказывается, что зна-  
 чения  $\nu$  не только существенно различаются по абсолютной ве-  
 личине, но и противоположны по знаку. Для реакции ацилирова-  
 ния аминов галоидангидридами кислот ( реакции № I и 2 ) по-  
 ложительный знак  $\nu$  свидетельствует о том, что переходное  
 состояние значительно более полярно, чем исходные вещества,  
 поскольку  $\nu > 0$ , когда  $\frac{U_A^{\ddagger}}{U_A} + \frac{U_B^{\ddagger}}{U_B} < \frac{U_C^{\ddagger}}{U_C}$ . В этом смысле ука-  
 занные реакции аналогичны другим процессам нуклеофильного  
 замещения ( №№ 6-II ) и некоторым типам превращений, в ре-  
 зультате которых в определяющей скорости стадии также проис-  
 ходит гетеролиз связи ( №№ I2 - I4 ).

Для реакций № 4 и 5 в табл.2 знак  $\nu$  отрицателен, что  
 заставляет сделать обратное заключение относительно соотно-  
 шения между полярностями переходного и исходного состояний,  
 чем в случае реакций № I и 2.

На первый взгляд это кажется несколько странным, посколь-  
 ку, как мы уже заметили ранее, механизм нуклеофильного заме-  
 щения у карбонильного атома углерода предполагает образова-  
 ние в качестве промежуточного продукта высокополярного ком-  
 плекса ( $\bar{I}$ ), стабилизация которого в более полярных средах,  
 казалось бы, должна приводить к большей скорости ацилирова-  
 ния. В качестве возможной причины этого несоответствия мож-  
 но было бы предположить, что постулированный для общего слу-  
 чая механизм ацилирования не сохраняется для различных реак-  
 ционных серий. Однако, было показано ( см., например, [19] ),  
 что механизм взаимодействия ароматических аминов с ангидри-  
 дами и галоидангидридами карбоновых кислот одинаков. Этот  
 вывод вытекает из равенства величин  $\rho$ , характеризующих

чувствительность указанных реакционных серий к структурным изменениям в молекуле ароматического амина, а также на основании однотипных закономерностей, имеющих место при бифункциональном катализе этих реакций карбоновыми кислотами. По отношению же к воздействию полярности среды эти реакции ведут себя противоположным образом ( ср. реакции № 1 и № 5 в табл.2 ). По-видимому, последнее объясняется не кардинальными, а лишь весьма тонкими различиями в механизме рассматриваемых реакций, которые в случае некоторых сольволитических воздействий могут всё же сыграть решающую роль.

Поскольку при нуклеофильном замещении у карбонильного атома углерода обычно имеет место стадийное протекание процесса, как это отражает схема (I), то уместно уточнить, характеристикой какого переходного состояния является наклон кирквудовской прямой  $\beta$ , или другими словами, к какому переходному состоянию относится дипольный момент  $\mu_{\ddagger}$  в уравнении (3).

При использовании кирквудовской зависимости для количественной оценки влияния растворителя наиболее идеальным случаем является протекание процесса через единственную определяющую скорость стадию, а, следовательно, через одно переходное состояние. В случае многостадийных процессов влияние среды на каждой из стадий должно проявляться индивидуально, причём суммарный эффект, вероятно, не всегда может быть описан уравнением (2). Соблюдение этой зависимости зависит от формы выражения для эффективной константы скорости реакции.

Согласно схеме (I) сначала образуется промежуточный продукт присоединения ( $\bar{I}$ ) в обратимой стадии, характеризуемой константами  $k_1$  и  $k_{-1}$ , а затем он распадается на конечные вещества на стадии, характеризуемой  $k'$ . В соответствии с этим наблюдаемая константа скорости второго порядка представляет собой сложную величину, выражаемую уравнением

$$k = \frac{k_1 \cdot k'}{k_{-1} + k'} \quad (4)$$

Чаще всего ( по крайней мере, так считается для ацилирования аминов [11, 32, 33] ) реализуется, видимо, случай когда  $k_1 \gg k'$ ,

т.е. процесс образования продукта присоединения является быстрым и равновесным, а стадия его распада - медленной. При этом (4) превращается в

$$k = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot k' = K^* \cdot k', \quad (5)$$

где  $K^*$  - константа равновесного образования (I).

Соотношение между логарифмом константы скорости и функцией Кирквуда на каждой из стадий может быть записано в следующем виде

$$\lg k_1 = \lg k_1^0 + \frac{1}{2,3kT} \left( \frac{\mu_{\ddagger}^{*2}}{z_{\ddagger}^{*3}} - \frac{\mu_A^2}{z_A^3} - \frac{\mu_B^2}{z_B^3} \right) \cdot \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} \quad (6)$$

$$\lg k_{-1} = \lg k_{-1}^0 + \frac{1}{2,3kT} \left( \frac{\mu_{\ddagger}^{*2}}{z_{\ddagger}^{*3}} - \frac{\mu_I^2}{z_I^3} \right) \cdot \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} \quad (7)$$

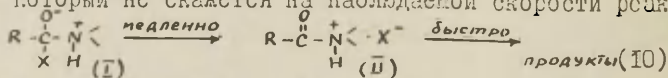
$$\lg k' = \lg k'^0 + \frac{1}{2,3kT} \left( \frac{\mu_{\ddagger}^{*2}}{z_{\ddagger}^{*3}} - \frac{\mu_I^2}{z_I^3} \right) \cdot \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} \quad (8)$$

Здесь  $\mu_{\ddagger}^*$  и  $z_{\ddagger}^*$  относятся к переходному состоянию на стадии равновесного образования продукта присоединения (I);  $\mu_{\ddagger}$  и  $z_{\ddagger}$  - к переходному состоянию на стадии распада (I) и  $\mu_I$  и  $z_I$  - к самому промежуточному продукту. После логарифмирования (5) и подстановки туда соответствующих значений по (6) - (8) приходим к следующему соотношению между логарифмом константы скорости и функцией Кирквуда

$$\lg k = \lg k_0 + \frac{1}{2,3kT} \left( \frac{\mu_{\ddagger}^{*2}}{z_{\ddagger}^{*3}} - \frac{\mu_A^2}{z_A^3} - \frac{\mu_B^2}{z_B^3} \right) \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}, \quad (9)$$

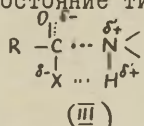
которое содержит только неизвестный дипольный момент ( $\mu_{\ddagger}^*$ ). Таким образом, суммарный результат влияния растворителя на скорость ацилирования зависит от различия в его действии на стадию, описываемую  $k'$ , что, в свою очередь, связано с тем, каким путём осуществляется распад (I).

Можно представить, например, что сначала имеет место медленное отщепление уходящей группы X, а затем быстрый отрыв протона, который не скажется на наблюдаемой скорости реакции



Переходное состояние на этой медленной стадии, близкое к (II), будет сильно полярным. Поэтому для этого типа распада (I) на конечные продукты следует ожидать значительного увеличения скорости реакции с возрастанием полярности среды. Подобное положение, видимо, скорее всего будет реализоваться для случая комбинации электрофильного реагента с относительно легко отщепляющейся группой X и достаточно основного нуклеофильного реагента. Под такую категорию реакций попадает, вероятнее всего, ацилирование аминов галоидангидридами кислот (реакции № 1 и № 2 в табл. 2). В пользу того, что распад (I) может действительно осуществляться по схеме, аналогичной (IO), говорит факт отсутствия изотопного эффекта в реакции дейтерированного анилина с бензоилхлоридом [34].

Другой путь распада (I) можно представить себе как одновременный отрыв протона и уходящей группы X через циклическое переходное состояние типа



Полярность такого комплекса может оказаться столь низкой, что будет одинакова или даже меньше полярности исходных веществ. При этом должно наблюдаться незначительное воздействие или даже уменьшение скорости ацилирования с увеличением полярных свойств среды. Такого пути распада следует ожидать для реакций с участием мало реакционноспособных электрофильных и слабоосновных нуклеофильных реагентов (реакции № 3-5 в табл. 2). На возможность пути распада через переходное состояние, аналогичное (III), указывает наличие изотопного эффекта дейтерия в реакции аминов с уксусным ангидридом [35].

Исходя из величин наклона кирквудовской прямой  $\beta$ , можно произвести при помощи уравнения (3) расчёт дипольного момента активированного комплекса ( $\mu_{\ddagger}$ ). Из допущения, что молекула имеет форму шара, необходимый для расчёта её размер ( $r$ ) вычисляли по формуле (ср. [36, 37])  $r^3 = \frac{3M}{4\pi\alpha N}$ , где  $M$  - молекулярный вес,  $\alpha$  - плотность вещества,  $N$  - число Авогадро. Соответствующий размер активированного комплекса ( $r_{\ddagger}$ ) вычисляли по формуле  $r_{\ddagger}^3 = r_A^3 + r_B^3$ , полученной из пред-

положения [22a], что объём переходного состояния равен сумме объёмов исходных молекул. Значения дипольных моментов исходных веществ взяты из [38]\*/. Они отнесены к температуре 25<sup>0</sup>жж/ (как и соответствующие значения  $\epsilon$ ) и к среде бензола. Рассчитанные из (3) величины  $\mu_{\ddagger}$  для рассмотренных выше реакций приведены в табл. 2. Они показывают, что реакции, которые ускоряются с увеличением полярности среды, имеют очень высокие значения  $\mu_{\ddagger}$  (реакции № 1, 2, 6-14 в табл. 2), в то время как реакции с отрицательным значением  $\nu$  характеризуются весьма низкими значениями  $\mu_{\ddagger}$  (реакции № 3-5 жжж/).

Интересно отметить, что в зависимости от знака  $\nu$  находится и направление специфического воздействия растворителей на скорость реакций ацилирования. Так, в бензоле и его алкилзамещённых, а также в кислородсодержащих растворителях скорость реакций № 1 и № 2 в табл. 2 ( $\nu > 0$ ) претерпевает положительное отклонение от кирквудовской прямой (см. рис. 1 и 2). В то же время скорость реакций № 3-5 ( $\nu < 0$ ) в тех же растворителях ниже той, которая может быть обусловлена их полярностью (см. рис. 3 и 4). Это можно понять, если представить, что механизм специфического действия указанных растворителей в случае обоих типов превращений ( $\nu > 0$  и  $\nu < 0$ ) имеет одинаковую природу и связан с дополнительной стабилизацией за счёт химического взаимодействия более полярного переходного состояния для первого типа реакций ( $\nu > 0$ ) и, напротив, более полярного исходного состояния для второго типа ( $\nu < 0$ ).

---

\*/ Поскольку нам не удалось найти в литературе значение дипольного момента для диизопропилхлорфосфата, то при расчёте  $\mu_{\ddagger}$  для реакции № 2 в табл. 2 мы приняли его приблизительно равным 2,8 D по аналогии с известными дипольными моментами соединений вида  $\begin{matrix} (C_2H_5)_2C \\ | \\ R-O > P=O \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix}$  [38].

жж/ В случае отсутствия данных при 25<sup>0</sup> использовались значения  $\mu$  в интервале 20-30<sup>0</sup>.

жжж/ Для реакции № 5 значение  $\mu_{\ddagger}$  близко к нулю, по-видимому, вследствие большой ошибки в наклоне  $\nu$ , оценённом по двум точкам.

## В ы в о д ы

Применён количественный подход к оценке неспецифического влияния среды на некоторые реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения ( в том числе на некоторые реакции ацилирования ). Показано, что может быть выделен круг растворителей, которые обладают преимущественной способностью к неспецифической сольватации для большинства из рассмотренных процессов. Поэтому их влияние на скорость приблизительно описывается уравнением Кирквуда.

Отмечена отличительная особенность, характерная для близко родственных реакций ацилирования, которая проявляется в том, что, несмотря на однотипность трактуемого для них механизма, направление воздействия полярности среды на указанные реакции может быть противоположным по знаку.

Приведены параметры корреляции согласно уравнению Кирквуда для ряда реакций нуклеофильного замещения и некоторых других превращений.

Рассчитаны дипольные моменты активированного комплекса для всех этих случаев.

## Л и т е р а т у р а

- 1 И.А.Коппель, В.А.Пальм, Реакц. способн. орг. соед., 4, вып.4 862 (1967).
- 2 D. Reichardt, *Angew. Chem.*, 77, 30 (1965).
- 3 Справочник химика, Госхимиздат, М., I, 950 (1963).
- 4 I. Timmermans, *The physico-chemical constants of binary systems*, New-York-London, v. I, 1959.
- 5 Н.К.Воробьёв, Л.В.Курицын, Изв. ВУЗ СССР. Химия и хим. техн., 6, 591 (1963)
- 6 Н.К.Воробьёв, Л.В.Курицын, Изв. ВУЗ СССР. Химия и хим. техн., 7, 34 (1964).
- 7 Н.К.Воробьёв, Л.В.Курицын, Изв. ВУЗ СССР. Химия и хим. техн., 7, 930 (1964).
- 8 Л.М.Литвиненко, Д.М.Александрова, Н.И.Пилук, Укр.хим.ж., 25, 81 (1959).

- 9 F. Stubbs, C. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1949, 871.  
10 A. Bose, C. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1958, 1085.  
11 Л. М. Литвиненко, Н. М. Олейник, ХОХ, 32, 2290 (1962).  
12 J. Dostrowsky, M. Halmann, J. Chem. Soc., 1953, 511.  
13 L. Keay, J. Org. Chem., 28, 329 (1963).  
14 Л. М. Литвиненко, Н. М. Олейник, М. Н. Сорокин, Укр. хим. ж., 34,  
в печати.  
15 J. Norris, E. Haines, J. Am. Chem. Soc., 57, 1425 (1935).  
16 F. Soper, E. Williams, J. Chem. Soc., 1931, 2297.  
17 М. Бендер, Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот, Изд. "Мир", М., 30 (1964).  
18 Р. Хадсон, Усп. хим., 35, 1450 (1966).  
19 Л. М. Литвиненко, Укр. хим. ж., 30, 317 (1964).  
20 К. Ингольд, Механизмы реакций и строение органических соединений, ИЛ, М., 282 (1959).  
21 J. Kirkwood, J. Chem. Phys., 2, 351 (1934).  
22 а) С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 403 (1948);  
б) A. Streitwieser, Jr., Solvolytic Displacement Reactions, Mc Graw-Hill Book Co., Inc. N.Y., 31 (1963).  
23 N. Menshutkin, Z. phys. Chem., 6, 41 (1890).  
24 H. Grimm, H. Ruf, H. Wolf, Z. phys. Chem., BI3, 301 (1931).  
25 H. McCombie, H. Scarborough, F. Smith, J. Chem. Soc., 1927, 302.  
26 N. Pickles, C. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1936, 1353.  
27 M. Kerfanto, B. Bachiou, C. R. Acad. sci. Paris, 263C, 948 (1966).  
28 H. Suhr, Ber. Bunsenges, phys. Chem., 67, 893 (1963).  
29 H. Heydtmann, A. Schmidt, H. Hartmann, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 70, 444 (1966).  
30 Н. В. Яблокова, В. А. Яблоков, О. Ф. Рачкова, Реакц. способн. орг. соед., 3, вып. 2, 223 (1966).  
31 R. Pincsock, J. Am. Chem. Soc., 86, 1820 (1965).  
32 Л. М. Литвиненко, Докторская диссертация, г. Харьков, 1961.  
33 Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, Укр. хим. ж., 27, 212, 487 (1961).  
34 J. Elliott, S. Mason, Chem. and Ind., 1959, 488.

- 35 D. Denney, M. Greenbaum, J. Am. Soc. <sup>Chem</sup> 79, 3701 (1957).
- 36 С.Г.Энтелис, Г.П.Кондратьева, Н.М.Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1044 (1961).
- 37 С.Г.Энтелис, Р.Л.Тигер, Э.Я.Невельский, И.В.Эпельбаум, Изв. АН СССР, 1963, 245
- 38 О.А.Осипов, В.И.Минкин, Справочник по дипольным моментам, ВШ, М., (1965).

УДК 541.127 + 547.233

Some Features of the Influence of Medium  
Polarity on Acylation Reactions

V.A. Savjolova, L.M. Litvinenko

Donetsk Physical Organic Chemistry Department of  
the Institute of Physikal Chemistry of Academy of  
Sciences Ukrainian SSR, Donetsk State University

Received July 29, 1968.

S u m m a r y

The analysis of the literature data from the point of view of the influence of solvent properties on the rate acylation reaction and some other bimolecular substitution reactions has been presented. The cases when the reacting molecules are dipoles are considered. It has been shown using the quantitative approach to the estimation of the non-specific influence of the medium on the rate of there reactions that the series of solvents which have the preferential ability to non-specific solvation could be defined. There are a limited number of hydrocarbons and some of their derivatives (trichloro-methane, dichloro-ethane, dichloro-methane, tetrachloro-methane, nitromethane etc.) and substituted benzenes containing electron-attracting substituents in a ring (chlorobenzene, brombenzene, nitrobenzene etc.). The influence of these solvents upon the reactions rate could be described in most cases by Kirkwood's equation

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{1}{23kT} \left( \frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{\ddagger}^2}{r_{\ddagger}^3} \right) \cdot \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1},$$

where  $k$  and  $k_0$  are reaction rate constants in the medium with the dielectric constants  $\epsilon$  and 1;  $\mu_A, \mu_B$  and  $\mu_{\ddagger}$  are the dipole moments of initial substances and activated complex,  $r_A, r_B$  and  $r_{\ddagger}$  are their radii;  $k$  is Boltzman constant and  $T$  is a temperature. In table 2 of Russian text the parameter values of this equation and calculated values for the series of bimolecular nucleophilic substitution reactions are given.

Electron-donating solvents (ethers, ketones, amides), protonic solvents (alcohols, organic acids) and also benzene and its derivatives with electron-withdrawing substituents in nucleus suffer the deviation from Kirkwood's line due to the ability to the specific solvation of reagents or an activated complex.

The feature typical for close related acylation reactions, which displays so that in spite of the same type of mechanism treated for them the direction of medium polarity influence on above reactions can be opposite in sign, is noted.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ  
АРИЛСУЛЬФАНИЛИДОВ

Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова

Донецкое отделение физико-органической химии  
института физической химии им. Л.В.Писаржевского  
АН УССР

Донецкий государственный университет

Поступило 29 июля 1968 г.

Изучая в ряде предыдущих работ [1-5] кинетику ацилирования ароматических аминов арилсульфогалогенидами в различных растворителях (бензол [1], нитробензол и его смеси с бензолом [2], диоксан [3], уксусная кислота и её смеси с бензолом [4], а также смеси пиридина с бензолом [5]), мы обнаружили, что эта реакция чрезвычайно чувствительна к изменению как полярных свойств среды <sup>ж/</sup>, так и химической природы растворителя, а именно - принадлежности его к протонному или электронодонорному типу. С целью дальнейшего накопления сведений в указанной области нами в настоящем исследовании был несколько расширен круг изучаемых растворителей. При этом основное внимание обращалось на растворители, обладающие преимущественной способностью к неспецифической сольватации: гексан, циклогексан, хлорбензол, хлористый метилен, дихлорэтан и бензонитрил. Полученные результаты были сравнены с ранее исследованными в этом отношении растворителями. В качестве модельной реакции выбрано ацилирование п-анизидина п-нитробензолсульфобромидом (ПНБСБ). Эта реакция по своим кинетическим характеристикам и возможностям аналитического контроля за ней является удобной для данной цели.

---

<sup>ж/</sup> Здесь и далее под полярностью понимается свойство растворителя, обусловленное его диэлектрической постоянной.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистка реагентов описана ранее [1]. Гексан осушивали металлическим натрием и перегоняли над свежей его порцией. Циклогексан пропускали через колонку, верхняя часть которой заполнена силикагелем, а нижняя - активной окисью алюминия, затем перегоняли над металлическим натрием. Хлорбензол осушивали хлористым кальцием, после перегонки при обычном давлении ещё раз обрабатывали пятиокисью фосфора и дважды перегоняли. Хлористый метилен и дихлорэтан несколько раз промывали разбавленным раствором едкого натра, осушивали хлористым кальцием и многократно перегоняли на колонке Вигре с отбором средней фракции. Бензонитрил перегоняли с водяным паром, промывали раствором соды, осушивали последовательно хлористым кальцием и пятиокисью фосфора и дважды перегоняли в вакууме.

Физические параметры всех растворителей соответствовали литературным данным.

Методика измерения скорости заключалась [1] в торможении реакции избытком разбавленной азотной кислоты с последующим определением бромид-иона в реакционной смеси потенциметрическим способом. В случае хлорбензола и бензонитрила растворитель переносили в ячейку для титрования вместе с водным слоем. При определении же скорости реакции в гексане, циклогексане, метилхлориде и дихлорэтане присутствие растворителей в титруемой смеси мешает определению бромид-иона. Поэтому при работе с указанными растворителями после торможения реакции производилась полная экстракция бромид-иона водой.

Температура опытов во всех случаях  $25^{\circ}$ .

Как уже отмечалось [1,2], изучаемое взаимодействие ароматических аминов с арилсульфогалогенидами осложнено каталитическим действием как исходных веществ, так и продуктов реакции, особенно ярко выраженным в случае мало полярных сред. Это обуславливает сложную кинетическую картину, индивидуальную для каждого отдельного растворителя или группы однотипных растворителей. Поэтому в дальнейшем экспериментальный

материал будет изложен с учётом этих обстоятельств.

## РЕЗУЛЬТАТЫ КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Соответствующий [1,2] анализ кинетических данных позволяет записать в общем виде следующее выражение для суммарной скорости рассматриваемой реакции:

$$\frac{dx}{dt} = \left[ k_2 + k_3(\beta - 2x) + k_a x + k_c x \right] (a-x)(\beta - 2x), \quad (I)$$

где  $k_2$  (л/моль·сек) — константа скорости некаталитического процесса,  $k_3$  (л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·сек),  $k_a$  (л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·сек) и  $k_c$  (л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·сек) — константы, которые характеризуют реакции, катализируемые соответственно исходным амином, арилсульфанилидом и растворимой галоидводородной солью амина;  $a$  и  $\beta$  — начальные концентрации арилсульфобромида и амина в м/л,  $x$  — концентрация образующегося продукта к моменту времени  $t$  (сек). Соотношение между параллельными потоками (I) зависит от многих факторов [2], в том числе и от природы растворителя.

Ниже рассматриваются результаты для каждого растворителя в отдельности или же для группы родственных растворителей. При этом обобщающие данные приведены в табл.4, где приведены также необходимые для сравнения результаты для ранее изученных систем. При расчёте ошибок надёжность принималась равной 0,90.

Хлорбензол, хлористый метилен  
В этих растворителях бромгидрат п-анизидина практически нерастворим и поэтому не оказывает каталитического влияния на скорость реакции. Это приводит к отсутствию члена (IV) в (I). С учётом этого обстоятельства после интегрирования (I) выражение для текущей „константы“ скорости второго порядка ( $y_2$ ) и третьего порядка ( $y_3$ ), рассчитываемых из известных интегральных уравнений, имеют следующий вид (при  $\beta = 2a$ ):

$$y_2 = \frac{x}{2at(a-x)} = k_2 + k_3\beta + (k_a - 2k_3) \cdot \frac{1}{t} \int_0^t x dt \quad (2)$$

$$y_3 = \frac{x(2a-x)}{8a^2t(a-x)^2} = k_3 + k_2 \frac{1}{t} \int_0^t \frac{dt}{\beta - 2x} + k_a \frac{1}{t} \int_0^t \frac{x dt}{\beta - 2x} \quad (3)$$

Из (2) видно, что в зависимости от соотношения численных значений  $k_a$  и  $2k_3$  наблюдаемая "константа" скорости  $y_2$  может расти по ходу процесса, оставаться постоянной или падать. "Константа" же скорости  $y_3$ , как показывает (3), по мере накопления  $x$  должна всегда возрастать. Для реакции в хлорбензоле реализуется случай, когда  $k_a = 2k_3$ , а для реакции в метилхлориде  $k_a < 2k_3$ . Вследствие этого в первом случае  $y_2$  при заданных значениях  $a$  и  $b$  остаётся постоянной по ходу процесса и изменяется лишь при переходе от одной начальной концентрации реагентов к другой (см.  $y_2$  в табл. I, колонки I-4). В случае же метилхлорида  $y_2$  падает с увеличением  $x$ , что иллюстрирует рис. I. Значения  $y_2$ , усреднённые по ходу процесса для реакции в хлорбензоле и экстраполированные по (2) при  $x = 0$  для реакции в метилхлориде, будут выражаться как  $x/$ :

$$y_2' = k_2 + k_3 b \quad (4)$$

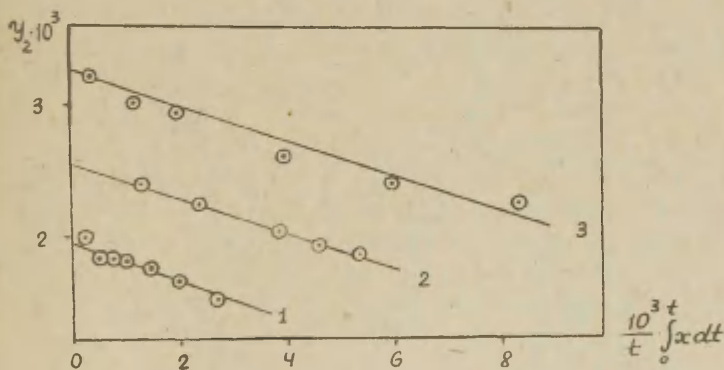


Рис. I. Зависимость  $y_2$  от  $\frac{1}{t} \int_0^t x dt$  по (2) для реакции п-анизидина с ПнБСВ в метилхлориде при  $25^\circ$ .

1	-	$2a = b = 0,02$
2	-	$2a = b = 0,027$
3	-	$2a = b = 0,04$

\*/ Введение нового символа  $y_2'$  означает, что здесь мы имеем дело уже не с текущей "константой" скорости, а с постоянной величиной при заданной концентрации амина.

Таблица I.

Кинетика реакции *n*-анизида с ПНБСБ в хлорбензоле при 25° ( $\gamma_2 \cdot 10^3$  в л/моль·сек,  $\gamma_3 \cdot 10^3$  в л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·сек).

Время (мин)	Выход (%)	$\gamma_2$	$\gamma_3$	Время (мин)	Выход (%)	$\gamma_2$	$\gamma_3$	Время (мин)	Выход (%)	$\gamma_2$	$\gamma_3$
1				2				3			
$\alpha=0,0025 \quad \beta=0,005$				$\alpha=0,005 \quad \beta=0,01$				$\alpha=0,01 \quad \beta=0,02$			
2700	15,3	0,22	74	840	15,1	0,35	39	120	8,35	0,60	32
5100	29,0	0,25	96	1440	24,4	0,37	43	720	32,4	0,55	34
9480	40,5	0,24	105	2040	29,8	0,37	45	1260	45,8	0,56	40
18780	63,3	0,30	197	2880	38,3	0,36	47	1740	54,9	0,58	47
				4380	49,0	0,37	54	2220	59,8	0,56	49
								3600	70,5	0,55	61
$\gamma_{2(ср)} = 2,5 \cdot 10^{-4}$				$\gamma_{2(ср)} = 3,6 \cdot 10^{-4}$				$\gamma_{2(ср)} = 5,7 \cdot 10^{-4}$			
4				5				6			
$\alpha=0,0098 \quad \beta=0,05$				$\alpha=0,01 \quad \beta=0,1$				$\alpha=0,01 \quad \beta=0,2$			
40	12,6	1,19	23	6	8,16		26,8	4	24,5		29,3
80	23,2	1,20	24	15	19,6		25,0	8	40,3		27,3
120	32,4	1,29	24	30	35,5		25,3	12	53,2		26,3
180	44,0	1,25	26	48	50,3		25,7	20	71,3		26,7
210	47,6	1,20	25	60	59,2		26,8	35	90,0		27,1
270	60,5	1,41	30								
300	62,7	1,36	30								
360	68,3	1,35	30								
$\gamma_{2(ср)} = 12,7 \cdot 10^{-4}$				$k_{3(ср)} = 2,68 \cdot 10^{-2}$				$k_{3(ср)} = 2,74 \cdot 10^{-2}$			

Из этого линейного соотношения, справедливость которого иллюстрирует рис.2, методом наименьших квадратов определены  $k_2$  и  $k_3$  ( см. табл.4 ).

Интересно, что величины  $y_3$  в случае реакции в хлорбензоле растут по ходу процесса, когда  $\beta$  невелико ( табл.1, колонки 1-4 ). С дальнейшим увеличением  $\beta$  значение  $y_3$  становится постоянным как по ходу процесса, так и при переходе к более высоким концентрациям амина ( табл.1, колонки 5,6 ). Последнее обусловлено тем, что при достаточно большом содержании амина в реакционной смеси в уравнении (I) можно пренебречь всеми членами, кроме (II), вследствие чего выражение для скорости сводится к

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (\alpha - x)(\beta - 2x)^2 \quad (5).$$

Таким образом, величина  $y_3$  в этих условиях является истинной константой скорости  $k_3$ . Её значение для реакции в хлорбензоле, рассчитанное по интегральной форме уравнения (5) при больших концентрациях амина и равное  $0,271 \pm 0,0004$  (табл.1, колонки 5,6), хорошо совпадает с величиной, вычисленной по (4) при малых значениях  $\beta$  ( $0,0255 \pm 0,0023$ ). В табл.4 приведена средняя величина.

**Д и х л о р э т а н .** Бромгидрат п-анизидина частично растворим в дихлорэтано, по-видимому, вследствие образования пересыщенного раствора. Последнее обуславливает сложное изменение величины  $y_2$  по ходу процесса ( рис.3 ). Она сначала возрастает до определённого значения, а затем падает с момента выделения соли в осадок. В данном случае более приемлемым способом нахождения интересующих нас констант  $k_2$  и  $k_3$  оказался метод расчёта [1,6] по начальным скоростям. При этом принимались во внимание лишь точки, лежащие до максимума на кривой рис.3. Из (I) следует, что при  $x \rightarrow 0$

$$\frac{\left(\frac{dx}{dt}\right)_0}{\alpha \cdot \beta} = k_2 + k_3 \beta \quad (6)$$

Из линейного соотношения (6) аналогичного (4), легко определить  $k_2$  и  $k_3$  ( табл.4 ).

**Б е н з о н и т р и л .** Характерная для этого растворителя кинетическая картина ничем не отличается от наблюдаемой

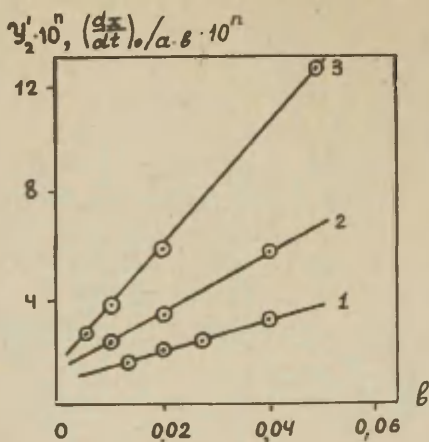


Рис.2. Зависимость  $y'_2$  (1,3) и  $(\frac{dx}{dt})_0/\alpha\beta$  (2) от  $\beta$  для реакции п-анизидина с ПНБСБ в метиленхлориде (1), дихлорэтано (2) и хлорбензоле (3).  
 $n = 3$  для (1) и (2);  $n = 4$  для (3)

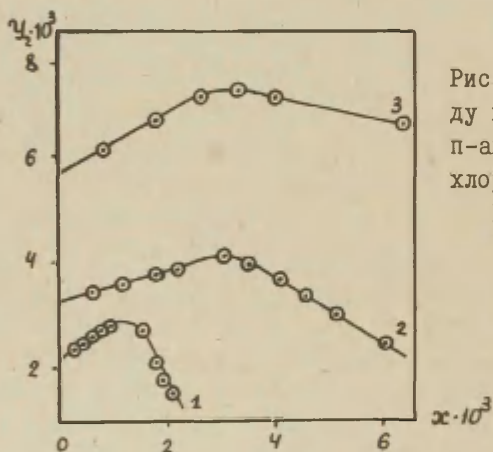


Рис.3. Изменение  $y_2$  по ходу процесса для реакции п-анизидина с ПНБСБ в дихлорэтано при  $25^\circ$ .

- 1 -  $2\alpha = \beta = 0,01$
- 2 -  $2\alpha = \beta = 0,02$
- 3 -  $2\alpha = \beta = 0,04$

ранее в нитробензоле [2]. В связи с высокой полярностью растворителя доля всех каталитических потоков в (1) становится настолько ничтожной [2], что общее выражение для скорости сводится к простому уравнению для реакций второго порядка

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (\alpha - x)(\beta - 2x) \quad (7)$$

Рассчитанные по (7) после его интегрирования величины  $k_2$  не изменяют своего значения как по ходу процесса, так и с разбавлением реагентов (см. табл.2). Среднее значение  $k_2$ ,

полученное из них, приведено в табл.4.

Таблица 2

Кинетика реакции п-анизидина с ПНБСБ в бензонитриле при 25°.

$2\alpha = \beta = 0,0025$			$2\alpha = \beta = 0,005$		
Время (мин)	Выход (%)	$k_2$ (л/моль·сек)	Время (мин)	Выход (%)	$k_2$ (л/моль·сек)
2	35,9	1,87	0,5	23,3	1,73
3	45,0	1,82	1	35,2	1,81
4	51,1	1,74	2	52,5	1,84
6	61,5	1,77	3	61,4	1,78
9	70,1	1,74	5	72,4	1,75
			6	74,8	1,65
			7	78,0	1,69
			10	84,4	1,80

Гексан и циклогексан. Приведенные в табл.3 результаты свидетельствуют об аномально высокой скорости ацилирования в указанных растворителях. Так, при одинаковых концентрациях реагентов скорость в неполярных гексане ( $\epsilon = 1,90$ ) и циклогексане ( $\epsilon = 2,03$ ) равна скорости в сильно полярном нитробензоле ( $\epsilon = 34,6$ ). Причиной этого является, по-видимому, гетерогенный катализ нерастворимыми в них продуктами ацилирования. Это согласуется с плохой воспроизводимостью кинетических кривых (см. табл.3) и аномально большим падением скорости процесса при разбавлении реагентов. Например, уменьшение концентрации реагентов в пять раз по сравнению с приведенными в табл.3 данными, приводит к такому резкому замедлению реакции, что видимых признаков взаимодействия не обнаружено даже спустя 10 часов. Подобное явление, характерное для гетерогенного катализа в реакциях ацилирования, наблюдалось также и в некоторых других аналогичных исследованиях [10,12]. В связи с этим для реакции п-анизидина с ПНБСБ в гексане и циклогексане не удалось оце-

Таблица 3.

Кинетика реакции п-анизидина с ПНБСБ в гексане, циклогексане и нитробензоле при 25°;  $2\alpha = \beta = 0,005$

Гексан		Циклогексан		Нитробензол [2]	
Время (мин)	Выход (%)	Время (мин)	Выход (%)	Время (мин)	Выход (%)
3	17,1 19,2	5	7,92 14,6 14,6	4	27,3
5	40,9 47,5 50,0	8	18,4 28,8	6	37,0
7	48,8 49,2	10	28,8 37,1 40,4 47,1 47,1 49,6	10	49,9
10	60,3 61,5 66,7	20	51,3 56,8		
25	75,1	40	64,6 65,1		

нить константы скорости гомогенных процессов.

### О Б С У Ж Д Е Н И Е Р Е З У Л Ь Т А Т О В

Как явствует из предыдущего, при обработке полученных нами экспериментальных результатов наиболее полные сведения удаётся получить о тех параллельных процессах, которые характеризуются константами  $k_2$  и  $k_3$ . Данные, собранные в табл.4, показывают, что скорости как некаталитической, так и катализируемой амином реакции возрастают с увеличением по-

Таблица 4

Константы скорости ( $k_2$  и  $k_3$ ) реакции п-анизидина с ПНБСБ в различных растворителях при 25°.

№ п/п	Растворитель	$\varepsilon$ [7]	$\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$	$k_2 \cdot 10^3$ (л/моль·сек)	$k_3 \cdot 10^3$ (л <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup> ·сек)
I	Диоксан [3]	2,21	0,223	21,0 ± 0,9	-
2	Бензол [3]	2,27	0,229	0,089	8,45 ± 0,66
3	0,05м. раствор пиридина в бензоле а/ [5]	2,27	0,229	11,2	-
4	10%-ная смесь бензола с нитробензолом	4,35 <sup>б/</sup>	0,345	0,33	71,4 ± 4,5
5	Хлорбензол	5,61	0,377	0,083 ± 0,012	26,5 ± 1,5
6	Уксусная кислота [4]	6,19	0,388	1,42 ± 0,08	-
7	Этилацетат в/	6,03	0,384	1790	-
8	25%-ная смесь бензола с нитробензолом [2]	8,22 <sup>б/</sup>	0,414	1,81 ± 0,90	208 ± 19
9	Хлористый метилен	8,9	0,420	0,71 ± 0,33	64 ± 17
10	Дихлорэтан	10,37	0,431	0,91 ± 0,34	127 ± 6
11	50%-ная смесь бензола с нитробензолом [2]	14,9 <sup>б/</sup>	0,451	27,6 ± 0,6	507 ± 47
12	75%-ная смесь бензола с нитробензолом [2]	24,7 <sup>б/</sup>	0,470	131 ± 1	-
13	Бензонитрил	25,2	0,471	1770 ± 10	-
14	Нитробензол [2]	34,6	0,477	329 ± 3	-

а/ В [5] показано, что реакция п-анизидина с ПНБСБ в бензоле в присутствии пиридина при концентрации последнего 0,05м. фактически протекает только по пути, катализируемому этим основанием. Поэтому в данном случае [5]  $k_2 = k_0 m$ , где  $k_0$  - константа скорости процесса, катализируемого пиридином,  $m$  - его концентрация в бензоле. Принимая во внимание, что  $k_0$  равно 0,225 л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·сек [5], получаем значение  $k_2$  для рассматриваемой среды, равное 0,0112 л/моль·сек. Эта константа по своей природе неидентична величинам  $k_2$ , характеризующим ацилирование в других растворителях, поскольку здесь включается химическое участие пиридина в реакционном акте ( ср. [8] ). Но тем не менее она формально соответствует указанным константам, если раствор пиридина в бензоле рассматривать как новый индивидуальный растворитель. Диэлектрическая постоянная 0,05 м. раствора пиридина в бензоле принята равной таковой для бензола.

б/ Диэлектрическая постоянная смесей бензола с нитробензолом измерялась нами по методу биений на приборе типа Е12-1 [9].

в/ Величина  $k_2$  для реакции п-анизидина с ПНБСБ в этилацетате оценена приближённо на основании данных [10] по скорости ацилирования анилина бензолсульфохлоридом в этом растворителе. Необходимые для такого пересчёта значения  $\rho$ , а также соотношения между реакционной способностью хлор- и бромангидридов взяты из работ [2, 11]. При этом было сделано допущение, что как  $\rho$ , так и относительная реактивность хлор- и бромпроизводного, свойственные реакции в нитробензоле, существенно не изменяются при переходе к этилацетату.

лярности среды, причём, в первом случае чувствительность выше, чем во втором. Так при переходе от хлорбензола ( $\epsilon = 5,6$ ) к 50%-ной смеси бензола с нитробензолом ( $\epsilon = 14,9$ ) скорость некаталитической реакции возрастает в 330 раз, в то время как скорость катализируемого амином процесса изменяется лишь в 20 раз. С другой стороны, показательны сравнительные данные для некоторых растворителей, имеющих примерно одинаковую диэлектрическую постоянную. Например, диоксан, бензол и раствор пиридина в бензоле ( у всех  $\epsilon \sim 2,2$ ) в сотни раз различаются по воздействию на скорость ацилирования. Аналогичное положение характерно и для такой группы растворителей как хлорбензол, уксусная кислота и этилацетат ( $\epsilon \sim 6$ ). Различие в реакционной способности между крайними растворителями в этом ряду составляет более 20 000 раз. Всё это свидетельствует о сложном характере влияния среды на скорость рассматриваемой реакции.

Приведенные в табл.4 результаты были обработаны в соответствии с уравнением Кирквуда [13], которое количественно отражает влияние неспецифической сольватации на скорость реакций с участием диполей

$$\lg k = \lg k_0 + b \cdot \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}, \quad (8)$$

где  $k_0$  - константа скорости гипотетической реакции в газовой фазе,  $\epsilon$  - диэлектрическая постоянная растворителя;

$$b = -\frac{1}{2,3 \bar{k} T} \left( \frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{\ddagger}^2}{r_{\ddagger}^3} \right) \quad (9)$$

$\mu_{\ddagger}$ ,  $\mu_A$  и  $\mu_B$  - дипольные моменты соответственно активированного комплекса и реагирующих полярных молекул;  $r_{\ddagger}$ ,  $r_A$  и  $r_B$  - их радиусы,  $\bar{k}$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура.

Графически зависимость скорости некаталитической реакции от функции Кирквуда ( $\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$ ) представлена на рис.4. Из этого рисунка видно, что уравнению (8) удовлетворяют лишь некоторые растворители ( $r = 0,961$ ;  $r$  - коэффициент корреляции). К ним относятся галоидпроизводные алифатических углеводородов (дихлорэтан и дихлорметан), замещённые бензола с электроноакцепторными заместителями в ядре (хлорбензол,

нитробензол), а также смеси бензола с нитробензолом при значительном содержании последнего в смеси. Эти растворители по классификации, проведенной в [14], действительно проявляют здесь неспецифические свойства. Растворители электронодонорной природы (диоксан, смесь пиридина с бензолом, этилацетат), протонный растворитель (уксусная кислота) не подчиняются кирквудовской зависимости. Не укладываются на прямую также значения  $\lg k_2$  для бензола и его смесей с нитробензолом с небольшим содержанием полярной компоненты, а также для бензонитрила. Отклонение от прямой в положительную сторону для ряда растворителей весьма существенно. Так, оно

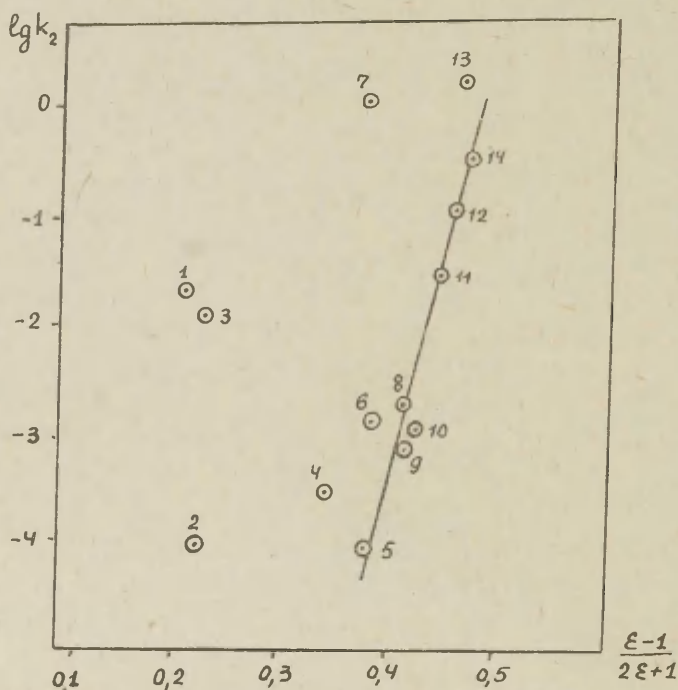


Рис. 4. Зависимость  $\lg k_2$  от  $\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$  для реакции п-анизида с ПНБСБ при 25°. Нумерация точек соответствует табл. 4.

составляет 8,5 логарифмических единиц в случае реакции в диоксане, 6 - для бензола, 4,5 - для этилацетата.

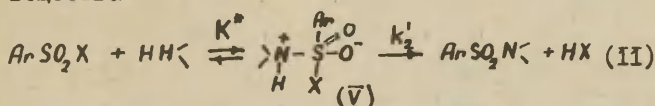
Если сравнить картину на рис.4 с соответствующей зависимостью для родственной реакции анилина с бензоилхлоридом ( см. рис.1 в [14] ), то можно отметить, что в обоих случаях имеют место одни и те же закономерности во влиянии растворителя на скорость реакции.

Уравнение прямой на рис.4 имеет вид:

$$\lg k_2 = -17,9 + (36 \pm 10) \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}, \quad (10)$$

где величина  $\beta$  для реакции п-анизидина с ПНБСБ равна +36, а соответствующее значение для реакции анилина с бензоилхлоридом составляет +8,6 [14]. Положительный знак наклона свидетельствует о более высокой полярности активированного комплекса по сравнению с исходными реагентами. Абсолютное значение  $\beta$  отвечает в данном случае чрезвычайно высокой чувствительности процесса сульфамидообразования к изменению полярных свойств среды. В связи с этим становится понятной отмеченная выше трудность в определении константы  $k_2$  в таких мало полярных растворителях, как гексан и циклогексан, в которых в соответствии с (10) значение её должно быть равно  $\sim 10^{-11}$  л/моль·сек, что практически исключает гомогенное протекание процесса по некаталитическому пути. Нерастворимые же продукты ацилирования в этих растворителях стимулируют её гетерогенное протекание.

Ранее [2,15,16] был предложен механизм некаталитического ацилирования, заключающийся в быстром образовании в равновесной стадии продукта присоединения ( $\bar{V}$ ) между амином и арилсульфогалогенидом и затем его медленном распаде на конечные вещества



Эта схема аналогична механизму взаимодействия ангидридов и галоидангидридов карбоновых кислот с аминами [14,17]. Вопрос о влиянии полярности среды на скорость последних реакций и родственных им процессов рассмотрен в [14]. Там был сделан вывод о том, что неспецифический эффект растворителя

зависит от различия в полярности исходных веществ и переходного состояния на стадии распада промежуточного продукта ( $\bar{V}$ ) на конечные вещества. В соответствии с этим численное значение наклона кирквудовской прямой  $\bar{v}$  даёт возможность рассчитывать при помощи (9) дипольный момент переходного состояния ( $\mu_{\ddagger}$ ). Такие вычисления мы произвели для рассматриваемой в настоящей работе реакции. При этом использовались следующие значения величин, необходимых для расчёта: дипольный момент п-аниидина  $1,80 \text{ D}$  [18], дипольный момент ПНБСБ  $1,52 \text{ D}$  (любезно измерен Н.Р.Кальницким); значения  $r_A$ ,  $r_B$  и  $r_{\ddagger}$  соответственно  $3,58 \text{ \AA}$ ,  $3,78 \text{ \AA}$  и  $4,64 \text{ \AA}$ , вычисленные из данных для плотности и молекулярного веса реагентов, как указано в [14], [19]; плотность п-аниидина  $1,061 \text{ г/см}^3$  [20] и измеренная нами плотность ПНБСБ (твёрдого)  $1,948 \text{ г/см}^3$  при  $25^\circ$ . Расчёт привёл к величине  $\mu_{\ddagger}$ , равной  $18,8 \pm 2,8 \text{ D}$ . Естественно, что данное значение не претендует на высокую точность, принимая во внимание сделанные при вычислениях допущения. Но для качественных заключений оно вполне подходит.

Заметим, что для родственной реакции анилина с бензоилхлоридом  $\mu_{\ddagger} = 9,5 \pm 0,8 \text{ D}$  [14]. На первый взгляд дипольный момент переходного состояния в случае реакции п-аниидина с ПНБСБ кажется неправдоподобно большим. Однако, для сложных органических молекул с высокой степенью разделения заряда величины такого порядка лежат в рамках разумного. В качестве примера можно привести дипольный момент 2,4,6-трифенилпиридиний-*N*-фенолбетаина ( $\mu = 19,0 \text{ D}$ ) [21].

Приняв длины связей  $S-Br$  и  $S-N$  за сумму ковалентного радиуса центрального атома и средних величин, полученных из значений ковалентного и ионного радиусов атомов брома и акмонийного иона соответственно ( ср. [22] )<sup>\*</sup>, мы рассчитали, исходя из  $\mu_{\ddagger}$ , распределение элементарного заряда ( $\sigma_{\ddagger}$ ) в переходном состоянии. Оно оказалось равным  $0,83$  ед. заряда электрона. Для родственной реакции анилина с бензоилхлоридом

---

\*/ Полученное таким образом расстояние между центрами положительного и отрицательного зарядов в переходном состоянии оценено в  $4,69 \text{ \AA}$ .

рассчитанное значение  $d_{\neq}$  по данным  $\mu_{\neq}$  в [I4] составляет 0,61, а для реакции ацилирования *n*-дибутиламина диизопропилхлор - фосфатом [I4] - 0,66. Эти данные свидетельствуют о значительном разделении заряда в переходном состоянии для реакций ацилирования аминов галоидангидридами органических кислот.

Применимость уравнения Кирквуда к реакции, катализируемой второй молекулой амина ( $k_3$ ), менее удовлетворительна, чем в случае некаталитического процесса. Но всё же, как видно из рис.5, растворители, достаточно хорошо укладывающиеся на прямую в случае  $k_2$  (рис.4), в рассматриваемом примере также группируются вокруг прямой ( $r = 0,876$ ). Существенное отклонение от неё характерно для реакции в бензоле и его 10%-ной смеси с нитробензолом.

Рассмотрим возможные механизмы специфического воздействия растворителей на процесс образования арилсульфанилидов. Как видно из рис.4, повышенную скорость в сравнении с присутствием им полярностью обеспечивают электронодонорные растворители (диоксан, этилацетат). Как уже отмечалось в [I4], таков же характер действия указанных растворителей и на другие реакции. Специфика действия электронодонорных растворителей объясняется, по-видимому, усилением степени сольватации аминогруппы за счёт водородной связи N-H...O при переходе из

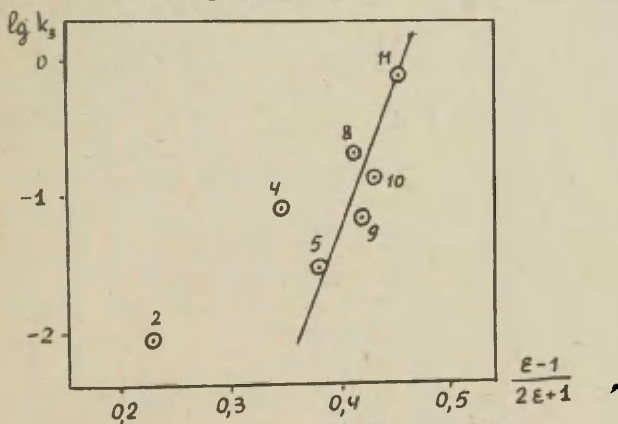


Рис.5. Зависимость  $\lg k_3$  от  $\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$  для реакции *p*-анизидина с ПНБСБ при 25°. Нумерация точек соответствует табл.4.

исходного в активированное состояние. Свидетельствующие в пользу этого экспериментальные данные обсуждены в одной из предыдущих статей [3]. Здесь мы приведём лишь ещё один пример, подтверждающий это предположение. Реакции нуклеофильного замещения с участием третичных аминов, которые неспособны сольватироваться электронодонорным растворителем по указанному выше механизму, не только не претерпевают свойственного ацилированию ускорения, а напротив, иногда даже замедляются ( см. рис. 5 и 6 в [14] ).

Представляется интересным отметить также тот факт, что бензол и его производные с электронодонорными заместителями ( ср. [14] ) ведут себя иначе, чем замещённые бензола с электроакцепторными заместителями. В то время как последние подчиняются уравнению Кирквуда, первые претерпевают положительное отклонение от прямой, подобно кислородсодержащим растворителям ( см. данные для бензола на рис.4 и толуола, ксилолов, анизола и др. на рис. I в [14] ). Поэтому на первый взгляд напрашивается предположение, что механизм их действия имеет специфическую природу, <sup>аналогичную</sup> кислородсодержащим растворителям. Действительно, способность бензола и его алкильных производных выступать в качестве донора электронов при образовании водородных связей как с соединениями, содержащими аминогруппу [23], так и гидроксильную группу [24], доказана исследованиями ИК-спектров соответствующих систем. Однако, обращает на себя внимание различие во влиянии этих групп растворителей на реакции с участием первичных и третичных аминов. В то время как для кислородсодержащих растворителей, как уже отмечалось выше, их специфическое действие на скорость может быть даже противоположным по знаку, в случае ароматических углеводов с электронодонорными заместителями вне зависимости от реагирующего амина наблюдается положительное отклонение от кирквудовской прямой. Аналогичное поведение таких растворителей в других реакциях было объяснено высокой поляризуемостью их молекул [25] .

Заслуживает внимания вопрос о чрезвычайно высокой специфичности воздействия на скорость сульфамидообразования пиридина. Его ускоряющее действие так велико, что эксперименталь-

ное определение скорости реакции оказалось возможным осуществить только в смесях инертного растворителя с небольшими добавками пиридина. При этом реакция имеет определённый порядок по добавляемому веществу, т.е. пиридин является катализатором рассматриваемого процесса. Механизм его каталитического действия подробно обсуждён в [5] и заключается в образовании из ацилирующего агента и пиридина реакционноспособного комплекса. Последний процесс можно рассматривать как специфическую сольватацию исходного субстрата, что в определённой мере сближает такие понятия как катализ и специфическая сольватация.

На первый взгляд неожиданным кажется ускоряющий эффект карбоновых кислот в реакции образования арилсульфанилидов. Анализируя некоторые данные по реакции типа Меншуткина в различных растворителях с точки зрения влияния на них полярности среды ( см. [14] ), можно сделать следующее заключение : во всех протонных растворителях, представленных в основном спиртами, скорость ниже той, которая может быть обеспечена их полярностью. Причина этого, по-видимому, заключается в сольватации протонным растворителем нуклеофильного центра, что затрудняет последующую атаку со стороны электрофильного реагента. Поскольку уксусная кислота во много раз более кислый растворитель, чем спирты, то можно было бы ожидать в ней по той же причине низкой скорости сульфамидообразования. На самом деле имеет место обратный эффект, который особенно ярко проявляется в случае аминов низкой основности \*/ [4].

Анализ кинетических данных по скорости образования арилсульфанилидов в уксусной кислоте, подробно проведенный в [4], позволяет предположить, что причина ускоряющего действия карбоновых кислот заключается в специфической сольватации переходного состояния, обусловленной их бифункциональной

---

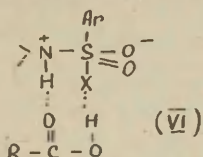
\*/ Если в соответствии с уравнением (8) построить кирквудовскую зависимость для реакции п-хлорапилина с ПНБСБ по [2] для нитробензола и его 50%- и 75%-ных смесей с бензолом, то отклонение от этой прямой скорости ацилирования в уксусной кислоте составит более 4 логарифмических единиц.

Таблица 5

Влияние специфической сольватации на скорость ацилирования аминов ацилгалогенидами; ускорение - (+), замедление - (-).

№ п/п	Тип растворителя	Механизм сольватации амина в исходном состоянии	Влияние на скорость	Механизм сольватации электрофильного реагента в исходном состоянии	Влияние на скорость	Механизм сольватации переходного состояния	Влияние на скорость
1	Электронодонорный ( $\ddot{A}$ )	$>N-H \cdots \ddot{A}$	+	$x-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdots \ddot{A}$	-	$x-\overset{\overset{O^-}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{+}{N}}{N}-H \cdots \ddot{A}$	+
				$x-\left[\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{+}{N}}{N}\right]$	+		
2	Протонный ( $ROH$ )	$>N-H \cdots \overset{\overset{H}{\mid}}{O}-R$	+	$ROH \cdots x-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$	+	$x-\overset{\overset{O^-}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{+}{N}}{N}-H \cdots \overset{\overset{H}{\mid}}{O}R$	+
		$>\overset{\overset{H}{\mid}}{N} \cdots HOR$	-	$x-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}- \overset{\overset{O}{\parallel}}{O} \cdots HOR$	+	$ROH \cdots x-\overset{\overset{O^-}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{+}{N}}{N}-H$	+
		$\begin{array}{c} >N-H \\   \quad   \\ H-O-R \end{array}$	?			$\begin{array}{c} \overset{\overset{O^-}{\parallel}}{O} \\   \\ -C-N^+ \\   \quad   \\ H \cdots x \quad H \\   \quad   \\ H-O-R \end{array}$	+
3	Бифункциональный (например, $R-C \equiv \overset{\overset{O}{\parallel}}{O}H$ )	$\begin{array}{c} H \\   \\ >N \cdots HO-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R \end{array}$	-	$R-C \equiv \overset{\overset{O}{\parallel}}{O} \cdots x-C \equiv \overset{\overset{O}{\parallel}}{O}$ или $R-C \equiv \overset{\overset{O}{\parallel}}{O} \cdots \overset{\overset{O}{\parallel}}{O}-x$	+	$\begin{array}{c} \overset{\overset{O^-}{\parallel}}{O} \\   \\ -C-N^+ \\   \quad   \\ N \cdots x \quad H \\   \quad   \\ O \quad O-R \end{array}$	+

природой [26]. Это способствует более лёгкому распаду продукта ( $\overline{V}$ ) через циклическое переходное состояние ( $\overline{VI}$ ) на конечные вещества.



Положительный эффект сольватации здесь настолько велик, что перекрывает всегда сопутствующий в протонном растворителе отрицательный эффект солеобразования с нуклеофильным реагентом.

Возможные пути специфического взаимодействия растворителей различной природы с нуклеофильным, электрофильным реагентами и переходным состоянием в случае ацилирования аминов ацилгалогенидами представлены в табл.5 ( для удобства написания соответствующих структур в качестве электрофильного реагента взят конкретно галоидангидрид карбоновой кислоты ). В зависимости от возможных комбинаций и степени сольватации исходных реагентов и переходного состояния суммарный эффект специфического влияния растворителя на скорость ацилирования может быть как положительным, так и отрицательным.

### В ы в о д ы

Исследовано влияние среды на процесс образования арилсульфанилидов на примере реакции п-анизидина с п-нитробензолсульфобромидом.

Экспериментальные результаты обсуждены с точки зрения влияния на скорость неспецифической и специфической сольватации.

Выделен ряд растворителей ( хлорбензол, дихлорметан, дихлорэтан, нитробензол, 25%-, 50%- и 75%-ные смеси нитробензола с бензолом ), которые воздействуют на скорость сульфамидообразования преимущественно по неспецифическому механизму. Для них приблизительно соблюдается кирквудовская зависимость. Исходя из этого, рассчитаны дипольный момент переходного состояния ( $\mu_{\ddagger}$ ) и распределение заряда в нём ( $\delta_{\ddagger}$ ).

Приведены данные, указывающие на чрезвычайно существенную роль специфической сольватации в случае электронодонорных и протонных растворителей, а также бензола и его производных с электронодонорными заместителями.

### Л и т е р а т у р а

- 1 Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, *ЖОХ*, 36, 1524 (1966).
- 2 Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, В.Е.Кочкалда, *Реакц. способ. орг. соед.*, 2, вып.4, 101 (1965).
- 3 Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, *ЖОХ*, 38, 747 (1968).
- 4 Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, *ЖОХ*, 38, 737 (1968).
- 5 Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, В.А.Шатская, *ЖОХ*, в печати.
- 6 Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, В.И.Токарев, *Кинетика и катализ*, 6, 510 (1965).
- 7 D.Reichardt, *Angew.Chem.*, 77, 30 (1965).
- 8 Л.М.Литвиненко, А.И.Кириченко, *Сб. "Корреляционные уравнения в органической химии"*, г.Тарту, I, 151 (1962); *Укр.хим.ж.*, 31, 67 (1965).
- 9 И.И.Шахпаронов, *Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкостей*, Изд. ИГУ, М., 13 (1963).
- 10 Л.В.Курицын, Н.К.Воробьёв, *Изв.ВУЗ СССР. Химия и хим. техн.*, 7, 400 (1964).
- 11 Л.М.Литвиненко, В.А.Дадали, *Реакц.способн.орг. соед.*, 4, 258 (1967).
- 12 L.Grant, C.Hishelwood, *J.Chem.Soc.* 1933, 1351.
- 13 J.Kirkwood, *J.Chem.Phys.*, 2, 351 (1934).
- 14 Л.М.Литвиненко, В.А.Савёлова, *Реакц. способн. орг. соед.*,
- 15 Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Л.И.Сорокина, *Реакц. способн. орг.соед.*, 3, вып.1, 211 (1966).
- 16 Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, В.А.Савёлова, *Укр.хим.ж.*, 33, 57 (1967).
- 17 А.Ф.Попов, Н.М.Олейник, Л.М.Литвиненко, *Реакц. способн. орг. соед.*, 3, вып.1, 11 (1966).
- 18 О.А.Осипов, В.И.Минкин, *Справочник по дипольным моментам*, ВШ, М., 1965.

- 19 С.Г.Энтелис, Г.П.Кондратьева, Н.М.Чирков, Высокомолек. соед., 7, 1044 (1961).
- 20 Справочник химика, Госхимиздат, М., т.II (1963).
- 21 A.Schweig, D.Reichardt, Z.Naturforsch., 21a, 1373 (1966).
- 22 H.Heudmann, A.Schmidt, H.Hartmann, Ber.Bunsenges, phys.Chem., 70, 444 (1966).
- 23 K.Whetsel, J.Lady, J.Phys.Chem., 69, 1596 (1965).  
Z.Yoshida, E.Osawa, J.Am.Chem.Soc., 87, 1467 (1965).
- 24 M.Basila, E.Saier, L.Cousins, J.Am.Chem. Soc., 87, 1665 (1965).  
А.Е.Луцкий, А.К.Кульчицкая, Е.М.Обухова, ЖОХ, 36, 1570 (1966);
- 25 R.Pincock, J.Am.Chem.Soc., 86, 1820 (1965).
- 26 Л.М.Литвиненко, Укр.хим.ж., 30, 317 (1964).

УДК 541.127 + 547.233

The Influence of Solvents on Aryl Sulfoanilides  
Formation Rate

L.M.Litvinenko, V.A. Savjolova

Donetsk Physical Organic Chemistry Department of  
the Institute of Physical Chemistry of Academy of  
Sciences Ukrainian SSR,  
Donetsk State University

Received July 29, 1968.

S u m m a r y

As a continuation of our research [1-5] in the field of the influence of the medium solvating properties on the formation rate of the organic sulfoacid amides the reaction of *n*-anisidine with *n*-nitro-benzene sulfobromide in some solvents such as hexane, cyclohexane, chlorobenzene, methylene-chloride, dichloro-ethane and nitrile of benzoic acid has been studied. The results of this and earlier reports concerning the above reaction (Table 4 in Russian text) have been discussed from the point of view of the influence of the specific and non-specific solvation of the initial reagents and the activated state of the bimolecular non-catalytical process rate (characterized by the constant  $k_2$ ). Only several solvents (aliphatic hydrocarbons, their halogenated compounds and substituted benzenes with electron-attracting substituents in ring) fit the Kirkwood's equation. All the oxygen containing solvents, benzene and its derivatives with electron-withdrawing substituents as well as acetic acid suffer positive deviation from Kirkwood's line (fig.4). The slope of line on this figure expressed as  $-\frac{1}{23kT} \left( \frac{\mu_0^2}{\epsilon_0^2} + \frac{\mu_0^2}{\epsilon_0^2} - \frac{\mu_+^2}{\epsilon_+^2} \right)$  and characterizing the reaction sensibility to the change of the polar solvent properties is equal to +36 for the investigated process and +3,6 for the reaction of the acylation of aniline by benzoyl chloride. On the basis of these data the values of the transition state dipole moment ( $\mu_+$ ) have been estimated. For

the reaction of *p*-anisidine with *p*-nitro-benzene sulfobromide this one equals to  $18,8 \pm 2,8D$ , and for the reaction of aniline with benzoyl chloride to  $9,5 \pm 0,8 D$ . The distribution of the elementary charge in the transition state calculated from these data (  $0,83$  for the first reaction and  $0,61$  for the second reaction) prove the extremely high polarity of the activated complex in the acylation reactions.

The influence of the non-specific solvation on the formation rate of the aryl sulfoacid amides has been investigated in the aspect of earlier suggested mechanism of these reactions.

The possible mechanisms of the specific influence of electron-withdrawing and protonic solvents on the reaction rate of the aromatic amines with the carboxylic and organic sulfoacid acyl halide have been also discussed.

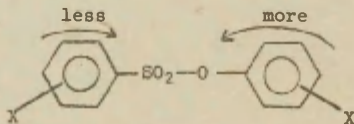
Topic for Discussion

Comment on the Transmission of Electronic Effects  
across  $-SO_2-$  and  $-O-$  bridging groups

J. B. Hyne

Chemistry Department, The University of Calgary,  
Calgary, Alberta, Canada.

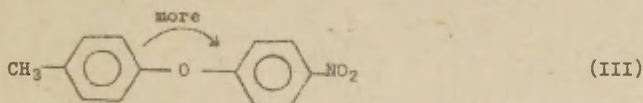
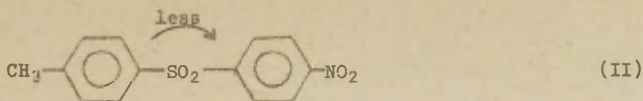
Wisghert and Kachanko recently reported<sup>1</sup> that a study of the rate of alkaline hydrolysis of compounds of type I indicates that the transmission of the influence of ring substituents, X, is much greater on the side of the phenyl ring and oxygen ether than on the side of the phenyl ring and sulpho group ( $-SO_2-$ ).



(I)

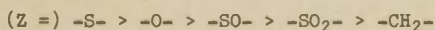
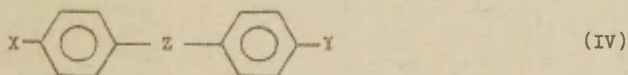
We wish to offer a comment in support of this conclusion resulting from nuclear magnetic resonance studies carried out in this laboratory.

The nuclear magnetic resonance signals of the aromatic protons of compounds II and III were used as a measure of the electron density in the two aromatic rings.

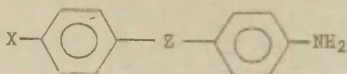


It was found<sup>2</sup> that the ease of transmission across the -O- bridging group was considerably greater than that across the -SO<sub>2</sub>- group. This observation, based on NMR evidence, is in agreement with the conclusions arrived at by Wisghert and Kachanko as a result of their kinetic studies.

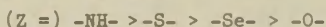
We have also examined the ease of transmission of electronic effects across other bridging groups in the same types of compounds. We conclude that the order of ease of transmission across a bridging function -Z- in compounds of the general type (IV) is as shown.



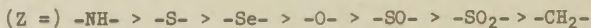
It is of interest to compare this order of ease of transmission with that proposed by Litvinenko and co-workers<sup>3,4,5,6</sup> based on their study of the acylation of the amino group in compounds of type V



These authors report that the relative ease of transmission of the electronic effect of substituent X across Z to the  $\text{NH}_2$  group is as follows



Combining our data and that of Litvinenko and co-workers we obtain the following overall order of decreasing ease of transmission across a bridging function Z



#### Literature

1. R. V. Wisghert, I. E. Kachanko, *React. Spos. Org. Soed.*, 2, 9 (1968)
2. J. B. Hyne, J. W. Greidanus, "The Chemistry of Sulfides", Interscience Publishers, New York, 1968, Ed. A. V. Tobolsky, pp. 83-104.
3. L. M. Litvinenko, S. V. Tsukerman, R. S. Cheshko and B. M. Kolesnikova, *Zhur. Obshchei Khim.*, 27, 1663 (1957).
4. L. M. Litvinenko, R. S. Cheshko and S. V. Tsukerman, *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, 118, 946 (1958).
5. L. M. Litvinenko, R. S. Cheshko, *Zhur Obshchei Khim.*, 30, 3682 (1960).
6. L. M. Litvinenko, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk.*, 1737 (1962).

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Том V, вып. 3 (17)  
Октябрь 1968

На русском языке

Резюме на английском языке

Тартуский государственный университет  
ЗССР, г. Тарту, ул. Кликкооли 18

-----  
Ответственный редактор В.А. Палыш

-----  
Ротапринт ТГУ 1968. Сдано в печать 9/Х 1968 г.  
леч. листов 20,88 (условных 19,0). Учетно-издат.  
листов 16,8. Тираж 800 экз. Бумага 30x42.1/4.  
МВ 06558. Заказ № 617.

Цена 1 руб.

Цена I руб.