



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
TARTU STATE UNIVERSITY

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ III VOL.
ВЫП. 2 (8) ISSUE
Август 1966 August

ТАРТУ ★ TARTU

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
TARTU STATE UNIVERSITY

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ III VOL.
ВЫП. 2 (8) ISSUE
Август 1966 August

ТАРТУ ★ ТАРТУ

Тартуский государственный университет
ЭССР, г. Тарту, ул. Вийкооли, 18

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Том III, вып. 2(8)
Август 1966

На русском и английском языках

Ответственный редактор В.А.Пальм
Корректор М.В.Куклина

Ротапринт ТГУ 1966. Печ.листов 15,25 (условных 13,88)

Учетн.-издат.листов 12,75. Тираж 800 экз.

Бумага 30x42. 1/4. Сдано в печать 30/УШ 1966 г.

МВ-07534. Заказ № 406.

Цена I руб.

СОДЕРЖАНИЕ

I. Эффекты строения

	<u>стр.</u>
А.И.Тальвик. О передаче электронных эффектов через карбонильную группу.....	II
Р.В. Визгерт, И.М. Оздровская. Корреляция констант скоростей реакций в зависимости от нуклеофильности реагентов.....	16
Р.В. Визгерт, И.М. Оздровская. Влияние природы уходящей группы на скорость реакций нуклеофильного замещения у углерода ароматического кольца.....	35
Л.А. Май. Поляризуемости и энергии связей бора.....	55
С.О. Хидмаа, А.Э.Пихл, А.И.Тальвик. Исследование кислотности ρ -фенилнитроэтана...	62
А.В. Финкельштейн, А.И. Ярошенко, Е.Д. Беляев. Спектры поглощения и реакционная способность некоторых ароматических соединений. III. потенциалы полуволн некоторых жирноароматических нитрозаминов...	66

- А.В. Ф и ш к е л ь ш т е й н,
З.М. К у з ь м и н а. Спектры
поглощения и реакционная способ-
ность некоторых ароматических
соединений. IV. Корреляция энер-
гии и энтропии активации гидро-
генизации нитробензолов величиной
сольватохромного эффекта..... 72
- Е.Н. Б а р а н ц е в и ч, Т.И. Т е м н и -
к о в а. Синтез замещенных
 β -хлоргидринов стирола и кинে-
тика их взаимодействия с осно-
ваниями. III. Влияние характера
заместителей в хлоргидрине при
образовании α -окисей..... 81
- Л.М. Л и т в и н е н к о, А.Ф. П о п о в,
А.М. Б о р о в е н с к и й.
Влияние природы галогидного ато-
ма на реакционную способность
арилсульфогалогенидов..... 93
- В.Г. М а й р а н о в с к и й, Г.И. С а м о -
х в а л о в. Полярграфия вита-
мина А: аномальный эффект замес-
тителей..... 117
- Х.Р. Т и м о т х е у с, А.И. Т а л ь в и к.
Исследование ионизации этиловых
эфиров α -нитрокарбоновых кислот
в воде..... 125
- Х.Р. Т и м о т х е у с, А.И. Т а л ь в и к.
Исследование ионизации этиловых
эфиров α -нитрокарбоновых кислот
в неводных растворах..... 135

- И.М. О з д р о в с к а я, Р.В. В и з -
г е р т. Кинетика взаимодействия 2,4-динитрофенилбензолсульфоната с аминами..... I46

II. Эффекты среды

- Х.И. К у у р а, Ю.Л. Х а л д н а.
Исследование основности 4-метилен-1,1,2,3,5,6-гексаметилциклогексадиена -2,5 и 9,9-диметил-10-метилен-9,10-дигидрофенантрена... I62
- Ю.Л. Х а л д н а, Т.К. Р о д и м а.
Новая интерпретация для функции кислотности H_0 I69
- А.Э. С а р г л а, А.Э. П и х л, А.И. Т а л ь -
в и н. Исследование кинетики ионизации нитрометана в системе этиловый спирт-вода I79
- Ю.Л. Х а л д н а, Х.И. К у у р а. Кондуктометрический метод исследования протонизации электронейтральных органических оснований в водных растворах минеральных кислот. III. Кетоны..... I87
- Е.Н. Б а р а н ц е в и ч, Т.И. Т е м н и -
к о в а. Синтез замещенных β -хлоргидронов стирола и кинетика их взаимодействия с основаниями. I . Роль полярности среды в реакциях α -хлоргидринов стирола с гидроксилом..... I97

	<u>стр.</u>
Х.Р. Тимотхеус, А.И. Таль- вик. Исследование реакции ионизации нитроэфира при взаимо- действии с триметиламинс в не- водных средах.....	204
Е.А. Коврижных, Ф.С. Якушин, А.И. Шатенштейн. Влия- ние электронодонорных раствори- телей на скорость реакции метал- лирования трифенилметана н-бутил- литием.....	209
Н.В. Яблокова, В.А. Яблоков, О.Ф. Рачкова. Влияние полярности среды на скорость перегруппировки кумилпербензоата...	223
III. Механизмы реакций	
А.Б. Бресткин, Е.В. Розен- гарт. Метод оценки антихолин- эстеразной эффективности фос- форганических соединений.....	231
Ко вниманию авторов.....	243
Письмо в редакцию.....	244

C O N T E N T S
I. Structural Effects

pp.
(summaries)

A. T a l v i k. The attenuation of electronic effects through the carbonyl group.....	15
R.W. W i s g h e r t, I.M. O z d r o w s - k a. The correlation of the rate constants according to the nucleophilicity of reagents...	33
R.W. W i s g h e r t, I.M. O z d r o w s - k a. The influence of the nature of the detached group on the nucleophilic displacement reaction rate at the benzene ring.....	53
L.A. M a y. Polarizabilities and energies of boron bonds.....	61
S. H i i d m a a, A. P i h l, A. T a l - v i k. The acidity of β -phenylnitroethane.....	65
A.V. F i n k e l s t e i n, A.I. J a - r o s h e n k o, E.Y. B e l j a - e v. Absorbtion spectra and reactivity of some aromatic compounds. III. The halfwave potentials of some aliphatic- -aromatic nitrozamines.....	71

	<u>pp.</u>
A.V. F i n k e l s t e i n, Z.M. K u z - m i n a. Absorbtion spectra and reactivity of some aro- matic compounds. IV. The cor- relation of the activation energies and entropies of the hydrogenisation of nitroben- zenes with the value of the solvatochromic effect.....	80
E.N. B a r a n c e v i c h, T.I. T e m - n i k o v a. The synthesis and reaction kinetics of subs- tituted styrene chlorohydrins with bases. III. The effects of chlorohydrins substituents on epoxide formation.....	91
L.M. L i t v i n e n k o, A.F. P o p o v, A.M. B o r o v e n s k i. The influence of the halogen atom on the reactivity of arylsulpho- nylhalogenide.....	115
V.G. M a i r a n o v s k i, G.I. S a m o - k h v a l o v. Polarography of vitamin A: anomalous effect of substituents.....	124
H. T i m o t h e u s, A. T a l v i k. The study of the ionization of ethyl α -nitrocarboxylates in aqueous medium.....	133

H. T i m o t h e u s, A. T a l v i k. The study of the ionization of ethyl 4-nitrocarboxylate in non- aqueous media..... 144

I. M. O z d r o w s k a, R. W. W i s- g h e r t. Kinetics of reac- tion of 2,4- dinitrophenyl ben- zene sulfonate with aromatic amines..... 160

II. Solvent Effects.

H. K u u r a, Ü. H a l d n a. An esti- nation of the basicity of 4- methylene- 1,1,2,3,5,6-hexa- methylcyclohexadiene-2,5 and 9,9-dimethyl-10- methylene-9,10- dihydrophenanthrene..... 168

Ü. H a l d n a, T. R o d i m a. A new interpretation for the Ham- mett's acidity function H_0 in water-mineral acid mixtures... 175

A. S a r g l a, A. P i h l, A. T a l v i k. Kinetics of the ionization of the nitromethane in ethanol-water mixtures..... 186

Ü. H a l d n a, H. K u u r a. Basicity studies of organic compounds by conductometric method. III. The protonation of some ketones..... 196

- E.N. Barancevich, T.I. Temnikova. The synthesis and reaction kinetics of substituted styrene chlorohydrins with bases. IV. The effect of solvent polarity on reactions of styrene chlorohydrins with hydroxide ion..... 203
- H. Timotheus, A. Talvik. The study of the ionization of ethyl nitroacetate in reaction with trimethylamine in non-aqueous media..... 208
- E.A. Kovrizhnykh, F.S. Jakushin, A.I. Shatenstein. The influence of the electron-donating solvents on the rate of the metallation of triphenylmethane with n-butyl lithium..... 221
- N.V. Jabloкова, V.A. Jablov, O.F. Rachkova. Medium effect upon the rate constants of rearrangement of cumylperbenzoate... 230
- III. Reaction mechanisms.
- A.P. Brestkin, E.V. Rozen-gart. The method for the estimation of anticholinesterase efficiency of organophosphorus compounds..... 241

О ПЕРЕДАЧЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ ЧЕРЕЗ КАРБОНИЛЬНУЮ ГРУППУ

А.И.Тальвик

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

Поступило 13 апреля 1966 г.

Практический успех применения принципа линейности свободных энергий¹ во многом определяется возможностью расчета параметров сложных заместителей исходя из характеристик его составляющих. Показано², что такая возможность вытекает из самой сущности принципа ЛСЭ и в простейшем случае выражается в правилах аддитивности и затухания. В настоящем сообщении представлены результаты исследования зависимости индукционных и резонансных констант заместителей XCO от величин σ^* заместителей X.

Значения индукционных констант σ^* заместителей XCO были рассчитаны из значений соответствующих σ_I^3 по уравнениям^{4,5}

$$\sigma_{(XCO)}^* = 6,2 \sigma_I(XCO) \quad (1)$$

Оказалось, что для заместителей X, не обладающих свободной электронной парой, соблюдается линейная зависимость

$$\sigma_{(XCO)}^* = \sigma_{(CH_3CO)}^* + Z_{CO} \sigma^*(X) \quad (2)$$

Заместители же X, наделенные свободной электронной парой и способные в силу этого к заметному полярному сопряжению с карбонильной группой, отклоняются от линейной зависимости в сторону уменьшения $\sigma_{(XCO)}^*$ (см.рис.1). Вели-

чина Z_{OO} равна 0,50 в согласии с представлениями о лучшей поляризуемости sp^2 углерода по сравнению с sp^3 углеродом ($Z_{CH_2} = 0,36^4$).

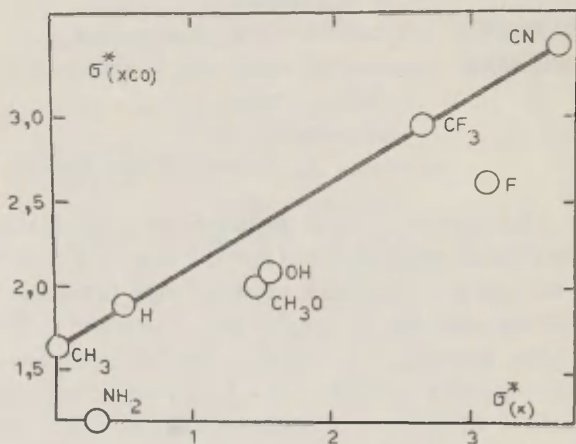


Рис. I. Зависимость значений $\sigma^*(XCO)$ от соответствующих $\sigma^*(X)$.

Естественно предполагать, что повышение полярности карбонильной группы с ростом электроотрицательности X связано также с повышением ее способности к полярному сопряжению. Для исследования зависимости $\sigma^*_R(XCO)$ от $\sigma^*(X)$ нет табличных данных, поскольку единственное известное значение $\sigma^*_R(XCO)$, где X не имеет свободной электронной пары, относится к CH_3CO ($\sigma^*_R(CH_3CO) = 0,60^6$). Поэтому мы подвергли совместной математической обработке реакционные серии диссоциации спиртов и карбоновых кислот. Для реакции диссоциации спиртов XOH соблюдается⁷ (см. также⁸) уравнение

$$\lg K = (3,54 \pm 0,11) \sigma^* - (15,74 \pm 0,07) \quad (3)$$

Для реакции диссоциации карбоновых кислот XCOOH соблюдается⁷ (см. также⁴) уравнение

$$\lg K = (1,81 \pm 0,03) \sigma^* - (4,75 \pm 0,03) \quad (4)$$

Если исходить из предположения существования линейной зависимости между величинами $\sigma_{(\text{XCO})}^*$ и $\sigma_{(\text{X})}^*$ и между величинами $\sigma_{\text{R}(\text{XCO})}^-$ и $\sigma_{(\text{X})}^*$, для карбоновых кислот должно соблюдаться уравнение

$$\lg K = \rho^* (\sigma_{(\text{CH}_3\text{CO})}^* + Z_{\text{CO}} \sigma_{(\text{X})}^*) + \rho_{\text{R}}^- (\sigma_{\text{R}(\text{CH}_3\text{CO})}^- + \alpha \sigma_{(\text{X})}^*) + \lg K_0 \quad (5)$$

где ρ^* и $\lg K_0$ соответствуют серии диссоциации спиртов. Преобразование (5) дает

$$\begin{aligned} \lg K = & (\rho^* Z_{\text{CO}} + \alpha \rho_{\text{R}}^-) \sigma_{(\text{X})}^* + \rho^* \sigma_{(\text{CH}_3\text{CO})}^* \\ & + \rho_{\text{R}}^- \sigma_{\text{R}(\text{CH}_3\text{CO})}^- + \lg K_0 \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$\rho^* Z_{\text{CO}} + \alpha \rho_{\text{R}}^- = 1,81 \quad (7)$$

и
$$\rho^* \sigma_{(\text{CH}_3\text{CO})}^* + \rho_{\text{R}}^- \sigma_{\text{R}(\text{CH}_3\text{CO})}^- + \lg K_0 = -4,75 \quad (8)$$

Приняв $Z_{\text{CO}} = 0,50$, $\sigma_{(\text{CH}_3\text{CO})}^* = 1,65$ и $\sigma_{\text{R}(\text{CH}_3\text{CO})}^- = 0,60$, подставляя из (3) значения ρ^* и $\lg K_0$, получим

$$\rho_{\text{R}}^- \approx 8,1$$

и

$$\alpha \approx 0,0.$$

Следовательно, увеличение полярности X не приводит к заметному повышению способности к полярному сопряжению XCO группы.

Цитируемая литература

1. В.А.Пальм, Усп.химии, 30, 1069 (1961).
2. В.А.Пальм, Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии, I, Тарту, 1962, стр.3.
3. Справочник химика, 3, "Химия", Москва, Ленинград, 1964.
4. Р.У.Тафт, мл., глава XIII в книге "Пространственные эффекты в органической химии", ИЛ, Москва, 1960.
5. R.W.Taft, Jr., J.Phys.Chem., 64, 1805 (1960).
6. R.W.Taft, Jr., J.Am.Chem.Soc., 79, 1045 (1957);
7. В.А.Пальм, частное сообщение.
8. F.A.Long, P.Ballinger, J.Am.Chem.Soc., 82, 795 (1960).

The Attenuation of Electronic Effects through
the Carbonyl Group

A. Talvik

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

Received April 13, 1966.

S u m m a r y

In present paper the results of a study of a dependence of inductive and resonance constants of XCO group on inductive constants of X are reported.

σ^* - values of XCO were calculated from σ_X^* according to Eqn.(1)^{4,5}, and a linear relationship (2) was observed for substituents X without a free electron pair (see Fig.1). The value of $Z_{CO} = 0,50$.

Assuming linearities of $\sigma^*(XCO)$ vs. $\sigma^*(X)$, and $\sigma_R^-(XCO)$ vs. $\sigma^*(X)$, the correlative relationship for acids can be represented by Eqn.(5), where ρ^* and $\lg K_0$ correspond to the dissociation of alcohols. From Eqn.(7) and (8) values of $\rho_R^- \approx 8,1$ and $\alpha \approx 0,0$ have been evaluated.

КОРРЕЛЯЦИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ В
ЗАВИСИМОСТИ ОТ НУКЛЕОФИЛЬНОСТИ РЕАГЕНТОВ

Р. В. ВИЗГЕРТ, И. М. ОЗДРОВСКАЯ

Львовский политехнический институт,
кафедра общей и неорганической химии
Львов, УССР

Поступило 20 апреля 1966г.

Количественная оценка реакционной способности в зависимости от строения осуществлялась рядом авторов ^{1,2,3} главным образом в направлении сопоставления полярных влияний заместителей на реакционную способность реакционного центра, отделенного от заместителя бензольным кольцом, алифатической или ариалифатической цепью.

В настоящей работе сделана попытка скоррелировать реакционную способность соединений в реакциях гидролиза, сольволиза, алкилирования, арилирования, взаимодействия с галогенидами и др. по нуклеофильности реагентов. Одной из первых работ в этом направлении является работа Свена и Скота ⁴, в которой показано, что скорость большого числа нуклеофильных замещений у насыщенного атома

углерода коррелируется уравнением:

$$\lg k/k_0 = \rho n \quad (I)$$

где k_0 - константа скорости реакции в воде, k - соответствующая константа скорости реакции с любым другим нуклеофильным реагентом, ρ - характеризует нуклеофильную реакционную способность атакующего реагента и ρ - постоянная вещества - является мерой чувствительности вещества к взаимодействию с различными нуклеофильными реагентами. За стандарт была взята реакция взаимодействия метилбромида с нуклеофильными реагентами:

ρ - для CH_3Br условно принято за единицу, $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0$.

В более поздних работах Эдвардса⁵ показано, что нуклеофильная реакционная способность определяется тремя факторами: основностью, поляризуемостью и наличием неподеленной электронной пары у соседнего атома. На ряде примеров можно показать, что степень нуклеофильности симбатна основности⁶, но имеются и отклонения от этой зависимости. Так, например, поляризуемые молекулы или ионы Br^- , I^- , CNS^- , $\text{S}_2\text{O}_5^{--}$ нуклеофильны в большей степени, чем это можно было ожидать по их основности⁷.

Если по основности ионы OH^- , CH_3O^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ⁸ располагаются в последовательности $\text{OH}^- > \text{CH}_3\text{O}^- > \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, то порядок нуклеофильности этих ионов не совпадает с порядком их основности^{8,9} и отвечает ряду $\text{OH}^- < \text{CH}_3\text{O}^- < \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$. Все это указывает на определенную ограниченность применения уравнения Свена и Скота. Более пригод-

ным для этих целей должно быть уравнение Эдвардса ^{5, II}

$\lg k/k_0 = AP + BN$, где k и k_0 имеют то же значение, что и в уравнении I, P и N - константы, характеризующие нуклеофильный реагент, причем N - измеряется по основности реагента, а P - по его поляризуемости, которая определяется из отношения $\lg (R/R_{H_2O})$, где R - молекулярная рефракция, A и B константы, характеризующие чувствительность вещества к поляризационным и основным характеристикам реагента. Сложность применения уравнения Эдвардса заключается в том, что трудно определить величину P для многих реагентов. Поэтому мы воспользовались уравнением Свена и Скота ⁴, с помощью которого была произведена корреляция реакционной способности бензолсульфохлорида (I), этиловых эфиров бензол и толуолсульфокислот (II, III), n -нитрофенилового эфира уксусной кислоты (IV), 2,4-динитрофенилового эфира бензолсульфокислоты (V) и 2,4-динитрохлорбензола (VI) в зависимости от нуклеофильности реагента по данным для констант скоростей соответствующих реакций.

Постоянная вещества S находилась по тангенсу угла наклона кривой, построенной в координатах $\lg k/k_0$ по n /по методу наименьших квадратов/.

Константы k и k_0 имеют размерность л.моль⁻¹ сек⁻¹. Ввиду того, что взаимодействие веществ с водой подчиняется закономерностям первого порядка, то для перехода к константам скорости второго порядка учитывалось количе-

ство воды в растворителе и k_0 определялось по уравнению

$$k_0 = k_1 / [H_2O]$$

Условия проведения реакций и значения $\lg k/k_0$, ρ и n приведены в таблицах I, 2, 3.

Определение величин производилось по рис. I, 2, 4-6. Как следует из данных таблицы I и рис. I, скорость алкоголиза бензолсульфохлорида I⁶, I⁷ зависит от нуклеофильности кислорода OH группы, что является дополнительным подтверждением механизма S_N2 при атоме серы сульфогруппы. Если сопоставить полученные результаты с константами скоростей щелочного гидролиза соответствующих эфиров $ArSO_2OArX$ I⁸, то никакого параллелизма между скоростью образования и гидролиза этих эфиров нет. Скорость образования определяется нуклеофильностью атома кислорода, которая противоположна кислотности соответствующих фенолов. Например, 2,4-динитрофенол имеет более высокую кислотность и наименее низкую нуклеофильность ($n = -2,52$), в то же время скорость гидролиза находится в линейной зависимости от кислотности спиртовых составляющих, - чем выше кислотность, тем больше электрофильность атома серы сульфогруппы, тем легче осуществляется присоединение нуклеофильного реагента. Это же подтверждает рис. 3, на котором представлена зависимость $\lg k$ от σ° констант заместителей для реакции гидролиза (A) и образования (B) эфиров $ArSO_2OArX$.

Учитывая различное влияние нитрогрупп в ортополо-

Таблица I

Взаимодействие бензолсульфохлорида (I), этиловых эфиров бензол- и толуолсульфоукислоты
(II, III) с нуклеофильными реагентами

I $\delta = 1,122$						II $\delta = 0,681$				III				
№ № п/п	Нуклеоф. реагент	Растворитель, %	$t^{\circ}\text{C}$	$\lg k/k_0$	Лит.	Растворитель, %	$t^{\circ}\text{C}$	$\lg k/k_0$	Лит.	Растворитель, %	$t^{\circ}\text{C}$	$\lg k/k_0$	Лит.	n
1.	OH^-	50 а.в.	0,5	4,85	4	70 д.в.	40	3,255	14	70 д.в.	40	3,18	14	4,20
2.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N H}_2$	50 а.в.	0,5	5,15	4									4,49
3.	H_2O	42 а.в.	25	0	12	56 а.в.	40	0	13	56 а.в.	40	0	13	0
4.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$					абс.с.	40	4,235	12					5,89
5.	Cl^-									6I д.в.	50	2,26	15	3,04
6.	Br^-									6I д.в.	50	2,61	15	3,89
7.	CH_3OH	м.с.	25	-0,47	16	м.с.	40	-0,046	13					0,41
8.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	э.с.	25	-1,17	16	э.с.	40	-0,328	13	э.с.	40	-0,30	13	-1,01
9.	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	п.с.	25	-1,38	16									-1,15
10.	$\text{H-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	а.	20	-2,15	17									-1,82
11.	$\text{H-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	а.	20	-2,20	17									-1,89

Продолжение таблицы I

№ № п/п	Нуклеоф. реагент	I $\delta = 1,122$			II $\delta = 0,681$			III			Лит	n	
		Растворитель, %	t °C	lg k/k ₀	Лит	Растворитель, %	t °C	lg k/k ₀	Лит	Растворитель, %			t °C
I2.	$C_6H_5CH_2CH$	а.	20	-2,62	I7								- 2,2
I3.	$C_6H_5CH_2CH_2OH$	а.	20	-2,48	I7								- 2,1
I4.	$p-NO_2C_6H_4CH_2CH$	а.	20	-3,28	I7								- 2,79
I5.	$p-ClC_6H_4OH$	а.	20	-1,80	I7								- 1,52
I6.	C_6H_5OH	а.	20	-2,28	I7								- 1,93
I7.	$2-NO_2C_6H_4OH$	а.	20	-2,64	I7								- 2,24
I8.	$4-NO_2C_6H_4OH$	а.	20	-2,85	I7								- 2,41
I9.	$2,4(NO_2)_2C_6H_3OH$	а.	20	-2,97									- 2,52

X Условные обозначения: а.в. - ацетоно-водный, м.с. - метиловый спирт,
 д.в. - диоксано-водный, п.с. - пропиловый спирт,
 э.с. - этиловый спирт, а. - ацетон,
 абс.с. - абсолютный спирт.

Таблица 2

Взаимодействие 2,4-динитрофенилового эфира бензолсульфокислоты (IV), п-нитрофенилового эфира уксусной кислоты (V) и 2,4-динитрохлорбензола (VI) с нуклеофильными реагентами

№ № п/п	Нуклеоф. реагент	IV $\Delta = 2,05$			V $\Delta = 2,189$			VI $\Delta = 0,593$			n
		Растворит., %	$t^{\circ}\text{C}$	$\lg k/k_0$	Раствор. %	$t^{\circ}\text{C}$	$\lg k/k_0$	Растворит. %	$t^{\circ}\text{C}$	$\lg k/k_0$	
1.	OH^-	60 д.в. ^{20,2I}	30	8,6	56 а.в. ⁶	25	$148,3 \cdot 10^7$	60 д.в. ²³	25	2,49	4,2
2.	H_2O	60 дв. ²²	30	0	56 а.в. ⁶	25	0			0	
3.	ArNH_2	60 д.в. ^{20,2I}	30	4,56	56 а.в. ⁶	25	$2,5 \cdot 10^4$	60 д.в. ²³	25	1,35	2,23
4.	$n\text{-CH}_3\text{ArNH}_2$	60 д.в. ^{20,2I}	30	4,84							2,36
5.	$n\text{-CH}_3\text{OArNH}_2$	60 д.в. ^{20,2I}	30	4,95							2,42
6.	$n\text{-ClArNH}_2$	60 д.в. ^{20,2I}	30	3,80							1,86
7.	пиперидин							60 д.в. ²³	25	4,32	7,40
8.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$							60 д.в. ²³	25	3,55	5,95
9.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$							60 д.в. ²³	25	6,79	11,40

Примечание: Значение $\lg k_0$ для реакций взаимодействия с водой

IV $\lg k_0 = -8,17,$

V $\lg k_0 = -6,22,$

VI $\lg k_0 = -5,45$

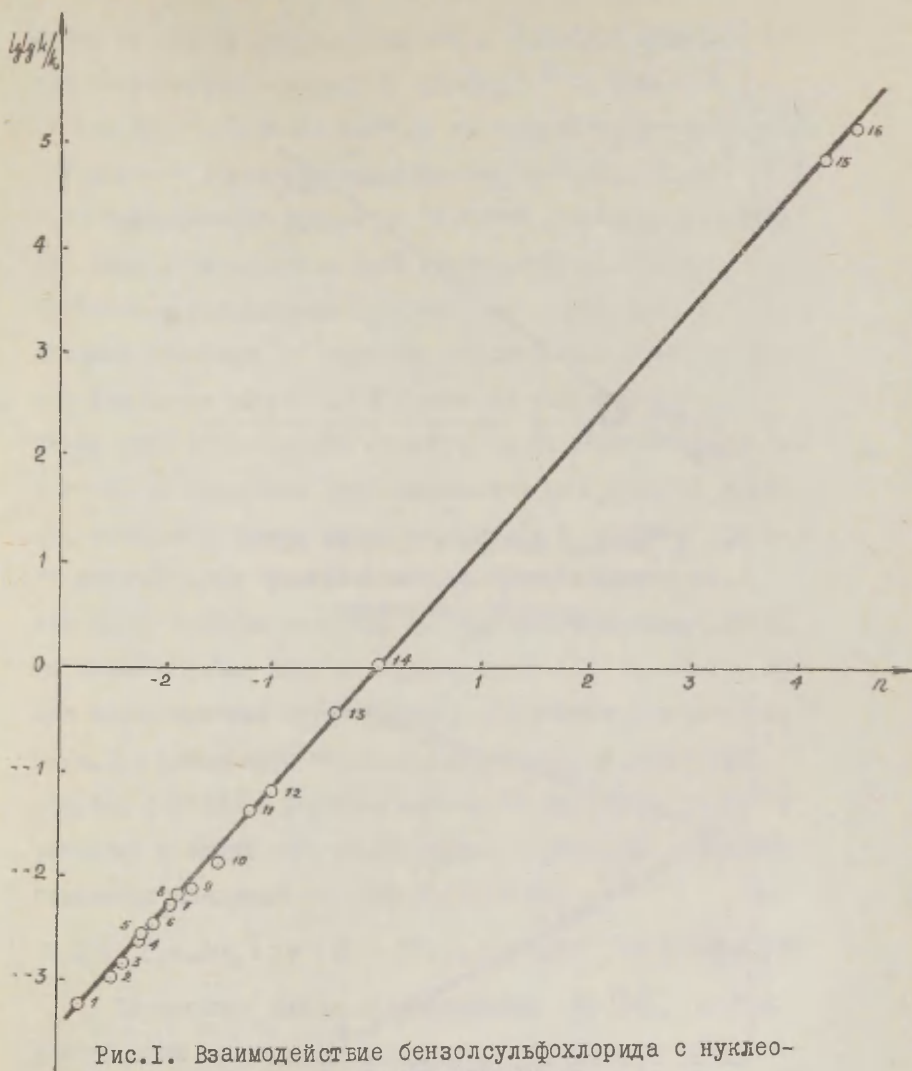


Рис. I. Взаимодействие бензолсульфохлорида с нуклеофильными реагентами.

$m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$ (1), $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ (2), $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (3),
 $2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (4), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ (5), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (6), $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ (7),
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (8), $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (9), $p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (10), $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (11), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (12),
 CH_3OH (13), H_2O (14), OH^- (15), $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (16).

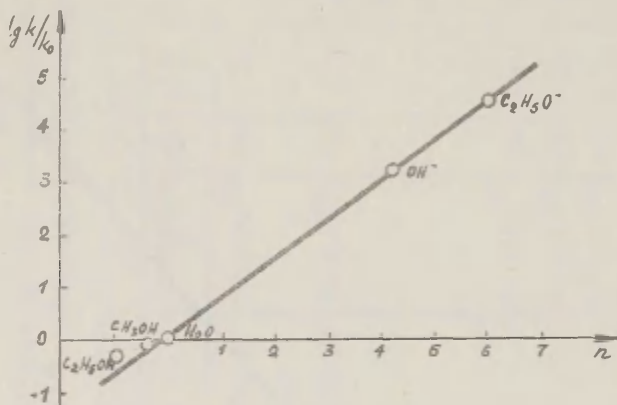


Рис. 2. Взаимодействие этилового эфира бензолсульфокислоты с нуклеофильными реагентами.

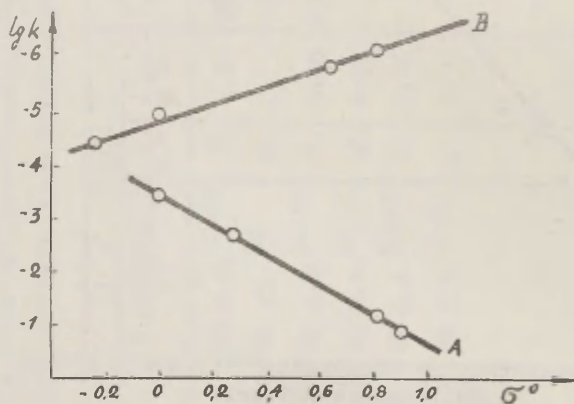
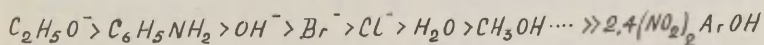


Рис. 3. Зависимость $\lg k$ от σ° констант заместителей для реакции гидролиза (A) и образования (B) эфиров $ArSO_2OArX$

жении на оба процесса, были взяты различные значения σ для этой группы - кривая А $\sigma = +0,91$ ¹⁹ и кривая В $\sigma = +0,69$ ¹⁹. Влияние хлора в *o*-положении также неоднотипно - в реакции гидролиза он проявляет только свой индукционный эффект ($\sigma^o = +0,27$), в реакции образования эфиров электронные пары атома хлора участвуют в сопряжении с реакционным центром ($\sigma_n = -0,24$). Принятие двойных значений σ является обоснованным, ибо в реакции гидролиза эфира (А) χ влияет на электрофильность атома серы и полярность связи S-O, в реакции образования (В) на изменение нуклеофильности кислорода ОН группы, вследствие этого пространственные и полярные эффекты заместителей проявляются по-разному. Постоянные ρ для обеих реакций различны по величине и противоположны по знаку и равны соответственно +2,76 (А) и -0,87 (В). При сопоставлении нуклеофильной активности реагентов (табл. I) в реакциях с бензолсульфохлоридом и этиловыми эфирами бензол- и толуолсульфокислот /рис. I, 2/, т.е. в реакциях у атома серы сульфогруппы и углерода алкила наблюдается следующая последовательность:



Построение кривых в координатах $\lg k/k_o$ по "*o*" для реакций взаимодействия *o*-нитрофенилового эфира уксусной кислоты, 2,4-динитрофенилового эфира бензолсульфокислоты и 2,4-динитрохлорбензола с нуклеофильными реагентами /табл. 2, рис. 4-6/, т.е. для реакций у углерода

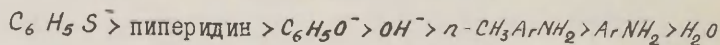
Таблица 3

Корреляция констант скоростей реакций по
нуклеофильности реагентов (n)

β - наклон, $lg k_0$ - отрезок ординаты,
 r - корреляционный коэффициент,
 S - среднее квадратичное отклонение.

№ № п/п	Реакционная серия	β	r	S	$lg k_0$
1	$ArSO_2Cl + :N$ /табл. I/	1,122	0,988	0,220	-4,807
2	$ArSO_2OC_2H_5 + :N$ /табл. I/	0,681	0,993	0,210	-6,652
3	$ArSO_2OAr(NO_2)_2^{-2,4} + :N$ /табл. 2/	2,05	0,9997	0,081	-8,177
4	$CH_3COOArNO_2^{-n} + :N$ /табл. 2/	2,189	0,998	0,215	-6,307
5	$2,4(NO_2)_2ArCl + :N$ /табл. 2/	0,593	0,999	0,042	-5,445

карбонила, серы сульфогруппы и углерода ароматического кольца позволяет расположить реагенты по их нуклеофильности в последовательности:



Значение n для $ArNH_2 = +2,32$ было получено из значения β по данным рис.4.

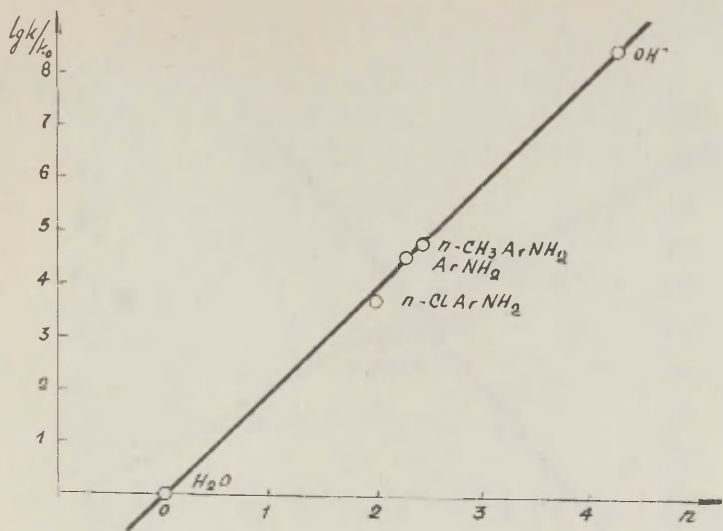


Рис.4. Взаимодействие $ArSO_2OAr(NO_2)_2$ - 2,4 с нуклеофильными реагентами (реакция у атома S)

К сожалению, рассматриваемые ряды отличаются друг от друга по характеру реагентов, но тем не менее они позволяют сделать вывод о том, что в реакциях взаимодействия нуклеофильных реагентов с углеродом алкила и серой сульфогруппы /в ароматических сульфохлоридах/ фактор поляризуемости реагента преобладает над его основностью ($\rho_{ArNH_2} = 0,385$, $\rho_{OH^-} = 0,143$, $H_{ArNH_2} = 6,28$, $H_{OH^-} = 17,48$)⁶, и анилин оказывается активнее OH^- иона. В реакциях взаимодействия нуклеофильных реагентов с углеродом карбонила, серой сульфогруппы /в эфирах/ и углерода ароматического кольца фактор основ-

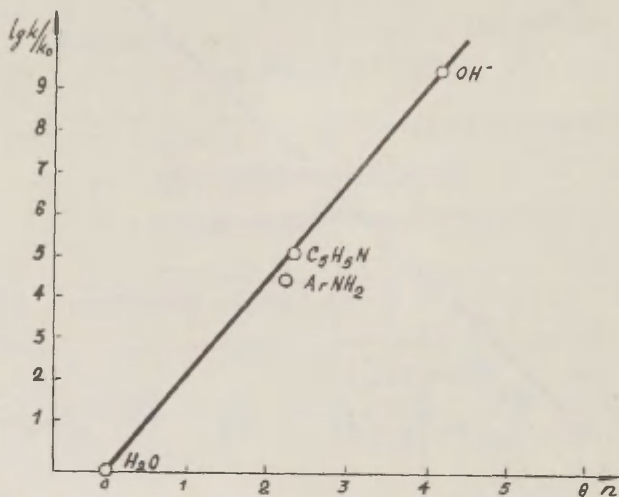


рис.5. Взаимодействие $CH_3CO_2C_6H_4-NO_2$ с нуклеофильными реагентами.

ности преобладает над поляризуемостью и OH^- ион реакционноспособнее анилина. Различное отношение субстрата к поляризационным и основным характеристикам реагента, по-видимому, связано не только с распределением электронов у реакционного центра, но и особенностями механизма реакций. Высокая реактивность OH^- иона имеет место в том случае, где в переходном состоянии имеет место переход от Sp^2 к Sp^3 гибридизации, как это имеет место для реакции у углерода карбонила и углерода ароматического кольца. Наблюдаемые различия в активности анилина и OH^- иона для реакций с алкиловым эфиром бензолсуль-

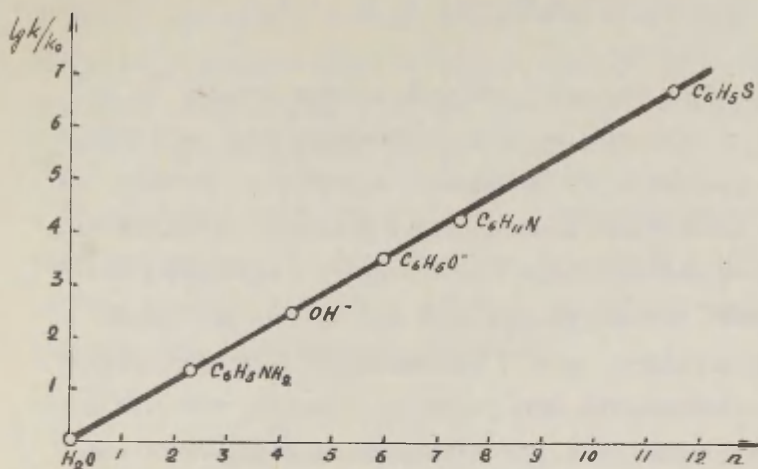
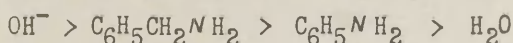


Рис. 6. Взаимодействие 2,4-(NO₂)₂ ArCl с нуклеофильными реагентами.

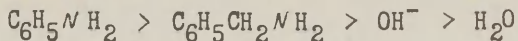
фокислоты и бензолсульфохлоридом, по-видимому, является следствием того, что в последнем случае бимолекулярные реакции осуществляются подобно реакциям у углерода алкила по синхронному механизму *S_N2*.

При взаимодействии нуклеофильных реагентов с веществами, содержащими два электрофильных центра в одной молекуле, как это имеет место для реакции 2,4-динитрофенилового эфира бензолсульфокислоты с OH⁻, H₂O, ArNH₂, Alk Ar NH₂^{20,18,22} нами был установлен следующий порядок в расположении нуклеофильных реагентов:

I/ для реакции по атому S



2/ для реакции по углероду ароматического кольца



Если дополнить эти ряды данными Беннета ²⁴, то $C_6H_5S^-$ является менее реакционноспособным, чем анилин для реакции по S и наиболее активным для реакции по C. Наблюдаемые закономерности позволяют предположить, что нуклеофилы основного характера предпочитают атаковать тетраэдрический атом серы, тогда как сильно поляризующиеся, хотя и слабоосновные нуклеофилы атакуют ароматический атом углерода. Последнее является подтверждением того, что нуклеофильная реакционная способность зависит не только от природы нуклеофильного реагента, но и от особенностей реакционного центра.

В ы в о д ы

1. Сопоставлены константы скоростей реакций взаимодействия бензолсульфохлорида, этилового эфира бензол- и толуолсульфокислот, 2,4-динитрофенилового эфира бензолсульфокислоты, п-нитрофенилового эфира уксусной кислоты и 2,4-динитрохлорбензола с различными нуклеофильными реагентами - всего для 45 реакций.

2. Рассчитаны постоянные k для шести веществ и определены новые значения k для 20 веществ.

3. Установлено, что анилин реакционноспособнее OH^- иона в реакциях у углерода алкила и серы сульфогруппы /в бензолсульфохлориде/, обратная закономерность наблюдается для реакций у углерода ароматического кольца, углерода карбонила и серы сульфогруппы /в эфирах/.

4. Установлено, что в реакции с динитрозамещенными арилсульфонатами более основные нуклеофилы атакуют серу сульфогруппы, менее основные, но легко поляризующиеся углерод ароматического кольца.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L. Hammett, Physical Organic Chemistry, N 4, 1940, 280
2. H. H. Jaffe, Chem. Revs., 53, 191 (1953)
3. R. F. Taft, jr., J. Am. Chem. Soc., 75, 4231 (1953)
4. C. G. Swain a. C. B. Scott, J. Am. Chem. Soc. 75, 141, 246 (1953)
5. J. O. Edwards, J. Am. Chem. Soc., 76, 1540 (1954), 78, 1819
(1956)
6. W. P. Jencks a. J. Carriulo, J. Am. Chem. Soc., 82, 1778
(1960)
7. Ж. О. Эдвардс, Усп. х. 32, 248, (1963.)
8. I. Alet, B. England, J. Chem. Soc., 1961, 5259
9. I. F. Bunnett, E. Garbisch, K. M. Pruitt, J. Am. Chem. Soc.
79, 385 (1957)
10. Р. В. Визгерт, И. М. Оздровская, Тезисы докладов симпозиума по механизмам реакций, Новосибирск, (1965.)
11. J. F. Bunnett, J. Am. Chem. Soc., 79, 5967 (1957)
12. J. Hedlund. Arkiv Reini, Mineral. Geol. 14 A, N 6 (1940)
13. E. Tomila a. M. Lindholm, Acta Chem. Scand., 4, 491 (1951)
14. Р. В. Визгерт и Е. К. Савчук, ЖОХ, 26, 2261, (1956.)
15. H. R. Cleary a. L. P. Hammett, J. Am. Chem. Soc., 62, 2254
(1953)
16. E. Tomila a. P. Hirsjärvi, Acta Chem. Scand., 4, 481,
(1953)
17. К. А. Заяц, В. О. Ляшенко, ЖОХ, 32, 3833, (1962.)
18. Р. В. Визгерт, ЖОХ, 28, 1873, (1952.)
19. В. А. Пальм, Р. В. Визгерт, ДАН, 142, 5, (1962.)
20. Р. В. Визгерт, С. М. Кононенко, И. М. Оздровская, Ж. орг. х.
I, 264, (1965.)
21. Р. В. Визгерт, ЖОХ, 32, 633, (1962.)
22. Р. В. Визгерт. Тезисы докладов 8-й Укр. Республ. конференции по орг. химии, Киев, (1963.)
23. J. F. Bunnett, S. Devis, J. Am. Chem. Soc., 80, 4337 (1958)
24. J. F. Bunnett, J. Bassett, J. Am. Chem. Soc., 81, 2104 (1959)

The Correlation of the Rate Constants according
to the Nucleophilicity of Reagents.

R.W. Wisghert, I.M. Ozdrowska.

Chemistry Department, Lvov Polytechnical Institute
Lvov, Ukrainian S S R

Received April 20, 1966

SUMMARY

In the present investigation the applicability of Swain-Scott equation for the reactions of hydrolysis, solvolysis, alkylation, arylation, reactions with halide-ions etc. according to the character of reactive centre in substrate is suggested.

With this aim the values of rate constants were interpreted for 45 different reactions and six substrates- benzene sulfochloride, the ethyl esters benzene sulfonic and toluene sulfonic acid, p-nitrophenyl ester of acetic acid, 2,4-dinitrophenyl ester of benzene sulfonic acid and 2,4-dinitrochlorobenzene.

Constant values S for six substances are calculated and new values n for 20 substances on the method of the least squares are found.

The applicability of Swain-Scott equation is showed for the nucleophilic displacement reactions at the aliphatic carbon and sulfur of SO_2 - group (in

esters) and at the carbon of the benzene ring.

The reason of deviation deals with different relation of the substrate to the polarizable and basic characteristics of the reagent.

In the first case the polarizability of the reagent dominates on its basity and the aniline appears more active than OH-ion, in the opposite- the basic factor dominates polarizability and OH-ion is more reactive than aniline. It was established that in the reactions of nucleophilic reagents with the substances, containing two electrophilic centres in the molecule, like in the reaction of 2,4 dinitrophenyl benzene sulfonate more basic nucleophiles attack the sulphur of SO₂- group, less basic but slightly polarizable ones attack the carbon of the benzene ring.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ УХОДЯЩЕЙ ГРУППЫ НА СКОРОСТЬ
РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ У УГЛЕРОДА
АРОМАТИЧЕСКОГО КОЛЬЦА

Р. В. Визгерт, И. М. Оздровская

Львовский политехнический институт,
кафедра общей и неорганической химии.
Львов, УССР

Поступило 20 апреля 1966 г.

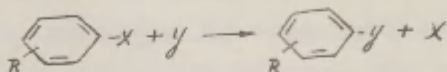
В работах, проводимых нами ранее, были изучены реакции типа: $ArSO_2Cl$, $ArSO_2Ar$, $ArSO_2Alk + :N$ где: $:N$ - нуклеофильный реагент.

В результате проведенных исследований было установлено влияние структурных факторов, полярности среды и нуклеофильности реагентов на скорость и механизм указанных реакций, а также выведены корреляционные уравнения, устанавливающие количественную взаимосвязь между строением и реакционной способностью¹⁻⁵. При этом было установлено, что реакции нитро- и динитрозамещенных арилсульфонатов с алифатическими и, особенно, ароматическими аминами осуществляются преимущественно с разрывом связи $O - C$ по углероду ароматического кольца (а не $S - O$), последняя реакция была изучена нами с помощью спектрофотокинетического метода⁵⁻⁸. Близкие работы в этом направлении проводились независимо от нас Баннетом^{9,10}. На наличие двойственной реакционной способности у алкилсульфонатов - в частности у неопентилового эфира -п- толуолсульфокислоты в реакции с метилатом натрия указывалось в работе¹¹.

Реакции нуклеофильного замещения у углерода арома-

тического кольца привлекают все большее внимание исследователей, как в связи с тем практическим значением, которое имеют реакции арилирования, так и в связи с интересом к механизму этих реакций.

В соответствии с данными различных авторов скорость нуклеофильного ароматического замещения типа



зависит от ряда факторов: 1) характера нуклеофильного реагента ^{12,15}, 2) полярности среды ^{15,17}, 3) природы и положения активирующих групп ^{14,16} и 4) природы уходящей группы ¹²⁻¹⁵. Большинство работ в этом направлении относится к оценке влияния первых трех факторов не только по величинам относительных скоростей реакций, но и количественно с помощью уравнений Гаммета, Тафта ^{16,5}.

Не меньший интерес представляет изучение влияния природы уходящей группы X на скорость арилирования.

Подобная работа была выполнена Литвиненко и Поповым ¹⁷ для реакций у углерода карбонила ArCOX с ArNH_2 и установлено, что реакционная способность ацилгалогенидов находится в прямолинейной зависимости от величины энергий разрыва связи ацил-галоген; что касается реакций нуклеофильного замещения у углерода ароматического кольца, то экспериментальные данные по ним необобщены ¹²⁻¹⁵, и зачастую трудно сопоставимы.

В настоящей работе мы попытались произвести количественную оценку влияния уходящей группы на скорость арилирования по методу ¹⁷, воспользовавшись для этого как литературными данными (табл. 2,3), так и произведя изучение кинетики реакции взаимодействия $2,4-(\text{NO}_2)_2 \text{ArX}$ с анилином в 60% диоксано-водном (д.в.) растворе, где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$. Результаты проведенных нами исследований представлены в табл. I, 4, 5 и рис. I-3.

При оценке влияния природы уходящей группы на скорость реакции нуклеофильного замещения в активированных ароматических системах мы не могли воспользоваться величинами σ /характеризующими уходящую группу/, выведенными в работе ¹⁷. Попытка корреляции $\lg k$ по σ дает разброс точек. Порядок влияния отделяющихся галогенов на константы скоростей обеих реакций различен: для реакции у углерода карбонила $J > Cl > Br > F$ и аналогичен порядку, который следовало бы ожидать при синхронном бимолекулярном замещении; для реакции у углерода ароматического кольца /табл. I/ порядок влияния галогенов на константу скорости арилирования иной $F > Br > Cl > J$, причем положение Br и Cl в этом ряду может меняться. Так, для реакций, приведенных в табл. I, 2 /№ I, 2, 5, 6/ и табл. 3 /№ 8/ $Br > Cl$. Аналогичный порядок наблюдается в реакциях α - β - NO_2 и β - α - NO_2 нафталинов с пиперидином ¹⁸, орто- и пара-нитрогалогидбензолов с пиперидином ¹⁹, а порядок $F > Cl > Br > J$ имеет место в реакциях № 3, 4 /табл. 2/, для реакции п-нитрогалогидбензолов с $C_2H_5O^-$ ²⁰ и 2,4-динитрогалогидбензолов с п-нитрофенолятом ²¹. Исключение представляет реакция № 6 /табл. 2/, для которой $Br > Cl > F$. Авторы полагают, что в этом случае реакция протекает по одностадийному механизму.

Сопоставление данных табл. I-3 показывает, что изменение скорости замещения при переходе от фтора к другим галогенам зависит от нуклеофильности реагента, причем для более нуклеофильных реагентов наблюдается последовательность $F > Br > Cl > J$.

Для количественной оценки влияния природы уходящей группы мы избрали в качестве стандартной реакционной серии реакцию взаимодействия 2,4-(NO_2)₂ ArX с пиперидином в метаноле /табл. 2, 3/, значение X для которой наиболее широко представлены. Зависимость между константами скоростей арилирования, а возможно, и другими параметрами, характеризующими реакционную способность активиро-

Таблица I

Значение энергетических параметров в реакции взаимодействия 2,4- $(NO_2)_2$ ArX с анилином в 60% д.в. растворе

№ № П/П	X	$k_{30} \cdot 10^3$	$k_{50} \cdot 10^3$	$\lg A$	E^*	ΔS^*
1.	F XX	26,0	-	5,08	9,25	-32,72
2.	Cl	0,135	0,418	4,05	11,00	-42,00
3.	Br	0,203	0,558	3,38	9,80	-45,21
4.	J	0,0656	0,186	2,52	10,10	-46,45
5.	ArSO ₂ O xxx	1,49	4,13	4,33	9,90	-40,8
6.	4-CH ₃ ArSO ₂ O	1,21	3,24	3,58	9,60	-42,3
7.	2,4,6(CH ₃) ₃ ArSO ₂ O	1,11	2,93	3,86	9,45	-42,9
8.	2-NO ₂ -ArSO ₂ O	2,85	7,43	4,17	9,30	-41,5
9.	4-Cl-ArSO ₂ O	2,05	5,63	4,39	9,80	-40,44

x Размерность k - д.моль⁻¹ сек⁻¹

E - ккал/моль

ΔS^* - кал.град⁻¹ моль⁻¹

xx $k_{20} \cdot 10^3 = 15,40$

xxx Начиная с № 5 по данным нашей предыдущей работы ⁵.

ванного нуклеофильного замещения и электрохимической характеристикой уходящей группы можно представить по типу уравнения Литвиненко-Попова ¹⁷

$$A_i = A_0 + \gamma \zeta_{Ar_i} \quad (I)$$

Таблица 2

Значение констант скоростей реакций взаимодействия 2,4-(NC₂)₂ArX
с различными нуклеофильными реагентами

Нуклеоф. реагент	Раст- вори- тель	Константа скорости л.моль ⁻¹ сек ⁻¹								
		t°C	F	Cl	Br	J	NO ₂	OSO ₂ - -C ₆ H ₄ - -CH ₃ -η	SOCl ₂	OC ₆ H ₄ - -NO ₂ -η
C ₅ H ₁₁ N ^{I2}	CH ₃ OH	0	89,8	0.117	0.118	0.027	24.2	2.72	0.860	0.812
C ₆ H ₅ S ^{I3}	CH ₃ OH	0	103.4	3.89	6.38	5.17				1.56
CH ₃ C ^{-I3}	CH ₃ OH	0	1.76	2.10 · 10 ⁻³	1.38 · 10 ⁻³	3.08 · 10 ⁻⁴				
NH ₃ ^{I4}	CH ₃ OH	24.9	40 · 10 ⁻⁴							
NH ₃ ^{I4}	CH ₃ OH	97.1		4.9 · 10 ⁻⁴	4.47 · 10 ⁻⁴	1.6 · 10 ⁻⁴				
C ₃ H ₅ NH ₂ ^{I5}	C ₂ H ₅ OH	50	163 · 10 ⁻⁴	2.7 · 10 ⁻⁴	4.05 · 10 ⁻⁴					
C ₆ H ₅ NHCH ₃ ^{I5}	C ₂ H ₅ OH	50	4.53 · 10 ⁻⁷	6.22 · 10 ⁻⁷	13.7 · 10 ⁻⁷					
		120	1.32 · 10 ⁻⁵	27.5 · 10 ⁻⁵	84.5 · 10 ⁻⁵					

В данном уравнении A_i исследуемый параметр уходящей группы, A_0 тот же параметр для стандартной группы, константа τ_{Ar_i} является количественной мерой влияния уходящей i -той группы на реакционную способность активированных ароматических систем и γ чувствительность реакционной серии к данному эффекту. Предложенное уравнение подобно уравнению Гаммета-Тафта, но величины τ_{Ar} отличаются от σ констант, так как χ является составной частью реакционного центра, отделяющейся от него в результате реакции. Константа τ_{Ar} характеризует уходящую группу χ и является сложной величиной, зависящей от полярного эффекта и поляризуемости данной группы.

Полученные нами величины τ_{Ar} отличаются от значений σ , вычисленных в работе ¹⁷ и характеризующих влияние природы уходящей группы на реакционную способность ацилгалогенидов, последнее очевидно хотя бы из того, что при реакциях нуклеофильного замещения у углерода карбонила для фторпроизводного значение σ будет наименьшим, а для реакций у углерода ароматического кольца оно будет наибольшим. В применении к константам скоростей реакций уравнение (I) примет вид: $\lg \frac{k_i/k_0}{k_0} = \gamma \tau_{Ar_i}$. Для указанной выше реакционной серии мы рассчитали значения τ_{Ar} .

Приняв $\gamma = 1$ и в качестве стандартной группы хлор при этом величины τ_{Ar} будут: $\tau_{Cl} = 0$; $\tau_F = 2,89$; $\tau_{Br} = 0,004$; $\tau_{NO_2} = 2,32$; $\tau_{SO_2C_6H_5} = 0,02$; $\tau_{SO_2C_6H_5} = 0,87$
 $\tau_{O_2C_6H_4NO_2-p} = 0,842$; $\tau_J = -0,637$.

Исходя из наших данных, полученных при изучении кинетики арилирования анилина производными 2,4-динитробензола (табл. I, 3, 4 и рис. 3) и найденных значений

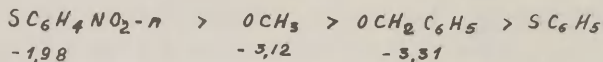
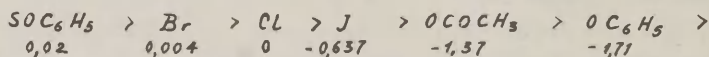
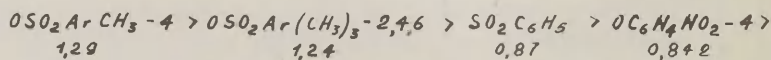
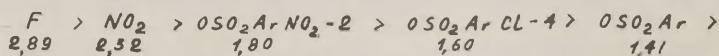
τ_{Ar} , нами была рассчитана постоянная γ для данной реакции, которая оказалась равной +0,746. По экспериментальным данным (табл. I) и значению γ были вычислены новые значения τ_{Ar} . Дополнительные значения

Таблица 3

№ № п/п	Реакционная серия	Значение параметра <i>A</i>				Лите- рату- ра
		<i>F</i>	<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>J</i>	
1.	Кинетика реакции $2,4-(NO_2)_2 ArX$ с пиперидином <i>lgk</i>	1.953	-0.932	-0.928	-1.569	12
2.	Энергия гомолитиче- ского разрыва связи D_{C-X} ккал/моль	107	79.8	66.6	53.3	23,29
3.	Сродство атомов к электроу E_x ккал/моль	91.2	85.3	79.5	72.6	29,30
4.	Теплота гидратации ионов (н) ккал/моль	118	79	72	63	23
5.	Электроотрицатель- ность по Полингу	4.0	3.0	2.8	2.5	31
6.	Энергия разрыва связи D_{Ar-X} по уравнению 2	97.2	84.5	84.9	82.3	
7.	Кинетика реакции $2,4(NO_2)_2 ArX$ (<i>lgk</i>) а/с $C_6H_5S^-$ } Табл. 2 б/с CH_3O^- } в/с $C_6H_5NH_2$ Табл. I	2.01	0.59	0.82	0.71	13
		0.245	-2.68	-2.86	-3.51	13
		-1.585	-3.87	-3.69	-4.18	
8.	Кинетика реакции $4-NO_2 ArX$ с C_5H_7N (50° <i>lgk</i>)	-1.56	-4.18	-4.10	-4.73	19

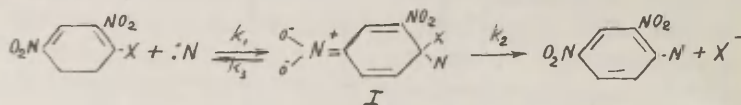
были определены также по данным работы ²², в которой исследовано взаимодействие производных п-нитробензолов с пиперидином.

Значение γ для этой реакции, рассчитанное по методу наименьших квадратов, оказалось равным +0,895, а значения ζ_{Ar} для уходящих групп $OCOCCH_3$, OC_6H_5 , $OCH_2C_6H_5$, OCH_3 , $SC_6H_4NO_2-n$, SC_6H_5 соответственно равными -1,37; -1,71; -3,31; -3,12; -1,98; -3,38. Таким образом влияние уходящей группы на константы скорости арилирования может быть представлено по численным значениям ζ_{Ar} в виде ряда:



Попробуем установить на какую стадию реакции и в какой мере будет влиять природа уходящей группы.

Большинство авторов полагает, что в отличие от $S_N I$ и $S_N 2$ механизмов реакций у насыщенного атома углерода, реакции активированного нуклеофильного замещения у углерода ароматического кольца протекают по двухстадийному механизму, включающему образование промежуточного циклодиазенового комплекса ^{23,24}. Первой ступенью реакции является взаимодействие основания с ароматическим соединением (k_1)



Второй ступенью является распад соединения I и образование конечного продукта (k_2). В ряде случаев энергетическую кривую представляют двумя максимумами, а минимум относят к образованию продукта I. Так, для реакции $2,4-(NO_2)_2 ArX$ с CH_3O^- энергия активации, полученная экспериментальным и расчетным путем в предположении наличия двух максимумов оказывается близкой и равна 25 ккал ²³.

При изучении реакции взаимодействия $2,4-(NO_2)_2 ArX$ (значения X - по данным табл. № I) с $JArNH_2$ (значения Y - по данным работы ⁵), наблюдается различная чувствительность реакции к заместителям X и Y. Если чувствительность реакции к заместителю типа X определяется величиной $\gamma = +0,746$, то к заместителю типа Y она оказывается высокой и противоположной по знаку $\rho = -3,17$. Высокая чувствительность реакции арилирования к влиянию заместителей в анилине, а также наблюдаемая последовательность влияния галогенов на константу скорости говорят в пользу механизма, при котором скорость реакции определяется главным образом образованием новой связи. Следовательно, эта реакция должна протекать тем легче, чем меньше электронная плотность на первом атоме углерода. Поэтому заместители, в том числе и уходящие группы, понижающие электронную плотность на этом атоме будут благоприятствовать присоединению основания и затруднять течение реакции в обратном направлении. В этом случае последовательность влияния должна отвечать ряду $F > Cl > Br > J$, который соответствует изменению - J эффектов галогенов.

При построении графической зависимости в координатах ρ_{Ar} по σ^* или σ^+ линейной корреляции не наблюдается. Таким образом, влияние только индуктивных эффектов и эффектов сопряжения не отражает всех особенностей влияния галогенов на константы скорости реакции. В то же

время графическая зависимость $\lg k$ по электроотрицательности галогенов (рис. I) дает прямолинейную зависимость, значения γ - наклон прямой, z - коэффициент корреляции и S - среднее квадратическое отклонение для реакций 2,4-динитрохлорбензола с $C_6H_5S^-$, CH_3O^- и $C_6H_5NH_2$ (табл. 3, 7а-с) соответственно равны: 0.932, 0.984, 0.3085, 2.113, 0.991, 0.323, 1.77, 0.972, 0.341. Сравнительно низкое значение z для реакции с анилином, по-видимому, обусловлено некоторым выпадением точек для хлора, причина которого неясна и является результатом влияния многих факторов. Вместе с тем численные значения γ показывают, что чем более нуклеофилен реагент, тем менее чувствительна реакция к электроотрицательности уходящей группы.

Можно предположить, что при переходе от п-нитропроизводных к 2,4-динитро- и 2,4,6-тринитропроизводным, т.е. к более реакционноспособным веществам и при наличии активных нуклеофильных реагентов скорость первой стадии будет возрастать, скорость отщепления X будет мала и вторая стадия будет определять общую скорость, которая, кроме того, зависит еще от равновесной концентрации промежуточного продукта $k_{\text{общ.}} = k_2 \cdot k_1 / k_3$. Если это так, то энергия разрыва связи C - X, образующегося промежуточного комплекса, должна определять скорость всего процесса в целом.

Если предположить, как это сделал Миллер, что реакция протекает через промежуточный циклодиеновый комплекс, то возврат из промежуточного состояния к исходному

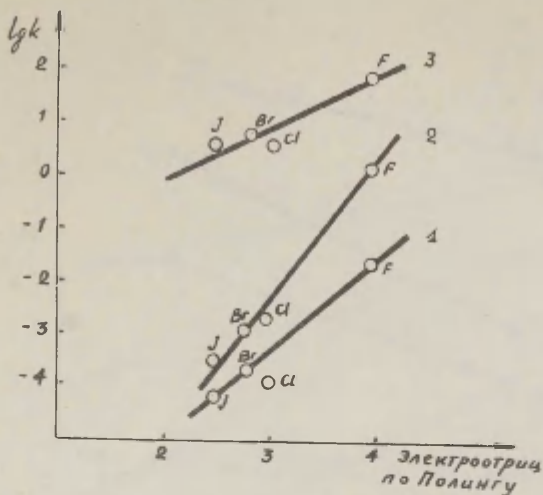


Рис. I. Корреляция между $\lg k$ реакции арилирования и электроотрицательностью галогенов

(табл. 3, № 7 а-в)

$C_6H_5NH_2$ (1), $CH_3O^-(2)$, $C_6H_5S^-(3)$.

или конечному, т.е. возможность вытеснения одной группы другой может быть оценена из энергии гомолитического разделения D_{C-X} и средства к электрону (E_X), образуемого радикала и тогда можно ожидать следующей последовательности: $F < Cl < Br < J$. Такая оценка не является полной, так как в полярных растворителях энергия сольватации образующихся ионов (H) вносит существенный вклад в энергетическую характеристику реакционных серий и если ее учесть, то получим ряд: $F > Br > Cl > J$ (табл. 3), аналогичный тому, который мы имеем. Нами был проделан такой расчет энергии разрыва связи D_{Ar-X} в реакционном комплексе по формуле:

$$D_{Ar-X} = D_{C-X} + E_X + H \quad (2) \text{ (табл. 3, № 6).}$$

Построение кривой в координатах $\lg k$ по D_{Ar-X} (рис. 2) дает линейные отношения.

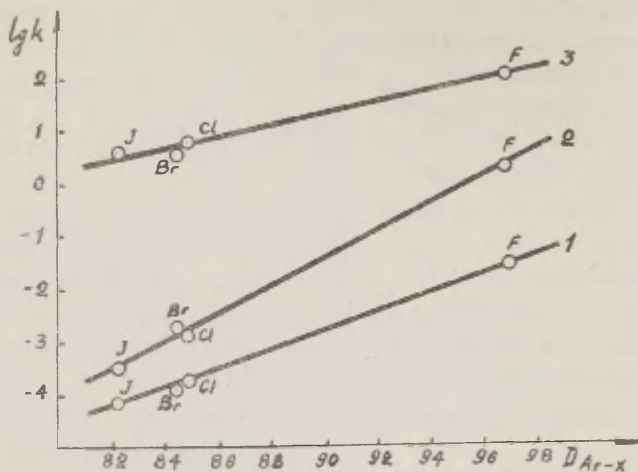


Рис. 2. Корреляция между $\lg k$ реакции арилирования и D_{Ar-x} (табл. 3, № 6) (табл. 2)

$C_6H_5NH_2$ (1), CH_3O^- (2), $C_6H_5S^-$ (3).

Значения γ , ϵ и δ для реакций с $C_6H_5S^-$, CH_3O^- и $C_6H_5NH_2$ /табл. 3, 7 а-б соответственно равны: 0.0976, 0.983, 0.147; 0.213, 0.972, 0.315; 0.178, 0.999, 0.075.

Наличие линейных отношений между $\lg k$ и электроотрицательностью галогенов, а также энергией разрыва связи свидетельствует о том, что электрохимическая природа отделяющейся группы оказывает влияние на численные значения констант k_1 и k_2 ; наблюдаемая константа скорости арилирования является сложной величиной, весьма чувствительной к нуклеофильности реагента. Удовлетворительная корреляция различных параметров A для различных реакционных серий, содержащих галоген с величинами Σ_{Ar} иллюстрируются табл. 3, 4 и рис. 3 и позволяет сделать вывод о

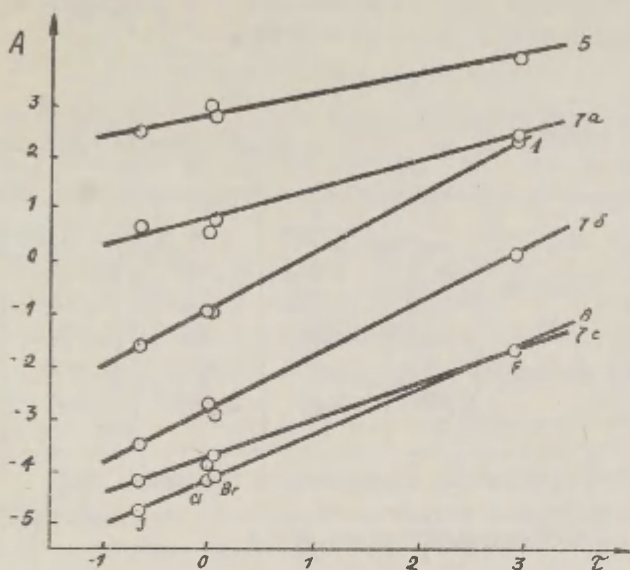


Рис.3. Корреляция параметров A и $\tilde{\tau}_{Ar}$ для некоторых реакций; обозначения кривых и размерность A см.табл.3.

том, что численные значения $\tilde{\tau}_{Ar}$ могут служить количественной мерой влияния природы уходящей группы на скорость нуклеофильного замещения у углерода ароматического кольца — чем больше величина $\tilde{\tau}_{Ar}$, тем более реакционноспособным является соединение или чем больше нуклеофильность отделившейся группы, тем меньше наблюдаемая скорость реакции.

Таблица 4

Корреляция параметра A с постоянными ε_{Ar}
 γ - наклон, $lg k_0$ - отрезок ординаты,
 z - корреляционный коэффициент, S - среднее
 квадратичное отклонение

Реакционная серия табл.3, рис.3	γ	$lg k_0$	z	S
I	I	-0,932	I	0
5	0,406	2,852	0,985	0,132
7а	0,452	0,704	0,989	0,170
7б	1,055	-2,796	0,999	0,114
7в	0,746	-3,750	0,996	0,067
8	0,895	-4,15	0,9998	0,032

Экспериментальная часть

Методом спектрофотокинетики на спектрофотометре СФ-4а в термостатированной кювете в 60% диоксано-водном растворе при температуре 20°, 30° и 50°С была изучена кинетика реакции 2,4- $(NO_2)_2 ArX$ при $X = F, Cl, Br, J$ с анилином. Динитрогалоидпроизводные были получены по известным методикам нитрованием соответствующих п-нитрогалоидпроизводных смесью азотной и серной кислот. Чистота продуктов проверялась по температурам плавления после перекристаллизации и сушки над пятиокисью фосфора (табл. 5).

Диоксан очищался по методу ²². Анилин очищался по методу ²⁵. Реагирующие вещества - динитрогалоидпроизводные бензола и анилин брались в отношении 1 : 120, что от-

вечало концентрациям 0,0004 моля/л и 0,012 моля/л для фторпроизводного. Ввиду малой скорости для других галоидпроизводных концентрации были увеличены до - 0,0005 и 0,06 моля/л.

Таблица 5
Характеристика 2,4-(NO₂)₂ ArX

Значения x	Растворитель для перекристал	Т.пл. в °С опред.	Т.пл. в °С лит.	Литера- тура
F	C ₂ H ₅ OH	50,5-51,5	51-52	28
Cl	C ₂ H ₅ OH	50,5	49,5-51	27
Br	C ₂ H ₅ OH	74,5-75,5	75	26
J	C ₂ H ₅ OH	89,0-89,5	88,5-89,5	26

Для измерения концентрации образующегося динитродифениламина по оптической плотности растворов были сняты УФ - спектры поглощения как исходных веществ, так и образующегося диариламина.

Изучение кинетики реакции производилось на длине волны 365 *м*μ в термостатированной кювете. Ввиду того, что при этой длине волны оптическая плотность динитрогалоидпроизводных не равна нулю, было произведено определение оптической плотности как индивидуальных веществ, так и смеси динитрогалоидпроизводных и динитродиариламина.

В каждом отдельном случае строились кривые в координатах - оптическая плотность - концентрация, и измеряемая оптическая плотность пересчитывалась на концентрацию динитродиариламина.

Для удаления окраски за счет выделения следов иода перед измерением добавлялось несколько капель раство-

ра гипосульфита. Более подробно методика описана в предыдущем сообщении ⁵. При каждой температуре производилось 7-8 измерений и вычислялись средние арифметические значения.

При указанном соотношении концентраций реакция протекала, как псевдомономолекулярная. Константы скорости были получены как расчетным, так и графическим методом в координатах - текущая оптическая плотность - по времени.

При делении полученных значений констант скоростей первого порядка на концентрацию анилина получены значения k_2 в л.моль⁻¹ сек⁻¹, которые и приведены в таблицах.

ВЫВОДЫ

1. Спектрофотометрическим методом изучена кинетика реакции взаимодействия 2,4-динитрогалоидбензолов с анилином в 60% д.в.растворе.

2. Для корреляции параметров реакций, сопровождающихся разрывом связи - уходящая группа - углерод ароматического кольца - найдено 18 значений τ_{Ar} постоянных, характеризующих способность уходящей группы к отделению. Чем больше величина τ_{Ar} , тем более реакционноспособно вещество.

3. Установлено, что реакционная способность замещенных производных 2,4-динитробензола в реакции с нуклеофильными реагентами находится в линейной зависимости от постоянных τ_{Ar} . Чем больше нуклеофильность отделяющейся группы, тем меньше скорость реакции.

4. Показано, что с увеличением нуклеофильности реагента уменьшается чувствительность реакции к природе отделяющейся группы.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. В. Визгерт. Докторская диссертация, Львов-Киев, 1964.
2. Р. В. Визгерт. Усп. химии, 32, 3, 1963.
3. Р. В. Визгерт, Е. К. Савчук. ЖОХ, 26, 2261, 2268, 1956.
4. В. А. Пальм, Р. В. Визгерт, ДАН СССР, 142, 5, 1962.
5. Р. В. Визгерт, С. М. Кононенко, И. М. Оздоровская, Ж. орг. х.
I, 264, 1965.
6. Р. В. Визгерт, Я. П. Беркман, ЖОХ, 28, 2119, 1958.
7. Р. В. Визгерт, ЖОХ, 30, 3438, 3440, 1960.
8. Тезисы докладов 8-й Укр. Республиканской конференции
по органической химии, Киев, 8, 1963.
9. G. F. Bunnett, G. N. Bussett, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 2104 (1959).
10. G. F. Bunnett, G. N. Bussett *J. Org. Chim.* 7, 2345 (1962).
11. F. G. Bordwell, B. M. Pitt a M. Knell, *J. Am. Chem. Soc.*
73, 5004. (1954).
12. G. F. Bunnett, E. W. Garbusch u R. M. Pruitt
J. Am. Chem. Soc. 79, 385 (1957).
13. G. F. Bunnett a W. D. Merrit, *J. Am. Chem. Soc.*
79, 5967 (1957).
14. G. D. Reinheimer, R. G. Taylor a P. E. Rohrbauch,
J. Am. Chem. Soc. 20, 835 (1961).
15. G. S. Hammond a L. P. Parks, *J. Am. Chem. Soc.* 20, 340 (1955)
16. E. Berliner, L. G. Monach, *J. Chem. Soc.* 74, 1574 (1952)
17. Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов. Реакц. сп. орг. соед. I, II,
вып. 4, 48, 1965.
18. E. Berliner, M. G. Quinn a P. G. Edgerton,
J. Am. Chem. Soc. 72, 5305 (1950).
19. N. B. Chapman, R. E. Parker u P. W. Soames
J. Chem. Soc. 2109 (1954).
20. C. W. Bewan *J. Chem. Soc.* 2340 (1951)
21. A. L. Bechwith, J. Miller a G. D. Leahy, *J. Chem. Soc.*

22. R. Hess, N. Frahm, Ber. 71. 2627 (1938).
23. G. Miller, J. Am. Chem. Soc. 85. 1628 (1963).
24. G. F. Bunnett, Quart. Rev. 12. 7. (1958).
25. J. Hamilton, Rec. Chim. Pays. Bas. 186 (1934).
26. G. Bennett a V.N. Verriar, J. Chem. Soc. 1783 (1938).
27. Holleman, Beckman, R. 23. 253.
28. Jungfleisch, A. Ch. (4) 15. 231.
29. G. Gloker, J Phys. Chem. 63. 828 (1959).
30. А.Ремик. Электронные представления в орган.химии ИЛ.М. 258, 1950.
31. Л.Паулинг. Природа химической связи. Госхимиздат, М.-Л., 61, 1947.

The Influence of the Nature of the detached group on the Nucleophilic Displacement Reaction Rate at the Benzene Ring.

R.W. Wisghert, G.M. Ozdrowska

Chemistry Department, Lvov Polytechnical Institute
Lvov, Ukrainian S S R

Received April 20, 1966

SUMMARY

The nature of the detached group exert a great influence on the rate of the nucleophilic displacement reaction at the aromatic ring. In the present investigation the quantitative estimation of the influence of the detached group on the rate of the arylation reaction was carried out. For this purpose we used the literature data and carried out the Kinetics of 2,4(NO₂)₂

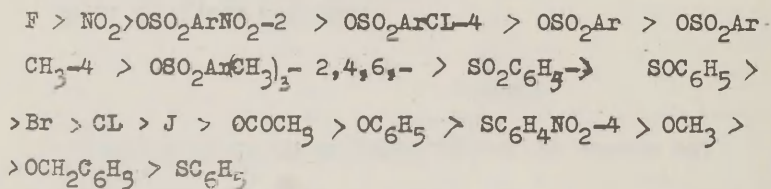
ArX with aniline in 60%- dioxane- 40% water solution where x=F, Cl, Br, I, ArSO₂O, 4-CH₃ArSO₂O, 4-ClArSO₂O, 2-NO₂ArSO₂O, 2,4,6- (CH₃)₃ArSO₂O. Kinetics was carried out spectrophotometrically (SF=4A, λ =365 mμ).

It was established that reactivity of displaced derivatives of 2,4- dinitrochlorobenzene in the reaction with the nucleophilic reagents was in linear re-

lation with the nature of the detached group (its electronegativity, energy of bond breaking etc).

In order to correlate the different parameters accompanied with the break of bond- detached group - electrophilic centre, 18 values of constant τ were found.

The numeral values τ are the influence measure of the nature of detached group on the nucleophilic displacement rates at the aromatic ring and permit to put the substituents in following ring.



The more greater is τ the more active is substance.

The increasing of the nucleophilicity of the reagent deals with sensibility decreasing of the reaction to the nature of the detached group.

ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ И ЭНЕРГИИ СВЯЗЕЙ БОРА

Л.А.Май

Институт неорганической химии АН Латвийской ССР, Рига

Поступило 23 апреля 1966 г.

Как ранее было показано I , между поляризуемостями связей А-В и энергиями их ионного разрыва существует соотношение

$$D_j R^{1/5} = \text{const}$$

($D_j = D_{AB} + I_A - E_B$; D_{AB} - энергия связи, I_A - потенциал ионизации А, E_B - сродство В к электрону, $R = R_D$ - рефракция связи). Произведение $D_j R^{1/5}$ в первом приближении пропорционально сумме первого ионизационного потенциала и электронного сродства А, т.е. электроотрицательности А по определению Малликена. В настоящем сообщении приводится анализ соответствующих данных для связей бора с 8 элементами (табл. I). Поляризуемости связей выражены через рефракции ($R \approx R_D$). Рефракции связей вычислены по октетным (групповым) рефракциям, приведенным в ², вычитанием соответствующих значений рефракций связей С-О (1,50), В-О (1,6 или 1,2), Si-О (1,80). Рефракции связей бор-сера и бор-водород ("нормальная", двухцентровая связь) вычислены нами - насколько нам известно, впервые - по молярным рефракциям 4 триалкилтиборанов и 2 диалкилтиборанов (показатели преломления и плотности этих соединений взяты из ³ (табл.2). Величины энергий связей взяты из ³⁻⁹, потенциалы ионизации и величины сродства к электрону - по ⁸.

Как видно из табл. I, постоянство произведения $D_j R^{1/5}$ весьма четко выполняется. Среднее значение этого произведения для связей бора составляет 12,75. Это соответствует электроотрицательности бора (в единицах шкалы Полинга, при $x_C = 2,5$) ¹ 2,03, что очень хорошо согласуется с электроотрицательностью бора по большинству известных шкал (2,0) ¹⁰⁻¹³. Соответствующие немногочисленные данные (отчасти мало достоверные) для связей алюминия (Al-O : D_{AlO} 5 эв ⁸, Al-N : D_{AlN} 2,2-3,9 эв ⁸, Al-C : D_{AlC} 1,9-2,3 эв ^{4,8}) дают среднее

Таблица I

Энергии ионного разрыва и рефракции связей бора (B-X)

№	X	D_{Bx}		E_{BX}	D_j	R	$R^{1/5}$	$D_j R^{1/5}$
		ккал	эВ					
1	F	139	⁴ 6,0	3,58	10,72	1,9	1,137	12,19
2	Cl	94	⁴ 4,09	3,81	8,58	6,8	1,468	12,60
3	Br	74	⁴ 3,22	3,56	7,96	7,5	1,503	11,96
4	O	¹¹³ ₁₁₀	⁴ _{3,7}					
..			³ 4,91	1,47	11,74	1,6	1,098	12,89
5	S	69	³ 3,0	2,15	9,15	5,57	1,409	12,89
6	N	80	⁴ 3,48	0,05	11,73	1,85	1,131	13,27
7	C	66	⁴ 2,87	1,24	9,93	1,9	1,137	11,29
		95	⁸ 4,13		11,19			12,72
8	H	89	⁹ 3,87	0,75	11,42	1,84	1,130	12,90
		93	⁶ 4,04		11,59			13,10
							Среднее	12,75

Расчет по среднему арифметическому (Полинг⁵) с учетом разности электроотрицательностей дает для B-Cl 93 ккал/моль, для B-Br 78 ккал/моль (энергия связи B-B 81 ккал/моль⁶).

Таблица 2

Молярные рефракции алкилтиоборанов

Соединение	по Лорентцу- Лоренцу	M_{RD}	Разность, относя- щаяся к рефракци- ям связей	Рефракция связи	
		по рефракциям связей, без учте- та связей B		B-S, B-H	B-S
$(MeS)_2B$	44,85	28,91	15,94	5,31	-
$(EtS)_2B$	60,39	42,86	17,53	5,84	-
$(n-PrS)_2B$	73,48	56,80	16,68	5,56	-
$(n-BuS)_2B$	84,70	70,75	13,95	(4,65)	-
				Среднее 5,57	-
$(n-PrS)_2BH$	50,78	37,87	12,91		1,77
$(n-BuS)_2BH$	60,20	47,16	13,04		1,90
				Среднее	1,84

значение $D_j R^{1/5}$ около 10, соответствующее электроотрицательности алюминия около 1,6, что также хорошо согласуется с x по известным шкалам электроотрицательностей.

В табл.3 приведены величины энергий связей бора, вычисленные по рефрактометрическим данным по I при условии пропорциональности произведения $D_j R^{1/5}$ Маллиkenовой сумме $I_B + E_B$ (фактор пропорциональности 1,35 I). За исключением связи бор-фтор и связи бор-сера согласие весьма хорошее, особенно для В-Н и В-О(C^{alk}). Наиболее вероятное распределение зарядов - по условию $D_j = \max$ - соответствует V^-O^+ , V^-N^+ , V^-H^+ (двухцентровая связь В-Н), V^+S^- (разность $D_j(V^+S^-) - D_j(V^-S^+)$ мала - 4 ккал/моль), V^-C^+ , V^+Cl^- , V^+Br^- , но V^-F^+ , а не V^+F^- , как можно было ожидать по аналогии со связями бора с другими галогенами. Интересно, что различие в распределении зарядов по связям бор-хлор и бор-фтор подтверждается дипольными моментами соединений $RBCl_2$ (1,55 D) и $RBBr_2$ (1,63 D) ^{I4}, заметно меньшей сольватацией фторпроизводных в диоксане по сравнению с хлорпроизводными ^{I4}, меньшим тепловым эффектом реакции трехфтористого бора с пиридином и нитробензолом, по сравнению с треххлористым бором ^{I5}; все эти факты говорят о значительном насыщении бора в связи со фтором за счет электронов последнего, двоексвязности V^+F^- , в отличие от связи бор-хлор.

В ы в о д ы

1. Показано, что соотношение между энергиями ионного разрыва связей и поляризуемостями связей (выраженными через рефракции связей) $D_j R^{1/5} = \text{const}$ хорошо выполняется по крайней мере для 8 связей бора. Среднее значение произведения 12,75. Электроотрицательность бора по шкале $D_j R^{1/5}$ составляет 2,03 (при переводе на шкалу Полинга с $x_G = 2,5$).

2. При условии пропорциональности $D_j R^{1/5}$ Маллиkenовой сумме ($I + E$) вычислены энергии связей бора в 12 группировках.

3. Впервые определены рефракции связей бор-сера (5,57) и бор-водород (1,84, двухцентровая связь) (предварительные

Таблица 3

Энергии связей бора, вычисленные по формуле $D_j R^{1/5} = const$ при условии пропорциональности $D_j R^{1/5}$ электроотрицательности по определению Маллиkena

Связь	Рефракция связи R_D	$R_D^{1/5}$	Энергия связи ккал/моль вычислено	по литературным данным
B-F	1,9	1,137	181	139 ⁴ ; 185 ± 15 ⁸ 133 ± 20 ⁸
B-Cl	6,8	1,468	80	(для $BF_3 \rightarrow BF_2 + F$) 94 ⁴ ; 118 ± 10 ⁸ 95 ± 10
B-Br	7,5 (?)	1,503	69	(для $BCl_3 \rightarrow BCl_2 + Cl$) 74 ⁴ ; 103 ± 2 ⁸
B-O(C _{alk})	1,6	1,098	121	113 ⁴ ; 110 ± 5 ⁷ 115-130 ³ ; 126 ⁹
B-O(C _{ar})	1,2	1,037	146	-
B-S	5,57	1,409	49	68,3 ; 83 ³
B-N	1,85	1,131	74	82,5 ; 80 ⁴ , 92 ± 12 ⁸
B-C _{alk}	1,9	1,137	90	66 ⁴ ; 95-100 ⁸ (разрыв R-BF ₂ при 400-500°K)
B-C _{ar}	2,0	1,149	87	-
B-H	1,84	1,130	89	78 ⁸ ; 89 ⁹ ; 93 ⁶
B-O(B)	1,9	1,137	107	- 126 ⁹
	2,3	1,181	91	-
B-O(Si)	1,5	1,084	127	-

данные, $v = v_D$).

Л и т е р а т у р а

1. Л.А.Май, настоящий сборник, том II, выпуск I, 43 (1965).
2. H. Weidmann, H. K. Zimmerman, J. Phys. Chem., 64, 782, 784 (1960).
3. H. Steinberg, Organoboron Chemistry, Vol. I, Interscience Publ., London-New York, Sydney, 1964, 835, 884.
4. Т. Коттрелл, Прочность химических связей, ИЛ, М., 1956, 229, " 230, 256.
5. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М.-Л., 1947, 61, 71.
6. R. B. McCoy, S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc., 78, 2061, 2063 (1956).
7. F. Charnley, H. A. Skinner, M. B. Smith, J. Chem. Soc., 1952, 2288.
8. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и средство к электрону, Изд. АН СССР, М., 1962, 45, 82, 109, 110; 164, 204.
9. С. А. Щукарев, Лекции по общему курсу химии, II, Изд. ЛГУ, 1964, 305-338, 332-345.
10. Л. П. Облинг, Общая химия, Изд. "Мир", М., 1964, 193.
11. W. Gordy, W. J. O. Thomas, J. Chem. Phys., 24, 439 (1956).
12. A. L. Allred, E. G. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 264, 269 (1958).
13. М. Г. Воронков, И. Ф. Ковалев, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1965, № 2, 158. (1957).
14. C. Curran, P. A. McCusker, H. S. Makowski, J. Am. Chem. Soc., 79, 5188
15. H. C. Brown, R. V. Holmes, J. Am. Chem. Soc., 78, 2173 (1956).

POLARIZABILITIES AND ENERGIES OF BORON BONDS

L.A. May

Institute of Inorganic Chemistry of the Latvian Academy
of Sciences, Riga

Received April 23, 1966.

S u m m a r y

1. The relation between bond polarizabilities (in terms of bond refractions) and energies of ionic fission of the bonds $D_j R^{1/5} = \text{const}$ is shown to hold for at least eight boron bonds. The mean value of $D_j R^{1/5}$ is 12,75, the electronegativity of boron 2,0₃ (Pauling scale units, taking $x_0 = 2,5$).

2. The energies of boron bonds in 12 groupings are calculated, providing proportionality of $D_j R^{1/5}$ to the Mulliken sum (I + E).

3. The bond refractions boron-sulphur (5,57) and boron-hydrogen (dielectronic bond, 1,84) (tentative values, R_D) are firstly evaluated.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНОСТИ β -ФЕНИЛНИТРОЭТАНА

С.О.Хийдмаа, А.Э.Пихл, А.И.Тальвик
Тартуский государственный университет,
лаборатория химической кинетики и катализа,
г.Тарту, Эст.ССР

Поступило 26 апреля 1966 г.

Ранее было показано¹, что к реакции ионизации мононитроалканов приложимо корреляционное уравнение, учитывающее полярное и пространственное влияния заместителей R в RCH_2NO_2 . Однако, ввиду ограниченного количества соединений, охваченных корреляционной зависимостью, полученные значения регрессионных коэффициентов пока ненадежны. Для уточнения последних нами было определено значение константы ионизации β -фенилнитроэтана (т.к. $I_{04} - I_{06}/2$ мк; d_{20}^{20} 1,1333; n_D^{20} 1,5276) в воде при температурах 25,35 и 45°C.

Измерения проводили в буферных растворах $H_3BO_3 + NaOH + KCl$ при ионной силе 0,079 по полярографической методике, описанной ранее¹. Для измерений предельного диффузионного тока использовался полярограф LP-60 (катод - капельный ртутный электрод, анод - насыщенный каломельный электрод).

Зависимость нормированных значений диффузионного тока от pH растворов представлена в таблице I.

Значения $lg K$ были рассчитаны из зависимости¹

$$lg K = -pH - lg \frac{C_{\text{анион}}}{C_{\text{кислота}}} \gamma^{\pm} \quad (1)$$

и равны $-8,79 \pm 0,01$, $-8,68 \pm 0,01$, $-8,61 \pm 0,01$ при температурах 25,35 и 45°C соответственно. Термодинамическое уравнение для константы ионизации β -фенилнитроэтана имеет в рассмотренном интервале температур следующий вид:

Таблица I

Зависимость I_H от pH растворов

pH			I_H ($\mu A \cdot л/моль$)		
25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
< 6	< 6	< 6	74,79	87,88	101,2
8,03	7,95	7,88	61,02	70,55	81,50
8,45	8,37	8,31	47,83	55,02	61,76
8,65	8,57	8,51	38,36	43,71	49,80
8,83	8,75	8,69	29,90	34,34	38,75
9,05	8,97	8,91	22,33	25,47	29,08
9,27	9,19	9,13	15,60	17,70	20,58
> 11	> 11	> 11	0	0	0

$$\lg K = - \frac{28,0}{2,303 R} - \frac{3600}{2,303 RT} \quad (2)$$

Из полученных данных видно, что значение $\lg K$ ($-8,78$ при 25°C), вопреки ожиданиям, меньше даже $\lg K$ нитроэтана ($-8,46^2$ при 25°C).

Для объяснения такого результата необходимо, на первый взгляд, признать, что увеличение полярности заместителя уменьшает кислотность. Однако, это противоречит давно установленным и проверенным представлениям (см.³). По-видимому, дело заключается либо в заметных различиях значений ρ^* и $\lg K$ для алкильных и электроотрицательных заместителей (ср.⁴) в случае данной реакции, либо в стабилизации начального состояния реакции путем взаимодействия

π -электронов бенил- и нитрогрупп через насыщенный углеводородный мостик (ср.^{5,6}). В связи с этим необходимо отметить, что кислотность бенилнитрометана ($\lg K = -6,88^1$ при 25°C) также меньше ожидаемой (стабилизация конечного состояния за счет неполярного сопряжения, $\psi \approx 6$ ккал на моль⁷).

Однако, независимо от действительных причин наблюдаемых отклонений, полученные данные показывают, что для уточнения вышеупомянутой корреляционной зависимости следует пользоваться мононитроалканами одного типа. Мы намерены продолжить исследования в этом направлении.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В.О.Пихл, В.Г.Тимотхеус, А.Э.Пихл, А.И.Тальвик, настоящий сборник, 2, № 2, 16 (1965).
2. D. Turnbull, S.H. Maron, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 212 (1943).
3. В.М.Беликов, А.И.Тальвик, Ц.Б.Корчемная, настоящий сборник, 2, № 1, 10 (1965).
4. А.Э.Пихл, В.О.Пихл, А.И.Тальвик, настоящий сборник 2, № 3, 173 (1965).
5. Л.А.Блюменфельд, В.В.Воеводский, А.Г.Семенов, "Применение электронного парамагнитного резонанса в химии", Изд.Сибирского отд.АН СССР, Новосибирск, 1962, стр.154.
6. В.А.Пальм, А.В.Туулметс, настоящий сборник, 1, № 1, 33 (1964).
7. М.М.Креероу, R.W. Taft, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 4016 (1957).

The Acidity of β -Phenylnitroethane

S.Hiidmaa, A.Pihl, A.Talvik

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

Received April 26, 1966.

Summary

The value of the dissociation constant of β -phenylnitroethane in water is determined for verification of a correlative relationship, previously established for the acidities of nitroalkanes¹.

The dependence of I_{lim} / C_{total} - values on pH are given in Table 1. The log K values are calculated according to the eq.(1), and equal to -8.78 ± 0.01 , -8.68 ± 0.01 , -8.61 ± 0.01 at 25, 35, 45°C correspondingly. These values do not fit the correlation relationship mentioned above. We assume this discrepancy to be borned out either by uncomparability of values of ρ^* and log K_a for alkyle and electronegative substituents (see²) in the reaction under consideration or by an extra stabilization of the initial state of the reaction owing to the resonance interaction of phenyl and nitro groups (see eq.^{5,6}).

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
Ш ПОТЕНЦИАЛЫ ПОЛУВОЛН НЕКОТОРЫХ ЖИРНО-
АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОЗАМИНОВ

А.В.Финкельштейн, А.И.Ярошенко, Е.Ю.Беляев

Сибирский технологический институт

Поступило 29 апреля 1966 г.

Изучение производных нитробензола привело к обнаружению линейной корреляции между логарифмами констант скорости их каталитического гидрирования в присутствии ряда контактов и смещением К-полос электронных спектров поглощения этих соединений, которое обусловлено заменой растворителя [1-4]. На основании полученных результатов в [4] был в общих чертах дан метод оценки констант скорости однотипного превращения некоего реакционного центра у ряда соединений по узкому кругу кинетических данных и широкой спектроскопической информации. Вместе с тем справедливость этого метода была экспериментально проверена лишь на примере каталитического гидрирования некоторых ароматических нитро- [1-4] и азосоединении [2, 5]

В настоящей работе мы попытались осуществить экспериментальную проверку приложимости описанного в [4] метода оценки реакционной способности по данным электронных спектров поглощения к процессу электрохимического

восстановления некоторых ароматических соединений на капельном ртутном электроде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объектами исследования служили восемь тщательно очищенных замещенных производных *N* - нитрозо-*N* - метиланилина (см.рис). Эти соединения были синтезированы обычным способом путем метилирования диметилсульфатом соответствующих анилинов и последующим нитрозированием (см.напр. [6]). Полярограммы синтезированных препаратов записывались на полярографе типа ОН-101 при 20°C. Максимальная чувствительность самописца полярографа 10⁻⁹ А/мм. В работе использовалась обычная полярографическая ячейка с донным ртутным анодом, снабженная рубашкой. Постоянство температуры полярографической ячейки поддерживалось ультра-термостатом типа *У* -8. Потенциал анода непрерывно регистрировался катодным вольтметром относительно насыщенного каломельного электрода. Катодом служил ртутный капельный электрод с принудительным отрывом капли и ниже-следующими характеристиками $m = 0,0032$ г/сек и $\tau = 0,67$ сек. Буфером служил водно-спиртовой буферный раствор с pH = 7,76. Удаление кислорода из исследуемого раствора осуществлялось продувкой электролитическим водородом. Полярограммы снимались в атмосфере водорода. Полярографические максимумы подавлялись α - нафтолом. Полученные экспериментальные значения потенциалов полуволи приведе-

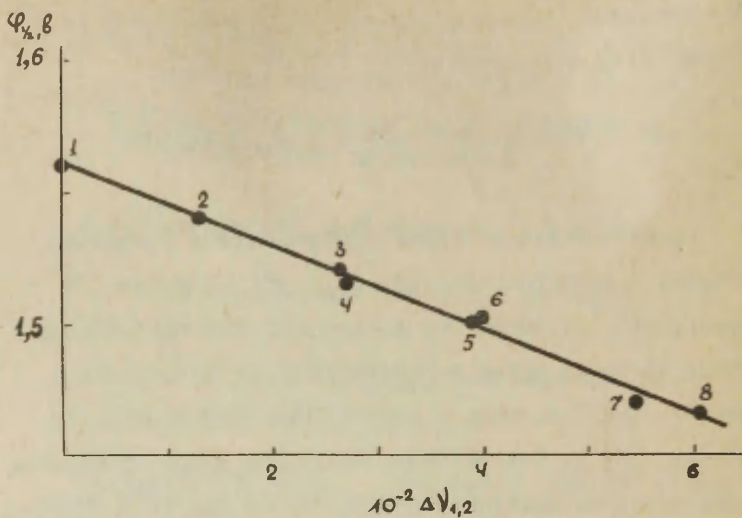


Рис. I

Зависимость потенциалов полуволи
соединений типа $R C_6 H_4 N(CH_3)NO$
от величины сольватохромного эф-
фекта. $R =$

1 - *p*- OCH_3 ; 2 - *p*- CH_3 ; 3 - *m*- CH_3 ;
4 - H; 5 - *p*- Br ; 6 - *p*- Cl ; 7 - *m*- Cl
8 - *m*- Br

ны на рис. I.

Далее в соответствии с поставленной задачей для всех изучавшихся соединений была определена величина сольватохромного эффекта ($\Delta \bar{\nu}_{1,2}$). Для этой цели на спектрофотометре СФ-4 обычным методом были сняты спектры поглощения указанных на рис. I веществ в Н - гептане и абсолютном этаноле. Величина сольватохромного эффекта рассчитывалась как разность частот соответствующих максимумов К - подос электронных спектров поглощения. Найденные значения смещений К - полос, вызванных переходом от гептана к этанолу, даны на рисунке.

Как видно из рисунка между величиной сольватохромного эффекта и потенциалами полуволн замещенных производных \mathcal{N} - нитрозо- \mathcal{N} - метиланилина наблюдается отчетливо выраженная линейная зависимость вида:

$$\varphi_{1/2} = - 1,56 + 0,16 \cdot 10^{-3} \Delta \bar{\nu}_{1,2}$$

Полученный результат разрешает, на наш взгляд высказать нижеследующие соображения. Линейная корреляция между величиной сольватохромного эффекта и логарифмами константы скорости характерна не только для процесса каталитического гидрирования, а имеет место и при электрохимическом восстановлении ($\varphi_{1/2}$ для необратимых электродных процессов пропорционален логарифму константы скорости электрохимической реакции). В связи с этим предложенный в [4] метод оценки реакционной способности ароматических соединений по информации, получаемой от электронных спектров поглощения, может быть распространен на некоторые электро-химические реакции.

Поскольку потенциал полуволн в рассматриваемом случае является мерой энергии активации электрохимической реакции, а величина сольватхромного эффекта определяется энергиями стабилизации возбужденного и основного состояния молекул [7], то линейная корреляция между $\varphi_{1/2}$ и $\Delta V_{1,2}$ может служить подтверждением наличия зависимости между изменениями энергии активации и энергии стабилизации, которые обусловлены одинаковыми структурными факторами.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.В.Финкельштейн, Э.М.Кузьмина. Докл.А.Н.СССР 158, 176, 1964.
2. А.В.Финкельштейн, Э.М.Кузьмина, В.Л.Погребная, С.В. Лукьянчук. Сборник материалов конференции по итогам научно-исследовательских работ за 1963 год, Физика, химия и химическая технологии, СТИ, Красноярск 1964, стр.17.
3. А.В.Финкельштейн, Э.М.Кузьмина. Ж.В.Х. 40, 166 (1966).
4. А.В.Финкельштейн, Э.М.Кузьмина. Настоящий журнал.
5. А.В.Финкельштейн, В.Л.Погребная. Труды СТИ. Сборник 38, Физика, химия и химическая технология, Красноярск, 1966 г, стр.59.
6. *Späth, Brunner, Ber.*, 58, 522
7. А.В.Финкельштейн. Сборник, 3, №1, 29 (1966)

Absorbtion Spectra and Reactivity of some Aromatic Compounds. III. The Halfwave Potentionals of some Aliphatic-Aromatic Nitrozamines.

A.V.Finkelstein, A.I.Jaroshenko, E.Y.Beljaev
The Siberian Institute of Technology, Krasnoyarsk.

Received April 29, 1966

S u m m a r y

The polarograms for 8 meta- and para-substituted N-nitrozo-N-methylanilines were obtained using the recording polarographe OH- 101. The standard cell with the dropping mercury cathode was used in ethanol-water buffer with pH=7,76.

It is established that the half-wave potentials of these compounds are in fair linear dependence on the solvatochromic shifts of K- bonds of the electronic absorbtion spectra observed when the heptane as a solvent is substituted by the ethanol. It is therefore suggested that some electrochemical reactions, too, are subjects for the reactivity - solvatochromic shift correlations.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

IV. Корреляция энергии и энтропии активации
гидрогенизации нитробензолов величиной соль-
ватохромного эффекта.

А.В.Финкельштейн, Э.М.Кузьмина

Сибирский технологический институт
Красноярск

Поступило 7 мая 1966 г.

Основанием для гипотезы о наличии взаимосвязи между изменениями энергии стабилизации [I] и энергии активации некоторых реакций, обусловленных одинаковыми изменениями структуры молекул, послужила линейная корреляция между смещением К - полос электронных спектров поглощения некоторых ароматических соединений, обусловленном заменой растворителя (сольватохромный эффект) и σ - параметрами Гаммета [2-4], а также линейная зависимость между величиной сольватохромного эффекта и логарифмами констант скорости гидрогенизации [5-9], а также потенциалами полувольт [10] ряда дизамещенных бензола.

В настоящей работе в целях проверки упомянутой выше гипотезы предпринята попытка выяснения наличия связи величины сольватохромного эффекта с энергией и энтропией активации каталитического гидрирования замещенных

производных нитробензола на родиевом контакте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объектами исследования служили девять тщательно очищенных орто-, мета- и паразамененных производных нитробензола (табл. I).

Гидрирование осуществлялось электролитическим водородом при 30, 35, 40, 45 и 50°C и давлении водорода 10^5 н/м² в среде этилового спирта. В качестве катализатора использовался родий, нанесенный на уголь марки АГ-5.

Реакция проводилась в "утке" с рубашкой, закрепленной на быстроходной качалке, дававшей 1500 односторонних качаний в минуту, что обеспечивало протекание процесса в кинетической области в изучавшемся температурном интервале для всех соединений. Постоянство температуры в "утке" и газовых бюретках поддерживалось ультратермостатом типа Ц - 8.

Опыты по гидрированию проводились в нижеследующем порядке. 0,3 г тщательно подготовленного угля марки АГ-5, 18 мл этилового спирта и 2 мл спиртового раствора $RhCl_3$, содержавшего 16 мг металлического родия, переносились в "утку" и обрабатывались водородом при 30°C 15 минут. После чего в "утку" вводились 40 мл 0,05 М спиртового раствора нитросоединения, устанавливалась необходимая температура и велось наблюдение за ходом гидрирования. В описанных выше условиях все изучавшиеся нитросоединения

восстанавливались до соответствующих производных анилина, причем во всех случаях процесс протекал по нулевому порядку относительно нитросоединения.

Константы скорости гидрирования девяти замещенных производных нитробензола для пяти температур приведены в табл. I. Расчет каждой из констант скорости осуществлялся по основной части экспериментальной кинетической кривой обычным методом.

Таблица I.

К гидрирования $C_6H_4NO_2$ в $\frac{M \text{ МОЛЬ}}{\text{МИН}}$

№ № п/п	$t^\circ C$ R					
		30	35	40	45	50
1	<i>n-OH</i>	0,027	0,037	0,050	0,065	0,085
2	<i>n-CH₃</i>	0,035	0,048	0,059	0,077	0,102
3	<i>H</i>	0,046	0,060	0,074	0,095	0,109
4	<i>m-CH₃</i>	0,048	0,060	0,072	0,091	0,115
5	<i>m-COCl</i>	0,068	0,081	0,095	0,120	0,141
6	<i>n-Cl</i>	0,077	0,093	0,110	0,123	0,141
7	<i>m-Cl</i>	0,081	0,097	0,117	0,135	0,150
8	<i>o-Cl</i>	0,085	0,102	0,126	0,141	0,159
9	<i>n-COCl</i>	0,102	0,123	0,141	0,164	0,186

Как следует из таблицы I реакционная способность нитрогруппы в изучаемом процессе зависит от химической природы и положения заместителя у ароматического ядра.

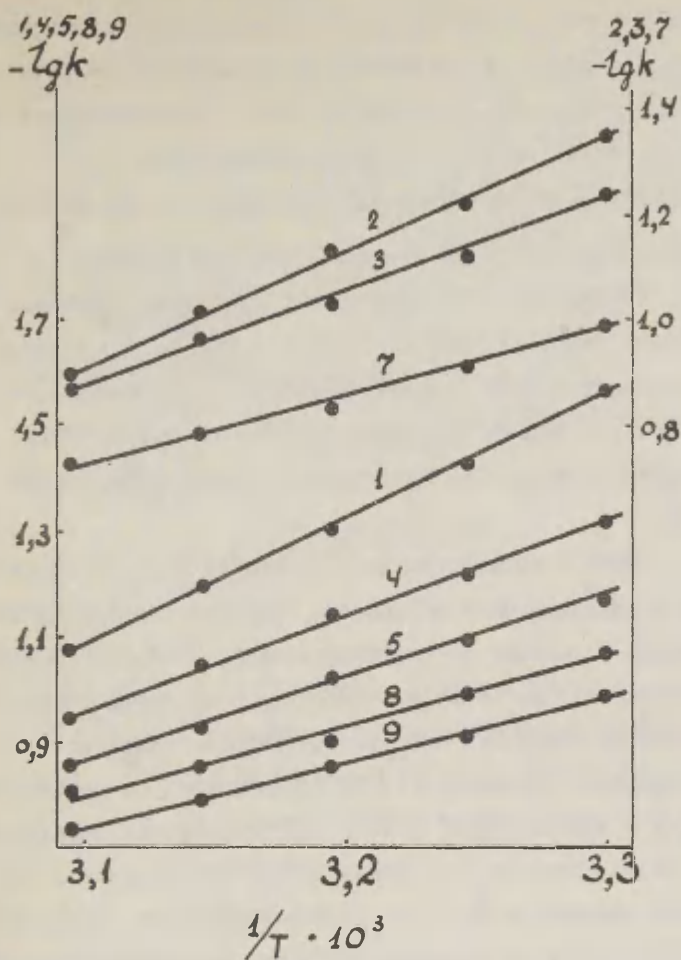
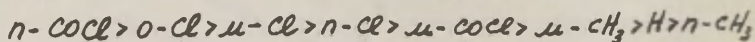


Рис. I. Зависимость констант скорости каталитического гидрирования соединений типа $R C_6 H_4 NO_2$ от температуры. Номера линий соответствуют таблице.

В соответствии с данными этой таблицы можно по величине константы скорости каталитического гидрирования нитро-группы расположить заместители (R) исследованных веществ ($R C_6H_4NO_2$) в нижеследующий ряд:



справедливый при всех обследованных температурах.

Убедившись, что зависимость логарифма константы скорости гидрогенизации от обратной температуры у всех исследованных нами соединений имеет прямолинейный характер (см. рис. I), мы вычислили обычным методом энергии и энтропии активации каталитического гидрирования наших веществ.

Далее в соответствии с поставленной задачей для каждого соединения была определена величина сольватохромного эффекта. Для этого на спектрофотометре СФ-4 были сняты ультрафиолетовые спектры поглощения всех нитробензолов в нормальном гептане и абсолютном этаноле. Величина сольватохромного эффекта ($\Delta \bar{\nu}_{1,2}$) определялась (в соответствии с [I]) как разность частот, соответствующих максимумам K - полос спектров поглощения в гептане и этаноле. Найденные значения $\Delta \bar{\nu}_{1,2}$ и соответствующие им экспериментальные энергии и энтропии активации каталитического гидрирования девяти замещенных производных нитробензола даны на рисунке 2.

Как видно из рисунка 2 между энергиями активации гидрогенизации на родиевом контакте изученных в настоящей работе нитросоединений и величиной сольватохромного

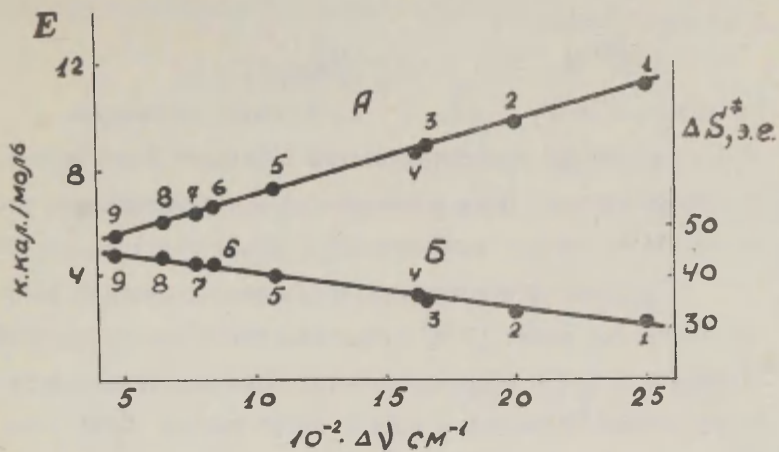


Рис.2. Линии регрессии энергии активации (А) и энтропии активации (Б) по величине сольватохромного эффекта. Номера точек соответствуют таблице.

эффекта наблюдается линейная зависимость вида

$$E_i = 4300 + 2,7 (\Delta \bar{v}_{1,2})_i \quad (1).$$

Зависимость вида

$$\Delta S_i^* = -47,6 + 7 \cdot 10^{-3} (\Delta \bar{v}_{1,2})_i \quad (2)$$

наблюдается между $\Delta \bar{v}_{1,2}$ и энтропией активации.

Полученные экспериментально уравнения 1 и 2 могут, по нашему мнению, быть дополнительным подтверждением упоминавшейся в начале настоящего сообщения гипотезе.

О хорошем соответствии результатов настоящей работы полученным ранее [5-9] свидетельствует тот факт, что уравнения 1 и 2 в общем виде могут быть получены исходя из уравнения Аррениуса и уравнения регрессии $\lg k$ по $\Delta \bar{v}_{1,2}$, которое, согласно [5-9], имеет вид

$$\lg k = a + b \Delta \bar{v}_{1,2} \quad (3)$$

Поскольку параметр " a " в 3 есть логарифм константы скорости гидрирования такого соединения (для нашего случая это должен быть n - динитробензол), у которого $\Delta \bar{v}_{1,2} = 0$, то в соответствии с уравнением Аррениуса можно переписать 3 так

$$B_i - \frac{E_i}{4,576 T} = B_0 - \frac{E_0}{4,576 T} + b (\Delta \bar{v}_{1,2})_i \quad (4),$$

где B и E логарифм предэкспоненциального множителя и энергия активация соответственно.

Согласно 4

$$b = \frac{B_i - B_0}{(\Delta \bar{v}_{1,2})_i} = \frac{E_i - E_0}{(\Delta \bar{v}_{1,2})_i} \quad (5),$$

но, так как для данной реакционной серии $b = const$, то

$$\frac{B_i - B_0}{(\Delta v_{i,2})_i} = const \quad \text{и} \quad \frac{E_i - E_0}{(\Delta v_{i,2})_i} = const, \quad \text{что}$$

полностью соответствует уравнениям I и 2.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. Bayliss, E. Mc.Rae, J. Phys. Chem., 58, 1002 (1954).
2. А.В.Финкельштейн, С.В.Лукьянчук, М.А.Наукина, З.М.Кузьмина, Ж.Ф.Х. 38, 2964 (1964)
3. А.В.Финкельштейн, Е.Ю.Беляев, З.М.Кузьмина, Ж.Ф.Х. (в печати).
4. А.В.Финкельштейн, Сборник, 3, № I, 126 (1966).
5. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина, В.Л.Погребная, С.В.Лукьянчук, Сборник материалов конференции по итогам научно-исследовательских работ за 1963 год, физика, химия и хим.технология, СТИ, Красноярск, 1964 г., стр.17.
6. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина. Докл. АН СССР, 158, 176 (1964).
7. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина Ж.Ф.Х., 40, 166 (1966).
8. А.В.Финкельштейн, В.Л.Погребная. Труды СТИ, физика, химия и хим.технология, сборник 38, Красноярск, 1966 г., стр.59.
9. А.В.Финкельштейн, З.М.Кузьмина, Сборник, 3, № I, 126 (1966).
10. А.В.Финкельштейн, А.И.Ярошенко, Е.Ю.Беляев, Сборник, 3, № 2, 66 (1966).

Absorbtion Spectra and Reactivity of some Aromatic Compounds. IV. The Correlation of the Activation Energies and Entropies of the Hydrogenisation of Nitrobenzenes with the Value of the Solvatochromic Effect.

A.V.Finkelstein, Z.M.Kuzmina

The Siberian Institute of Technology, Krasnoyarsk.

Received May 7, 1966.

S u m m a r y

The kinetics of the catalytic hydrogenisation of 9 ortho-, meta- and para-substituted nitrobenzenes in the ethanol at 1 atm. in the temperature range of 30-50°C has been investigated. The rhodium catalysator disperged on the carbon was used.

The values of rate constants (at 30,35,40,45 and 50°) and the activation entropies (ΔS^\ddagger) and energies (E) calculated are listed in Table 1. The linear dependence of the E and ΔS^\ddagger values on the solvatochromic effect is established (see eq. eq.(1) and (2)). This could be considered as a proof of the existence of the dependence between the relevant changes of the activation and stabilization energies borned out by the changes in the molecular structure.

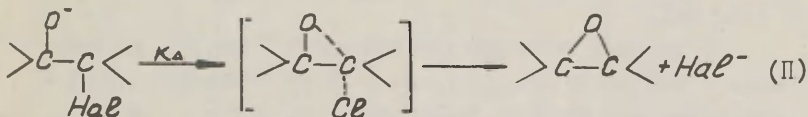
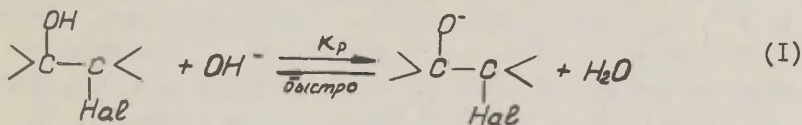
СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ β -ХЛОРИДРИНОВ СТИРОЛА И КИНЕТИКА ИХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ОСНОВАНИЯМИ. Ш. ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРА ЗАМЕСТИ-
ТЕЛЕЙ В ХЛОРИДРИНЕ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ α -ОКИСЕЙ.

Е.Н.Баранцевич, Т.И.Темникова.

Государственный институт Прикладной химии, г.Ленинград.

Поступило 20 мая 1966 г.

Механизм образования α -окисей при взаимодействии галогенгидринов с основаниями был предложен Уинстейном и Лукасом /1/. Он включает равновесную стадию образования алкоолят-иона (I) и последующую, определяющую скорость реакции, стадию циклизации (II), которая представляет собой реакцию внутримолекулярного замещения.



До сих пор не было проведено систематического изучения влияния заместителей в галогенгидринах на скорость образования окисного кольца. Можно назвать несколько кинетических работ /2,3/, где изучалось влияние алкильных заместителей в галогенгидринах алифатического ряда. Однако, учитывая, что механизм реакции не является одностадийным, набор заместителей одного электронохимического характера не дает полного представления об их влиянии на механизм.

С целью более полного изучения этого вопроса нами был синтезирован ряд β -хлоргидринов стирола $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ с заместителями разного электронохимического характера в бензольном ядре /4/.

Для предложенного 2-х стадийного механизма

$$k_{\text{эксп.}} = K_p \cdot K_\Delta = \frac{K_u}{K_w} K_\Delta, \text{ где}$$

- K_p - константа равновесия (стадия I)
 K_c - константа скорости циклизации (стадия II)
 K_{cl} - константа ионизации галогенгидрина
 K_w - ионное произведение воды

$k_{\text{эксп}}$ определялась по содержанию иона хлора потенциометрическим титрованием или кондуктометрически по изменению сопротивления реакционного раствора; K_p определялась кондуктометрически /5/. Кинетика реакции изучалась при температурах 18 и 25°, однако, на примере β -хлоргидрина стирола $C_6H_5CH=OCH_2Cl$ для 4-х температур показано, что для данного ряда вполне удовлетворительно применимо уравнение Аррениуса.

Полученные кинетические результаты приведены в таблице I^x). Из таблицы следует, что электроноакцепторные заместители ускоряют реакцию, а электронодонорные - замедляют. Об этом говорит положительное значение ρ^* в уравнении Гаммета ($\rho^* = 0,30$, $\lg k_0 = 1,273$, коэффициент корреляции $r = 0,998$).

Полученные результаты интересно сравнить с данными по влиянию алкильных заместителей в алифатическом ряду /2/. К сожалению, кинетические измерения были сделаны лишь при температуре 18°. Чтобы иметь возможность проследить в этом ряду хотя бы качественные изменения констант равновесия и скорости циклизации k_{Δ} , а также параметров активации, эти данные были нами соответствующе обработаны.

Из взаимодействия этиленхлоргидрина с гидроксидом известна энергия активации /6/, и мы могли посчитать $k_{\text{эксп}}$ для 25°. Построив для этого ряда корреляционную зависимость $\lg k_{\text{эксп}} - \sigma^*$ (приняв $\sigma_H^* = 0$, $\sigma_{CH_3}^* = -0,49$, $\sigma_{C_2H_5}^* = -0,59$) нашли для 18° $\rho^* = -2,39$. Учитывая, что для 18 и 25° отличаются незначительно, можно посчитать $k_{\text{эксп}}$ для 25° остальных членов.


x) Приведенные для хлоргидрина стирола $\delta/5/$ K_p , а также $\Delta H_{\Delta}^{\ddagger}$ и $\Delta S_{\Delta}^{\ddagger}$ в данной работе уточнены.

xx) Здесь и в дальнейшем имеется в виду ион гидроксила.

Таблица I

Константы скорости и параметры активации взаимодействия $RC_6H_4CHONCH_2Cl$ с NaOH в водном растворе.

(Для констант скорости и равновесия приведены среднеквадратичные отклонения).

 $CHONCH_2Cl$	T=291 ^o C			T=298 ^o C			T=291 ^o C			
	$K_{ЭКСП. X}$	K_p	K_{Δ}	$K_{ЭКСП. X}$	K_p	K_{Δ}	$\Delta H_{\Delta}^{\ddagger}$	$\Delta S_{\Delta}^{\ddagger}$	ΔH^{\ddagger}	ΔS^{\ddagger}
п-CH ₃	16,9±0,1	2,7±0,1	6,3±0,3	36,3± 0,3	2,3±0,4	15,8± 1,7	22	13	18,2± 0,4	1,7±0,9
м-NH ₂	17,2±0,2	2,9±0,3	6,0±0,6	37,4± 0,5	2,7±0,5	13,9± 2,5	20	7	18,5± 0,5	2,7±1,5
H	18,2±0,1	3,5±0,1	5,4± 0,2	39,2± 0,2	3,1±0,4	12,6± 1,6	21	10	18,3± 0,3	2,1±0,7
п-Cl	23,5±0,1	4,4±0,5	5,3±0,6	51,0± 0,2	4,3±0,2	10,6± 0,5	17	-6	18,2± 0,2	2,3±0,5
м-CN	28,3±0,1	5,9±0,2	4,8±0,2	61,1± 0,3					18,5± 0,3	4,1±0,5
м-NO ₂	30,7±0,2	6,9±0,5	4,4±0,3	70,2± 0,3	9,2±0,4	7,5±0,3	13	-20	19,7± 0,2	8,0±0,6

х) $K_{ЭКСП.}$ (л.моль⁻¹мин⁻¹)

Точность $\Delta S_{\Delta}^{\ddagger}$ ± (4 - 6) э.е.
 $\Delta H_{\Delta}^{\ddagger}$ ± (1,0 - 1,5) кК

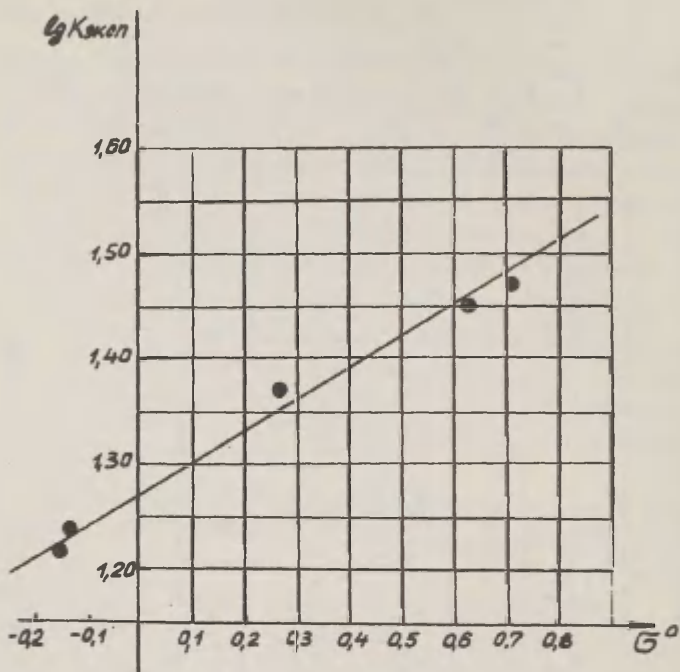


Рис. I. - Соотношение между $\lg K_{\text{эксп}}$ и постоянными σ° для реакции $RC_6H_4CNOHC_2Cl$ с NaOH, $T=18^\circ$

K_p этих хлоргидринов для 25° были рассчитаны Уинстейном /7/, исходя из индуктивных констант Бранча и Кельвина /8/.

Мы несколько изменили методику расчета рК, взяв за основу этиленхлоргидрин, используя недавно определенную величину его $pK=14,3$ /9/х). Это позволяет уменьшить число вводимых эмпирических величин, что делает расчет более точным. Интересно заметить, что подобный расчет рК хлоргидринов стирола и п-хлорстирола дает величины равные 13,7 и 13,6, что

х) Уинстейн брал за основу расчета этанол, принимая для него $pK=18$. В последнее время рядом работ показано, что кислотность этанола близка к кислотности воды, т.е. $pK \approx 16/10,11/$

неплохо согласуется с определенными нами величинами.

Зная для этиленхлоргидрина теплоту реакции равновесной стадии (I) $\Delta Q = -5,4$ кк/м, определенную Твиггом с сотр./I2/, а также определенную при 25° $K_p = 0,49$ /9/, можно вычислить K_p для 18° по формуле Вант-Гоффа:

$$d \ln K_p = \frac{\Delta Q}{RT^2} dT$$

Поскольку данных по теплотам равновесной стадии (I) остальных хлоргидринов нет, для расчета K_p этих хлоргидринов мы воспользовались теплотой реакции равновесной стадии этиленхлоргидрина, $\Delta Q = -5,4$ кк/м. Возможно, в этом случае мы не делаем большой ошибки, беря для всех хлоргидринов одинаковое значение ΔQ . Константа ионизации по связи O - H зависит во-первых, от заряда на кислороде, во-вторых, от энергии, выделяющейся при сольватации аниона. Так как в нашем случае с одновременным увеличением $\delta(-)$ заряда на кислороде возрастает стерическая затрудненность аниона, то эти два эффекта, оказывая противоположное влияние на сольватируемость, как бы компенсируют друг друга.

В связи с этим изменение теплоты реакции, в значительной степени определяемое изменением энергии сольватации, не должно быть значительным.

Принятые допущения, оказавшиеся необходимыми для расчета констант скорости и равновесия, могут вносить некоторую ошибку, однако, величина ее не должна быть существенной, по крайней мере, для целей качественного сравнения. Экспериментальные и вычисленные константы скорости и равновесия, а также рассчитанные на их основе энтальпии и энтропии активации, приведены в таблице 2.

Интересно отметить, что расчет pK ряда хлоргидринов стирола по Бранчу и Кельвину дает величины pK лишь незначительно отличающихся от определенных экспериментально; с другой стороны, найденные нами значения pK хлоргидринов стирола не коррелируются с pK монозамещенных метанолов RCH_2OH (в единой шкале индукционных постоянных алифатических и ароматических заместителей $\sigma^* = 0,60 + \sigma^{\circ}$). Эти 2 факта, по нашему мнению, могут свидетельствовать в пользу расчета pK по методу Бранча и Кельвина.

Таблица 2

Константы скорости и параметры активации взаимодействия $R_1R_2\text{COHCH}_2\text{Cl}$ с NaOH в водном растворе.

$\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ \text{COHCH}_2\text{Cl} \\ \diagup \\ R_2 \end{matrix}$	T=291°C			T = 298°C			T = 291°C			
	$k_{\text{эксп}}$	k_p	k_A	$k_{\text{эксп.}}$	k_p	k_A	$\Delta H_{\Delta}^{\ddagger}$	$\Delta S_{\Delta}^{\ddagger}$	ΔH^{\ddagger}	ΔS^{\ddagger}
$R_1=R_2=H$	0,31	0,61	0,5	0,8	0,49	1,6	28	26	23	9
$R_1=H \quad R_2=CH_3$	5,3	0,49	10,8	11,7	0,4	29	24	20	20	4
$R_1=R_2=CH_3$	78	0,31	250	174	0,25	700	25	30	19	7
$R_1=R_2=C_2H_5$	179	0,25	720	525	0,2	2620	31	47	26	32

Сравним таблицы 1 и 2. Во-первых, можно отметить противоположный характер влияния заместителей на $k_{\text{эксп}}$: в ряду хлоргидринов стирола электродонорные заместители замедляют скорость реакции, в алифатическом ряду, — наоборот, увеличивают. K_p в ряду хлоргидринов стирола на порядок выше, чем у производных этиленхлоргидрина, что объясняется стабилизацией аниона бензольным ядром. Во-вторых, в обоих случаях качественное влияние заместителей аналогично: т.е. донорные группы в обоих случаях уменьшают K_p и увеличивают k_{Δ} , а акцепторные — наоборот, увеличивают K_p и уменьшают k_{Δ} . И, наконец, главное, и это следует подчеркнуть, — чувствительность к заместителям в равновесной стадии (I) приблизительно одинакова для обоих случаев, в то время как на стадии циклизации (II) влияние заместителей у производных этиленхлоргидрина неизмеримо сильнее.

Аналогичное влияние алкильных групп проявляется при образовании циклических иминов. Так, $\text{CICH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$ циклизуется в 30 раз быстрее, чем $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ /13/. Благоприятное влияние алкильного замещения на замыкание окисного кольца проявляется в стремлении образования возможно более замещенных окисей в тех случаях, когда имеются конкурирующие атомы галогена /14, 15/.

Обычно приводя указанные данные, авторы ограничиваются константацией факта, отмечая противоположный по сравнению с S_N2 замещением эффект соседних алкильных групп. В литературе не существует ясного мнения по поводу причин ускорения циклизации алкильными группами /16/.

Уинштейн и Грунвальд проводили сравнение скорости гидролиза галогеналкилов и хлоргидринов этиленгликоля. При образовании α -окисей в случае взаимодействия хлоргидринов с основаниями скорости циклизации превышают скорости гидролиза в среднем в 10^{13} раз. По мнению авторов, этот фактор слишком велик, чтобы приписать его только электростатическому эффекту O^- заряда /7/.

Страйтвизер объяснение ускоряющего влияния соседних групп предложил искать в самой структуре 3-х членного

цикла, где связевые углы, отделяющие геминальные водородные атомы составляют $116^{\circ}41'$, что существенно больше, чем тетраэдрический угол $109^{\circ}28'$. Такое увеличение угла может способствовать тому, что алкильные группы будут испытывать меньшие препятствия движению в кольце, чем в открытой цепи, и поэтому внесут увеличение энтропии в свободную энергию активации $/I7/$. Это объяснение не противоречит нашим кинетическим данным для хлоргидринов стирола, где отмечено весьма малое влияние заместителя на II стадию реакции. В случае хлоргидринов стирола заместители не стоят непосредственно у кольца и, таким образом, не могут вносить в указанном выше смысле изменения в энтропию активации.

Образование в переходном состоянии циклического соединения должно сопровождаться уменьшением энтропии, потому что количество степеней свободы у замкнутой цепи всегда меньше $/I8/$. Однако, при проведении реакции в растворах нельзя не учитывать разницы в сольватации исходных продуктов и переходного комплекса, вклад которой может быть значительным. Циклический переходный комплекс вследствие распределения в нем заряда становится менее полярным, отчего сольватируемость его уменьшается. Поэтому на стадии активации происходит освобождение молекул растворителя, которые были "заморожены" около исходного аниона. Такое освобождение молекул растворителя вызывает увеличение ΔS системы. Этим, по-видимому, объясняется увеличение энтропии и энтальпии при переходе от м-нитро-к п-метилзамещенным хлоргидринам стирола, т.к. в этом же порядке возрастает $\delta(-)$ заряд на кислороде аниона. Важно отметить, что пространственные факторы для сольватации всего ряда анионов остаются постоянными.

Для производных этиленхлоргидрина по указанным выше причинам, вклад в увеличение ΔS^{\ddagger} из-за различной сольватации анионов не может быть значительным. Наблюдаемое же большое положительное значение ΔS^{\ddagger} для стадии *циклизации* хорошо объясняется с позиций постулата Страйтвизера. Характерно, что в равновесной стадии чувствительность к

заместителям для обеих реакций приблизительно одинакова, чего нельзя сказать о стадиях циклизации. Этот факт говорит о том, что в ряду хлоргидринов этиленгликоля изменение $\delta(-)$ заряда не является основной причиной ускоряющего влияния алкильных заместителей на стадии циклизации. Таким образом, сравнение результатов кинетического исследования этих 2-х реакционных серий, дает основание считать, что основной причиной ускоряющего влияния алкильных групп в ряду хлоргидринов этиленгликоля является увеличение энтропии в соответствии с постулатом Страйтвизера.

В ы в о д ы

1. Изучена кинетика взаимодействия ядернозамещенных β -хлоргидринов стирола с гидроксилом в водном растворе. Определены константы отдельных стадий механизма реакции и вычислены параметры активации.

2. Проведено сравнение кинетических результатов взаимодействия алкильных замещенных этиленхлоргидрина и замещенных в ядре хлоргидринов стирола с гидроксилом. Отмечен противоположный характер влияния заместителей на экспериментальную константу скорости. Полученные результаты обсуждены с позиций взгляда Страйтвизера о роли энтропийных факторов при образовании малых циклов.

Авторы благодарны В.С.Каравану за участие в обсуждении экспериментальных результатов.

Литература

- I. S.Winstein, H.Lucas
J.Am.Chem.Soc., 61, 1576 (1939)
2. H.Nilsson, L. Smith
Z.physik.Chem. 156A, 135 (1933)
3. G.Forsberg, Acta Chim.Scand., 8, 135 (1954)
4. Е.Баранцевич, Т.Темникова, ЖОрХ, в печати
5. Е.Баранцевич, Т.Темникова
ЖОрХ, 2, 648 (1965)
6. L.Winstrom, J.Warner
J.Am.Chem.Soc., 61, 1205 (1939).
7. S.Winstein, E.Grunwald
J.Am.Chem.Soc., 70, 828 (1948)
8. G.Branch, M.Calvin, The Theory of Organic Chemistry,
204 (1945).
9. P.Ballinger, F.Long
J.Am.Chem.Soc., 81, 2351 (1959)
10. P.Ballinger, F.Long
J.Am.Chem.Soc., 82, 795 (1960).
- II. J.Murto, Suomen Kemistilehti 35B, 157 (1962),
C.A., 58, 956b
12. C.Twigg, W.Wise, H.Lichtenstein, A.Philpotts, Trans.
Far.Soc., 48, 699 (1952)
13. H.Freundlich, G.Salomon, Z.physik.Chem.166,161 (1933);
R.Brown, N.Gulick, J.Am.Chem.Soc.,77,1079,1083,1089
(1955)
14. А.А.Петров, ЖОХ, 11, 713 (1941)
15. А.Петров, ЖОХ, 15, 931 (1945)
16. Пространственные эффекты в органической химии. Сбор-
ник п/ред.Ньюмена, ИЛ, 117 (1960)
17. A.Streitwieser, Solvolytic Displacement Reactions,
Mc Graw-Hill, 111 (1962)
18. Б.Чубар, Механизмы органич.реакций, ИЛ, 84 (1963).

The synthesis and reaction kinetics of substituted styrene chlorohydrins with bases. III. The effects of chlorohydrins substituents on epoxides formation

E.N.Barancevich, T.I.Temnikova

The State Institute of Applied Chemistry,
Leningrad

Received May 20, 1966.

Summary

The kinetics of the interaction substituted styrene chlorohydrins with hydroxide ion was studied. The rate and equilibrium constants of elementary steps were measured and the corresponding activation parameters were calculated (table 1). The rate constants ($K_{\text{эКСП}}$) were measured using potentiometric titration of Cl^- , the equilibrium constants ($K_{\text{p.}}$) were determined by conductometric procedure /5/.

The equilibrium constants and cyclization rate constants (K_{Δ}) as well as $\Delta H_{\Delta}^{\ddagger}$ and $\Delta S_{\Delta}^{\ddagger}$ were calculated approximately for the interaction of alkyl substituted chlorohydrins with hydroxide ion (table 2) using the experimental data /2,9/.

The kinetic data of the both reactions series has been compared. The opposite character of substituent effects on the rate constants was noted (the opposite sign ρ). In the case styrene chlorohydrins the substituents influence mostly on the equilibrium step and in the case of substituted ethylene chlorohydrins they affect the cyclization step.

In the first case considerable changes of $\Delta H_{\Delta}^{\ddagger}$ and $\Delta S_{\Delta}^{\ddagger}$ in cyclization step are explained by different solvation of intermediate alcoholate-ions. However cyclization rate constants differ slightly because of the

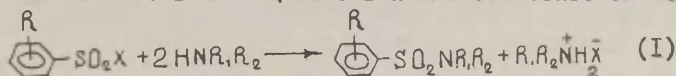
compensation effect of $\Delta H_{\Delta}^{\ddagger}$ and $\Delta S_{\Delta}^{\ddagger}$. In the second case introduction of the alkyl substituents causes the great increase of the cyclization rate constants. Besides rather significant positive value of $\Delta S_{\Delta}^{\ddagger}$ is observed. These data testify to Streitwieser's conclusion about the neighbouring alkyl group accelerating effects on the three-membered ring formation.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГАЛОИДНОГО АТОМА НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ АРИЛСУЛЬФОГАЛОГЕНИДОВ.

Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, А.М.Боровенский
Донецкий физико-технический институт АН УССР
Донецкий государственный университет.

Поступило 20 мая 1966 г.

При исследовании кинетики реакций типа (I) нами ранее было количественно оценено влияние заместителей как в

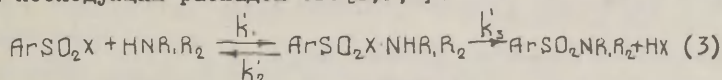


молекуле арилсульфохлорида (R) [I], так и в молекуле амина (R₁, R₂) [2, 3] на реакционную способность этих соединений. При этом было показано, что связь между структурой арилсульфохлорида и его реакционной способностью хорошо описывается уравнением Тафта-Хамметта [I]:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^0 \sigma^0 \quad (2)$$

Несколько сложнее обстоит дело с количественным учетом влияния строения алифатических аминов в аналогичных реакциях. Но и в данном случае удалось выявить некоторые закономерности [2-4].

Было установлено, что реакции, описываемые схемой (I), протекают стадийно с быстрым образованием промежуточного продукта присоединения амина к арилсульфохлориду и последующим распадом его [I, 3, 5]:



Эта последняя стадия может катализироваться различными веществами (исходный амин [3-5], следы воды во влажном растворителе [6], образующаяся соль амина [I, 6, 7], получающийся сульфамид [7, 8] и т.д.).

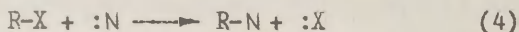
В последнее время нами предприняты исследования по

выяснению влияния природы атома галоида на реакционную способность различных соединений в тех случаях, когда имеет место его отщепление в ходе превращения. В настоящем сообщении речь идет о сравнении результатов кинетического изучения реакций фтор-, хлор-, бром- и иодангидридов п-толуолсульфокислоты с диэтиламинем в бензоле при 25°. При этом для реакции п-толуолсульфохлорида использованы ранее опубликованные экспериментальные данные [I].

Исследование подобных реакций в инертных растворителях (особенно в апротонных) весьма интересно для выяснения природы отщепляющихся групп, так как в этом случае не складывается влияние фактора сольватации, могущее сильно исказить картину рассматриваемого явления [9].

По вопросу влияния галоидных атомов на реакционную способность арилсульфогалогенидов в литературе имеются весьма ограниченные сведения. Так, в книге Ч.Сьютера [10] приводятся лишь качественные данные, указывающие, что сульфогториды реагируют значительно медленнее сульфохлоридов. В отношении же сульфобромидов и сульфоиодидов имеется лишь предположение, что они реагируют несколько быстрее хлорных аналогов или же сходно с ними. Из количественных данных можно привести лишь работу [II], в которой дана сравнительная оценка скорости гидролиза бензолсульфохлорида и соответствующего фторида.

Тем не менее, изучение указанного вопроса представляется интересным как с точки зрения дальнейшего выяснения механизма подобных реакций, так и для решения более общей задачи, связанной с количественной обработкой реакционных серий с переменной уходящей группой X [12]:



где R-X - субстрат, а :N - нуклеофил.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Приготовление и очистка веществ. Бензол и диэтиламин очищали, как описано ранее [6]. п-Толуолсульфогторид синтезировали по известной методике [13] путем нагревания п-толуолсульфохлорида с фтористым калием. Вещество очищали пе-

рекристаллизацией: трижды (первый раз с активированным углем) из петролейного эфира и один раз из смеси петролейного эфира с бензолом. Т.пл. 43-44° [14].

п-Толуолсульфобромид получали взаимодействием брома с п-толуолсульфогидразидом [15]. Перекристаллизацией из четыреххлористого углерода (трижды) и петролейного эфира (дважды) добивались постоянства т.пл., равной 96° [14].

п-Толуолсульфоидид приготавливали по описанной методике [15]. В связи с тем, что вещество неустойчиво с повышением температуры, его очистка производилась следующим образом. В нагретый почти до кипения н-гексан (~40 мл) при перемешивании вносили порцию продукта - 5 г. Большая часть его при этом растворялась. Затем в смесь добавляли активированный уголь и все быстро фильтровали через складчатый фильтр в охлаждаемый приемник. Выпавший осадок при охлаждении отфильтровывали на стеклянном фильтре. Такой двукратной перекристаллизации было достаточно для достижения т.пл. 85° [14]. Увеличение числа перекристаллизаций не имеет смысла, так как качество продукта далее заметно не улучшается, а его потери при этом существенны.

Методика кинетических измерений. При исследовании кинетики реакции п-толуолсульфобромид с диэтиламином применялась методика, описанная ранее [7]. В случае реакции п-толуолсульфотрида в связи с его низкой реакционной способностью приходилось работать с высококонцентрированными растворами, причем требовалось многодневное термостатирование реакционной смеси. Поэтому, чтобы избежать потерь растворителя и диэтиламина из-за испарения, реакцию проводили не в обычных длинногорлых колбочках [16], а в запаянных ампулах. Аналитический контроль, применявшийся ранее для исследования реакций сульфохлоридов и бромидов [6, 8] (потенциометрическое титрование галоидных ионов при помощи AgNO_3), в данном случае не был пригоден вследствие хорошей растворимости фторида серебра в воде. Однако, благодаря высокой концентрации диэтиламина в реакционной смеси, титрование непрореагировавшего его остатка 0,5н. раствором соляной кислоты в присутствии бромтимолового синего [6] здесь оказалось достаточно точным и надежным.

При исследовании кинетики реакции п-толуолсульфоидида мы сначала пытались применить методику, используемую в случае аналогичных реакций сульфохлорида и сульфобромида: прекращение реакции путем связывания амина в виде соли добавлением 10 мл 1н. водной HNO_3 , затем argentометрическое определение галоидных ионов. Но оказалось, что в указанных условиях имеет место окисление иодид-ионов до свободного иода. Поэтому методика была несколько видоизменена. Торможение процесса ацилирования осуществлялось не одной азотной кислотой, а её смесью с титрованным количеством нитрата серебра (энергичное встряхивание после вливания указанной смеси). Затем водный раствор быстро отделяли, а бензольный слой ещё дважды экстрагировали очень разбавленной азотной кислотой. Избыточное количество нитрата серебра в объединенном экстракте потенциометрически оттитровывали 0,01н. раствором иодистого калия.

Было установлено, что бензольный раствор п-толуолсульфоидида вполне устойчив при хранении в темной склянке в течение месяца, о чем свидетельствовали неизменность окраски раствора и указанный выше аналитический контроль. Гидролиз п-толуолсульфоидида за время процедуры по измерению скорости практически не был замечен.

В случае реакций всех п-толуолсульфогалогенидов методом, описанным ранее [6], был выделен п-толуол-N,N-диэтилсульфамид с т.пл. 60° [17]. Кинетические измерения проводились при 25° , причем каждое не менее 2-3 раз.

Серией контрольных опытов [6,16] найдено, что все исследуемые реакции протекают количественно и необратимо в соответствии со схемой (I), как и ранее изученные подобные реакции арилсульфохлоридов и бромидов с аминами [1,3,5,7]. При этом вследствие малых концентраций реагентов не было заметно выпадения в осадок бромгидрата или иодгидрата диэтиламина. В случае же взаимодействия п-толуолсульфотрифида, осуществляющегося при высоких концентрациях реагентов, фтористоводородная соль диэтиламина практически полностью выпадала в осадок при прохождении процесса на I-3% и далее не реагировала с ацилгалогенидом (ср. [18]). Фторгидрат ди-

этиламина не титровался соляной кислотой^{*/} в указанных выше условиях аналитического контроля, что необходимо учитывать при соответствующих расчетах.

РЕЗУЛЬТАТЫ.

В связи с тем, что взаимодействие п-толуолсульфобромиды с диэтиламино́м оказалось наиболее удобным для исследования как в отношении измерения скорости, так и по аналитической методике контроля, данная реакция была исследована наиболее полно. Кинетические кривые приведены на рис. I, откуда видно (особенно кривая I), что течение этого процесса осложнено проявлением автокаталитического действия растворенной части бромгидрата амина, как и в случае аналогичных реакций п-толуолсульфохлорида с диэтиламино́м [6] и п-нитробензолсульфобромиды с N-метиланилино́м [7]. Поэтому скорость процесса, с учетом сказанного ранее, в данном случае должна описываться уравнением [I, I9]:

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

где a и b (моль/л) – соответственно начальные концентрации арилсульфогалогенида и амина, x (моль/л) – текущая концентрация продукта реакции в момент времени t (сек), k_2 (л/моль·сек) и k_c (л²/моль²·сек) – константы скорости некаталитической и каталитической реакций. Значения k_2 и k_c рассчитывали по интегральному методу [I9]. При этом (5) после интегрирования (при условии, что $b \neq 2a$ и $x = 0$ при $t = 0$) превращается в:

$$\frac{2.303}{t(b-2a)} \lg \frac{a(b-2x)}{(a-x)b} = k_2 + k_c \int_0^t x dt \quad (6)$$

Отсюда на основании линейной зависимости левой части (6), обозначаемой как Y'' , от величины $\int_0^t x dt$ (см. пример на

^{*/}Если образовавшийся в результате реакции осадок отфильтровать, промыть бензолом для удаления диэтиламина, сульфохлорида и сульфамида, а затем растворить его в воде, то при титровании соляной кислотой переход индикатора наблюдается сразу же после прибавления первых капель титранта.

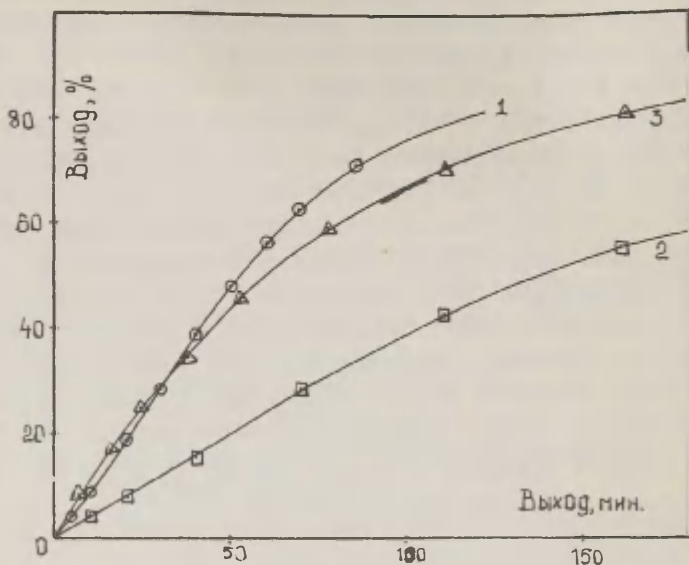


Рис. I. Кинетические кривые реакции п-толуолсульфобромида с диэтиламинем в бензоле: $\alpha=0,0050$, $\beta=0,0145$ (1); $\alpha=0,0030$, $\beta=0,0084$ (2); $\alpha=0,0010$, $\beta=0,0028$ (3). Масштаб по оси времени для (3) в 10 раз меньше, чем обозначено.

рис. 2), которую определяли по способу уточненных трапеций [19], находили при помощи метода наименьших квадратов k_2 и k_c .

Полученные таким образом константы скоростей для различных начальных концентраций реагентов вместе с исходными данными приведены в табл. I. Отсюда видно, что при существенных изменениях концентраций реагентов величины констант скоростей (k_2 и k_c соответственно) практически совпадают между собой. Это свидетельствует о справедливости уравнения (5), описывающего скорость данной реакции, и надежности предлагаемого метода расчета констант.

При сопоставлении констант k_2 и k_c для реакции п-то-

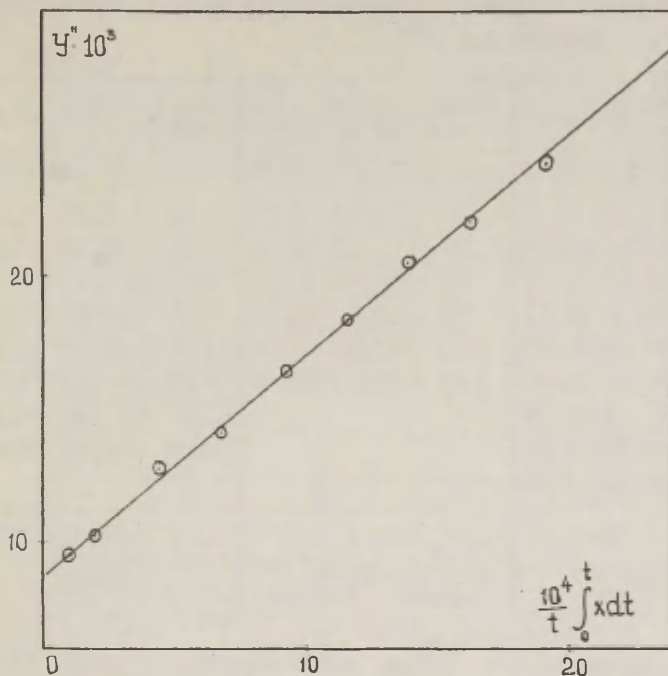


Рис.2. Зависимость Y'' от $\frac{1}{t} \int_0^t x dt$ для кривой (I) на рис. I.

луолсульфобромида с диэтиламино (табл. I) с аналогичными константами реакции *p*-толуолсульфохлорида ($k_2 = 0,000123 \pm 0,000032$ л/моль·сек и $k_c = 1,42 \pm 0,16$ л²/моль²·сек) [6] можно сделать некоторые выводы относительно интенсивности проявления автокатализа при переходе от одного галоидангидрида к другому.

Так, если рассмотреть отношение k_c/k_2 , характеризующее интенсивность автокатализа [20], то видно, что оно уменьшается от бром ($\sim 1 \cdot 10^3$) к хлорангидриду ($\sim 1 \cdot 10^4$). По аналогии можно судить, что k_c/k_2 должно быть более чем $1 \cdot 10^4$ для реакции фторпроизводного и меньше $1 \cdot 10^3$ для ре-

Т а б л и ц а I.

Кинетика реакции п-толуолсульфобромида с диэтиламин-
ном в бензоле при 25°.

Время (в мин)	Выход (в %)	$\chi'' \cdot 10^3$	Время (в мин)	Выход (в %)	$\chi'' \cdot 10^3$	Время (в мин)	Выход (в %)	$\chi'' \cdot 10^3$
$a=0,0050; b=0,0145$			$a=0,0030; b=0,0084$			$a=0,0010; b=0,0028$		
5	4,00	9,51	10	3,96	8,57	70	7,81	7,14
10	8,28	10,22	20	8,03	9,38	170	16,47	7,23
20	18,78	12,82	40	15,94	10,32	250	24,91	7,58
30	28,06	14,11	70	28,52	12,35	380	34,57	7,74
40	38,38	16,37	110	41,90	13,04	530	46,10	8,32
50	47,58	18,39	160	55,52	16,69	780	59,11	9,28
60	55,94	20,51				1100	70,26	9,82
70	62,46	22,02				1620	80,67	10,16
85	70,54	24,21						
$k_2=(8,73 \pm 0,06) \cdot 10^{-3}$ $k_c = 8,19 \pm 0,07$			$k_2=(8,19 \pm 0,17) \cdot 10^{-3}$ $k_c = 7,81 \pm 0,05$			$k_2=(6,70 \pm 0,31) \cdot 10^{-3}$ $k_c = 6,79 \pm 1,18$		

акции иодпроизводного. Отсюда можно ожидать сильного автокатализа галоидгидратом диэтиламина в случае реакции п-толуолсульфогидрида и практического отсутствия его при взаимодействии п-толуолсульфоидида, особенно, если учесть концентрации реагентов (см. выше) [19].

Поэтому, если кривые на рис. 3 для реакции п-толуолсульфоидида не имеют S-образного вида, то это следует объяснить как малым значением исходных концентраций реагентов [19], так и более слабым каталитическим действием иодгидрата диэтиламина, чем соответствующих хлор- и бромгидратов (существенно уменьшается доля каталитического потока в суммарном, описываемом уравнением (5)). Из табл. 2 видно, что здесь имеет место тенденция уменьшения величины χ'' с увеличением времени протекания реакции. Последнее, вероятно, связано с некоторым окислением иодид-ионов до свободного иода с увеличением их концентрации (в ходе тор-можения процесса ацилирования). Поэтому "истинные" кон-

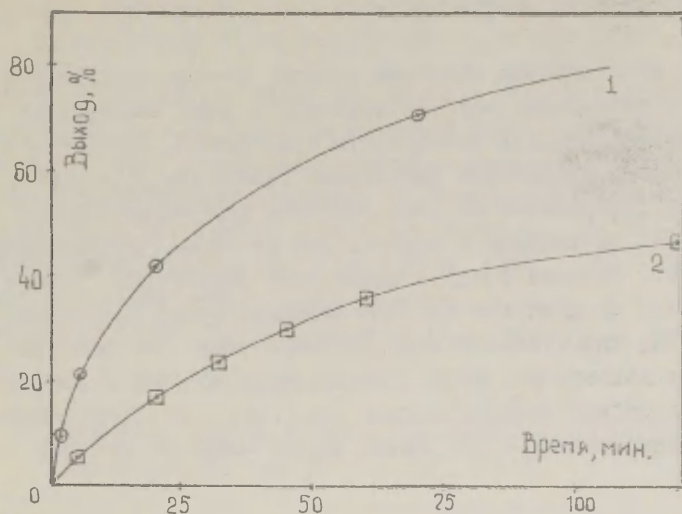


Рис. 3. Кинетические кривые реакции п-толуолсульфоидида с диэтиламино в бензоле: $\alpha=0,0067$, $\beta=0,0227$ (1); $\alpha=0,00122$, $\beta=0,00425$ (2).

Т а б л и ц а 2.

Кинетика реакции п-толуолсульфоидида с диэтиламино в бензоле при 25°.

Время (в мин)	Выход (в %)	$\psi \cdot 10^2$	Время (в мин)	Выход (в %)	$\psi \cdot 10^2$
$\alpha=0,0067$; $\beta=0,0227$			$\alpha=0,00122$; $\beta=0,00425$		
2	9,85	3,92	5	5,74	4,71
5	21,20	3,76	20	17,21	3,91
20	42,09	2,34	32	23,77	3,59
70	70,75	1,76	45	30,33	3,48
			60	36,06	3,30
			120	46,72	2,44
$k_2=(4,32 \pm 0,29) \cdot 10^{-2}$			$k_2=(4,79 \pm 0,25) \cdot 10^{-2}$		

танты скорости были найдены путем экстраполяции текущих констант скорости второго порядка (U'') на нулевое время [19].

При исследовании кинетики реакции п-толуолсульфогото-рида с диэтиламино, как уже отмечалось выше, вследствие его малой реакционной способности, приходилось работать с высококонцентрированными растворами реагентов (2 моль/л). При этом образующийся по ходу процесса фторгидрат диэтиламина сразу же выпадал в осадок. Тем не менее кинетическая кривая этой реакции (рис.4) имеет явно выраженный S-образный вид, характерный для автокаталитических процессов. Это, по-видимому, объясняется автокаталитическим действием уже не соли амина, малая концентрация которой в растворе постоянна при наличии осадка (ср. [1,6]), а образующегося арилсульфамида [7,8]. В таком случае скорость реакции

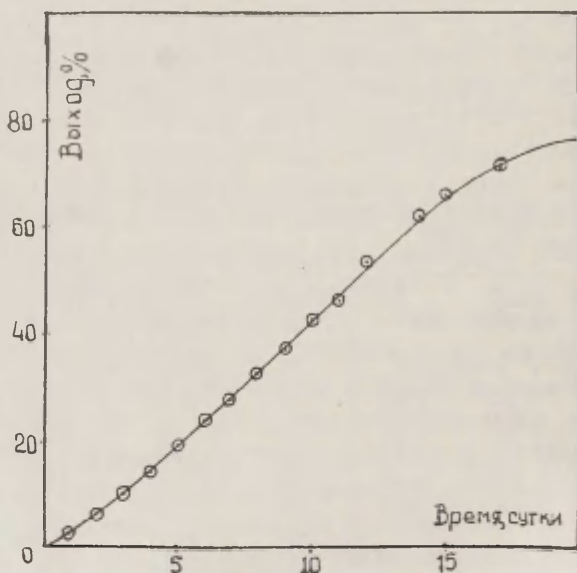


Рис.4. Кинетическая кривая реакции п-толуолсульфогото-рида с диэтиламино в бензоле: $\alpha = \beta = 2$.

здесь будет описываться [I,5,8] уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-2x) + k_c(a-x)(b-2x)c + k_a(a-x)(b-2x)x \quad (7)$$

где все обозначения такие же, как и в (5), а c (моль/л) – постоянная концентрация растворимой части соли амина и k_a (л²/моль²·сек) – константа скорости процесса, обусловленного каталитическим действием *N,N*-диэтил-*p*-толуолсульфамида. Если объединить первые два члена правой части (7), то получается выражение, аналогичное (5)*/. Тогда методом, описанным выше, можно найти величины $k_2+k_c c$ и k_a (табл.3) Константа k_2 отсюда определяется (при допущении, что отно-

Т а б л и ц а 3.

Кинетика реакции *p*-толуолсульфогидрида с диэтиламином в бензоле при 25°, $\alpha = 2$, $\beta = 2$.

Время (в час)	Выход (в %)	$\chi \cdot 10^3$	Время (в час)	Выход (в %)	$\chi \cdot 10^3$
24	2,85	8,43	216	37,75	17,03
48	6,31	9,58	240	42,81	18,40
72,	10,50	11,00	264	47,50	19,63
96	14,63	11,89	288	54,30	22,49
120	19,25	13,03	336	62,50	25,05
144	24,00	14,13	360	66,45	26,55
168	27,88	14,61	408	72,30	28,43
192	32,75	15,76			
$k_2+k_c c = (7,78 \pm 0,38) \cdot 10^{-8}$; $k_a = (2,84 \pm 0,15) \cdot 10^{-7}$					

шение k_c/k_2 для данной реакции будет порядка $1 \cdot 10^5$ (см. выше) и растворимость фторгидрата диэтиламина в реакционной смеси должно быть того же порядка, что и хлоргидрата, т.е. $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л [6]) как $7,7 \cdot 10^{-10}$ л/моль·сек.

*/В последнем выражении вместо k_2 из (5) будет постоянная величина $k_2+k_c c$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Для сопоставления реакционной способности п-толуолсульфогалогенидов нами в дальнейшем будут рассмотрены только величины k_2 , так как каталитические константы в разных реакциях могут определяться различными факторами [20] (ср. k_c и k_d). Кроме того, на константы k_c , естественно, оказывает воздействие не только характер арилсульфогалогенида, но и природа образующегося галоидгидрата. Средние значения k_2 из всех, рассчитанных указанными выше методами по различным кинетическим кривым, приведены в табл.4 (№ 1). Из их сравнения следует, что различия в реакционной способности арилсульфогалогенидов очень велики. Переход от сульфохлорида к сульфоиодиду сопровождается увеличением константы скорости на 8 порядков. Между соседними арилсульфогалогенидами особенно резкая разница наблюдается при сравнении фтор- и хлорпроизводных (5 порядков). Столь большие различия свидетельствуют о том, что отщепление галоида, как и в случае реакций бензоилгалогенидов с морфолином в циклогексане [21], происходит на определяющей стадии, так как в противном случае наблюдалась бы картина, аналогичная для реакций фенилгалогенидов с нуклеофильными реагентами [18,22], где реакционная способность иод-, бром- и хлорпроизводных практически одинакова.

Ранее [12] нами было предложено уравнение для корреляции различных свойств (в том числе и реакционной способности) различных галоидпроизводных:

$$\lg k = \lg k_0 + \sigma \tau \quad (8)$$

где τ - электрохимическая характеристика уходящей группы (галоидной) (значения см. в табл.4, № 2), а σ - чувствительность реакционной серии к данному эффекту.

Рассматриваемые здесь данные по кинетике реакций ацилирования диэтиламина различными п-толуолсульфогалогенидами в бензоле удовлетворительно подчиняются уравнению (8) (рис.5). Обработка результатов по методу наименьших квад-

Т а б л и ц а 4.

№ п/п	Рассматриваемое свойство	Значения параметра			
		F	CI	Bг	J
1	Кинетика реакций п-толуол-сульфогалогенидов с диэтил-амином в бензоле, 25° (k ₂)	$\sim 7,7 \cdot 10^{-10}$	(1,23± ±0,32)·10 ⁻⁴	(8,31± ±0,79)·10 ⁻³	(4,58± ±0,25)·10 ⁻²
2	Величины τ [12]	0,00	3,40	4,79	5,35
3	Кинетика реакций бензоилга-логенидов с морфолином в циклогексане, 25° (lg k) [21]	0,025	3,422	4,817	5,378
4	Величины σ^* [23]	3,06	2,92	2,78	2,36
5	Значения рефракций связей С-Х (см ³ /г-моль) [24]	1,44	6,51	9,39	14,61
6	Значения рефракций атомов Х (см ³ /г-моль) [24]	0,81	5,84	8,74	13,95

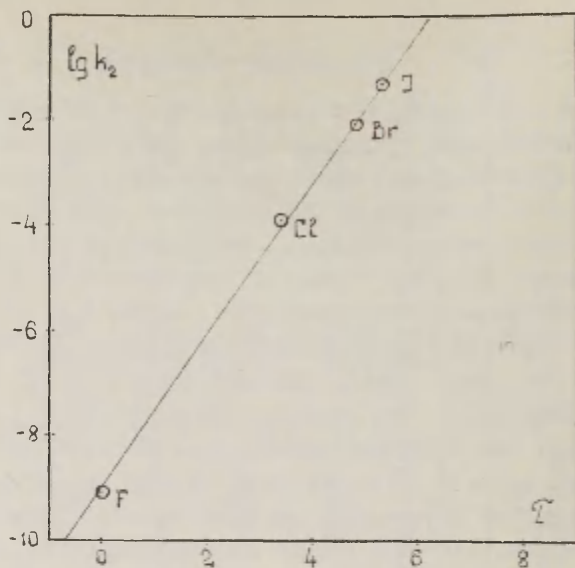


Рис.5. Корреляция между $\lg k_2$ и τ для реакции п-толуолсульфогалогенидов с диэтиламино́м.

ратов дает^{*}/:

$$\lg k = -9,05 + 1,46 \tau$$

($r = 0,999$) ($s = 0,062$) (9)

Величина τ в рассматриваемой реакционной серии (+1,46) существенно больше, чем в случае реакции бензоилгалогенидов ($\tau \equiv 1,00$), в то время, как значение ρ^0 в (2) для реакции бензоилхлоридов с анилином (+1,22 [26]) превышает аналогичную величину для реакции арилсульфогалогенидов с аминами (+0,60 - +0,98 [1,5]). Последнее свидетельствует о том, что арилсульфогалогениды в сравнении с бензоилгалогенидами более чувствительны к изменению природы уходящей группы, чем структуры ароматического ядра. Подтверждением

^{*}/Здесь r и s - соответственно коэффициент корреляции и среднеквадратичное отклонение [25].

этому могут служить данные по изучению реакционной способности аналогичных соединений в других реакциях. Так, например, при исследовании гидролиза арилбензоатов и арилбензолсульфонатов были получены значения ρ° , соответственно равные: при изменении структуры кислотной составляющей +2,04 [26] и +2,24 [27], а спиртовой составляющей - +0,93 [26] и +2,75 [27].

Исходя из хорошей прямолинейной зависимости (9), можно сделать вывод, что на изменение реакционной способности и сульфогалогенидов и карбонилгалогенидов^{*}/ однотипно влияют те же самые факторы. Ранее [12] для реакций с участием бензоилгалогенидов нами было показано, что их реакционная способность линейно коррелируется с прочностью связи углерод - галоген. Вероятно, такая же зависимость должна быть и для случая арилсульфогалогенидов. Однако, необходимого сопоставления мы не смогли произвести ввиду того, что не располагали полными данными относительно энергий разрыва связей сера - галоген в сульфогалогенидах. Поэтому при рассмотрении причин наблюдаемого расположения обеих серий ацилгалогенидов по их реакционной способности ($F < Cl < Br < I$) основные рассуждения мы будем проводить именно на результатах реакции бензоилгалогенидов с морфолином [21] (табл.4, № 3). Выяснение этих причин позволит глубже понять природу τ и, возможно, создаст предпосылки для дальнейшего уяснения связи данного параметра с другими характеристиками галоидов, выступающих в качестве уходящих групп.

Из общих рассуждений следует, что более электроотрицательные атомы, обеспечивая больший положительный заряд на электрофильном центре ацилгалогенида, должны содействовать нуклеофильной атаке на него и с большей легкостью уходить сами в виде аниона. Последнее согласуется с данными по исследованию влияния заместителей в ароматическом ядре арилсульфогалогенидов и бензоилгалогенидов, где за-

^{*}/ Реакция бензоилгалогенидов [21] взята в качестве стандартной для расчета величин τ [12].

местители с положительной величиной σ^0 увеличивают их реакционную способность, а с отрицательной — уменьшают (см. выше). Однако, из приведенного материала (табл. 4, № I и 3) следует, что наблюдаемые в действительности изменения реакционной способности ацилгалогенидов находятся в явном противоречии с ожидаемыми, если исходить только из расположения галогенов как в шкале электроотрицательностей ($F > Cl > Br > I$) [28], так и в шкале σ^* (табл. 4, № 4).

При выяснении причин различной реакционной способности ацилгалогенидов необходимо учитывать, что атом галоида может влиять по стерическому и электронному эффектам [21, 22]. Так как изменение ионных радиусов в ряду $F < Cl < Br < I$ существенно [29], то можно было бы думать, что в нашем случае имеет место стерическое содействие отщеплению больших ионов. Это помогает в какой-то мере объяснить наблюдающуюся в действительности последовательность в реакционной способности рассматриваемых ацилгалогенидов. Но, с другой стороны, нужно учитывать и стерическое препятствие присоединению нуклеофила к электрофильному центру ацилгалогенида. В результате — суммарное влияние размера галоидов будет малым и неопределенным.

Электронное влияние галоидов на реакционную способность ацилгалогенидов может проявляться по индукционному механизму и посредством эффекта сопряжения. Индукционный эффект, как отмечалось выше, увеличивая положительный заряд на центральном атоме, должен содействовать реакции, а эффект сопряжения, частично погашая его, будет обуславливать понижение реакционной способности ацилгалогенидов. Именно различием в стабилизации исходных продуктов за счет различий фтора и хлора вступать в сопряжения с атомом фосфора объяснено резкое увеличение реакционной способности органических фосфатов и фосфонатов [30] при переходе от фтор- к хлорпроизводным [31]. Те же эффекты в сочетании с постулированием различного влияния галоидов на соотношение k_2/k_3 в схеме, аналогичной (3) были выдвинуты и для объяснения различной реакционной способности бензоилгалогенидов [21].

Не отрицая влияния сопряжения на реакционную способность ацилгалогенидов, мы считаем, что само по себе данное обстоятельство не может обусловить такого значительного изменения скоростей рассматриваемых реакций при переходе от одного галоида к другому. Особенно это относится к галоидангидридам арилсульфокислот, для которых, как известно, способность сульфогруппы вступать в сопряжение мала (см., напр., [27, 32] и цит. там литературу). С другой стороны, хорошая корреляция между величинами τ и энергиями разрыва связи C-X в метилгалогенидах [12], где влияние сопряжения проявиться не может, так же согласуется с утверждением о малом вкладе эффекта сопряжения в величины τ . На наш взгляд, наиболее важной причиной, объясняющей наблюдаемый порядок реакционной способности ацилгалогенидов является величина поляризуемости связи галоид-центральный атом в них [12, 33]. При этом, с увеличением поляризуемости в ряду фтор- < хлор- < бром- < иодпроизводных [24] возрастает скорость присоединения нуклеофила к электрофильному центру (растет k_1 в схеме (3)) и облегчается отщепление галоиданида под действием принесенного нуклеофилом отрицательного заряда (увеличивается k_2). Таким образом, при переходе от F к I эффект поляризуемости способствует увеличению наблюдаемой константы скорости реакции, равной (при $k_2 > k_3$) $\frac{k_1 k_3}{k_2}$.

При строгой количественной обработке экспериментальных данных в предположении, что основная причина различной реакционной способности галоидангидридов состоит в суммарном воздействии индукционного эффекта галоидов и поляризуемости связи галоид-электрофильный центр [12], необходимо разложить изменение свободной энергии активации реакции бензоилгалогенидов с морфолином на составляющие, обусловленные изменением индукционного эффекта галоидов и поляризуемости связей галоид-углерод. Однако, если энергия первого взаимодействия вычисляется сравнительно несложно, то изменение энергии поляризуемости связей галоид-углерод в процессе реакции рассчитать довольно трудно. Поэтому в дальнейшем мы пользовались просто величинами рефракций связи углерод-галоген (R_{C-X}) [24] (табл. 4, № 5), что про-

порционально энергии поляризуемости данной связи в поле постоянной напряженности. Обработывая данные табл.4, № 3 по уравнению

$$\lg k = \lg k_c + \rho^* \sigma^* + A R_{c-x} \quad (I0)$$

где A - коэффициент пропорциональности, получаем:

$$\lg k = -33,98 + 10,65 \sigma^* + 0,97 R_{c-x} \quad (r = 0,999) \quad (s = 0,021) \quad (II)$$

Графически это иллюстрирует рис.6 (прямая I), где показана корреляция между $\lg k - 0,97 R_{c-x}$ и σ^* . В то же время между $\lg k$

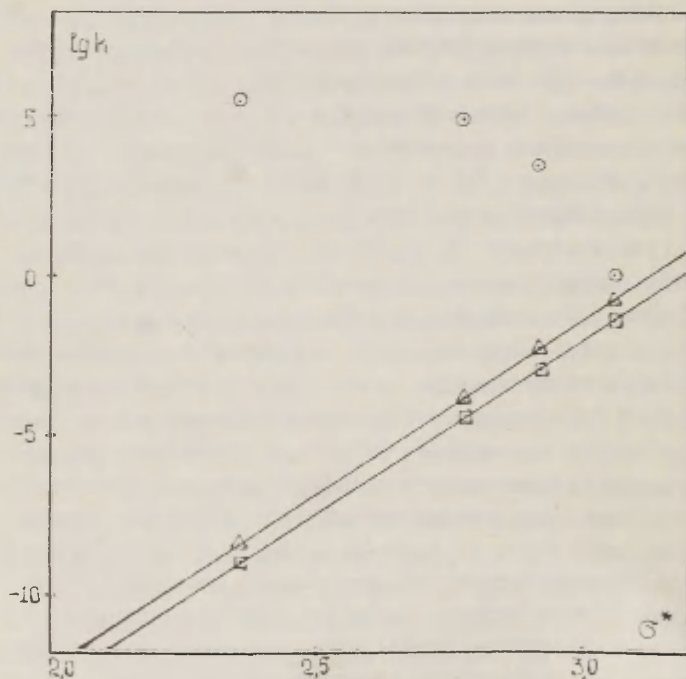


Рис.6. Сопоставление σ^* с $\lg k$ (○) реакции бензоилглогенидов с морфолином, $\lg k - 0,97 R_{c-x}$ (□) и $\lg k - 0,98 R_x$ (Δ).

данной реакции и σ^* не наблюдается даже подобия прямолинейной зависимости (рис.6; точки, обозначенные кружками). Интересно отметить, что если использовать величины рефракций не связей, а атомов (табл.4, № 6), то так же получается удовлетворительная линейная корреляция экспериментальных данных:

$$\lg k = -33,77 + 10,78\sigma^* + 0,98 R_x$$

$$(r = 0,999) \quad (s = 0,010) \quad (I2)$$

Соответствующая графическая зависимость $\lg k - 0,98 R_x$ от σ^* представлена прямой 2 на рис.6. Как видно из (II), (I2) и рис.6, уравнение (I0) достаточно хорошо описывает влия-

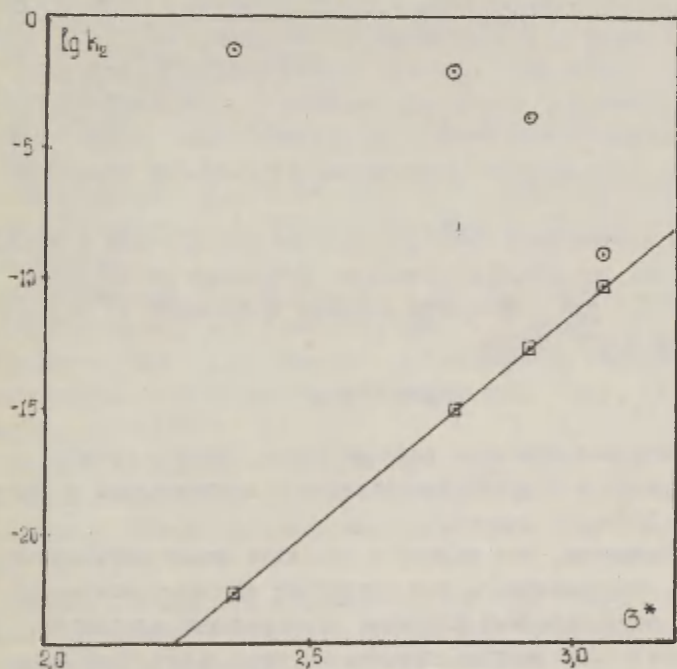


Рис.7. Сопоставление σ^* с $\lg k_2$ (o) реакции п-толуол-сульфогалогенидов с диэтиламинем в бензоле и $\lg k_2 - 1,49 R_x$ (□).

ние атома галоида на реакционную способность бензоилгалогенидов.

Аналогичная последней линейная корреляция для реакции п-толуолсульфогалогенидов с диэтиламино показана на рис.7, а уравнение (10) в этом случае имеет вид:

$$\lg k_2 = -61,80 + 16,83\sigma^* + 1,49R_1$$

(r = 0,999) (s = 0,032) (13)

Как и в случае реакции бензоилгалогенидов, между $\lg k_2$ и σ^* здесь также не наблюдается линейной корреляции (рис.7, точки, обозначенные кружками).

Итак, все сказанное находится в соответствии с развитым ранее положением о том, что величина τ является функцией индукционного эффекта и поляризуемости уходящей группы [12]. В связи с рассмотренным наблюдающимся порядком реакционной способности различных ацилгалогенидов, согласно которому наиболее активными являются иодсодержащие соединения, а самыми инертными – фторпроизводные, следует признать, что роль эффекта поляризуемости является доминирующей.

Все приведенные выше рассуждения согласуются с выдвинутым ранее стадийным механизмом протекания исследуемых реакций (3), где отщепление галоида происходит на определяющей скорости стадии.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика реакций фтор-, хлор-, бром- и иодангидридов п-толуолсульфокислоты с диэтиламино в бензоле при 25°.

2. Показано, что наряду с основной некаталитической реакцией, параллельно с ней протекает автокаталитический процесс, обусловленный влиянием образующихся продуктов. Некаталитическая реакция характеризуется константой скорости второго порядка.

3. Очень существенное изменение реакционной способности арилсульфогалогенидов в зависимости от природы галогена указывает на то, что его отщепление происходит на

определяющей скорость стадии.

4. Полученные данные удовлетворительно подчиняются предложенному ранее уравнению для корреляции реакционной способности соединений с переменным атомом галоида. Найденная при этом величина γ , равная +1,46, свидетельствует о большей чувствительности арилсульфогалогенидов к изменению уходящей группы по сравнению с тем, что наблюдается в аналогичной реакции бензоилгалогенидов ($\gamma \approx 1,00$).

5. Показано, что на реакционную способность ацилгалогенидов основное влияние оказывают индукционный эффект и поляризуемость связи галоида с центральным атомом.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, ЖОХ (в печати).
2. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Восьмая Укр.конф.по орг.химии, Киев, Тезисы докладов, 7 (1963).
3. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Т.В.Слюсарская, ЖОХ (в печати).
4. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, ДАН СССР, 160, 1124 (1965).
5. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, В.А.Савелова, Укр.хим.ж. (в печати).
6. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, ЖОХ, 33, 1059 (1963).
7. Л.М.Литвиненко, В.А.Савелова, ЖОХ (в печати).
8. Л.М.Литвиненко, В.А.Савелова, В.Е.Кочкалда, Реакционная способность органических соединений, Тарту, 2, вып.4, 101 (1965).
9. J.Miller, A.Parker, J.Am.Chem.Soc., 83, 117 1961 .
Б.Чубар, Усп.химии, 34, 1227 (1965).
10. Ч.Сьютер, "Химия органических соединений серы", М, т.2, 272 (1951).
11. C.Swain, C.Scott, J.Am.Chem.Soc., 75, 246 1953 .
12. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Реакционная способность органических соединений, 2, вып.2, 44 (1965).
13. W.Davis, J.Dick, J.Chem.Soc., 1931, 2104.
14. Словарь орг.соед., ИЛ, М, т.3, 775 (1949).
15. Л.М.Литвиненко, В.А.Дадали, В.А.Савелова, Т.И.Кричивцева, ЖОХ, 34, 3730 (1964).

16. Л.М.Литвиненко, А.П.Греков, ЖОХ, 26, 339I (1956).
17. В.Джонсон, Р.Шеннан, Р.Рид, "Органические реактивы для органического анализа", ИЛ, М, 140 (1948).
18. R.Parker, T.Read, J.Chem.Soc., 1962, 6.
19. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, В.И.Токарев, Кинетика и катализ, 6, 510 (1965).
20. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Л.И.Сорокина, Реакционная способность органических соединений 3, №1, 2II (1966).
21. M.Bender, J.Jones, J.Org.Chem., 27, 377I 1962 .
22. J.Bunnett, E.Garbisch, K.Pruitt, J.Am.Chem.Soc., 79, 386 1957 ;
H.Suhr, Chem.Ber., 97, 3277 1964 .
23. В.А.Пальм, Усп.химии, 30, 1069 (1961).
24. Б.В.Иоффе, "Руководство по рефрактометрии для химиков", Изд.ЛГУ (1956).
25. Л.М.Багунер, М.Е.Позин, "Математические методы в химической технике", Госхимиздат, Л, (1960).
26. Справочник химика, "Химия", М-Л, т.3, 935 (1964).
27. Р.В.Визгерт, Докторская диссертация, Львов-Киев (1964).
28. Л.Паулинг, "Природа химической связи", Госхимиздат, М-Л, 6I (1947).
29. Ю.Ю.Лурье, "Справочник по аналитической химии", "Химия", М, 19 (1965).
30. M.Hallmann, J.Chem.Soc., 1959, 305;
H.Dostrowsky, M.Hallmann, J.Chem.Soc., 1953, 502, 516;
1954, 1004.
31. Н.А.Лошадкин, Обзор в кн. О'Брайн "Токсичные эфиры кислот фосфора", "Мир", М, (1964).
32. G.Silento, Chem.Revs., 60, 147 1960 .
33. Б.Чубар, "Механизмы органических реакций", ИЛ, М, 25 (1963).
Д.Крам, Дж.Хэммонд, "Органическая химия", "Мир", М, 244 (1964).

The Influence of the Halogen Atom on the Reactivity of Arylsulphonylhalogenide.

L.M.Litvinenko, A.F.Popov, A.M.Borovenski

The Donetsk Physical-Technical Institute, The Donetsk State University.

Received May 20, 1966.

S u m m a r y

To obtain an additional information about the mechanisms of the reaction of arylsulphonylhalogenides with amines(1) the kinetics of the interaction between fluoro, chloro, bromo and iodo anhydrides of p-toluenesulphonic acid and diethylamine in the benzene solution at 25° was investigated.

The presence of several catalytic processes borned out by the action of the reaction products was established.

The noncatalytic rate constants k_2 are listed in Table 4 (N^o 1). As it could be concluded proceeding from these values the reactivity of arylsulphonylhalogenides increases when the halogen is changed proceeding from the fluorine derivative to the iodine derivative. The data obtained are in good agreement with the eq.(8) suggested by us recently /12/ (see Fig.5 and eq.(9)). The χ value (+1,46) is higher as for the reaction with benzoyl halogenides (1,00). On the other hand the ρ° value in eq. (2) which reflects the influence of the substituents in the phenyl nucley of the arylsulphonylhalogenides is lower when compared with the ρ° for substituted benzoyl halogenides. So in the case of arylsulphonylhalogenides the succceptibility to the structural changes in the leaving group is higher as in the case of the benzoyle halogenides. For the structural changes in the aryl substituent the reverse is true. This is in agreement with the data obtained for the

hydrolysis of arylbenzoates /26/ and the arylbenzenesulphonates /27/.

The reactivity sequence $F \ll Cl < Br < I$ could be explained assuming that the main factors influencing are the inductive effect and the polarisability of the halogens (see eq.(10)). The resonance influence on the leaving group ability does not occur to a considerable extent. The good applicability of the eq. (10) either in the case of benzoyl halogenides (see Fig.(6) and eq.(11) and (12)) and in the case of p-toluenesulphonylhalogenides (see Fig.(7) and eq. (13)) verify this conclusion.

ПОЛЯРОГРАФИЯ ВИТАМИНА А : АНОМАЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ .

В.Г.Майрановский , Г.И.Самохвалов

Всесоюзный научно-исследовательский витаминный институт ,
Москва .

Поступило в редакцию журнала "Электрохимия"
28 августа 1965 г.

Передано в редакцию журнала "Реакционная способность
органических соединений"

Поступило 24 мая 1966 г.

Недавно при полярографическом исследовании витамина А спирта и -ацетата /I/ была обнаружена чрезвычайно высокая чувствительность $E_{I/2}$ к влиянию заместителя . Вычисленная, исходя из $E_{I/2}$ этих соединений (-2,17 и -1,87 в нас.к.э.), константа реакции ρ_{π} в "полярографическом" уравнении Хаммета I в несколько раз превышала максимальное из всех когда-либо наблюдавшихся значений ρ_{π} .

$$\Delta E_{I/2} = \rho_{\pi} \cdot \Delta \sigma_p \quad , \quad \text{I}$$

где $\Delta E_{I/2}$ -разность потенциалов полуволн, $\Delta \sigma_p$ -разность констант σ_p Хаммета для соответствующих заместителей ($\Delta E_{I/2} = -0,30$ в, $\Delta \sigma_p = -0,06$, $\rho_{\pi} = 5,0$) .

Настоящее сообщение посвящено выяснению причин этого явления. С этой целью кроме ранее изученных витамина А спирта и -ацетата взяты метиловый эфир витамина А, а также некоторые другие α, β -непредельные спирты и их производные, относящиеся к сериям сорбинового (линейная диеновая система) и коричневого (жирноароматическая система) спиртов.

Экспериментальная часть .

Аппаратура, характеристика капилляра и методика измерений приведены ранее /1,2/. Фон - 0,04 М $(C_2H_5)_4N^+J^-$ в безводном диметилформамиде (фон А) или в смеси диметилформамид (95%) - вода (фон Б). Поскольку протогенная активность

Безводного фона может зависеть от случайных факторов, в настоящей работе, в отличие от /I/, сопоставляли значения $E_{I/2}$, полученные на фоне Б. Строение изученных веществ показано в таблице I, там же даны $E_{I/2}$ и количества электронов, участвующих в восстановлении. Последние находили сравнением констант J_d диффузионного тока с J_d ранее изученных соединений.

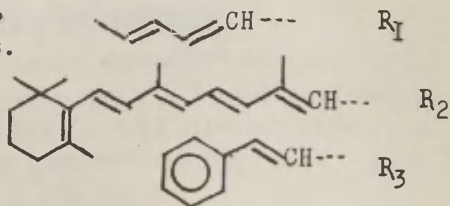
Таблица I. Потенциалы полуволн и количества электронов, потребляющиеся при восстановлении спиртов, простых эфиров и ацетатов. Фон Б.

Соединение	Формула		- $E_{I/2}$ в, нас. к. э.	n
	R	X		
Сорбиновый спирт	R _I	-CH ₂ OH	2,70; 2,93	2; 2
Витамин А спирт	R ₂	-CH ₂ OH	2,13; 2,32; 2,69	2; 2; 2
Коричный спирт	R ₃	-CH ₂ OH	2,49; 2,70	2; 2

Метилловый эфир сорбинового спирта	R _I	-CH ₂ OCH ₃	2,65; 2,92 ^{a)}	2; 2 ^{a)}
Метилловый эфир витамина А	R ₂	-CH ₂ OCH ₃	2,07; 2,31; 2,69	2; 2; 2
Метилловый эфир коричневого спирта	R ₃	-CH ₂ OCH ₃	2,42; 2,70	2; 2

Ацетат сорбинового спирта	R _I	-CH ₂ OAc	2,52; 2,92 ^{a)}	2; 2
Витамин А ацетат	R ₂	-CH ₂ OAc	1,87; 2,32; 2,68	2; 2; 2
Ацетат коричневого спирта	R ₃	-CH ₂ OAc	2,21; 2,69	2; 2

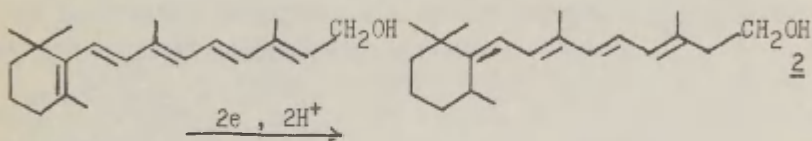
a) Принято n=2; точность нахождения $E_{I/2}$ 0,04 в.



Обсуждение результатов .

Все соединения, имеющие, по крайней мере, две сопряженные двойные связи, дают двухэлектронные волны (таблица I); аллиловый и бензиловый спирты в доступной области потенциалов оказались полярографически неактивными .

Логично предположить, что процесс полярографического восстановления заключается в гидрировании системы сопряженных двойных связей. Для восстановления витамина А (I-ая волна) принята /3/, в частности, схема 2



При одном и том же остатке R $E_{I/2}$ становятся менее отрицательными в ряду спирты > простые эфиры > ацетаты (табл. I). В той же последовательности изменяются константы заместителей ρ Хаммета - 0,01, +0,03 и +0,05 для $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ и $-\text{CH}_2\text{OAc}$ /4/, причем зависимость $E_{I/2} = f(\rho)$ близка к прямолинейной (рис. I) с ρ 4,3, 4,5 и 3,0 для серий витамина А, коричневого и сорбинового спиртов ^{X)}.

Судя по этим данным чувствительность $E_{I/2}$ к влиянию заместителя зависит от длины и характера сопряженной системы, но во всех случаях она остается очень высокой. Следовательно, аномальное значение ρ_x в ряду витамина А не связано с наличием у него длинной, легко поляризующейся сопряженной системы связей .

^{X)} О правомочности использования здесь констант ρ см. /5,6/. Разброс точек на графике рис. I может быть, в принципе, объяснен тем, что константы ρ заместителей $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ и $-\text{CH}_2\text{OAc}$ слишком малы по абсолютной величине и не могли быть определены с достаточно высокой точностью в работе /4/ .

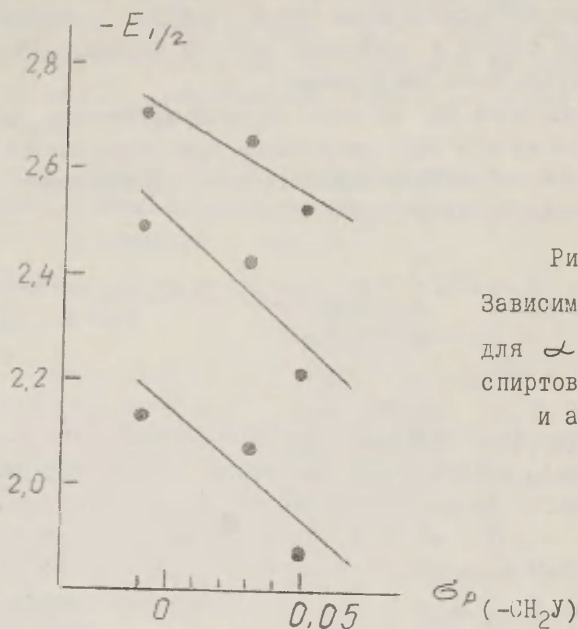


Рис I .

Зависимость $E_{I/2} = f(\sigma_p)$
 для α, β -непредельных
 спиртов, простых эфиров
 и ацетатов .

Причина этой аномалии могла заключаться в том, что у рассматриваемых соединений заместитель $-CH_2Y$ непосредственно связан с реагирующей группой -сопряженной системой, а не отделен от нее бензольным кольцом, как в реакционной серии Хаммета. Поэтому, используя константы σ_p Хаммета, отражающие не только влияние заместителя, но и проводимость \bar{z} бензольного кольца, мы должны получать в \bar{z} раз завышенные значения ρ_{π} .

Недавно сделана удачная попытка определения величин \bar{z} /7/ ; для передачи чисто индуктивного влияния найдено $\bar{z}^* = 0,11$, чисто резонансного $\bar{z}_c^- = 0,43$. Постоянные σ_p учитывают в какой-то мере действие обоих эффектов, поэтому мы искали "усредненную" величину \bar{z} в виде

$$\bar{z} = \sigma_p / (\bar{z}_c^- + \bar{z}^*) \quad , \quad \underline{3}$$

где σ_c^- - константа /7/ полярного сопряжения для электроотрицательных заместителей, в том числе $-\text{CH}_2\text{У}$ с $\text{У} = \text{ОН}, \text{ОСН}_2$ и ОАс , σ^* - индукционная константа Тафта /8/.

Принимая согласно /7/ $\sigma_c^- = 0,21 \cdot \sigma^*$, можно написать $\bar{\rho} = \sigma_p / 1,21 \cdot \sigma^*$; поскольку $\sigma_p^{\circ} \approx \sigma_p^{\circ}$ и $\sigma_p^{\circ} = 0,110 \cdot \sigma^* + 0,430 \cdot \sigma_c^- / 7$, то с учетом 4 находим $\sigma_p \approx 0,200 \cdot \sigma^*$ и окончательно $\bar{\rho} \approx 0,165$.

Таким образом, введение бензольного кольца между электроотрицательным заместителем и реакционной группой должно ослаблять влияние заместителя в $1 / 0,165 = 6,06$ раза, если заместитель находится в пара-положении и его эффект может быть описан классическим уравнением Хаммета *).

Расчет ρ_{π} для серии коричневого спирта $\text{C}_6\text{H}_5\text{СН} = \text{СН} - \text{X}$, исходя из имеющихся в литературе величин ρ_{π} для пара-замещенных стирола $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{СН} = \text{СН}_2$ (таблица 2) и проводимости бензольного кольца $\bar{\rho} = 0,165$, дает значение $\rho_{\pi}(\text{расч.}) = 0,26 / 0,165 = 1,57$, которое еще значительно меньше экспериментально найденного значения ρ_{π} (4,5).

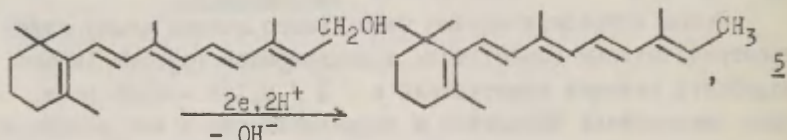
Таким образом, непосредственная близость заместителя к реагирующей системе не является причиной столь значительного влияния его на $E_{\text{I}/2}$ в ряду спирт - простой эфир - ацетат.

Таблица 2. Константы ρ_{π} в "полярографическом" уравнении Хаммета для серий стирола и стильбена (литературные данные).

Серия	ρ_{π} , в	Источник
$\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{СН} = \text{СН}-\text{COOH}$	0,25	/ 9 /
$\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{СН} = \text{СН}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	0,24	/ 9 /
$\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{СН} = \text{СН}-\text{CO}-\text{СН}_3$	0,28	/10 /
$\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{СН} = \text{СН}-\text{C}_6\text{H}_5$	0,25	/11 /
Среднее	$0,26 \pm 0,02$	

*). Т.е. индуктивный эффект и эффект сопряжения заместителей таковы, что могут быть выражены "суммарной" константой σ_p .

Необычайно сильный, не согласующийся с уравнением Хаммета эффект спиртовой, метоксильной и ацетильной групп становится понятным, если предположить, что последние не являются в данном случае пассивными заместителями, влияющими на легкость восстановления сопряженной системы, а непосредственно участвуют в процессе



т.е. если вместо схемы 2 принять схему, предложенную недавно при объяснении полярнографических свойств коричневого спирта /I2/.

Правильность схемы 5 подтверждается для соединений с двумя сопряженными связями наличием на полярограммах двух волн восстановления (таблица I): если бы первая волна отвечала не отщеплению заместителя, а гидрированию сопряженной системы по схеме 2, наблюдалась лишь одна двухэлектронная ступень.

Пользуясь значениями "ароматических" индукционных констант σ^I для заместителей $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$ и $-\text{OAc}$ /4/, можно показать, что зависимость $E_{I/2} = f(\sigma^I)$ близка к прямой. Это означает, что легкость электрохимического расщепления связи $-\text{C}-\text{O}$ в спиртах, простых эфирах и ацетатах с одним и тем же остатком R линейно возрастает с ростом полярности заместителя. С другой стороны, изменение $E_{I/2}$ в этом ряду как будто согласуется с уменьшением прочности связи $-\text{C}-\text{O}$ - например, при переходе от спиртов к простым эфирам ($D = 90$ и 77 ккал/моль соответственно для $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$ и $\text{H}_3\text{C}-\text{OCH}_3$ /I3/).

Однако, такие зависимости не являются строгими, так как не учитывают существование ряда важных эффектов (поляризуемости связей в поле электрода, различий в энергиях сольватации частиц, возникающих после расщепления связи $-\text{C}-\text{O}$ у спиртов, простых эфиров и ацетатов, и т.д.)

В ы в о д ы .

1. Показано, что аномально большое влияние заместителя на $E_{T/2}$ ($\rho_{\pi} = 5,0$) в ряду витамина А /I/ не связано с наличием у него относительно длинной системы сопряженных связей .
2. На основе данных /7/ получено значение $\bar{Z} = 0,165$ для передачи влияния электроотрицательного заместителя через бензольное кольцо, когда заместитель находится в пара-положении к реагирующей группе и влияние его может быть описано количественно с помощью константы σ_p Хаммета.
- С использованием значения $\rho_{\pi} = 0,26$ для замещенных стирола $X-C_6H_4CH=CH_2$ и $\bar{Z} = 0,165$ найдено гипотетическое значение ρ_{π} (расч.) = 1,57 для серии коричневого спирта $C_6H_5CH=CH-X$, где $X = CH_2OH, CH_2OCH_3$ и CH_2OAc . Оно находится в плохом согласии с наблюдающимся на опыте ρ_{π} (опытн.) = 4,5.
3. Необычайно высокое, не согласующееся с уравнением Хаммета влияние групп $-OH$, $-OCH_3$ и $-OAc$ объяснено непосредственным участием их в электрохимической реакции . Предполагается, что восстановление изученных в работе веществ идет по схеме 5 .

Л и т е р а т у р а .

1. В.Г.Майрановский, Г.И.Самохвалов, Электрохимия, 2, 62 (1966).
2. В.Г.Майрановский, Г.И.Самохвалов, Электрохимия, 1, 996 (1965).
3. R.Takahashi, I.Tachi, Agric. & Biol.Chem, 26, 777 (1962) .
4. О.Экснер, Корреляционные уравнения в орг.химии, 1, 1962, стр67.
5. M.Charton , H.Meislich, J.Amer.Chem.Soc., 80, 5940 (1958).
6. M.Charton , J.Org.Chem., 28 , 735 (1961) .
7. В.А.Палым, А.В.Туулметс, Реакц.способность орг.соед., 1 №1, 33 (1964).
8. Р.Тафт, Пространственные эффекты в органической химии, (1964). Изд. И.Л., М., 1960 .
9. M.Uehara , S.Ono , Bull.Univ.Osaca Prefect., 2 , 83 (1960).
10. P.Zuman , Coll.Czech.Chem.Comm., 25 , 3225 (1960) .
11. F.Goulden, F.Warren, Biochem.J., 42 , 420 (1948) .
12. В.Г.Майрановский, Г.И.Самохвалов, Электрохимия, 2, №6 (1966).
13. Ч.Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, И.Л., М., 1960, стр44

POLAROGRAPHY OF VITAMIN A : ANOMALOUS EFFECT
OF SUBSTITUENTS .

V.G.Mairanovskii , G.I.Samokhvalov

All-Union Scientific-Research Vitamin Institute ,
Moscow , U.S.S.R.

Received May 24, 1966.

S u m m a r y

1. It is showed, that an anomalous high effect of substituent on $E_{1/2}$ ($\beta_{\pi} = 5,0$) in series of vitamin A [1] isn't connected with a presence by it a relatively long system of conjugated bonds.
2. On the base of the data [7] a value $\bar{z} \approx 0,165$ for the transmission of ^{influence of} electronegative substituent through the benzene ring, when the substituent is in para-position to a reacting group and its effect may be described quatitatively with Hammett constant σ_p , is obtained .
3. Using the value $\beta_{\pi} = 0,26$ for derivatives of styrene $X-C_6H_4CH=CH_2$ (table 2) and $\bar{z} = 0,165$ it was found a hypothetical value $\beta_{\pi}(\text{calc.}) = 1,57$ for the serie of styryl alcohol $C_6H_5CH=CH-X$, where $X = -CH_2OH$, $-CH_2OCH_3$ and $-CH_2OAc$. This value is in bad accordance with $\beta_{\pi}(\text{exp.}) = 4,5$ obtained from the experiment.
4. Extraordinary high effect of groups $-OH$, $-OCH_3$ and $-OAc$, which differs considerably from Hammett equation, is explained with its directly participation in electrochemical reaction . We suggest, that the reduction of the compounds studied in this work follows the schema 5 .

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНИЗАЦИИ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ α -НИТРО- КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ВОДЕ

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

Поступило 1 июня 1966 г.

При исследовании кислотности алифатических нитро-соединений наиболее важным критерием являются их константы кислотной диссоциации в водной среде. Показано^{1,2}, что величины pK_a нитроалканов зависят от индукционного и пространственного эффектов заместителей, а также от гиперконъюгации с углерод-водородными связями в α - и β -положениях и от полярного сопряжения. При этом зависимость кислотности алифатических нитросоединений от их строения еще довольно мало изучена.⁵ Особенно это касается сложных эфиров α -нитрокарбонновых кислот (нитроэфиров), завоевавших в последнее время все более видное место как в теоретическом (довольно сильные С-Н кислоты), так и практическом (различные реакции конденсации) смысле.

Константы кислотной диссоциации в воде определены пока только для этилнитроацетата⁴ ($pK_a = 5,82$ при ионной силе $\mu = 0$), метилнитроацетата⁵ ($pK_a = 5,65$; $\mu = 0,5$); метил- α -нитропропионата⁵ ($pK_a = 6,22$; $\mu = 0,5$); метил- α -нитро- β -метоксибутирата⁵ ($pK_a = 6,41$; $\mu = 0,5$); метил- α -нитро- β -оксибутирата⁵ ($pK_a = 6,10$; $\mu = 0,5$) и метил- α -нитро- α -метил- β -оксибутирата⁵ ($pK_a = 5,86$; $\mu = 0,5$); предпоследняя константа представляет собой смешанную константу диссоциации С-Н и О-Н связей, последняя - только О-Н связи,

так что эти нитроэфиры должны быть отнесены уже к нитро-спиртам.

Мы считали целесообразным варьировать в нитро-эфирах только α -алкильные заместители, чтобы избежать осложнений.

Экспериментальная часть

Нитроэфиры синтезировались исходя из соответствующих этиловых эфиров α -Br-карбоновых кислот (по методу Корнблума⁶). Все нитроэфиры ректифицировались дважды в вакууме и пропускались через слой Al_2O_3 ("для хроматографии, II степень активности") высоты 30 мм (на стеклянном фильтре). Нитроэфиры (за исключением этил- α -нитрогидроциннамата, который был слегка желтоват) представляли собой безцветные жидкости. Физические константы нитроэфиров приведены в таблице I.

Таблица I
Физические константы α -алкилзамещенных нитро-эфиров

Название нитроэфира	Температура кипения	n_D^{20}	d_4^{20}
Этил- α -нитропропионат	$79,5^{\circ} \pm 0,5^{\circ}C$ 10 мм рт.ст.	1,4209	1,1385
Этил- α -нитро- -н-бутират	$73,5^{\circ} \pm 0,5^{\circ}C$ 7 мм рт.ст.	1,4235	1,0999
Этил- α -нитро- -н-валерат	$79,0^{\circ} \pm 1,0^{\circ}C$ 4 мм рт.ст.	1,4270	1,0713
Этил- α -нитро- -изовалерат	$78,0^{\circ} \pm 0,5^{\circ}C$ 3 мм рт.ст.	1,4268	1,0701
Этил- α -нитро- -н-капроат	$85,0^{\circ} \pm 1,0^{\circ}C$ 3 мм рт.ст.	1,4302	1,0490
Этил- α -нитро- -изокапроат	$91,0^{\circ} \pm 0,5^{\circ}C$ 3 мм рт.ст.	1,4287	1,0462
Этил- α -нитро- -гидроциннамат	$115^{\circ} \pm 5^{\circ}C$ 0,05 мм рт.ст.	1,5052	1,1473

Физические константы нитроэфиров хорошо согласуются с данными, имеющимися в литературе^{6,7,8}.

pK_a нитроэфиров в воде определены полярнографическим методом.² Все измерения проводились при температуре $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Применялся капельный ртутный электрод с принудительным отрывом капель и полярнограф ЛР -60. Буферная смесь - универсальная ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaOH}$); ионная сила μ растворов была 0,105 или 0,113, концентрация нитроэфира в исследуемом растворе $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ М. Полученные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2

Значения pK_a α -алкилзамещенных нитроэфиров в воде

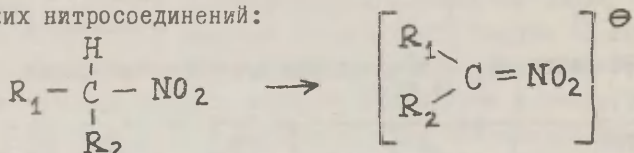
R в нитроэфире	σ^*	E_s°	pK_a эксперим.	pK_a^* расчит.	ΔpK_a
H	+0,490	+0,25	5,82 ⁴	-	-
CH ₃	0,000	0,00	6,57 \pm 0,05	-	-
C ₂ H ₅	-0,100	-0,27	7,20 \pm 0,04	7,11	-0,09
n-C ₃ H ₇	-0,115	-0,56	6,83 \pm 0,04	6,91	+0,08
изо-C ₃ H ₇	-0,190	-0,85	8,08 \pm 0,06	-	-
n-C ₄ H ₉	-0,125	-0,59	6,86 \pm 0,03	6,91	+0,05
изо-C ₄ H ₉	-0,130	-1,13	6,53 \pm 0,04	6,48	-0,05
C ₆ H ₅ CH ₂	+0,215	-0,71	5,94 \pm 0,03	5,94	0,00

* По уравнению (3)

Все pK_a приведены к ионной силе $\mu = 0$. Кстати, значение pK_a для метил- α -нитропропионата, полученное Беликовым и Белоконом⁵ и приведенное к $\mu = 0$, равно 6,58, что весьма близко к полученному нами значению pK_a для этилового эфира.

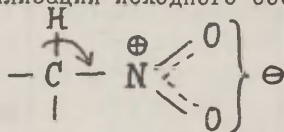
Обсуждение результатов

Для нитроэфиров, по аналогии с другими алифатическими нитросоединениями можно ожидать зависимость pK_a от индукционного и пространственного эффектов и гиперконъюгации (влияние полярного сопряжения в нашем случае остается постоянным и поэтому не будет рассматриваться). Как известно, в воде сила нитроалканов как C-H кислот, увеличивается с ростом значений σ^* заместителей^{1,2,3}, а также с ростом пространственных затруднений, содействующих переходу $sp^3 \rightarrow sp^2$ при диссоциации алифатических нитросоединений:

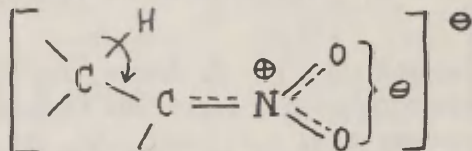


(увеличение валентных углов от 109° до 120°).

Что касается влияния гиперконъюгации, то здесь имеются две возможности: 1) гиперконъюгация углерод-водородных связей с NO_2 -группой с α -положения, ведущая к стабилизации исходного состояния:

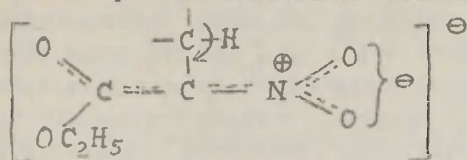


2) гиперконъюгация углерод-водородных связей с NO_2 -группой с β -положения, ведущая к стабилизации активированного комплекса и особенно конечного состояния:



В отличие от мононитроалканов, в которых влияние гиперконъюгации с α -положения, вероятно, важнее¹, для

нитроэфиров можно ожидать заметного влияния гиперконъюгации с β -положением, имея в виду значительно более длинную цепь сопряжения в конечном состоянии:



Конечно, не исключена возможность, что в данном случае некоторое влияние оказывают и пространственные возмущения копланарности всей сопряженной системы.

Если в общем случае мы должны были бы искать зависимость pK_a от строения нитроэфиров в виде:

$$pK_a = pK_{a_{O(1)}} + \rho^* \sigma^* + \delta^{\circ} E_S^{\circ} + h_{\alpha} \Delta n_{\alpha H} + h_{\beta} \Delta n_{\beta H} \quad (I)$$

(пренебрегая в первом приближении влиянием гиперконъюгации углерод-углеродных связей), для всех α -алкилзамещенных нитроэфиров $n_{\alpha H} = 1$ и уравнение (I) для них превращается в (2):

$$pK_a = pK_{a_{O(2)}} + \rho^* \sigma^* + \delta^{\circ} E_S^{\circ} + h_{\beta} \Delta n_{\beta H} \quad (2)$$

Однако, поиск корреляционного уравнения в виде (2) не увенчался успехом. Но для нитроэфиров с $n_{\beta H} = 2$ довольно хорошо соблюдается уравнение:

$$pK_a = pK_{a_{O(3)}} + \rho^* \sigma^* + \delta^{\circ} E_S^{\circ} \quad (3)$$

со следующими численными значениями регрессионных коэффициентов: $pK_{a_0} = 7,077 \pm 0,114$; $\rho^* = -2,560 \pm 0,332$;

$\delta^{\circ} = 0,822 \pm 0,159$; коэффициент корреляции $r = 0,989$ и среднее квадратичное отклонение $s = 0,099$ (сравнение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (3) pK_a приведено в таблице I). Знаки регрессионных коэффициентов

соответствуют ожидаемым на основе теоретических соображений. Более того, значение $\rho^* = -2,560$ практически совпадает с найденным Словецким, Файнзилбергом и Новиковым значением $\rho^* = -2,6$ для ρ_K^a самых различных алифатических нитросоединений¹⁰ (учитывалось влияние только индукционного эффекта), а также полученному Беликовым, Тальвиком и Корчемной¹ значением $\rho^* = -2,8$ (с учетом совместного влияния индукционного эффекта, полярного сопряжения и гиперконъюгации).

Из полученных данных видно, что влияние гиперконъюгации неаддитивно. Так, если $n_{\beta H} = 2$ (стандартом выбран CH_3), то $n'_{\beta} = -0,51$ (имея в виду, что $\rho_{a_0(3)} = \rho_{a_0(2)} + h_{\beta} \Delta n_{\beta H}$ и $\rho_{a_0(2)} = \rho_a(\text{CH}_3)$); если $n_{\beta H} = 1$, то $n''_{\beta} = -0,87$. Разницу между полученными значениями h_{β} невозможно объяснить даже пренебрежением влиянием гиперконъюгации углерод-углеродных связей, так как данные для нитроэфиров с $n_{\beta H} = 2$ подтверждают незначимость этого эффекта. Следовательно, в данном случае наблюдается насыщение эффекта гиперконъюгации, предсказанное Кривой⁹ на основе метода ЛКАО-МО. Направление же влияния гиперконъюгации соответствует ожидаемому - увеличение числа углерод-водородных связей в β -положении стабилизирует конечное состояние.

Что касается влияния гиперконъюгации углерод-водородных связей с α -положения, то на основе имеющихся данных мы не можем определять не только величины, но и направления этого влияния, поскольку отклонения от уравнения (3) в этом случае включают в себя несколько неизвестных.

Для проверки надежности полученных результатов особый интерес представляют I,I-динитроалканы как наиболее сходные с нитроэфирами нитросоединения:

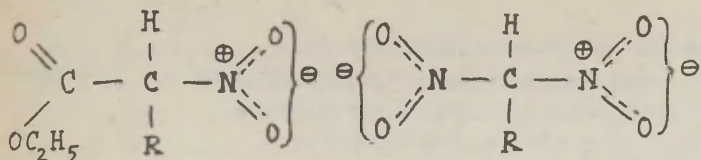


Таблица 3

Значения pK_a I,1-динитроалканов в воде

к в I,1-динитроалкане R-CH(NO ₂) ₂	σ^*	E_s°	pK_a^* (эксперимент.)	pK_a^{**} (расчит.)	ΔpK_a
H	+0,490	+0,25	3,60	-	-
CH ₃	0,000	0,00	5,21	-	-
C ₂ H ₅	-0,100	-0,27	5,53	5,59	+0,06
n-C ₃ H ₇	-0,115	-0,56	5,40	5,39	-0,01
n-C ₄ H ₉	-0,125	-0,59	5,39	5,39	0,00
n-C ₅ H ₁₁	-0,125	-0,60	5,42	5,39	-0,03
n-C ₉ H ₁₉	-0,125	-0,53	5,48	5,44	-0,04

* Все значения pK_a (эксперим.) взяты из работы³.

** По уравнению (3); $pK_{a_0} = 5,56$.

К сожалению, имеющиеся данные относятся к I,1-динитроалканам, величины pK_a которых различаются мало (рассматривается только случай $n_{\beta H} = 2$) благодаря взаимной компенсации индукционного и пространственного эффектов. Поэтому представляется целесообразным не обработка самых данных согласно уравнению (3), а проверка применимости к I,1-динитроалканам найденных для нитроэфиров значений σ^* и δ . Полученные результаты представлены в табл.3 и свидетельствуют о хорошей приложимости

мости к динитроалканам уравнения (3).

Направление эффекта гиперконъюгации с β -положения аналогично со случаем нитроэфиров.

В ы в о д ы

1. Измерены константы кислотной диссоциации следующих нитроэфиров: этил- α -нитропропионат, этил- α -нитро-н-бутират, этил- α -нитро-н-валерат, этил- α -нитро-изовалерат, этил- α -нитро-н-капроат, этил- α -нитро-изокапроат и этил- α -нитрогидроциннамат.

2. Показано, что зависимость константы диссоциации нитроэфиров от их строения аналогична остальным алифатическим нитросоединениям: pK_a уменьшаются с ростом σ^* , пространственных затруднений заместителей и числа β -водородных атомов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В.М.Беликов, А.И.Тальвик, Ц.Б.Корчемная, этот сборник, т.П, вып.1, 10(1965).
2. В.О.Пихл, В.Г.Тимотхеус, А.Э.Пихл, А.И.Тальвик, этот сборник, т.П, вып.2(4), 16(1965).
3. В.И.Словецкий, А.А.Файнзильберг, С.С.Новиков, Изв.АН СССР, отд.хим.наук № 6, 989(1962).
4. R.C.Pearson, R.L.Dillon, J.Am.Chem.Soc., 75, 2439(1953).
5. В.Н.Беликов, Ю.И.Белоконь, этот сборник, т.П, вып.2(4), 211(1965).
6. Синтезы орг.препаратов, 9, стр.86, ИЛ, Москва 1959.
7. W.D.Emmons, J.P.Freeman, J.Am.Chem.Soc., 77, 4391(1955).
8. N.Kornblum, M.E.Chalmers, R.Daniels, J.Am.Chem.Soc., 77, 6654 (1955).
9. M.M.Kreevoy, Tetrahedron, 5, 233 (1959).

The Study of the Ionization of Ethyl α -Nitro-
carboxylates in Aqueous Medium

H.Timotheus, A.Talvik

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

Received June 1, 1966.

S u m m a r y

In present paper the dependence of the acidity of ethyl α -nitrocarboxylates $O_2N(R)CHCOOC_2H_5$ as C-H acids on their structure has been studied. All ethyl α -nitrocarboxylates used were prepared from corresponding ethyl α -Br-carboxylates using technique described by Kornblum et al.⁶ The compounds prepared were following: ethyl α -nitropropionate, ethyl- α -nitro-n-butyrate, ethyl- α -nitro-n-valerate, ethyl α -nitroisovalerate, ethyl α -nitro-n-caproate, ethyl α -nitroisocaproate, and ethyl α -nitrohydrocinnamate; their physical constants are listed in Table 1.

pK_a of ethyl α -nitrocarboxylates were measured polarographically². The values of pK_a are listed in Table 2. All values of pK_a were reduced to the ionic strength $\mu = 0$,

We quested the dependence of pK_a on the structure of α -alkyl substituents in ethyl α -nitrocarboxylates as shown by Eq.(1) including terms of inductive effect, steric hindrance and hypereonjugation with carbon-hydrogen bonds in α - and β - position (the influence of polar resonance is constant in this case) but neither Eq.(1) nor Eq.(2) were satisfied. The use of Eq.(3) including terms of inductive effect and steric hindrance only (ethyl α -nitrocarboxylates having $n \beta_H = 2$ were taken into account) lead to following re-

sults: sensitivity to inductive effect $\rho^* = -2,560 \pm 0,332$;
sensitivity to steric hindrance $\sigma = 0,882 \pm 0,159$;
correlation coefficient $r = 0,989$; $s = 0,099$. These
results are in good agreement with the theoretical pre-
sumptions and corresponding sensitivities calculated for
other nitroalkanes (the increase of inductive effect,
steric hindrance and number of carbon-hydrogen) bonds
in β -position increase the stability of final state;
see also Table 2.

The calculation of h_{β} showed that an effect of
the saturation of hyperconjugation is proved to be pre-
sented in this case.

In order to check our results we used the values
of ρ^* and σ calculated for ethyl α -nitrocarboxyla-
tes for calculation of pK_a of 1,1-dinitroalkanes having
structure quite similar to α -nitrocarboxylates. These
 pK_a were measured by Slovetskii et al.³ The agreement
between pK_a measured and pK_a calculated (only 1,1-dinitro-
alkanes having $n_{\beta H} = 2$ were taken into account) was
rather good (see Table 3). Also the effect of hypercon-
jugation was of the same type as in the case of α -nitro-
carboxylates.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНИЗАЦИИ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ α -НИТРОКАР- БОНОВЫХ КИСЛОТ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

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

Поступило 12 июня 1966 года

Ранее нами была изучена зависимость константы ионизации этилнитроацетата от структуры амина в качестве акцептора протона, а также от растворителя¹⁻⁹ и выяснено, что решающую роль во всех исследованных нами случаях играет специфическая сольватация^{6,7}. В настоящей работе было исследовано влияние α -алкильных заместителей в нитроэфирах $O_2N(R)CH_2COOC_2H_5$ на константы ионизации последних под действием диметил-трет-бутиламина в различных протонных и дипольных апротонных растворителях.

Экспериментальная часть

Константы равновесия реакции между нитроэфирами и диметил-трет-бутиламином определялись полярографически¹. Были использованы следующие нитроэфиры: этил- α -нитропропионат, этил- α -нитро-н-бутират, этил- α -нитро-н-валерат, этил- α -нитро-изовалерат, этил- α -нитро-н-капроат, этил- α -нитро-изокапроат и этил- α -нитрогидроциннамат; в качестве растворителей - CH_3CN , $DMFA$, $DMSO$, метиловый, этиловый, изопропиловый, трет-бутиловый и бензиловый спирты. $lg K$ для трет-бутилового спирта, ввиду значительной роли ионных пар в случае этого растворителя, не имеют прямого физического смысла, как и в случае этилнитроацетата⁷.

Синтез, очистка и физические константы нитроэфи-

дов, а также диметил-трет-бутиламина и растворителей описаны нами ранее¹⁻⁵. В качестве акцептора протона применялся диметил-трет-бутиламин, как наиболее сильное основание среды использованных нами аминов (чтобы численные значения констант равновесия находились бы в удобном для определения промежутке).

Все измерения проводились при температуре $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Результаты приведены в таблице I.

Обсуждение результатов

Анализ полученных данных показывает, что кислотность всех нитроэфиров в диполярных апротонных растворителях значительно ниже их кислотности в алифатических спиртах; в большинстве случаев константы равновесия слишком малы для определения. Это, по всей вероятности, связано с затрудненностью сольватации карбаниона в апротонных средах. По этой же причине наблюдается сильное дифференцирующее действие DMSO на константы равновесия по сравнению с алифатическими спиртами.

Рассматривая относительную кислотность нитроэфиров в зависимости от их строения, мы ограничились только нитроэфирами с $n_{\text{RN}} = 2$ и искали зависимость $\lg K$ от строения нитроэфиров в виде уравнения:

$$\lg K = \lg K_0 + \rho_j^* \sigma_1^* + \delta_j^* E_{si}^0 \quad (I)$$

которое хорошо соблюдается для воды⁹. Здесь σ_1^* и E_{si}^0 относятся к нитроэфиру $\text{O}_2\text{N}(\text{R}_1)\text{CH}_2\text{COO}_2\text{H}_2$; ρ_j^* и δ_j^* к спирту R_jOH . Получены следующие значения регрессионных коэффициентов (таблица 2).

При этом, несмотря на грубость корреляции, между полученными наивероятнейшими значениями ρ_j^* и индукционными константами σ_j^* заместителей в спиртах R_jOH соблюдается линейная зависимость (рис. I).

Таблица I

Значения $\lg K$ реакции между нитроэфирами и диметил-трет-бутиламино в неводных средах

Заместитель R в нитроэфирах $O_2N(R)CHCOOC_2H_5$

Растворитель	H ⁺	CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇
CH ₃ OH	-1,00±0,07	-1,08±0,07	-1,38±0,06	-1,39±0,06
C ₂ H ₅ OH	-1,72±0,03	-2,62±0,02	-3,35±0,03	-3,12±0,03
изо-C ₃ H ₇ OH	-2,42±0,12	-3,15±0,05	-3,92±0,02	-4,43±0,04
трет-C ₄ H ₉ OH	-2,96±0,13	-3,45±0,09	<- 4	<- 4
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	-1,96±0,12	-2,86±0,07	-2,74±0,02	-2,45±0,02
DMSO	-1,06±0,04	-2,76±0,07	-4,55±0,06	<- 5
DMFA	-2,07±0,05	-4,02±0,07	<- 5	<- 5
CH ₃ CN	-2,54±0,04	<- 5	<- 5	<- 5

* По сравнению с приведенными ранее^{I-5} данными учтена статистическая поправка - 0,30.

Таблица I

Продолжение

Растворитель	изо-С ₃ H ₇	н-С ₄ H ₉	ИЗО-С ₄ H ₉	С ₆ H ₅ CH ₂
CH ₃ OH	-2,71 [±] 0,07	-1,19 [±] 0,03	-1,13 [±] 0,04	-0,44 [±] 0,05
C ₂ H ₅ OH	-4,10 [±] 0,04	-3,73 [±] 0,07	-3,19 [±] 0,07	-1,88 [±] 0,04
изо-С ₃ H ₇ OH	-4,61 [±] 0,10	<- 5	<- 5	-3,22 [±] 0,04
трет-С ₄ H ₉ OH	<- 4	<- 4	<- 4	<- 4
С ₆ H ₅ CH ₂ OH	-3,26 [±] 0,06	-2,50 [±] 0,03	-2,31 [±] 0,08	-2,48 [±] 0,06
DMSO	<- 5	<- 5	<- 5	-1,07 [±] 0,07
DMFA	<- 5	<- 5	<- 5	<- 5
CH₃CN	<- 5	<- 5	<- 5	<- 5

Таблица 2

Значения регрессионных коэффициентов корреляционного уравнения (I) для отдельных спиртов

Спирт	ρ_j^*	δ_j	$\lg K_0$
CH_3OH	$2,41 \pm 0,36$	$-0,38 \pm 0,17$	$-1,23 \pm 0,12$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$4,40 \pm 0,91$	-	$-1,83 \pm 0,13$
изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$4,93 \pm 2,22$	-	$-4,21 \pm 0,32$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	$-0,46 \pm 0,11$	-	$-2,80 \pm 0,08$
Спирт	r	r^2	s
CH_3OH	0,987	0,962	0,099
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,942	0,887	0,277
изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	0,789	0,623	0,661
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	0,923	0,852	0,069

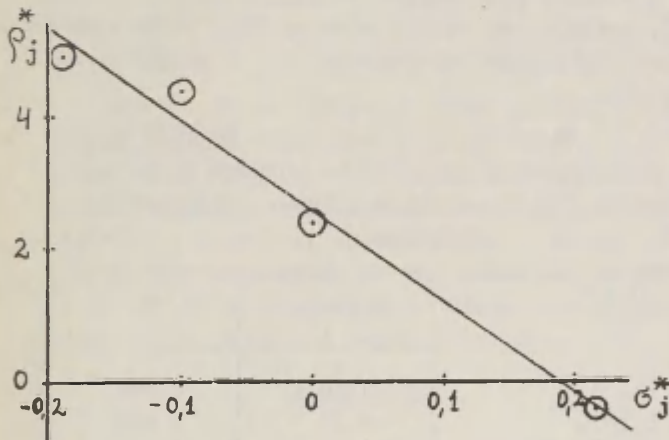


Рис. I. Зависимость ρ_j^* от индукционных констант σ_j^* спирта $R_j\text{OH}$.

Поскольку величина $|\rho_j^*|$ уменьшается с ростом значения σ_j^* для заместителя R_j в спирте R_jOH , то увеличение относительной стойкости ассоциатов спирт-карбанион нивелирует относительную кислотность нитроэфиров.

С другой стороны, поиск зависимости $\lg K$ от строения спирта для отдельных нитроэфиров в виде

$$\lg K = \lg K_0 + \rho_i^* \sigma_j^* + \delta_i E_{sj}^0 \quad (2)$$

где σ_j^* и E_{sj}^0 относятся к спирту R_jOH ; ρ_i^* и δ_i - к нитроэфиру $O_2N(R_i)CHCOOC_2H_5$, не увенчался успехом. Наблюдается только некоторая симбатность значений $\lg K$ с σ_j^* и E_{sj}^0 ($\lg K$ уменьшаются с уменьшением σ_j^* и с увеличением пространственных затруднений спирта).

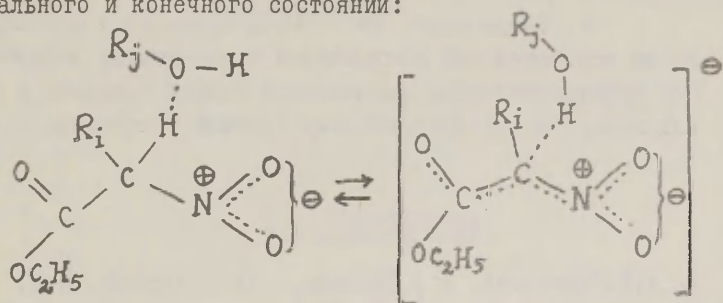
Для понимания причин несоблюдения уравнения (2) важно отметить, что коэффициенты корреляции r , полученные для отдельных спиртов по уравнению (1) (см. таблицу 2), значительно уменьшаются по мере роста пространственных затруднений заместителя R_j в спирте R_jOH (таблица 3).

Таблица 3

Зависимость коэффициентов корреляции по уравнению (1) от пространственных затруднений спиртов

Спирт R_jOH	E_{sj}^0	r
CH_3OH	0,00	0,981
C_2H_5OH	-0,27	0,942
$C_6H_5CH_2OH$	-0,71	0,923
изо- C_3H_7OH	-0,85	0,789

Поскольку как псевдокислоты, так и карбанионы образуют сильные водородные связи с протонными растворителями (см. наши предыдущие работы^{6,7}, а также^{10,11}), причину ухудшения корреляции по уравнению (I) с ростом объема заместителя¹² в спирте и причину несоблюдения уравнения (2) логично искать в неоднородности пространственных влияний на ассоциацию. Это, по всей вероятности, связано с сильным взаимным возмущением влияний заместителей R_1 (нитроэфир) и R_j (спирт), различным для начального и конечного состояний:



Что касается гиперконъюгации углерод-водородных связей с β - положения (рассчитанного из отклонений от уравнения (I)), то оно неаддитивно аналогично водной среде⁹. Однако, ввиду довольно грубого соблюдения уравнения (I), результат значим только в случае метилового спирта, где отклонения от уравнения (I) составляют $-0,80$ и $0,15$ логарифмических единиц для соединений с $n_{pH} = 1$ и $n_{pH} = 3$ соответственно.

ВЫВОДЫ

I. Измерены константы равновесия реакции ионизации α -алкилзамещенных нитроэфиров в различных дипольных апротонных растворителях и в алифатических спиртах

под действием диметил-трет-бутиламина.

2. Установлено, что относительная кислотность нитроэфиров в диполярных ^{алфотонных} растворителях в большинстве случаев низка, при этом имеет место сильное дифференцирование силы нитроэфиров как С-Н кислот.

3. Относительная кислотность нитроэфиров в алифатических спиртах увеличивается с ростом значений σ^* , пространственных затруднений и числа углерод-водородных связей в β - положении нитроэфиров.

4. Увеличение σ^* спирта приводит к нивелированию относительной кислотности нитроэфиров; увеличение пространственных затруднений спирта приводит к неаддитивности пространственных влияний нитроэфира и спирта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х.Р.Тимотхеус, А.И.Тальвик, этот сборник, т.І, вып.2, 171 (1964).
2. Х.Р.Тимотхеус, А.И.Тальвик, этот сборник, т.П, вып.І, 158 (1965).
3. Х.Р.Тимотхеус, А.И.Тальвик, этот сборник, т.П, вып.2(4), 186 (1965).
4. Х.Р.Тимотхеус, А.И.Тальвик, этот сборник, т.П, вып.3)5), 305 (1965).
5. Х.Р.Тимотхеус, А.И.Тальвик, этот сборник, т.П, вып.3(5), 311 (1965).
6. Х.Р.Тимотхеус, А.И.Тальвик, этот сборник, т.Ш, вып.І(7), 158 (1966).
7. Х.Р.Тимотхеус, А.И.Тальвик, этот сборник, т.Ш, вып.І(7), 174 (1966).
8. Х.Р.Тимотхеус, А.И.Тальвик, этот сборник, т.Ш, вып.2(8), 204, (1966).

9. Х.Р.Тимотхеус, А.И.Тальвик, этот сборник, т.Ш
вып.2(8), 125, (1966).
10. Дж.Пиментел, О.Мак-Клеллан, Водородная связь.
Изд."Мир", Москва, 1964, стр.171.
11. L.L.ferstanding, J. Am. Chem. Soc., 84, 5555 (1962).
12. В.А.Кодолов, этот сборник, т.П, вып.4(6), II (1965).

The Study of the Ionization of Ethyl α -Nitro-
carboxylates in Non-Aqueous Media

H.Timotheus, A.Talvik

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

Received June 12, 1966.

S u m m a r y

In this paper the ionization of ethyl α -nitrocarboxylates such as ethyl α -nitropropionate, ethyl α -nitro-n-butyrate, ethyl α -nitro-n-valerate, ethyl α -nitroisovalerate, ethyl α -nitro-n-caproate, ethyl α -nitroisocaproate, and ethyl α -nitrohydrocinnamate was studied in aliphatic alcohols (methanol, ethanol, isopropanol, tert-butanol, and benzyl alcohol) and in polar aprotic solvents (DMSO, DMFA, and CH_3CN). Dimethyl tert-butylamine as proton acceptor was used. The equilibrium constants of the reaction between α -nitrocarboxylates and dimethyl tert-butylamine were measured polarographically as described previously¹. Our results are listed in Table 1.

In all polar aprotic solvents except DMSO the equilibrium constants were in most cases too small to be measured (probably due to steric hindrance of α -alkyl groups of α -nitrocarboxylates to specific solvation in these solvents). DMSO strongly differentiates relative acidities of α -nitrocarboxylates.

In the case of aliphatic alcohols we assumed the relationship of $\lg K$ of α -nitrocarboxylates on their structure to be similar of it in water (see Eq.(1)) The results of the calculation of our experimental data by means of Eq.(1) are listed in Table 2. As one may see

the sensitivity ρ_j^* of reaction series studied depends linearly on the σ_j^* value of the alcohol R_jOH (see Fig.1); the increase of the σ_j^* value substantially levels relative acidity of α -nitrocarboxylates as C-H acids.

Moreover, the correlation coefficient r substantially decreases with the increase of steric hindrance E_{sj}° of the alcohol R_jOH (see Table 3). On the other hand, there is no correlation between $\lg K$ values and the σ_j^* and E_{sj}° values of the alcohol R_jOH for different α -nitrocarboxylates (Eq.(2)).

The effect of hyperconjugation with carbon-hydrogen bonds in β -position is of the same type as in water (the increase of the number of carbon-hydrogen bonds in β -position stabilizes the final state; also the effect of saturation of hyperconjugation is established).

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 2,4-ДИНИТРОФЕНИЛБЕНЗОЛ-
СУЛЬФОНАТА С АМИНАМИ

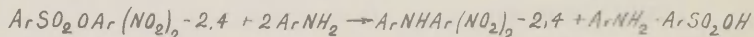
И. М. Оздровская, Р. В. Визгерт

УССР, г. Львов

Политехнический институт

Поступило 23 июня 1966 г.

В продолжение работ, проводимых ранее по изучению арилирующих свойств динитрозамещенных арилсульфонатов I-7, в настоящей работе была изучена кинетика реакции 2,4-динитрофенилового эфира бензолсульфокислоты с анилином:



Учитывая тот интерес, который представляет увеличение выхода продуктов арирования, нами было исследовано влияние ряда факторов (концентрации эфира и анилина, полярности среды, полярных и пространственных эффектов в нуклеофильном реагенте) на константу скорости реакции и выход диариламинов.

В отличие от предыдущего сообщения⁵ методика измерения констант скоростей была усовершенствована - вместо метода отбора проб, торможения и последующего определения концентрации образующегося диариламина на спектрофотометре СФ-4А (метод А, концентрация эфира 0,0005 моль/л, амина 0,06 моль/л), в настоящей работе контроль за ходом реакции осуществлялся непосредственно в термостатированной кювете (метод В, концентрация эфира 0,0001 моль/л, амина 0,012 моль/л).

Сходимость значений констант скоростей арилирования, определенных обоими методами, приведена в табл. I.

Дополнительные сведения, относящиеся к методике определения и расчету констант скоростей арилирования, приведены в работе ⁶.

В соответствии с литературными данными реакции активированного нуклеофильного замещения осуществляются или через переходной комплекс (одностадийный механизм ⁶), или через образование промежуточного соединения (двухстадийный механизм ⁷), в некоторых случаях подобные аддукты оказываются весьма устойчивыми ¹⁰. В зависимости от природы реагирующих веществ, концентрации и полярности среды, порядок реакции может меняться от I до 3, а иногда имеет и дробное значение, что свидетельствует о сложности протекающих процессов ¹¹.

Таблица I
Значение констант скоростей арилирования, определенных по методу А и В, ($t = 50^{\circ}\text{C}$, $\lambda = 365 \text{ м}\mu$, 60% диоксано-водный раствор)

№ № п/п	Метод А			Метод В		
	t сек	Оптическая плотность	$k_2 \cdot 10^5 \times$ л/моль ⁻¹ сек ⁻¹	t сек	Оптическая плотность	$k_2 \cdot 10^5$ л/моль ⁻¹ сек ⁻¹
1.	420	0,178	4,02	4000	0,300	3,56
2.	850	0,310	3,85	5700	0,410	4,13
3.	1350	0,470	3,55	7200	0,508	4,13
4.	2205	0,656	4,58	10800	0,678	3,56
5.	2680	0,808	4,00	14000	0,850	4,04
6.	5100	1,164	3,55	17500	0,940	4,06
Ср.			4,04			4,06

x Значения k_2 только для реакции по углероду.

С целью установления механизма реакции взаимодействия 2,4-динитрофенилового эфира бензолсульфокислоты с анилином нами была исследована кинетика указанной реакции в 60% диоксано-водном растворе (д.в.) при соотношениях концентраций эфир : амин - 1:60; 1:90; 1:120; 1:180; (концентрация эфира $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Таблица 2

Влияние концентрации анилина на скорость и выход продуктов арилирования в реакции с 2,4-динитрофенилбензолсульфонатом ($\lambda = 365 \text{ м}\mu$, $t = 50^\circ \text{C}$, 60% д.в.раствор)

№ № п/п	Соотношение концентрации эфир: амин	Выход диарил-амина, %	Константы скорости по углероду		Константы скорости по сере	
			$k_1 \cdot 10^4$ сек ⁻¹	$k_2 \cdot 10^3$ л/моль ⁻¹ сек ⁻¹	$k_1 \cdot 10^4$ сек ⁻¹	$k_2 \cdot 10^3$ л/моль ⁻¹ сек ⁻¹
1.	1:180	96	0,674	4,18	0,028	0,172
2.	1:120	84,5	0,498	4,06	0,092	0,760
3.	1:90	84,5	0,433	4,87	0,028	0,890
4.	1:60	84,5	0,275	4,39	0,051	0,805

Как следует из табл.2, увеличение концентрации анилина приводит к значительным изменениям в величине k_1 , величины k_2 остаются почти постоянными.

Графическое построение зависимости $\lg k$ по концентрации анилина, приведенное на рис.1, позволяет определить порядок реакции по анилину, который оказывается близким к единице ($\lg \alpha = 0,90$). Определение порядка реакции по времени (τ) превращения половины вещества от начальной концентрации эфира (a) по формуле:

$$n = \frac{\lg \bar{\tau}_2 - \lg \bar{\tau}_1}{\lg a_2 - \lg a_1} + 1$$

свидетельствует о том, что реакция имеет первый порядок по каждому компоненту, в целом-второй порядок (табл.3).

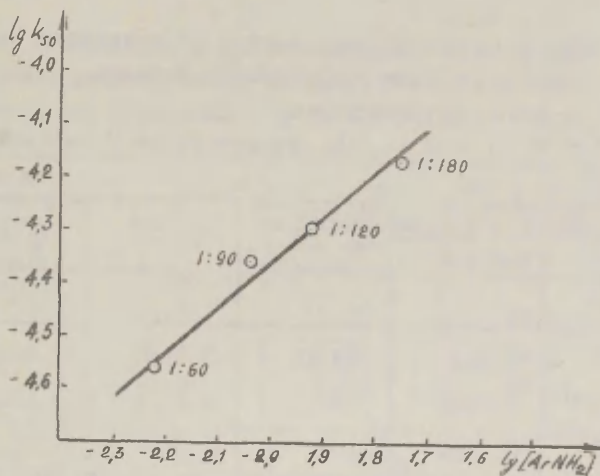


Рис.1. Влияние концентрации анилина на кинетику арилирования.

Таблица 3

Определение порядка реакции

№ № п/п	$a \cdot 10^4$ моль/л	$\bar{\tau}$ мин	n
1.	1,0	264	1,89
2.	0,5	142	
3.	1,0	264	2,23
4.	0,75	184	
5.	0,75	184	1,64
6.	0,50	142	
Ср.			1,92

Вместе с тем, изучение влияния концентрации анилина на константу скорости арилирования анилина 2,4-динитрофторбензолом (табл.4), проведенное в аналогичных условиях, дает увеличение значения k_2 с увеличением концентрации анилина.

Таблица 4

Влияние концентрации анилина на константу скорости реакции арилирования анилина 2,4-динитрофторбензолом (30°C, 365 $m\mu$, 60% диоксано-водный раствор)

Концентрации в моль/л		Соотношение концентрации	$k_1 \cdot 10^3$ сек ⁻¹	$k_2 \cdot 10^3$ л/моль ⁻¹ сек ⁻¹
динитрофторбензола	анилина			
$1 \cdot 10^{-4}$	0,012	1:120	0,3120	26,0
$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,0060	1:50	0,1416	23,60
$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,0030	1:25	0,0614	20,47

Если предположить, что изучаемые нами реакции нуклеофильного замещения у атома углерода ароматического кольца осуществляются через промежуточный комплекс, то небольшое возрастание k_2 в случае 2,4-динитрофторбензола может являться следствием как ускорения второй ступени процесса основаниями, так и влияния изменения среды /анилин-диоксан-вода/. При увеличении полярности среды /при переходе от 80 к 40% д.в.раствору/ наблюдается увеличение выхода диариламина и возрастание констант скоростей арилирования (табл.5).

Казалось бы k_2 должен находиться в линейной зависимости от I/D /рис.2А/, однако этого не наблюдается. Корреляция по ионизирующей силе растворителя (уравнение

$\lg k = \lg k_0 + mJ$)¹⁵ дает линейные отношения, величина m , характеризующая чувствительность реакции к ионизирующей силе растворителя равна 0,2 (рис.2В).

Таблица 5

Влияние полярности среды на скорость образования 2,4-динитродифениламина (из 2,4-динитрофенилбензолсульфоната и анилина, $t = 50^{\circ}\text{C}$).

Концентрация диоксано-водного раствора по объему, %	$k_{2\text{общ}} \cdot 10^3$	$k_{2c} \cdot 10^3$	Выход диарил-амина, %
80	2,65	2,12	80,0
60	4,98	4,21	84,5
40	8,98	8,62	96,0

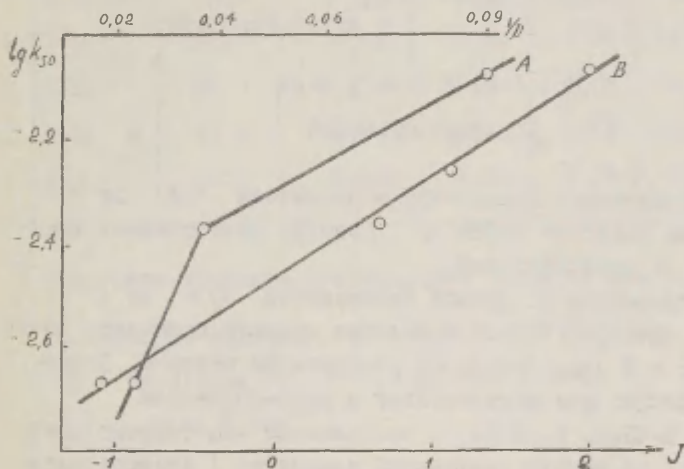


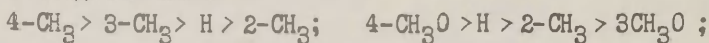
Рис.2. Зависимость констант скоростей арилирования от диэлектрической постоянной среды /А/ и ионизирующей силы растворителя /В/.

Последнее является дополнительным указанием того, что реакция осуществляется по бимолекулярному механизму; переходное состояние или метастабильный интермедиат более полярно по сравнению с исходными веществами, а следовательно более чувствительно к ионизирующей силе растворителя.

Проанализировав влияние концентрации эфира и анилина, полярности среды, а также, учитывая растворимость как исходных веществ, так и получаемых диариламинов, нами были выбраны оптимальные условия арилирования: соотношение концентраций эфир : амин 1:120, растворитель 60%-й диоксано-водный раствор.

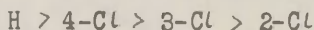
По влиянию полярных эффектов заместителей X в $XArNH_2$ на скорость арилирования (табл.6) замещающие группы располагаются в ряд: $4-(CH_3)_2N > 4-CH_3O > 4CH_3 > H > 4Cl > 4-J$

По влиянию положения располагаются в следующей последовательности:



$$4:1,62; 1:0,135$$

$$9,7:1; 0,70:0,456$$



$$1:0,22; 0,07:0,055$$

Графическое построение зависимости $lg k$ от индуктивных констант Тафта σ^o (рис.3) дает разброс точек для α -заместителей.

Отклонение от прямой зависимости $lg k$ от σ^o (рис.3) свидетельствует о наличии прямого полярного сопряжения + С заместителей с реакционным центром. Постоянная реакция для заместителей в мета-положении ($3-CH_3$, $3-CH_3O$, H, $3-Cl$), вычисленная как тангенс угла наклона (по методу наименьших квадратов) отрицательна и равна $\rho = -3,072$, $lg k_{\text{вычисл.}} = -2,872$, $r = 0,9922$, $S = 0,092$.

Таблица 6

Влияние положения заместителей X в $XArNH_2$ на скорость арилирования в реакции с 2,4-динитро-фенилбензолсульфонатом

№ № п/п	X	Выход диарил- амина, %	$k_{30} \cdot 10^3$ (по угле- роду)	E^{xx}	$lg A$	$\Delta S^\#$
I.	H^X	86,5	1,49	9,90	4,33	-40,30
2.	$4-CH_3^X$	93,0	5,91	9,60	4,68	-39,13
3.	$3-CH_3$	94,4	2,42	9,90	4,57	-39,76
4.	$2-CH_3^X$	90,0	0,202	11,20	4,36	-40,55
5.	$4-CH_3O^X$	96,0	14,40	9,20	4,67	-38,65
6.	$3-CH_3O$	88,3	0,680	10,30	4,28	-41,08
7.	$2-CH_3O$	92,0	1,050	9,70	4,02	-42,11
8.	$4-Cl^X$	89,0	0,327	10,50	4,08	-41,90
9.	$3-Cl^X$	89,0	0,104	11,0	4,02	-42,49
10.	$2-Cl$	72,5	0,0796	10,6	3,52	-44,41
11.	$4-J$	92,5	0,323	10,60	4,17	-40,32

X константы скорости арилирования взяты из работы ⁶.

xx Размерность величин: k - л/моль⁻¹ сек⁻¹;
 E - ккал/моль⁻¹; $\Delta S^\#$ - кал град⁻¹ моль⁻¹;
 $lg A$ - л/моль⁻¹ сек⁻¹.

Мера сопряжения пара-замещенных производных анилина с реакционным центром Z может быть оценена исходя

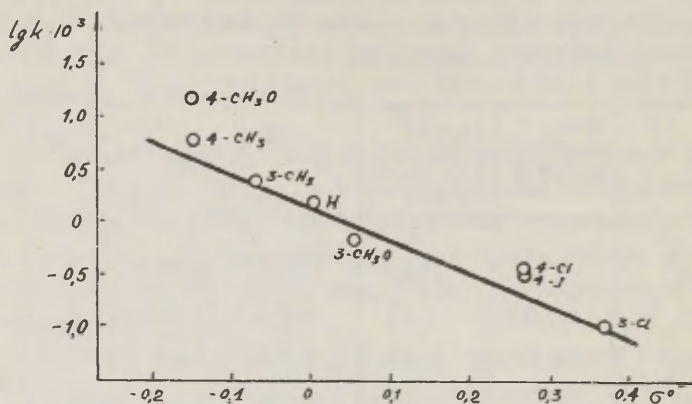


Рис.3. Зависимость констант скоростей арилирования от σ° заместителей в анилине.

из отклонения экспериментальных значений $\lg k$ от прямой $\lg k = -2,872 + (-3,072 \pm 0,092) \sigma^\circ$ и равна для $4\text{-CH}_3 - 0,175$, $4\text{-CH}_3\text{O} - 0,5$; $4\text{-Cl} - 0,225$ и $4\text{-I} - 0,2$ логарифмических единиц. Построение кривой в координатах $\Delta \lg k$ по $\Delta \sigma_c^+$ (рис.4) позволяет количественно оценить влияние прямого полярного сопряжения между заместителями X в $X\text{ArNH}_2$ и реакционным центром. Величина ρ_c в уравнении $\lg k = \lg k_0 + \rho_c \sigma^\circ + \rho_c \sigma_c^+$, вычисленная нами по методу наименьших квадратов при 30°C равна $-0,864$, $\rho = 0,9984$, $\rho_c = 0,0070$. Общее уравнение для изучаемой реакционной серии может быть представлено:

$$\lg k = -2,872 + (-3,072 \pm 0,092) \sigma^\circ + (-0,864 \pm 0,0070) \sigma_c^+ + \mathcal{I}$$

где \mathcal{I} — количественная характеристика пространственного фактора.

Введение заместителей в орто-положение к аминогруппе снижает константу скорости арилирования для

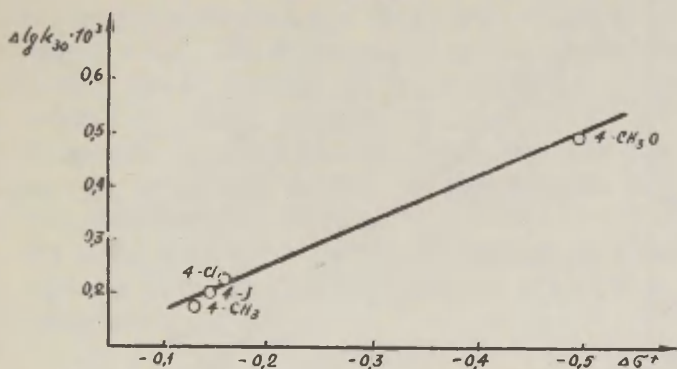


Рис. 4. Зависимость констант скоростей арилирования от σ^+ заместителей в анилине.

2-CH₃O по сравнению с 4-CH₃O в 13,7 раза, для 2-CH₃ по сравнению с 4-CH₃ в 29,2 раза и для 2-Cl по сравнению с 4-Cl в 4,1 раза.

Рядом авторов было замечено, что введение электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в орто-положение к аминогруппе уменьшает основность амина. Пониженная основность орто-замещенных аминов связана, по мнению некоторых авторов, не только с пространственными факторами, но и наличием водородной связи I[±].

Наблюдаемое нами у орто-производных анилина значительное уменьшение констант скоростей арилирования, по-видимому, обусловлено не только уменьшением основности аминов, но главным образом влиянием пространственного фактора, который проявляется при атаке нуклеофильного реагента на углерод ароматического кольца. Проверка соблюдения изокINETической зависимости осуществлялась в координатах E- $\lg k_2$ и представлена на рис. 5.

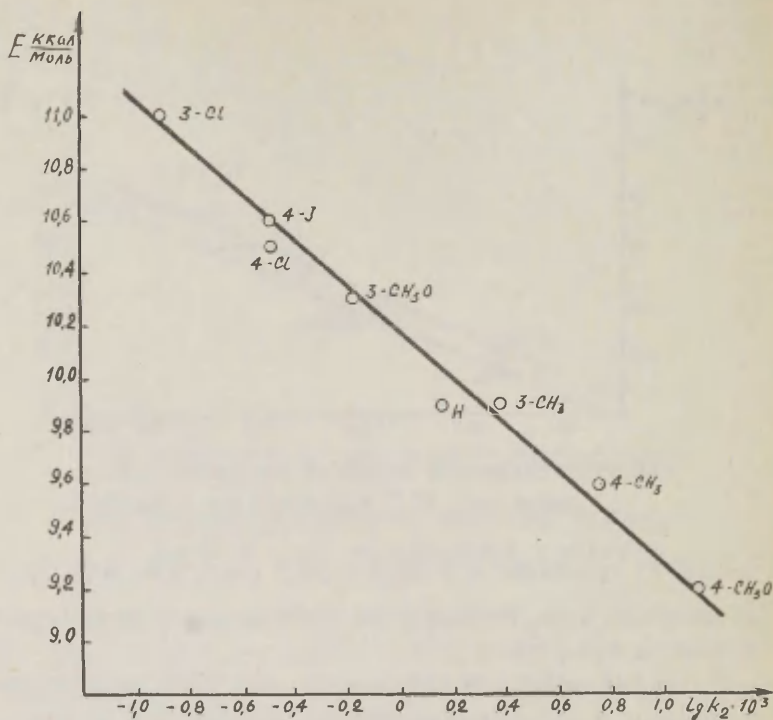


Рис.5. Зависимость констант скоростей арилирования от E для реакции взаимодействия замещенных анилинов $\chi ArNH_2$ с 2,4-динитрофенилбензолсульфонатом.

Как показали последние исследования Экснера¹⁶ и Леффлера¹⁷ более надежным методом исследования зависимости между энтропийным и энтальпийным фактором является изучение зависимости между значениями $\lg k$, относящимися к разным температурам. В ряде случаев не удается установить линейную зависимость между $\lg A$ и E . Построение кривой в координатах $E - \lg k_2$ (рис.5) является

предпочтительным для проверки изокинетического закона.

Для большинства заместителей точки в пределах ошибок опытов располагаются на прямой. Последнее свидетельствует о том, что изменение скорости реакции, вызванное заместителями, связано почти исключительно с изменением энергии активации. Значение предэкспонента при переходе от одного производного к другому в пределах данной реакционной серии мало изменяется. По-видимому, для мета- и пара-замещенных производных в рассматриваемой реакционной серии зависимость свободной энергии активации от строения будет определяться всецело изменениями энергии активации.

Экспериментальная часть

Методом спектрофотокинетики на спектрофотометре СФ-4А в термостатированной кювете в 60% д.в.растворе при температуре 15,30 и 50°C была изучена кинетика реакции 2,4-динитрофенилбензолсульфоната с $X Ar NH_2$, при $X = H, 3-CH_3, 2-Cl, 4-J$.

Диоксан очищался по методу ¹². Чистота веществ проверялась по температуре плавления после перекристаллизации и сушки над P_2O_5 . Анилин очищался по методу ¹³. Другие амины очищались многократной перекристаллизацией в виде сернокислой соли из 10% серной кислоты. Основание выделялось раствором едкого натра и перекристаллизовывалось из смеси метанол-вода и далее из петролейного эфира. Для измерения концентрации образующихся диариламинов по оптической плотности растворов были сняты УФ-спектры поглощения как исходных, так и образующихся продуктов реакции. Синтезированные диариламины поглощают в области 355-365 *м.м.*

Для каждого из синтезированных диариламинов общей формулы $X C_6H_4 N H C_6H_5 (NO_2)_2 - 2,4$ установлены максимумы

поглощения в ультрафиолетовой области. Ниже приведены значения χ и максимумы поглощения в $m\mu$: Н, 365; 2- CH_3 , 356; 3- CH_3 , 361; 4- CH_3 , 364; 2- CH_3O , 360; 3- CH_3O , 363; 4- CH_3O , 366; 2- Cl , 358; 3- Cl , 359; 4- Cl , 365; 4- J , 364, на которых и производилось изучение кинетики реакции.

В таблицах приведены средние значения констант скоростей реакций для 7-10 измерений.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние концентрации реагирующих веществ и полярности среды на скорость и выход продуктов арилирования. Установлено, что реакция имеет второй порядок и может быть отнесена к типу диполь-дипольного взаимодействия. Лучшими условиями для проведения реакции является соотношение концентраций эфир : амин, равное 1 : 120 и растворитель 60% д. в. раствор.

2. Установлена высокая чувствительность реакции к изменению природы заместителей в анилине. Постоянные реакции отрицательны и равны $\rho_o = -3,072$ и $\rho_c = -0,864$, последняя величина указывает на наличие прямого полярного сопряжения +С заместителей с реакционным центром.

3. В реакции орто-замещенных производных анилина с 2,4-динитрофенилбензолсульфонатом электроноакцепторные и электронодонорные заместители в орто-положении к аминогруппе оказывают замедляющее действие.

4. Изменение скорости реакции арилирования, вызванное заместителями, связано почти исключительно с изменением энергии активации.

Л и т е р а т у р а

1. Р. В. Визгерт, Я. П. Веркман, *ЖОХ*, 28, 2119, 1958 .
2. Р. В. Визгерт, *ЖОХ*, 30, 3438-3440, 1960.
3. *J. F. Bunnet, Y. N. Basset. J. Am. Chem. Soc. 31. 2104 (1958)*
4. Р. В. Визгерт. Тезисы докладов 8-й Укр. Респ. конф. по орган. химии, Киев, 8, 1963.
5. *J. F. Bunnet, Y. N. Basset. J. Organ. Chem. 27. 2345 (1962)*
6. Р. В. Визгерт, С. М. Кононенко, И. М. Оздровская, *ЖОХ*, 1, 264, 1965.
7. Р. В. Визгерт, И. М. Оздровская. "Тезисы докладов симпозиума по механизмам реакций электрофильного и нуклеофильного замещения у ароматического и ненасыщенного атомов углерода", Новосибирск, 1965 г.
8. *J. F. Bunnet, K. Pruitt, J. Elisha Mitchell Sci. Soc. 73 297. (1957)*
9. *S. D. Ross, M. Finkelstein, J. Am. Chem. Soc. 79. 6547 (1957)*
10. С. С. Гитис, М. С. Малиновский, А. А. Глаз, *ЖОХ*, 28, 2262 1958 .
11. *S. D. Ross, J. Am. Chem. Soc. 81. 2113 (1959)*
12. *R. Hess, N. Frahm, Chem. Ber. 71. 2627 (1938)*
13. *J. Hamilton, Rec. chim. Pays Bass. 186 (1934)*
14. Г. М. Хархаров, Сб. ст. по общей химии, Изв. АН СССР, М.-Л., 2, 1663 1953 .
15. *E. Grunwald, S. Winstein. J. Am. Chem. Soc. 75. 4231 (1953)*
16. *O. Exner, Coll. Czech. Chem. Comm. 29. 1094 (1964)*
17. *J. E. Lefler, Nature, 205 1101 (1965)*
18. В. А. Пальм, Р. В. Визгерт, Докл. Акад. Наук СССР, 142, 1091 1962 .

Kinetics of Reaction of 2,4-dinitrophenyl benzene sulfonate with Aromatic Amines.

I. M. OZDROWSKA, R. W. WIGHERT.

Chemistry Department of Polytechnical Institute

Lvov, Ukrainian SSR

Received June 23, 1966.

S u m m a r y

In this investigation the influence of a number of factors /the concentration of aniline and ester, the polarity of medium, polar and steric factors in nucleophilic agent/ was suggested.

Kinetics was carried out spectrophotometrically in dioxane-water solutions.

It was established, that reaction of the 2,4-dinitrophenyl benzene sulfonate with aromatic amines is the second order reaction.

The change of the aniline concentration leads to the considerable changes of the first order rate constants, the second order ones remaining almost unchanged.

In the reactions of 2,4-dinitrofluorobenzene with aniline the increase of the aniline concentration leads to the small increase of the second order rate constants.

The increase of the polarity of medium from 80% dioxane-water solution to 40% leads to the increase

of the second rate constants by 3-4 times.

It was established a good linear dependence between the energy of activation E and $\lg k$ of the corresponding substituted anilines $\text{XC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

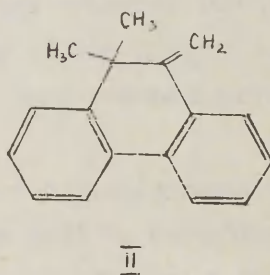
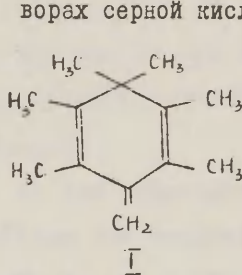
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНОСТИ 4-МЕТИЛЕН-1,1,2,3,5,6-ГЕКСА-
МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАДИЕНА-2,5 И 9,9-ДИМЕТИЛ-10-МЕТИЛЕН-
-9,10-ДИГИДРОФЕНАНТРЕНА

Х.И.Куура, Ю.Л.Халдна

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

Поступило 23 марта 1966 г.

В работах^{I,2,3} показано, что функция кислотности H'_R по-видимому лучше других функций кислотности описывает активность протонов (a_{H^+}) в водных растворах минеральных кислот. В настоящее время шкала H'_R получено через функцию кислотности H_R с использованием арилкарбинолов в качестве индикаторов ($H'_R = H_R - 16 a_{H_2O}$). Поэтому, непосредственное измерение функции H'_R является весьма актуальной задачей. С целью отыскания подходящих для этого индикаторов измерялись значения pK_a 4-метилена-1,1,2,3,5,6-гексаметилциклогексадиена-2,5 (I) и 9,9-диметил-10-метилена-9,10-дигидрофенантрена (II) в водных растворах серной кислоты



Экспериментальная часть

Образцы 4-метилена-1,1,2,3,5,6-гексаметилциклогексадиена-2,5 и 9,9-диметил-10-метилена-9,10-дигидрофенантрена

на были нам любезно предоставлены В.А.Коптюгом и В.Г.Шубиным (ИОХ, Новосибирск).

4-Метилен-1,1,2,3,5,6-гексаметилциклогексадиен-2,5 был очищен двойной перекристаллизацией из метанола и сублимацией в вакууме при 0,1 мм рт.ст. и темп. 30°C. Получены белые кристаллы с темп.пл. 46,0±0,4°C (46,5-47,5°C⁴).

9,9-Диметил-10-метилен-9,10-дигидрофенантрен имел т.кип. 140-141°C/-1,5 мм рт.ст., темп.пл. 31,0-31,5°C и не подвергался дополнительной очистке.

При измерении ультрафиолетовых спектров поглощения использовались серная кислота марки "х.ч.", дистиллированная вода, освобожденная от растворенных газов и безводный метанол⁵ с $d_4^{20} = 0,79195$. Концентрации серной кислоты определялись весовым титрованием по буре. Стандартные растворы (I) и (II) в метаноле оказались стабильными в течение 4 суток при +4°C. Непосредственно перед спектрофотометрированием к водным растворам серной кислоты прибавлялся до 0,2% стандартного раствора исследуемого основания в метаноле.

Измерения ультрафиолетовых спектров (I) и (II) проводились на спектрофотометре СФ-4 в кварцевых термостатированных (20,0±0,1°C) кюветах длиной 1 см (I) или в таких же нетермостатированных (18±2°C) кюветах длиной 10 см (II).

Спектры поглощения (I) и (II) в водных растворах изменялись во времени, но влияние этих изменений элиминировалось экстраполяцией оптических плотностей до момента приготовления раствора ($\tau = 0$). На рис. 1 и 2 представлены спектры поглощения (I) и (II) при $\tau = 0$. Из приведенных на рисунке 1 спектров вычислялось значение pK_a (I) при $\lambda = 245$, $\lambda = 250$ и $\lambda = 257$ (см. табл. I). Н. Дено приводит для (I) значение $pK_a = 0^6$.

9,9-Диметил-10-метилен-9,10-дигидрофенантрен очень мало растворялся в водных растворах серной кислоты и ультрафиолетовые спектры поглощения его быстро изменялись во времени. Поэтому, можно дать только приближенную оценку

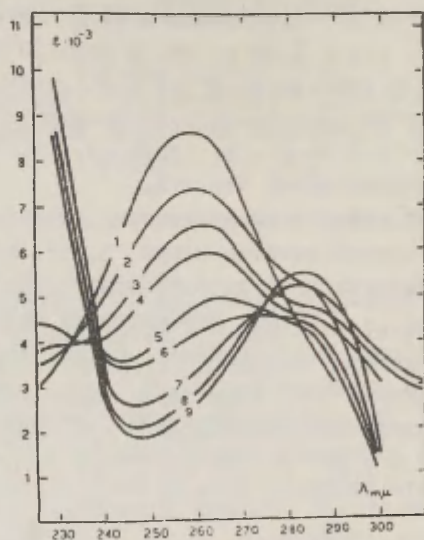


Рис. I. Ультрафиолетовые спектры поглощения 4-метилен-
-1,1,2,3,5,6-гексаметилциклогексана-2,5
в водных растворах серной кислоты при темп.
20,0 ± 0,1 °C.

I - в воде

2 - 0,035% H ₂ SO ₄	6 - 1,23% H ₂ SO ₄
3 - 0,075% H ₂ SO ₄	7 - 2,85% H ₂ SO ₄
4 - 0,16% H ₂ SO ₄	8 - 3,63% H ₂ SO ₄
5 - 0,65% H ₂ SO ₄	9 - 10,5% H ₂ SO ₄

его основности: (II) протонизован на 50% примерно в 36%
H₂SO₄.

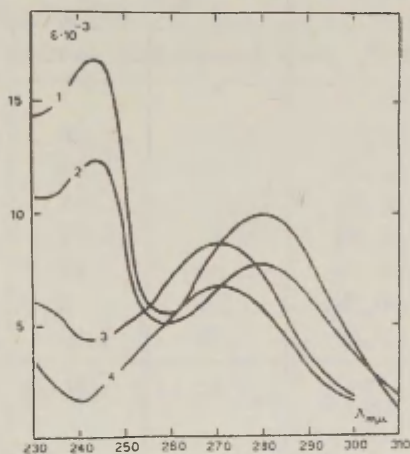


Рис.2. Ультрафиолетовые спектры поглощения 9,9-диметил-10-метилден-9,10-дигидрофенантрена в водных растворах серной кислоты

- I - в метаноле
- 2 - 7,3% H_2SO_4
- 3 - 36,4% H_2SO_4
- 4 - 47,7% H_2SO_4

В ы в о д ы

I. Измерены ультрафиолетовые спектры поглощения 4-метилден-1,1,2,3,5,6-гексаметилциклогексадиена-2,5 (I) и 9,9-диметил-10-метилден-9,10-дигидрофенантрена (II) в водных растворах серной кислоты.

2. Из спектров поглощения получено для (I)

Таблица I

Значения pK_a 4-метилен-I, I, 2, 3, 5, 6-гексаметил-циклогексадиена-2,5 при $20 \pm 0,1^\circ C$

%H ₂ SO ₄	pH	pK _a		
		λ = 245	λ = 250	λ = 257
0,035	+2,16	1,51	1,58	1,55
0,075	+1,83	1,49	1,56	1,54
0,16	+1,55	1,43	1,44	1,46
0,65	+0,99	1,27	1,25	1,24
1,2	+0,74	1,08	1,10	1,18
2,8	+0,38	1,16	1,13	1,20
3,6	+0,28	1,64	1,46	1,71
$pK_{a,\lambda} \pm \sigma_{pK_{a,\lambda}} \cdot t_{5\%}^{(n-1)}$		1,37 \pm 0,19	1,36 \pm 0,18	1,41 \pm 0,19

$$pK_a \pm \sigma_{pK_a} \cdot t_{5\%}^{(n-1)} = 1,38 \pm 0,09$$

$pK_a = +1,38 \pm 0,09$; (II) протонизован на 50% примерно в 36% H₂SO₄.

3. Основания (I) и (II) не могут быть зарекомендованы из-за малой устойчивости для использования в качестве индикаторов для изучения функции кислотности H_R'.

Л и т е р а т у р а

1. Ю.Л.Халдна, Реакционная способность органических соединений, II, вып.3(5), 381 (1965).
2. N.C.Deno, Progress in Physical Organic Chemistry 2, Interscience Publishers. John Wiley and Sons New York, London, Sydney (1964).
3. K.Yates, Can.J.Chem. 42,1239 (1964).

4. W.von E.Doering, M.Saunders, Tetrahedron 4,173(1958).
5. А.Вайсбергер, Э.Проскауэр, Дж.Риддик, Э.Тупс, Органические растворители, Изд.иностранной литературы, Москва, 1958.
6. N.C.Deno, Chemical Engineering News, 5, 88,(1964).

An Estimation of the Basicity of
4-Methylene-1,1,2,3,5,6-Hexamethylcyclohexadiene-2,5
and 9,9-Dimethyl-10-Methylene-9,10-Dihydrophenanthrene.

H.Kuura, Ü.Haldna
Chemistry Department, Tartu State
University, Tartu, Estonian S.S.R.

Received March 23 , 1966.

S u m m a r y

The ultraviolet absorption spectra of 4-methylene-1,1,2,3,5,6-hexamethylcyclohexadiene-2,5 (I) and 9,9-dimethyl-10-methylene-9,10-dihydrophenanthrene (II) have been measured in sulfuric acid-water mixtures. Both compounds were found to be unstable in these media. The indicator ratios have been calculated from spectral data, extrapolated to the moment when the indicators's stock solution in methanol was added to sulfuric acid-water mixture. The pK values for (I) are given in Table 1. The exact pK value for (II) can not be presented, because of the pure reproducibility of the spectra and the quite low solubility of (II) in sulfuric acid-water mixtures. Roughly it can be said that (II) is half-protonated in 36% H₂SO₄.

НОВАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДЛЯ ФУНКЦИИ КИСЛОТНОСТИ H_0

Ю.Л.Халдна, Т.К.Родима

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

Поступило 12, апреля 1966. г.

В водных растворах сильных кислот функция кислотности Хамметта H_0 измерена с помощью первичных замещенных нитроанилинов¹⁻⁴. В работах⁵⁻⁶ приведены данные о значениях коэффициента активности f_B этих соединений в зависимости от состава системы вода-серная кислота. При этом под f_B подразумевался коэффициент активности амина, непротонизованного по данным абсорбционной спектроскопии. Как видно из рис.1 значения f_B типичных гамметовских индикаторов с $pK_a < -3$ резко уменьшаются при росте концентрации H_2SO_4 начиная от 20-40% H_2SO_4 .

С точки зрения фазовых равновесий уменьшение значений f_B интерпретируется как увеличение растворимости В - формы индикатора по сравнению со стандартным состоянием (в воде)^{2,6}.

Известно, что в системе вода-серная кислота растворимость ароматических нитросоединений также резко повышается при росте концентрации кислоты⁷⁻⁹. В работах^{4,9,10} это явление объяснялось как результат образования комплексов типа $RNO_2 \cdot H_2SO_4$. Однако соответствующие количественные расчеты не подтверждают это. Так, например, растворимость нитробензола начинает расти уже с 40% H_2SO_4 где система $H_2O-H_2SO_4$ еще не содержит необходимых для образования $RNO_2 \cdot H_2SO_4$ количества недиссоциированной кислоты^{11,12}. Следует также отметить, что эта гипотеза не учитывает факты, указывающие на возникновение водородной связи между нитросоединениями и компо-

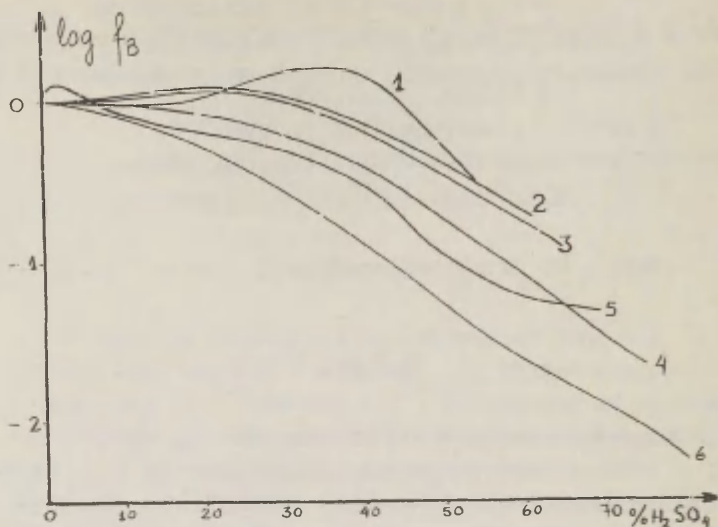
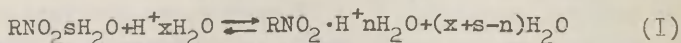


Рис. I. Зависимость коэффициентов активности некоторых типичных гамметтовских индикаторов от состава системы вода-серная кислота^{5,6}

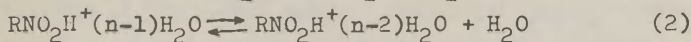
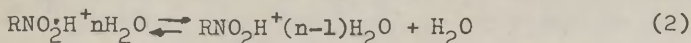
- 1—6 - хлор-2,4-динитроанилин⁵,
- 2—4 - хлор-2,6-динитроанилин⁵,
- 3—6 - хлор-2,4-динитроанилин⁶,
- 4 — 2,4-динитроанилин^{5,6},
- 5—6 - бром-2,4-динитроанилин⁶,
- 6 — 2,4,6-тринитроанилин.

нентами системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ при содержаниях кислоты ниже 40%¹³⁻¹⁵. Так в работах¹³⁻¹⁵ показано, что нитрометан и 2-нитропропан образуют в водных растворах серной кислоты комплексы с гидратированными протонами:

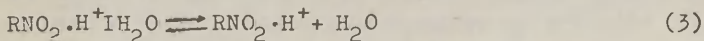


Равновесие (I) сдвинуто вправо уже при содержаниях кислоты около 15-20%¹³⁻¹⁵. В более крепких

растворах кислоты комплексы $\text{RNO}_2\text{H}^+\text{nH}_2\text{O}$ постепенно дегидратируются по мере уменьшения активности воды в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$:



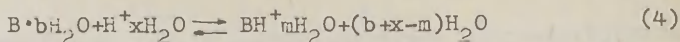
.....



В случае алифатических нитросоединений равновесие (3) наблюдалось лишь вблизи 100% H_2SO_4 ¹³⁻¹⁵. Смещение равновесий (1) и (2) направо вызывает в спектрах поглощения только сдвиги максимума полосы поглощения^{13,15}. Поэтому комплексы $\text{RNO}_2 \cdot \text{H}^+\text{nH}_2\text{O} \dots \text{RNO}_2\text{H}^+\text{H}_2\text{O}$ квалифицируются в абсорбционной спектроскопии как "В-форма" основания.

Уменьшение f_B с ростом концентрации серной кислоты нетрудно объяснить с изложенной точки зрения. Для этого необходимо допустить, что растворимость комплексов типа $\text{RNO}_2 \cdot \text{H}^+\text{nH}_2\text{O}$ увеличивается по мере уменьшения числа молекул воды n , и следовательно, смещение равновесий (2) направо ведет к увеличению суммарной растворимости "В-формы".

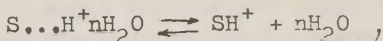
Зависимость значений f_B гамметтовских индикаторов с $\text{pK} < -3$ от состава системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ (см. рис. I) наводит на мысль, что поведение этих соединений в рассматриваемых условиях также описывается изложенной схемой (1), (2) и (3)⁶. Это можно объяснить тем, что электронная плотность на аминогруппе гамметтовского индикатора с $\text{pK}_a < -3$ сильно уменьшена из-за наличия в молекуле двух-трех электроотрицательных заместителей ($-\text{NO}_2$, а также $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$). Поэтому эти соединения не протонируются как типичные амины^{2,16,17}



а ведут себя в водных растворах серной кислоты как нитро-соединения. С этой точки зрения шкала кислотности H_0 в области примерно до 25% H_2SO_4 определяется как активностью протонов, так и гидратационными эффектами^{16,17}. В более крепких растворах серной кислоты, где шкала H_0 устанавливалась с помощью индикаторов, имеющих $\text{pK}_a < -3$ равновесие (I), зависящее от активности протонов, сдвинуто практически полностью направо. Поэтому в этих условиях шкала H_0 уже не отражает изменений активности протонов, а является лишь некоторой функцией от активности воды в рассматриваемой системе. Если это так, то следовало бы ожидать, что зависимость значений H_0 от $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$ для всех минеральных кислот в первом приближении одна и та же. На самом деле она так и есть^{3,18}. Наконец, что касается численных значений H_0 вблизи 100% H_2SO_4 , то они требуют по крайней мере пересмотра в связи с эрозией промежуточных значений H_0 .

В Ы В О Д Ы

Шкала кислотности H_0 , измеренная с помощью замещенных первичных нитроанилинов, имеющих $\text{pK}_a < -3$, практически не отражает активности протонов в системе вода-минеральная кислота. В достаточно концентрированных водных растворах минеральных кислот ($\lg a_{\text{H}_2\text{O}} < -0,1$) физическое содержание функции кислотности H_0 определяется дегидратационными равновесиями типа



положение которых зависит от значения $a_{\text{H}_2\text{O}}$ в рассматриваемой системе.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M.J.Jorgenson, D.R.Hartter, J.Am.Chem. Soc., 85, 878 (1963).
2. P.C.Рябова, И.М.Медвецкая, М.И.Винник, Журнал физической химии, 40, 339 (1966).
3. K.Yates, H.Wai, J.Am.Chem.Soc., 86, 5408 (1964).
4. N.C.Deno, Survey of Progress in Chemistry, Acad.Press, N.Y.London, 2, 155 (1964).
5. R.H.Boyd, J.Am.Chem.Soc., 85, 1555 (1963).
6. Ю.Л.Халдна, X.Э.Лаанесте, Реакционная способность органических соединений, Изд.Тартуского государственного университета, 3, вып. I, 143 (1966).
7. L.P.Hammett, R.P.Chapman, J.Am.Chem.Soc., 56, 1282.(1934).
8. E.M.Arnett, C.Y.Wu, J.N.Anderson, R.D.Buchick, J.Am. Chem.Soc., 84, 1674 (1962).
9. С.Г.Рыклис, М.П.Высоцкая, Изв.Киевского Политехнического Ин-та, 29, 143 (1960).
10. R.J.Gillespie, J.Chem.Soc., 1950, 2545.
11. E.B.Robertson, H.B.Dunford, J.Am.Chem.Soc., 86, 5082(1964).
12. R.A.Robinson, K.H.Stockes, Electrolyte Solutions, Butterworths Sc.Publ., London, 382 (1959).
13. Ю.Л.Халдна, X.И.Куура, X.Э.Лаанесте, P.K.Пюсс, Ж.физ.химии, 37, 863, 1964.
14. Ю.Л.Халдна, P.K.Пюсс, Ж.физ.химии, 38, 2807 (1964).
15. Ю.Л.Халдна, P.K.Пюсс, X.И.Куура, Реакционная способность органических соединений, Изд.Тартуского государственного университета, 2, вып.4, 9I (1965).

16. Ю.Л.Халдна, Реакционная способность органических соединений, Изд.Тартуского госуниверситета, 2, № 3, 381 (1965).
17. J.F.Bunnett, J.Am.Chem.Soc., 82,4973 (1961).
18. P.A.H.Wyatt Disc.Faraday Soc., 24, 162 (1957).

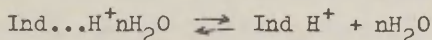
A New Interpretation for the Hammett's Acidity
Function H_0 in Water-Mineral Acid Mixtures.

U.Haldna, T.Rodima
Department of Chemistry, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R., U.S.S.R.

Received April 12, 1966.

S u m m a r y

The values of Hammett's acidity function H_0 obtained using indicators with $pK_a < -3$ do not reflect the activity of protons in water - mineral acid mixtures. In these mixtures with $\log a_{H_2O} < -0.1$ the H_0 function is determined by the dehydration equilibria

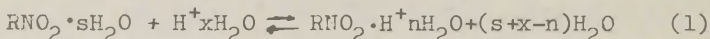


and ascribes the changes in water activity in these solutions.

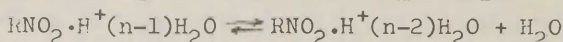
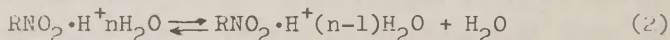
The numerical values for the Hammett's acidity function H_0 have been obtained using primary nitrated anilines as indicators¹⁻⁴. In papers^{5,6} the behaviour of the activity coefficients f_B of neutral molecules of these indicators is presented in aqueous sulfuric acid solutions. Figure 1 shows that the f_B values for the typical Hammett's indicators which are weak bases ($pK_a < -3$) sharply decrease with increasing sulfuric acid concentration above 20-40% acid. It must be stressed, that any changes in activity coefficients only indicate the occurrence of some physico-chemical process involving the considered compound.

The obtained decrease of f_B values can be interpreted as a increase of the solubility of the unprotonated indicator (Ind) relative to the standard state (in water)^{2,5,6}. In water-sulfuric acid mixtures the solubility of organic

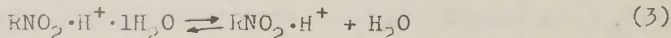
nitrocompounds also increase with the increase of the acid concentration above some characteristic point⁷⁻⁹. This was explained by the assumption that complexes $\text{RNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ are formed^{4,9,10}. However, a quantitative approach to the problem shows a failure of this explanation. For instance, the solubility of nitrobenzene begins to increase, when the sulfuric acid concentration exceeds 40%⁸. The absence of undissociated sulfuric acid in these solutions^{11,12} (up to 70% H_2SO_4) makes the formation of $\text{RNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ very unlikely there. Besides that the H-bond formation between nitrocompounds and aqueous sulfuric acid at lower acid concentrations was neglected. As a matter of fact, there exist now a good evidence, showing, that nitromethane and 2-nitropropane form complexes with hydrated protons in quite dilute aqueous sulfuric acid solutions¹³⁻¹⁵



The equilibrium (1) is shifted to right at acid concentrations 15% and more¹³⁻¹⁵. In concentrated acid solutions water will be gradually withdrawn from complexes $\text{RNO}_2 \cdot \text{H}^+n\text{H}_2\text{O}$ as a result of remarkable decrease of water activity in these media¹³⁻¹⁵:



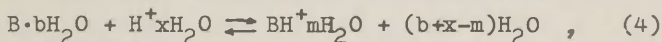
.....



In the case of aliphatic nitrocompounds the equilibrium (3) was obtained near 100% H_2SO_4 ¹³⁻¹⁵. The shift of equilibria (1) and (2) to right causes only a shift in UV absorption bands¹³⁻¹⁵. Therefore the complexes $\text{RNO}_2 \cdot \text{H}^+n\text{H}_2\text{O}, \dots, \text{RNO}_2 \cdot \text{H}^+ \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ are usually considered as the "B-form" (unprotonated form) of nitrocompound.

The observed decrease of f_B values for nitro-compounds with the increase of sulfuric acid concentration may be explained in the terms of eq.(1), (2) and (3) if one assume that the solubility of complexes $RNO_2 \cdot H^+nH_2O$ increases in aqueous sulfuric acid with the decrease of the number of water molecules involved (n). Then the gradual dehydration of complexes $RNO_2 \cdot H^+nH_2O$ causes the decrease of f_B values for RNO_2 .

There exist a remarkable similarity between the behaviour of f_B values for aromatic nitrocompounds and typical Hammett's indicators (with $pK_a < -3$) in water - sulfuric acid mixtures. This fact leads us to a conclusion, that the eq.(1), (2) and (3) are applicable also to these indicators⁶. This conclusion seems to be a quite reasonable one, because the indicators with $pK_a < -3$ must have a lower electron density on the $-NH_2$ group as a result of the electron withdrawing effects due to the presence of the electronegative substituents ($-NO_2$, $-Cl$, and $-Br$). Therefore these compounds do not follow the usual amines' protonation equilibria^{4,16,17}



but behave themselves like aromatic nitrocompounds in water-sulfuric acid mixtures.

From the suggested point of view the numerical values for the H_o function depend on activity of protons (a_{H^+}) and on hydration effects^{16,17} up to $\sim 25\%$ H_2SO_4 . In more concentrated acid solutions in which the indicators with $pK_a < -3$ were used, the equilibrium (1) involving a_{H^+} is shifted practically completely to right. As a result of that the H_o scale does not more reflect the changes in a_{H^+} in these solutions and the H_o values are actually determined by the changes of water activity in these conditions (eq.(2) and (3)). One may expect then, that there will be a more or less identical dependence between H_o versus $\log a_{H_2O}$ in all water -

mineral acid mixtures. As a matter of fact, Wyatt¹⁸, Yates and Wai³ have found that the values of H_o versus $\log a_{H_2O}$ may be fitted beautifully to a common curve. That seems to be a strong support to the suggested point of view.

The H_o values near 100% H_2SO_4 are also in failure because of the erosion of the H_o scale at the more moderate acid concentrations.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИОНИЗАЦИИ НИТРОМЕТАНА В СИСТЕМЕ
ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ - ВОДА

А. Э.Саргла, А.Э.Пихл, А.И.Тальвик
Тартуский государственный университет, лабор-
атория химической кинетики и катализа
г.Тарту, Эст.ССР

Поступило 3 мая 1966 г.

Работами Крама с сотрудниками (см.напр.^{1,2}) пока-
зано, что скорость ионизации углерод-водородной связи чрез-
вычайно чувствительна к эффектам сольватации и имеет наи-
большее значение в апротонных полярных растворителях.
Целью настоящей работы является исследование зависимости
скорости ионизации нитрометана под действием ацетатного
иона от состава среды в смесях двух протонных раствори-
телей-воды и этилового спирта.

Выбор системы обусловлен результатами системати-
ческого исследования зависимости термодинамической кислот-
ности этилового эфира α -нитроуксусной кислоты от соста-
ва растворителя^{3,4}. Было показано, что состояние равнове-
сия ионизации зависит от специфической сольватации как
кислотных так и основных компонентов реакции. При этом
наиболее резкие отклонения от привычных закономерностей
наблюдались в апротонных полярных растворителях³ и инте-
претировать данные, полученные в протонных средах, было
значительно легче⁴.

Полученные в настоящей работе результаты удовлетво-
рительно описываются уравнением Грюнвалда-Уйнштейна^{5,6}.

$$\lg k^i = m^i Y + \lg k_0^i \quad (1)$$

$$Y = \lg \frac{k}{k_0} ,$$

где k^1 и k_0^1 - бимолекулярные константы скорости ионизации нитрометана в исследуемой смеси и 80% этаноле соответственно, k и k_0 - мономолекулярные константы скорости сольволиза третичного бутилхлорида в исследуемой смеси и 80% этаноле соответственно, γ - полярность среды, m^1 - чувствительность исследуемой реакции к полярности среды. Из рис. I видно, что реакция ионизации нитрометана мало чувствительна к полярности среды ($m = -0,18$). Наклон прямой

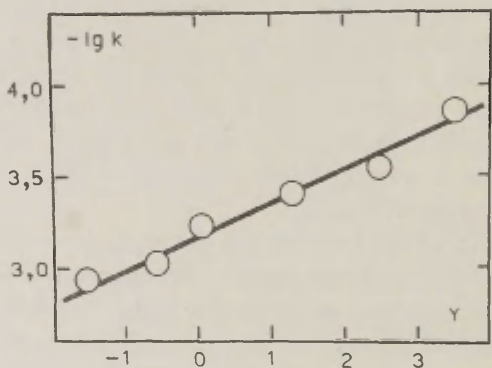


Рис. I. Зависимость скорости ионизации нитрометана от полярности смесей этилового спирта с водой при 25°C.

$m < 0$ соответствует ожидаемому на основе теоретических соображений⁸. Энергия активации монотонно убывает с повышением содержания этилового спирта в смеси и соблюдается линейность между изменениями значений констант скоростей и энергии активации (см. рис. 2).

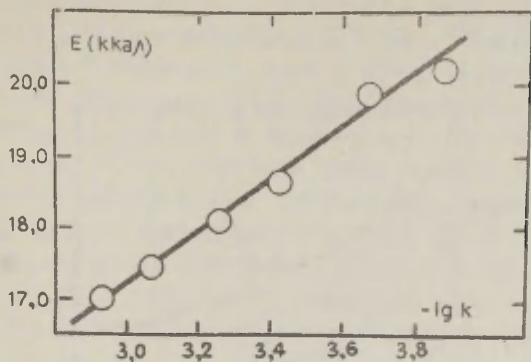


Рис.2. Зависимость между значениями констант скоростей и энергии активации реакции ионизации нитрометана в смесях этилового спирта с водой.

Из соблюдения уравнения (I) и единой для всех смесей изокINETической зависимости можно было бы сделать вывод, что скорость ионизации нитрометана в исследованных смесях определяется только полярностью среды. Однако, нелинейность зависимости $\lg k - \text{NC}_2\text{H}_5\text{OH}$ (рис.3) свидетельствует о специфической сольватации^{9,10} реагентов обоими компонентами смеси и линейность зависимости $\lg k - Y$ объясняется не отсутствием специфической сольватации, а симбатностью влияний специфической сольватации на исследуемую и стандартную реакции.

Следовательно, можно предполагать, что исходное или активированное состояние (или оба) исследуемой реакции сольватируются специфически, причем влияние специфической сольватации мало зависит от замены воды этиловым спиртом.

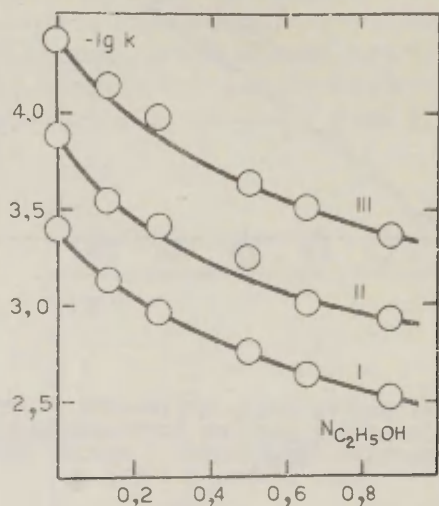


Рис.3. Зависимость скорости реакции ионизации нитрометана от состава смесей этилового спирта с водой (I - 15, II - 25, III - 35°C).

Экспериментальная часть

Определение скорости ионизации нитрометана проводилось методом иодирования по методике, описанной ранее^I, в буферных растворах уксусной кислоты. В работе использовались реактивы марки "х.ч.", нитрометан имел т.к. 27,2-27,4°C/40мм, d_4^{20} 1,1379, n_D^{20} 1,3818.

Растворы для кинетических опытов готовились непосредственно перед измерениями. В мерную колбу (100мл) помещались необходимые количества растворов иода (с до-

бавкой KI), уксусной кислоты в этиловом спирте и гидроксида натрия в дважды дистиллированной воде (или в этиловом спирте, если измерения проводили в 97-процентной смеси). Затем добавлялись вода и этанол в рассчитанном соотношении. После тщательного перемешивания и приведения температуры раствора к комнатной, содержание колбы доводилось до 100 мл, добавляя ранее приготовленный раствор этилового спирта нужной концентрации (конечная концентрация KI во всех растворах составляла 0,1 моль/л.).

Кинетические измерения проводились при температурах 15, 25, 35°C и при концентрациях этилового спирта 35,0; 56,6; 78,9; 83,0; 97,1% по объему на длине волны 465 мк.

Соблюдение закона Ламберта-Бера проверили в 20 и 60 процентных растворах этилового спирта во всей использованной области концентрации иода.

Из полученных прямых в координатах оптическая плотность - время рассчитались значения констант скоростей второго порядка по уравнению

$$k_{II} = \frac{\Delta D}{\epsilon \cdot \Delta t \cdot [CH_3NO_2] [CH_3COO^-]} \quad (2)$$

где ϵ - коэффициент молярного погашения иода при 465 мк. Полученные результаты приведены в таблице I.

Таблица I

Значения бимолекулярных констант скоростей
(литр моль⁻¹ сек⁻¹) в смесях этилового спирта
с водой

Содержание C ₂ H ₅ OH в смеси (% по объему)	t °C	k · 10 ⁴	lg A	E (ккал)
0,0 ^{II}	15	0,415	10,93	20,20
	25	1,33		
	35	3,91		
35,0	15	0,747	11,00	19,90
	25	2,75		
	35	7,40		
56,6	15	1,28	10,29	18,67
	25	3,80		
	35	10,6		
78,9	15	2,27	10,08	18,10
	25	5,60		
	35	17,7		
88,0	15	3,05	9,76	17,49
	25	8,53		
	35	22,6		
97,1	15	4,26	9,58	17,02
	25	11,8		
	35	30,0		

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- I. D.J.Cram, B.Rickborn, G.R.Knox, J.Am.Chem.Soc.,
82, 6412 (1960).
2. D.J.Cram, B.Rickborn, C.A.Kingsbury, P.Haberfeld,
J.Am.Chem.Soc., 92, 3679 (1961).
3. X.P.Тимотхеус, А.И.Тальвик, настоящий сборник, 3,
вып. I, 158 (1966).
4. X.P.Тимотхеус, А.И.Тальвик, настоящий сборник, 3,
вып. I, 174 (1966).
5. E.Grunwald, S.Winstein, J.Am.Chem.Soc., 70, 846 (1948).
6. E.Grunwald, S.Winstein, J.Am.Chem.Soc., 73, 2700 (1951).
7. H.Fainberg, S.Winstein, J.Am.Chem.Soc., 79, 2770 (1956).
8. С.Глесстон, К.Лейдлер, Г.Эйринг, Теория абсолютных
скоростей реакции, ИЛ, Москва, 1948, глава 8.
9. В.А.Пальм, настоящий сборник, I, № I, 128 (1964).
10. В.А.Пальм, А.О.Кыргесаар, настоящий сборник, I, № I,
140 (1964).
- II. А.З.Пихл, В.О.Пихл, А.И.Тальвик, настоящий сборник,
2, № 3, 173 (1965).

Kinetics of the Ionization of the Nitromethane in
Ethanol - Water Mixtures

A.Sargla, A.Pihl, A.Talvik
Tartu State University, Chemistry Department,
Tartu, Estonian S.S.R.

Received May 3, 1966.

S u m m a r y

In present paper the kinetics of the ionization of the nitromethane by acetate ion has been studied in ethanol - water mixtures.

Rate constants calculated according to Eqn.(2) are presented in Table 1. The Grunwald-Winstein^{5,6} equation is found to be applicable to describe the influence of the solvent upon the ionization rate constants, m being equal to -0.18 (see Fig.1). An isokinetic relationship is shown to be followed (see Fig.2). In spite of these facts the reaction does not follow the simple dependence upon the solvent polarity, as is deduced from a monotonous nonlinearity of the $\lg k - N_{C_2H_5OH}$ dependence (Fig.3). A proposal is made that the initial, or activated state (or both of them) for the reaction under consideration are solvated specifically by both components of the solvent.

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОТОНИЗАЦИИ
ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ. Ш.КЕТОНЫ.

Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура
Тартуский государственный университет,
лаборатория химической кинетики и катализа,
г.Тарту, Эст.ССР.

Поступило 10 мая 1966 г.

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

Ацетон (ч.д.а.) обрабатывался с $KMnO_4$ и K_2CO_3 , после чего дважды ректифицировался. Отбиралась фракция с т.кип. $56,12 \pm 0,10^\circ C$ (760 мм ртутн.); $d_4^{20} = 0,7906$; $n_D^{20} = 1,3585$.

Пинаколин (ч.) подвергался двукратной ректификации. Полученный продукт имел $d_4^{20} = 0,8082$; $n_D^{20} = 1,3967$ и содержал примесей не более 1% (по данным газовой хроматографии).

2-Бутанон (ч.) обрабатывался с K_2CO_3 и дважды ректифицировался. Полученный продукт имел $d_4^{20} = 0,8047$, $n_D^{20} = 1,3809$ и содержал примесей не более 0,5% (по данным газовой хроматографии).

Циклогексанон (ч.) высушивался над сульфатом натрия и дважды ректифицировался. Полученный продукт имел $d_4^{20} = 0,9483$, $n_D^{20} = 1,4532$ и содержал примесей не более 0,5% (по данным газовой хроматографии).

Исследуемые кетоны добавлялись к водным растворам сильных кислот в количестве до 0,4% (по весу). Концентрации кислот определялись методом весового титрования

по буре.

Влияние кетона на электропроводность раствора кислоты характеризовалось величиной

$$\gamma = \frac{1}{[S]_0} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (1)$$

где $[S]_0$ - концентрация прибавленного кетона (моль/л);

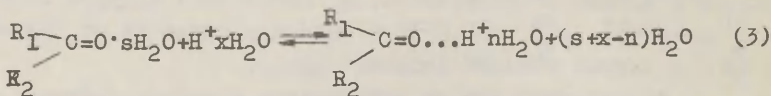
α_1 - ожидаемое значение удельной электропроводности раствора, если разбавление кетоном S равносильно разбавлению эквивалентным количеством воды; α_2 - экспериментальное значение удельной электропроводности раствора. В сообщении^I показано, что

$$\gamma = \frac{n_0}{n_0 + K} (\lambda_{H_3O^+} - \lambda_{SH^+}) \quad (2)$$

где n_0 - кислотность раствора; K - константа основности; $\lambda_{H_3O^+}$ и λ_{SH^+} - эквивалентные электропроводности ионов H_3O^+ и SH^+ соответственно. На рис. I и 2

приведены зависимости $\lg \gamma$ от функции кислотности H_0^2 . В табл. I представлены значения рК полученные по (2). Выбор функции кислотности в данном случае не оказывает сколько-нибудь значительного влияния на численные значения рК, так как в разбавленных растворах кислоты, где проводились вычисления рК, значения всех функций кислотности практически совпадают^{3,4}.

Особенности протонизации ацетона обсуждались в ряде работ^{6,7,9,19,20}. Согласно этим взглядам в умеренно концентрированных растворах минеральных кислот ($H_0 \geq -2$) имеет место равновесие



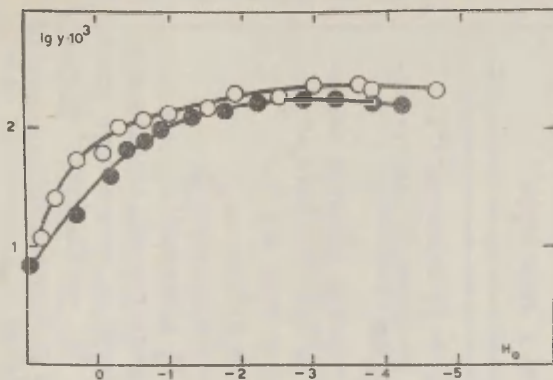


Рис. 1. Зависимость $\log y$ от функции кислотности H_0
 ● - ацетон в системе $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ при темп. $25,0^\circ\text{C}$
 ○ - пинаколин в системе $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при темп. $20,0^\circ\text{C}$

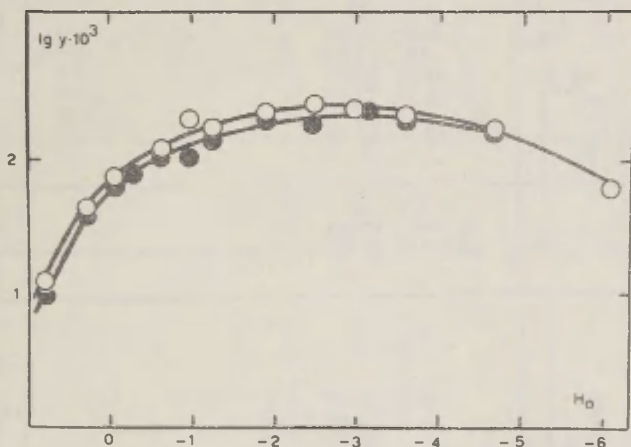


Рис. 2. Зависимость $\log y$ от функции кислотности H_0
 ● - 2-бутанон в системе $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при темп. $20,0^\circ\text{C}$
 ● - циклогексанон в системе $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при темп. $20,0^\circ\text{C}$

Таблица I

Значения рК некоторых кетонов

Кетон и условия эксперимента	$\Delta\lambda$	$pK^{\pm} \sigma_{pK}^{(n-1)} \cdot 5\%$ по (2)	Значения рК в литературе
1	2	3	4
Ацетон			
HCl-H ₂ O, 5°	138	-0,55±0,10	-(0,2÷1,5) по УФ спектрам ^{5,6} ;
HCl-H ₂ O, 15°	151	-0,60±0,07	-(0,3÷1,3 из кинетики галогенирования ^{5,6} .
HCl-H ₂ O, 25°	182	-0,66±0,07	-0,24 по тепловым эффектам смешения со системой H ₂ SO ₄ -H ₂ O ⁷
HCl-H ₂ O, 40°	220	-0,81±0,12	-0,35 индикаторным методом (HCl-H ₂ O) ⁸ ;
H ₂ SO ₄ -H ₂ O, 15°	132	-0,31±0,05	-0,43 по переносу ионов ⁹ ;
			- 1,58 по УФ спектрам ¹⁰ ;
			< -2 электрокапиллярным методом и по влиянию на кислотность системы HCl-нитрометан ^{11,12} ;
			- 3 методом распределения ¹³ ;
			< -3 по влиянию на кислотность безводной муравьиной кислоты ¹⁴ ;
			-4 по сдвигу - DD-частоты ¹⁵

Продолжение таблицы I

1	2	3	4
			<p data-bbox="937 246 1408 339">< -4,5 по влиянию на кислотность системы HClO_4 - уксусная кислота^{I6}</p> <p data-bbox="937 350 1408 443">-7,2 по УФ спектрам, методы ЯМР; и методом комбинационного рассеяния^{I7, I8}.</p> <p data-bbox="937 453 1235 484">-7,2 по УФ спектрам^{I7}</p>
2-Бутанон $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, 20°	200	$-0,58 \pm 0,20$	
Пинаколин $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, 20°	240	$-0,59 \pm 0,29$	-7,1 по УФ спектрам ^{I7}
Циклогексанон $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, 20°	250	$-0,50 \pm 0,23$	-6,8 по УФ спектрам ^{I7}

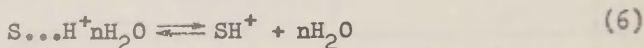
$$K_{\alpha S} = \frac{a_{S \cdot sH_2O} \cdot a_{H^+}^x \cdot a_{H_2O}^n}{a_{S \dots H^+ nH_2O} \cdot a_{H_2O}^n} \quad (4)$$

где кетон обозначен через S. В условиях практического постоянства активности воды (a_{H_2O}) положение равновесия (3) определяется только кислотностью среды h_0 и величина?

$$K_{\beta S} = \frac{h_0 [S \cdot sH_2O]}{[S \dots H^+ nH_2O]} = \frac{K_{\alpha S}}{a_{H_2O}^{(n-s)-(a-b)}} \quad (5)$$

имеет постоянное значение. При этом $a-b$ - количество молекул воды, дополнительно связываемых одной молекулой индикатора-основания В при его протонизации в условиях измерения функции кислотности H_0^{2-4} . Переход кетона в $S \dots H^+ nH_2O$ форму не связан с исчезновением максимума поглощения карбонильной группы около 260 м μ ^{6, 19, 20}.

Другим процессом, имеющим место в водных растворах минеральных кислот с примесью кетона, является дегидратация комплекса



$$K_n = \frac{a_{S \dots H^+ nH_2O}}{a_{SH^+} \cdot a_{H_2O}^n} \quad (7)$$

Если активность воды уменьшается, тогда положение равновесия (6) будет сдвинуто направо. Поскольку в концентрированных растворах H_2SO_4 и других минеральных кислотах активность воды резко падает, то там образуются в заметной степени частицы SH^+ . Реакция (7) связана с полным переходом протона к молекуле кетона и резко изменяет электронную структуру последнего. Это обстоятельство

находит свое отражение и в ультрафиолетовых спектрах поглощения рассматриваемого кетона.

Схема (3), (6) предложенная для описания поведения ацетона в водных растворах сильных кислот базируется в первую очередь на физико-химических свойствах карбонильной группы. Поэтому следует ожидать, что указанная схема (3), (6) применима также к другим кетонам. Данные о значениях pK кетонов, приведенные в табл. I легко интерпретируются, исходя из изложенной точки зрения. Так, все значения $-pK = 0 \div 1,6$ кетонов относятся по-видимому к равновесию (3) и соответствующие $pK = pK_{\beta_s}$ (5). С другой стороны значения pK кетонов, полученных на основе исчезновения максимума поглощения карбонильной группы около $260 \text{ м}\mu$ ($pK = -7 \pm 1$) относятся тогда к равновесию (6). Однако эти значения pK не могут быть приравнены к соответствующим значениям pK_n (7) так как положение равновесия (6) определяется активностью воды, а не кислотностью среды²⁰. Кажущееся соблюдение при этом известного соотношения²⁻⁴

$$pK_{aB} = H_0 - \lg \frac{[S]}{[SH^+]} \quad (8)$$

не противоречит вышеизложенному и обсуждается в работе²⁰.

Значение $pK = -3$ для ацетона, полученное методом распределения, также согласуется со схемой (3), (6)¹³.

В Ы В О Д Ы

- I. Основность ацетона, 2-бутанона, пинаколина и циклогексана исследовалась кондуктометрическим методом в системе $H_2SO_4-H_2O$ и в случае ацетона также в системе $HCl-H_2O$.
2. Обнаружено, что указанные кетоны переходят в $S \dots H^+ nH_2O$ форму уже при небольших концентрациях минеральных кислот (до 15% H_2SO_4 , до 10% HCl).

3. Приведенные в литературе значения pK этих кетонов^{6,19,20}, полученные исходя из исчезновения максимума поглощения карбонильной группы около $260 \text{ м}\mu$, относятся к реакции дегидратации частиц $S...N^+nH_2O$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- I. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Ж.физ.химии (в печати).
2. А.И.Гельбштейн, Г.Г.Щеглова, И.М.Темкин, Журнал неорганической химии 1, 282, 1956.
3. N.C.Deno, Survey of Progress In Chemistry, Academic Press, N.Y. 2, 155, 1964.
4. E.M.Arnett, Progress in Physical Organic Chemistry (R.Taft, S.Cohen and A.Streitwieser, eds.) Wiley (Interscience) N.Y., 1, 233, 1963.
5. Ю.Л.Халдна. Ученые записки Тартуского государственного университета, Тарту, 95, 66, 1960.
6. Ю.Л.Халдна. Исследование основности ацетона. Канд. дисс. Тартуский государственный университет, 1962.
7. Ю.Л.Халдна, Р.К.Пюсс, Журн.физ.химии, 38, 2807, 1964.
8. Ю.Халдна, Л.Плсом, А.Маароос. Ученые зап.Тартуского государственного университета, 127, 65, 1962.
9. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Р.К.Пюсс. Реакционная способность органических соединений. Изд.Тартуского государственного университета, Тарту, 2, 186, 1965.
10. S.Nagakura, A.Minogishi, K.Stanfield, J.Am.Chem. Soc., 79, 1033, 1957.
11. Л.И.Антропов, М.Г.Смирнова, Журн.физ.химии, 29, 850, 1955.
12. Ю.Л.Халдна, Ученые зап.Тартуского государственного университета, Тарту, 95, 84, 1960.

13. Ю.Л. Халдна, Х.Э.Лаанесте. Реакционная способность органических соединений. Изд.Тартуского гос. ун-та, Тарту, 3, вып. 1(7), 143, 1966.
14. Ю.Л.Халдна, Ученые записки Тартуского гос.университета 95, 97, 1960.
15. w.Gordy, S.Stanford, J.Chem.Phys. 8, 175, 1940.
16. н.Lemaire, Н.С.Lucas, J.Am.Chem.Soc., 73, 198, 1951.
17. Н.С.Campbell, J.Т.Edward, Canad.J.Chem., 38, 2109, 1960.
18. N.C.Deno, M.J.Wisotsky, J.Am.Chem.Soc., 85; 1735, 1963.
19. В.А.Пальм, Ю.Л.Халдна, А.И.Тальвик, А.Э.Мэй, Журнал физ.химии, 36, 2499, 1962.
20. Ю.Л.Халдна, Реакционная способность органических соединений. Изд.Тартуского гос.ун-та, Тарту, I, № I, 184, 1964.

Basicity Studies of Organic Compounds by Conductometric Method. III. The Protonation of Some Ketones.

Ü.L.Haldna, H.J.Kuura

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

Received May 10, 1966

S u m m a r y

The conductometric method described previously¹ has been used for the estimation of the basicity of acetone, methyl ethyl ketone, methyl-t-butyl ketone and cyclohexanone. The respective pK values are listed in Table 1 (column 3). Some authors²⁻⁶ have pointed out that acetone forms the complexes with hydrated protons $\text{>CO...H}^+\text{nH}_2\text{O}$ (eq.3) in water-sulfuric acid mixtures containing about 10% H_2SO_4 . It appears very likely that other studied ketones undergo this reaction too. Therefore it is plausible to assume, that the pK values listed in column 3 (Table 1) are the actual $\text{pK}_{\beta\text{S}}$ (5) values of those ketones.

It seems reasonable to associate pK values of about - 7 with the dehydration (6) of the complexes $\text{S...H}^+\text{nH}_2\text{O}$. This reaction occurs because of the decrease of the activity of water in concentrated sulfuric acid solutions. Consequently, the increase of acidity is not the real reason for the appearance of protonated ketone SH^+ .

This point of view allows us to explain all the pK values listed in Table 1 without any contradiction.

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ β -ХЛОРИДРИНОВ СТИРОЛА И КИНЕТИКА ИХ
 ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ОСНОВАНИЯМИ. IV. РОЛЬ ПОЛЯРНОСТИ СРЕДЫ В
 РЕАКЦИЯХ β -ХЛОРИДРИНОВ СТИРОЛА С ГИДРОКСИЛОМ.

Е.Н. Баранцевич, Т.И. Темникова.

Государственный институт Прикладной химии, г. Ленинград.

Поступило 20 мая 1966 г.

Для изучения роли полярности среды в реакциях β -хлор-
 гидринов стирола с гидроксилом нами определялись $k_{\text{эксп.}}$ в
 водно-диоксановых средах разных диэлектрических постоянных.
 Ранее нами было показано для реакции β -хлоргидрина стиро-
 ла, что скорость реакции линейно возрастает по мере увели-
 чения доли диоксана в растворе I/D . В этой связи нас инте-
 ресовало, как сказывается изменение полярности среды на
 весь ряд изученных нами хлоргидринов стирола? Какова чув-
 ствительность этой реакции к изменению полярности раство-
 рителя и есть ли тут связь со строением исходного хлоргид-
 рина?

Для этих целей кондуктометрическим методом нами опре-
 делялись $k_{\text{эксп.}}$ в водно-диоксановых растворах разных диэлек-
 трических постоянных. В изученном интервале изменения ди-
 электрической постоянной для всех изученных хлоргидринов
 отмечена линейная зависимость $\lg k_{\text{эксп.}}$ от I/D (рис. I).

Для оценки чувствительности реакции к изменению поляр-
 ности среды методом наименьших квадратов подсчитаны танген-
 сы угла наклона для различных заместителей в хлоргидрине.

Таблица I.

Тангенсы угла наклона в координатах $\lg k_{\text{эксп.}}$ - I/D
 для реакции $RC_6H_4CHONCH_2CE$ с гидроксилом

R	p-CH ₃	m-NH ₂	H	p-Cl	m-CN	m-NO ₂
$\text{tg} \alpha$	50,0	60,7	57,1	61,0	71,5	81,5

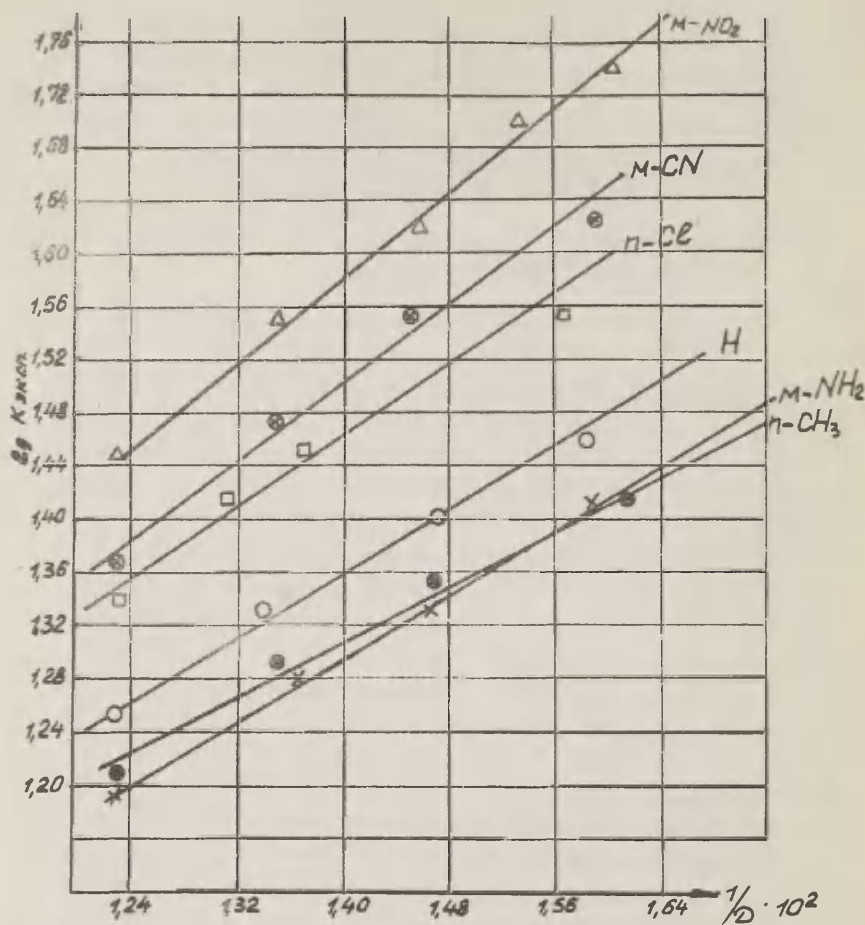


Рис. I - Влияние полярности среды на E_g $k_{\text{эксп}}$ для реакции β -хлоргидринов стирола $RC_6H_4CHONCH_2Cl$ с гидроксильной группой, $T = 18^\circ$

Как следует из таблицы I, существует заметная тенденция увеличения чувствительности реакции по мере увеличения электроноакцепторных свойств заместителя. Электростатический вклад в свободную энергию активации для случая взаимодействия иона с молекулой выражается формулой /2/:

$$\frac{d \ln K_{\text{эксп}}}{d(1/D)} = \frac{e^2 \cdot z^2}{2RT} \left(\frac{1}{z_A} - \frac{1}{z^*} \right)$$

Здесь z_A и z^* - радиусы иона и переходного комплекса

k - постоянная Больцмана

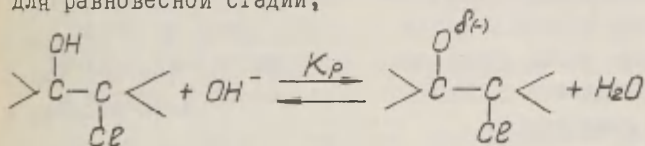
z - формальный заряд иона

Согласно этой формуле для реакций такого типа должна быть линейная зависимость $\lg K$ от $1/D$, а так как $z^* > z_A$, то с уменьшением D должен увеличиваться $\lg K_{\text{эксп}}$, что и наблюдалось экспериментально. Из формулы очевидно, что для прямой в координатах $\lg K_{\text{эксп}} - 1/D$ величина $\frac{e^2 \cdot z^2}{2RT} \left(\frac{1}{z_A} - \frac{1}{z^*} \right)$ есть $\text{tg} \alpha$.

В формуле $\frac{e^2 \cdot z^2}{2RT} \left(\frac{1}{z_A} - \frac{1}{z^*} \right) = \text{tg} \alpha$ для данной реакционной серии все величины одинаковы, кроме z^* . Величина ионного радиуса зависит от сольватной оболочки: чем ион или молекула меньше сольватирована, причиной чего может служить меньшая электронная плотность, тем меньше ионный радиус. Из всех рассмотренных хлоргидринов наименьший $\text{tg} \alpha$ должен быть у хлоргидрина м-нитростирола, и, как следует из формулы он должен иметь наименьший $\text{tg} \alpha$, а хлоргидрин п-метилстирола - наибольший. Этот вывод противоречит нашим экспериментальным результатам. Причина такого противоречия лежит в многостадийности реакции.

Рассмотрим влияние сольватации на отдельные стадии.

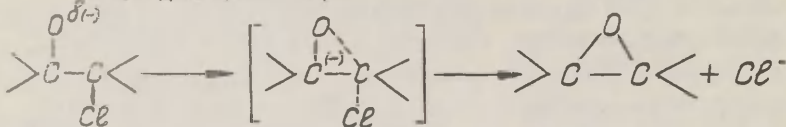
Согласно имеющейся теории [3], чем больше разница в полярности исходного и промежуточного состояния, тем выше чувствительность таких реакций к изменению полярности (сольватирующих свойств) растворителя. Это является отражением различной сольватируемости и, следовательно, различного вклада энергии сольватации в энергию исходного и конечного состояния молекул. Для равновесной стадии,



Ввиду значительно большей склонности к сольватации гидроксила по сравнению с алколят-ионом ясно, что уменьшение сольватирующей способности растворителя должно сдвигать равновесие вправо. Это вызывает увеличение K_p .

и, следовательно $K_{\text{эксп}}^+$

На стадии циклизации



наибольшая разность полярности исходного и переходного состояния у хлоргидрина п-метилстирола, ρ (-) заряд у которого наибольший. (По сравнению с алколят-ионом изменение сольватации переходного комплекса меньше, ввиду делокализации в нем заряда). Поэтому для этой стадии наибольший $\lg K$ у хлоргидрина п-метилстирола.

Наблюдаемый порядок увеличения чувствительности от п-метил- к м-нитрозамещенным хлоргидринам является отражением определяющей роли равновесной стадии в общем механизме образования окисей стирола. Следующие причины создают благоприятные условия для равновесной стадии:

1. Значительное изменение $\Delta H_{\text{сольв}}$ для всего ряда хлоргидринов, вызванное изменением плотности заряда аниона (сольватация гидроксила постоянная).

2. Большое абсолютное значение $\Delta H_{\text{сольв}}$ из-за значительной разницы размеров ионов.

В стадии циклизации разница в полярности исходного и промежуточного состояния меньше, а размеры сольватируемых объектов вообще одинаковы.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что фактор сольватации играет в этой реакции большую (если не главную) роль. В свете этого становится понятным, почему влияние заместителей проявляется в основном в равновесной стадии и мало - в стадии циклизации.

Тангенсы угла наклона соответствующих хлоргидринов не плохо коррелируются с индукционными ароматическими постоян-

ными σ^0 (коэффициент корреляции $r = 0,933$), причем положительное значение ρ^0 свидетельствует об определяющей роли равновесной стадии.

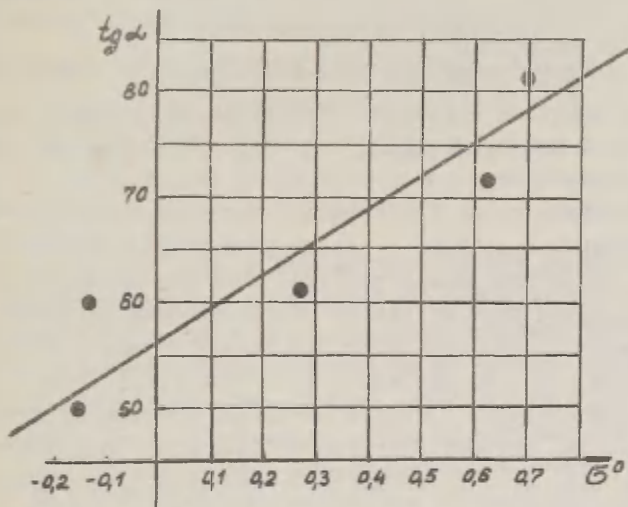


Рис. 2 - Зависимость $\text{tg } \alpha$ (параметра, характеризующего чувствительность к изменению полярности среды) от постоянных σ^0 .

Таким образом, отдельным независимым методом показано, что влияние заместителей в реакции хлоргидринов стирола с гидроксидом определяется их влиянием на равновесную стадию. Этот вывод, сделанный на основе двух независимых методов: непосредственного определения $k_{\text{эксп.}}$ и K_p с одной стороны (см. пред. статью) и изучения взаимодействия различных хлоргидринов в водно-диоксановых средах - с другой, объясняет также причину различной чувствительности отдельных стадий к заместителям.

Здесь же уместно указать, что сделанный нами вывод о том, что в случае хлоргидринов стирола основным источником увеличения скорости реакций в водно-диоксановых растворах

является равновесная стадия, расходуется с заключением, сделанным для аналогичной реакции этиленхлоргидрина. Возможно, это является отражением различного вклада отдельных стадий в этих реакциях или же является результатом небольшого количества изученных объектов производных этиленхлоргидрина. Например, нам кажется спорным утверждение /4/ о том, что увеличение соотношения $\frac{\text{CH}_2\text{X}-\text{CH}_2\text{O}^-}{\text{CH}_2\text{X}-\text{CH}_2\text{OH}^-}$ от 0,04 до 0,17 в водно-диоксановых растворах в пределах изменения Δ от 75 до 55 является результатом ошибок и допущений. Возможно, это увеличение как раз указывает на значительную роль равновесной стадии.

В заключение можно отметить, что изучение взаимодействия хлоргидринов стирола с гидроксидом в водно-диоксановых средах различной диэлектрической постоянной оказалось ценным для выяснения роли отдельных стадий в общем механизме реакций. Такой подход нам кажется весьма полезным для изучения реакционных серий, где имеет место многостадийный механизм. Изучение реакций в средах различной полярности позволяет в некоторых случаях получать информацию о роли отдельных стадий, т.е. дает возможность заглянуть в детали реакционного механизма.

Литература:

1. Е. Баранцевич, Т. Темникова, ЖОрХ, 2, 648, (1966)
2. К. Ингольд, Механизмы реакций и строение органических соединений, ИЛ, 230, (1959)
3. Н. Эмануэль, Д. Кнорре, Курс химической кинетики, Высшая школа, 133, (1962).
4. W. Woodland, R. Carlin, I. Warner.
J. Am. Chem. Soc., 75, 5840, (1953)

The synthesis and reaction kinetics of substituted styrene chlorohydrins with bases. IV. The effect of solvent polarity on reactions of styrene chlorohydrins with hydroxide ion.

E.N.Barancevich, T.I.Temnikova

The State Institute of Applied Chemistry,
Leningrad

Received May 20, 1966.

Summary

The essential role of solvation in the reactions of styrene chlorohydrins with bases was noted in previous communication. In this connection the authors were interested in investigating the effects of solvent polarity changes on all reactions studied. Kinetics of reactions was studied in dioxane-water media of various dielectric constants (D) using the conductometric procedure.

A graphical presentation of the linear relationship of $\lg K$ vs. $1/D$ is given for all reactions studied ($D= 83-62$). The different slopes of the plots (fig.1) correspond to various sensibilities of the reactions to medium polarity changes. The observed slope ($\text{tg } \alpha$) increase from $p\text{-CH}_3$ to $m\text{-NO}_2$ chlorohydrins testifies to the principal role of equilibrium step in the general styrenes oxides formation mechanism.

Our conclusion that equilibrium step is the main source of increasing the reaction rate in dioxane-water solvent disagrees with the data received for the same reaction of ethylene chlorohydrin /4/.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ИОНИЗАЦИИ НИТРОЭФИРА ПРИ ВЗАИ- МОДЕЙСТВИИ С ТРИМЕТИЛАМИНОМ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

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

Поступило 27 мая 1966 года

В предыдущих сообщениях^{1,2} мы показали возможность применения корреляционных уравнений для описания зависимости относительной основности третичных алифатических аминов от их строения в диполярных апротонных растворителях и в их смесях с метиловым спиртом, а также в алифатических спиртах. В последнем случае мы показали возможность применения уравнения перекрестной корреляции, описывающей зависимость реакционной способности амина как от строения амина, так и спирта. В целях проверки полученных выводов мы определили константы равновесия реакции нитроэфира с триметиламином в диметилсульфоксиде, диметилформамиде и ацетонитриле, а также в метиловом, этиловом, изопропиловом и бензиловом спиртах.

Триметиламин изготовляли из хлористого триметиламмония марки "ч" под действием насыщенного водного раствора КОН, высушили твердым КОН и пропускали через 0,05 М раствор $(C_2H_5)_4^{NJ}$ или $(C_2H_5)_4^{NBr}$ (в зависимости от применяемого растворителя) в исследуемом растворителе до получения $\sim 1,5$ М раствора в отношении амина. Точная концентрация амина в растворе определялась титрованием HCl по метилоранжу.

Полученный раствор амина прибавлялся при полярографировании к раствору нитроэфира в исследуемом

растворителе вместо чистого амина, как описано ранее³. Для диполярных апротонных растворителей мы получили следующие результаты (табл. I).

Таблица I

lg K реакции нитроэфира с триметиламином в диполярных апротонных растворителях

Растворитель	lg K
DMSO	-1,15 ± 0,04
DMFA	-2,18 ± 0,08
CH ₃ CN	-2,86 ± 0,12

Сопоставляя lg K в DMSO с lg K в DMFA и lg K в CH₃CN, соответствующие точки довольно хорошо ложатся на прямые, полученные для аналогичных точек аминов, исследованных нами ранее¹ (рис. I). Постоянная S, (мера предполагаемого квазиоднородного взаимодействия¹) вычисленная на основе полученных данных, для CH₃- группы -0,39. Вычисленные на основе полученного значения S lg K для DMFA и CH₃CN соответственно -2,22 и -2,99, которые весьма близки к lg K, найденным экспериментальным путем.*

С другой стороны, сравнивая между собой lg K триметиламина, измеренные в алифатических спиртах, и lg K, вычисленные по уравнению перекрестной корреляции для алифатических спиртов², имеет тоже место удовлетворительное совпадение результатов. (табл. 2)

* Вычисление велось по уравнению¹

$$\lg K = \lg K_0 + \rho^* \sigma^* + \delta^1 S$$

где для DMFA $\lg K_0 = -1,15$; $\rho^* = 1,99$; $\delta^1 = 2,74$
 для CH₃CN $\lg K_0 = -2,18$; $\rho^* = 0,26$; $\delta^1 = 2,07$

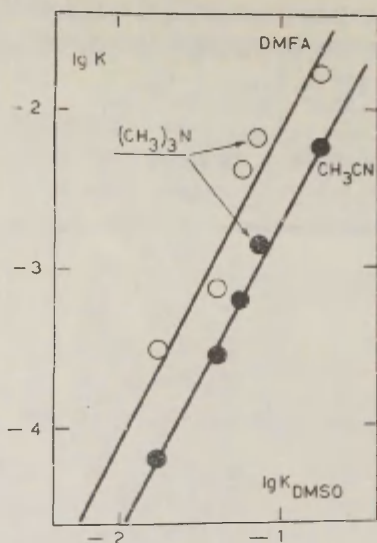


Рис. I. Зависимость $\lg K$ для различных аминов в DMFA и CH_3CN от соответствующих величин в DMSO.

Таблица 2

Сравнение вычисленных и экспериментальных $\lg K$ реакции нитроэфира с триметиламином в алифатических спиртах

Спирт	$\lg K$ вычисл.	$\lg K$ эксперим.	$\Delta \lg K$
CH_3OH	-1,55	-1,39 \pm 0,03	-0,16
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-1,72	-1,85 \pm 0,08	+0,13
изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	-2,42	-2,46 \pm 0,03	+ 0,04
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	-3,25	-3,13 \pm 0,08	-0,12

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Х.Р.Тимотхеус, А.И.Тальвик, Этот сборник, т.Ш
вып.1(7), 158 (1966).
2. Х.Р.Тимотхеус, А.И.Тальвик, Этот сборник, т.Ш
вып.1(7), 174 (1966).
3. Х.Р.Тимотхеус, А.И.Тальвик, Этот сборник, т.1
вып.2, 171 (1964).

The Study of the Ionization of Ethyl Nitroacetate
in Reaction with Trimethylamine in Non-aqueous
Media.

H.Timotheus, A.Talvik
Chemistry Department, Tartu State Univer-
sity, Tartu, Estonian S.S.R.

received May 27, 1966.

S u m m a r y

In our last papers^{1,2} we demonstrated the possibility of using correlation equations in order to describe the dependence of relative basicity of tertiary aliphatic amines on their structure in different protic and polar aprotic media. In order to check our presumptions we estimated polarographically the equilibrium constants K of the reaction between trimethylamine and ethyl nitroacetate in all individual media studied by us. The agreement between $\lg K$ measured and $\lg K$ calculated by means of correlation equations^{1,2} was rather good in all cases.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ
РЕАКЦИИ МЕТАЛЛИРОВАНИЯ ТРИФЕНИЛМЕТАНА n -БУТИЛЛИТИЕМ

Е.А.Коврижных, Ф.С.Якушин, А.И.Шатенштейн

Физико-химический институт им.Л.Я.Карпова. Москва

Поступило 17 июня 1966 г.

Скорости реакций, идущих при участии литийалкилов, очень сильно зависят от растворителя. Однако в литературе имеется сравнительно мало работ, позволяющих количественно оценить влияние растворителей на кинетику таких реакций. Укажем на исследования полимеризации, инициированной литийалкилами, обзор которых дан в (1), и измерения кинетики следующих реакций n -бутиллития ($BuLi$): присоединения к 1,1-дифенилэтилену (2-4), металлизации трифенилметана (5-7) и взаимодействия с 1-бромоктаном (8).

В лаборатории была изучена (9,10) кинетика реакции n -бутиллития с n -бутилбромидом в гексановом растворе при добавлении переменных количеств диметилового и диэтилового эфиров этиленгликоля (ДМЭ, ДЭЭ), тетрагидрофурана (ТГФ) и диэтилового эфира (ДЭ). Найдено, что они изменяют скорость реакции в последовательности: ДМЭ > ДЭЭ > ТГФ > ДЭ.

Анализ зависимости константы скорости реакции от соотношения молярных концентраций эфиров и $BuLi$ указывает (8-10) на то, что в случае эфиров с одним атомом кислорода (ДЭ, ТГФ) кинетически активным является сольват, в котором на два моля $BuLi$ приходится один моль эфира. В случае ДЭЭ и ДМЭ один атом лития соединен с обоими атомами кислорода молекулы эфира (10). Представляет интерес изучить, как те же эфиры влияют на скорость реакции с трифенилметаном (ТФМ), причем в более широком интервале концентраций эфира, вплоть до 90 об.%. Для указанной реакции можно также определить величину кинетического изотопного эффекта водорода (КИЭ), что важно при обсуждении механизма реакции.

Кинетику металлизации трифенилметана н.бутиллитием измеряли спектрофотометрическим методом в ДЭ, ТГФ, триэтиламин (ТЭА) и при различных соотношениях между количествами ДЭ и ТГФ, ДЭ и ДЭЭ, гексана (ГС) и ТГФ. Все системы, за исключением последней, содержали 10 об.% ГС. В большинстве опытов в реакцию вводили 40-50-кратный избыток BuLi по отношению к ТФМ.

Положение максимума поглощения неодинаково в разных системах (рис.1). При переходе от ДЭ к ТГФ максимум поглощения сдвигается в красную область на 65 мμ, при добавлении 11 об.% ДЭЭ к ДЭ - на 60 мμ, а при увеличении содержания ТГФ в ГС от 0 до 90 об.% - сдвиг максимума составляет, примерно, 80 мμ, причем его положение изменяется особенно заметно при введении малых добавок ТГФ. Так, при добавлении 1 об.% ТГФ сдвиг составляет, примерно, 30 мμ (см. рис.1, справа). Максимум поглощения в ТЭА, как и в ДЭ, находится в области 430-435 мμ.

Аналогичную картину наблюдали в близких системах другие авторы. Так, в работах (11,12) отмечен сдвиг максимума поглощения 1,1-дифенилгексиллития и трифенилметиллития, а в работе (13) - для бензофеноннатрия в электронодонорных растворителях. Батохромный сдвиг, наблюдаемый в этих системах, содержащих ионные пары, может быть объяснен тем, что сольватация катиона сопровождается разделением зарядов в ионной паре. С этим связано уменьшение энергии электронного перехода.

Молярный коэффициент экстинкции (ϵ) в положении максимума кривой поглощения света растворами трифенилметиллития в каждой из систем мы находили следующими способами: I - по максимальному значению оптической плотности реакционной смеси (D_{∞}); II - по оптической плотности (D_c) соответствующей определенной глубине реакции, которую устанавливали, определяя содержание дейтерия в ТФМ, выделенном после обрыва реакции добавлением D_2O . В том случае, когда было возможно применение обоих способов (система: 90 об.% ТГФ - 10 об.% ГС), значения ϵ оказались в пределах точности определения одинаковыми.

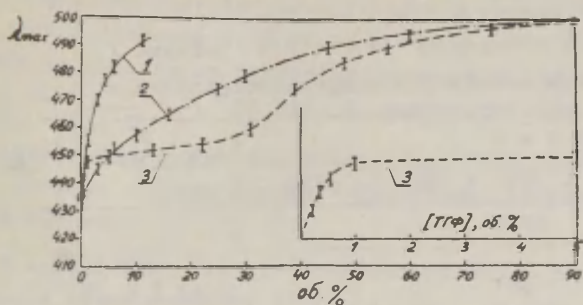


РИС.1 Зависимость положения максимума поглощения растворов трифенилметиллита от концентрации ДЭ в ДЭ (1), ТГФ в ДЭ (2) и ТГФ в ГС (3).

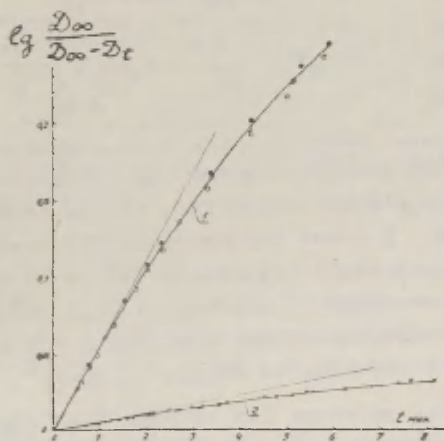


РИС.2 Кинетические кривые реакции металлования обычного (1) и дейтерированного (2) ТМ. Точки с разным обозначением относятся к опытам, поставленным параллельно.

В таблице I приводятся величины ϵ , средние из 3-4 измерений.

Таблица I.

Коэффициенты экстинкции трифенилметиллития

С и с т е м а					$\epsilon \times 10^{-4}$	Метод
ГС	ДЭ	ТГФ	ДЭЭ	ТЭА		
об.%						
10	-	90	-	-	$2,83 \bar{+} 0,07$	I
"	-	90	-	-	$2,75 \bar{+} 0,1$	П
"	30	60	-	-	$2,60 \bar{+} 0,05$	I
"	60	30	-	-	$2,30 \bar{+} 0,05$	I
"	90	-	-	-	$1,95 \bar{+} 0,1$	П
"	86	-	4,3	-	$2,07 \bar{+} 0,07$	П
"	-	-	-	90	1,90	П
78	-	22	-	-	$2,70 \bar{+} 0,05$	I
87	-	13	-	-	$2,65 \bar{+} 0,05$	I
99	-	I	-	-	2,25	П

Если для системы ДЭ-ТГФ величина ϵ изменяется, примерно, линейно с концентрацией ТГФ, то для системы ТГФ-ГС зависимость ϵ от концентрации ТГФ имеет более сложный вид: при уменьшении содержания ТГФ от 90 до 13 об.% величина ϵ существенно не изменяется ($2,7 \cdot 10^4 - 2,8 \cdot 10^4$), тогда как его значение, найденное способом П при концентрации ТГФ, равной I об.%, заметно меньше ($2,25 \times 10^4$).

При кинетических расчетах для системы ДЭ-ТГФ учитывали установленную зависимость ϵ от концентрации ТГФ, для системы ТГФ-ГС во всей области концентраций меньших 90 об.% принимали $\epsilon = 2,7 \times 10^4$.

В пределах концентраций трифенилметиллития, равных $10^{-3} - 10^{-4}$ моль/л, закон Веера выполняется достаточно хорошо. Реакция имеет первый порядок относительно ТФМ. Наблюдаемое с ростом глубины превращения отклонение от первого порядка

связано с постепенным разложением BuLi эфиром. Такое отклонение наблюдается сильнее всего в опытах с 90%-содержанием ТГФ. Константу скорости псевдопервого порядка определяли по начальному наклону кинетической кривой в координатах $\lg \frac{D_{\infty}}{D_{\infty} - D_t} - t$. На рис. 2 приводятся примеры кинетических кривых реакции металлирования ТФМ обычного изотопного состава и углеводорода, содержащего дейтерий в метиновой группе.

В табл. 2 даны средние значения из 3-8 измерений констант скорости металлирования обычного (k_H) и дейтерированного (k_D) трифенилметана.

Таблица 2

Средние значения констант скорости металлирования обычного (k_H) и дейтерированного (k_D) трифенилметана при 25°.

Состав реакционной среды ^{x)} :				$k_H \cdot 10^3$	$k_D \cdot 10^3$	k_H/k_D
ДЭ	ТГФ	ДЭЭ	ТЭА			
об. %				---	---	
90	-	-	-	0,27	0,028	9,6
-	90	-	-	140	14,5	9,6
89	-	0,6	-	0,85	0,083	10,2
88	-	1,8	-	2,05	0,197	10,4
86	-	4,3	-	4,30	0,42	10,2
-	-	-	90	0,047	0,0050	9,4

^{x)} ГС - 10 об. %.

Таким образом, в зависимости от растворителя (k), мин^{-1} при 25° изменяется следующим образом:

Растворитель	ТГФ ^{x)}	ДЭЭ ^{xx)}	ДЭ ^{x)}	ТЭА ^{x)}
$k \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1}$	140	9,5	0,27	0,047
к/к (ТЭА)	3000	(205)	6	I

^{x)} 10 об. % ГС. ^{xx)} ДЭЭ - II об. %, ДЭ - 79 об. %, ГС - 10 об. %

В нижней графе указаны относительные константы скорости, выраженные по отношению к k_{TGA} ; данные для ДЭЭ поставлены в скобки, так как его концентрация в системе гораздо меньше (11,3 об.%), чем в случае остальных растворителей (90 об.%).

В согласии с полуколичественными наблюдениями Гильмана (5), скорость металлизации ТФМ бутиллитием в ТГФ гораздо выше, чем в ДЭ. Ваак и Вест (6) для реакции металлизации ТФМ в ТГФ получили несколько меньшую величину константы скорости ($k = 0,10 \text{ мин}^{-1}$ при 22°), чем мы. Это отличие, по-видимому, является следствием не вполне одинаковых условий проведения опытов в обеих работах — различий в температуре, в концентрации $BuLi$. Кроме того, мы проводили первое измерение раньше, чем в (6), что существенно, так как $BuLi$ быстро разлагается в ТГФ.

Результаты опытов, выполненных со смесями растворителей: ДЭ-ТГФ, ДЭ-ДЭЭ и ГС-ТГФ, представлены на рис.3, где по оси абсцисс отложены концентрации вторых компонентов указанных смесей.

При низких концентрациях ТГФ или ДЭЭ в ДЭ константы скорости растут пропорционально концентрациям, причем ускорение несколько больше в случае ДЭЭ. При концентрации выше 11 об.% кривые, по-видимому, пересекаются. При одинаковом содержании ТГФ скорость реакции в системе ДЭ-ТГФ несколько выше, чем в системе ГС-ТГФ. Это различие тем меньше, чем больше концентрация ТГФ. Зависимость константы скорости от концентрации ТГФ имеет интересную особенность. В области его концентраций в гексановом растворе меньших 5 об.% кривая отсекает на оси абсцисс отрезок, соответствующий $C_{TGF} = 0,36 \text{ об.}\%$ или $0,04-0,05 \text{ моль/л.}$ Это отвечает стехиометрическому отношению молярных концентраций $BuLi$ и ТГФ, равному двум, так как $C_{BuLi} = 0,089 \text{ моль/л.}$ Отмеченный факт может служить дополнительным подтверждением высказанного в (10) предположения относительно образования сольвата $BuLi$, в котором на два моля $BuLi$ приходится один моль ТГФ. Однако, в отличие от реакции $BuLi$

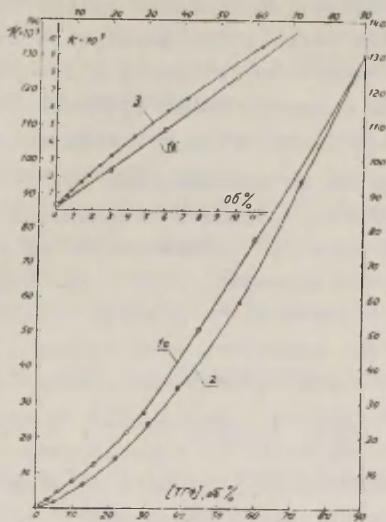


РИС.3 Зависимость константы скорости от концентрации ТГФ в ДЭ (1а и 1б), ТГФ в ГС (2) и ДЭЭ в ДЭ (3).

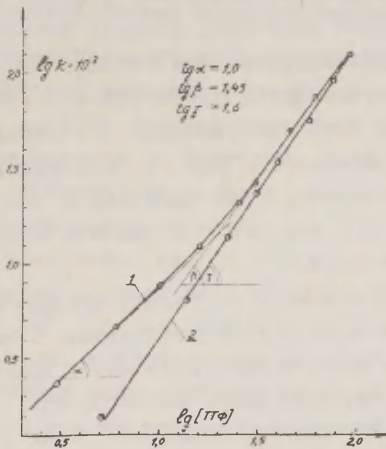


РИС.4 Зависимость логарифма константы скорости от логарифма концентрации ТГФ в ДЭ (1) и ГС (2).

с BuBr само по себе образование такого сольвата еще не достаточно для того, чтобы реакция металлизации ТФМ шла с заметной скоростью, и только в присутствии избытка ТГФ по сравнению с количеством, требующимся для образования указанного сольвата, скорость реакции растет.

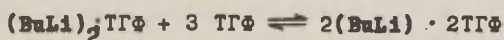
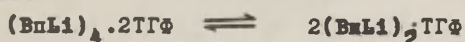
Порядок реакции по концентрации ТГФ для систем ДЭ-ТГФ и ГС-ТГФ находили из графика в координатах: $\lg(k \cdot 10^3) - \lg C_{\text{ТГФ}}$ (рис. 4). Для системы ГС-ТГФ, независимо от концентрации ТГФ, порядок равен, примерно, $3/2$, а для системы ДЭ-ТГФ он изменяется от первого - в области низких концентраций ТГФ (< 9 об.%) до, примерно, трех вторых - в области концентраций ТГФ больших 30 об.%. Объяснение низкой активности сольватов состава $(\text{BuLi})_2 \cdot \text{ТГФ}$ и переменного порядка реакции металлизации по концентрации ТГФ не просто. Оно должно, в частности, учитывать в каком состоянии находится BuLi в изучаемых системах.

Известно, что литийалкилы (RLi) ассоциированы не только в инертных, но и в электронодонорных растворителях. Об этом свидетельствуют измерения степени ассоциации (I4, I5) и данные о порядке некоторых реакций литийорганических соединений по их концентрациям (6-10). Браун (I6) недавно показал несостоятельность широко распространенного представления о том, что при реакциях в углеводородах кинетически активным является RLi в виде мономера. Автор распространяет этот вывод и на растворы в электронодонорных растворителях, что пока нельзя считать экспериментально доказанным.

Необходимо учитывать не только сложность системы равновесий распада и сольватации ассоциатов BuLi (I5), но и специфические особенности реакции, в которой они участвуют. Это следует, например, из того, что сольватированная форма, соответствующая соотношению $\text{BuLi} / \text{ТГФ} = 2$, весьма активная при реакции BuLi с BuBr (I0); не эффективна при металлизации ТФМ. Кроме того, для первой реакции при одинаковых добавках ДЭ и ТГФ её скорости различаются лишь, примерно, в два раза, тогда как при добавлении

к ДЭ уже небольшого количества ТГФ скорость металлизации резко растет. Когда же содержание ТГФ достигает 90 об.%, константа скорости становится в 500 раз больше, чем в системе с таким же содержанием ДЭ.

Различия во влиянии ДЭ и ТГФ на ту и другую реакцию, а также дробный порядок реакции металлизации по концентрации ТГФ, равный 3/2 (для системы ГС-ТГФ), можно понять, если допустить, что активной формой $BuLi$ в этой реакции является мономерная частица $BuLi$, сольватированная двумя молекулами ТГФ, образующаяся в результате следующих равновесий:



Согласно данным Ваажа и Веста (7) о порядке реакции металлизации ТФМ по концентрации $BuLi$, степень ассоциации $BuLi$ в ТГФ составляет 2,6-3,9 или в среднем равна 3. Из этого следует, что основным ассоциатом $BuLi$ в ТГФ является либо гексамер, если в реакции активен димер, либо тример, если активной формой является мономер.

Для определения кинетического изотопного эффекта (КИЭ) при реакции металлизации измерена кинетика реакции с трифенилметаном, в котором водород метиновой группы практически полностью замещен на дейтерий. Препарат получили действием D_2O (99,8%) на раствор трифенилметилития в ТГФ. Для полноты дейтерирования эту операцию проводили повторно, после чего вещество выделяли, перегоняли в вакууме и затем перекристаллизовывали из этилового спирта. Т.пл. = 94° . Чистота препарата подтверждается также контрольным опытом, в котором ТФМ обрабатывали так же, как при получении дейтерированного препарата с тем только отличием, что на трифенилметилитий действовали обычной водой. Кинетические измерения дали тот же результат, что и опыты с исходным ТФМ.

Средняя величина КИЭ (k_H/k_D) для реакции металлизации ТФМ в ДЭ, ТГФ, ТЭА и смесях ДЭ с ДЭЭ равна 10

при 25° (табл.2). Эту величину надо считать нижним пределом КИЭ, если предположить, что небольшая доля протия осталась в метиновой группе трифенилметана. КИЭ ранее был определен при реакциях металлирования бензола (I7), толуола (I7) и тиофена (I8, I9).

Вещество	k_H/k_D	Ссылка
Трифенилметан	10(25°)	-
Толуол	4,6(20°)	I7
Тиофен	3,8(25°)	I8
Тиофен	6,6±0,3 (35°)	I9

Полученная нами величина заметно больше, чем в указанных работах, из которых точнее других (I9).

Работами нашей лаборатории (20) было доказано, что реакции металлирования и реакции изотопного обмена водорода с основаниями относятся к одному и тому же типу протофильного замещения водорода и протекают по сходному механизму. При изотопном обмене водорода в метильной группе толуола с раствором амида калия в жидком аммиаке (2I) и с раствором циклогексиламида лития в циклогексиламинe (22) установлены, соответственно, следующие значения КИЭ:

$$(k_H/k_D)_{0^\circ} = 9,4 ; (k_H/k_D)_{50^\circ} = 12.$$

Если допустить (23), что основной вклад в величину отношения k_H/k_D вносит различие в нулевых энергиях валентных колебаний или валентных и деформационных колебаний C-H и C-D связей ТФМ, то значения k_H/k_D будут соответственно равны 6,5 и 14 при 25°.

Литература

1. S.Bywater, Fortschr. d. Hochpolymerforsch.,
4, N1, 66 (1965).
2. A.G.Evans and D.B.George, J. Chem. Soc., 1961, 4653.
3. A.G.Evans and D.B.George, J. Chem. Soc., 1962, 141.
4. R.Waack, M.A.Doran and P.E.Stevenson,
J. Organometal. Chem. 5, 481, (1965)
5. H.Gilman and B.J.Gay, J. Org. Chem. 28, 1725, (1963).
6. R.Waack and P.West, J. Am. Chem. Soc. 86, 4494, (1964)
7. R.Waack and P.West, J. Organometal. Chem. 5, 188 (1966).
8. J.P.Eastham and G.W.Gibson, J. Am. Chem. Soc.,
85, 2171 (1963).
9. Е.А.Коврижных, В.М.Басманова, А.И.Шатенштейн, Реакционная
способность органических соединений, Тарту, 2, 135 (1965).
10. А.И.Шатенштейн, Е.А.Коврижных, В.М.Басманова,
"Кинетика и катализ", в печати.
11. R.Waack and M.Doran, Chem. and Ind., 1290, 1962.
12. R.Waack and M.Doran, J. Phys. Chem., 67, 148 (1963).
13. J.F.Garst, D.Walmsley, C.Hewitt, W.R.Richards and
E.R.Zabolotny. J. Am. Chem. Soc. 86, 412 (1964).
14. Z.K.Cheema, G.W.Gibson and J.P.Eastham,
J. Am. Chem. Soc. 85, 3517 (1963).
15. T.L.Brown, R.L.Gerteis, D.A.Bafus and J.A.Ladd,
J. Am. Chem. Soc. 86, 2135 (1964).
16. T.L.Brown, J. Organometal. Chem. 5, 191 (1966).
17. D.Bryce-Smith, V.Gold and D.P.N.Satchell,
J. Chem. Soc. 1954, 2743.
18. S.Gronowitz, K.Halvarsson, Arkiv för Kemi 8, 343 (1955).
19. D.A.Shirley and K.R.Barton, Tetrahedron, 22, 515 (1966).

20. А.И.Шатенштейн, "Изотопный обмен и замещение водорода",
Изд. АН СССР, М., 1960.
21. А.И.Шатенштейн, Ф.С.Якушин, М.И.Аршинова и Е.А.Яковлева,
Кинетика и катализ, 5, 1000 (1964).
22. A.Streitwieser, W.C.Langworthy and D.E. Van Sickle,
J. Am. Chem. Soc., 84, 251 (1962).
23. Л.Меландер, "Изотопные эффекты в скоростях реакций",
Изд. "Мир", М., 1964.

The Influence of the Electron-donating Solvents on the Rate of the Metallation of Triphenylmethane with n-Butyl Lithium.

E.A.Kovrizhnykh, F.S.Yakushin, A.I.Shatenstein
L.Y.Karpov Physicochemical Institute, Moscow.

Received June 17, 1966

S u m m a r y

The kinetics of the metallation of triphenylmethane (TPM) with n-butyl lithium (BuLi) has been investigated spectrophotometrically in the various mixtures composed from diethyl ether (DE), tetrahydrofuran (THF), triethylamine (TEA), diethoxyethane (DEE) and n-Hexane (Hex). The solvent compositions studied are listed in Table 1 (in the first 5 columns the vol. per cent for Hex, DE, THF, DEE and TEA are reported). The 40-50 fold excess of BuLi was used and the concentration of this reagent was 0,089 mole/l for all runs.

In TEA and DE the absorption maximum was in the range of 430-435 m μ . When DE is substituted by THF the bathochromic shift (65 m μ) was observed. The bathochromic shifts are connected also with the addition of 11 vol.% DEE to DE (60 m μ) and with the increase of the content of THF in Hex from 0 to 90 vol.% (~80 m μ) (see Fig. 1).

The value of molar extinction coefficient (ϵ) was estimated either using the maximal value of optical density (D_{∞}) either the value (D_t) corresponding to the fraction of the completion of reaction at the time t counting from the initiation of the reaction. This fraction was estimated by the means of quenching the reaction through addition D₂O and detecting the deuterium content in TPM separated after the completion of this procedure. The mean values of ϵ for the solutions of triphenyl lithium in THF, DE and

TEA are $2.80 \cdot 10^4$, $1.95 \cdot 10^4$ and $1.90 \cdot 10^4$ respectively. For the mixtures of DE and THF the value of ε is linearly related to the concentration of THF. For the mixtures of Hex and THF the value of $\varepsilon = 2.74 \cdot 10^4$ was used throughout all concentrations of THF less than 90 vol.%.

The pseudounimolecular rate constants obtained for different solvent mixtures are listed in Table 2 (the sequence of columns: vol. per cent of DE, THF, DEE, TEA, rate constant in min^{-1} (k_H), rate constant for $(C_6H_5)_3OD$ (k_D) and the kinetic isotopic effect (k_H/k_D)).

At concentrations of THF, DEE and DE less than 11 vol.% the rate constants are increasing proportionally to the concentrations of ethers. The acceleration effect is somewhat higher in the case of DEF. At the equal contents of THF the rate is higher in the mixture of DE - THF than in the mixture Hex - THF (Fig. 3). Extrapolation of the dependence of the rate constant on the concentration of THF (C_{THF}) in mixtures Hex - THF at C_{THF} 5 vol.% gives an intercept of the concentration axis which corresponds to $C_{THF} = 0,04-0,05$ mole/l or to the mole ratio of $C_{BuLi}/C_{THF} = 2$. On this

basis the conclusion can be drawn that the solvat of BuLi of the relevant composition does not participate in the metallation reaction.

The order of the reaction in respect to THF for the system DE - THF changes from 1 in the range C_{THF} 9 vol.% to 1.5 in the range C_{THF} 30 vol.%. For the system Hex - THF this order equals 1.5 independently of the concentration of THF. It is suggested, that the active particle is the monomer of BuLi solvated by 2 molecules of THF.

By the determination of the kinetic isotopic effect the metine-deuterated TPM (obtained by the addition of 99,8% D_2O to the solution of $(C_6H_5)_3OLi$ in THF) was used. The mean value of k_H/k_D at 25° equals 10 (see Table 2).

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ СРЕДЫ НА СКОРОСТЬ ПЕРЕГРУППИРОВКИ
КУМИЛПЕРБЕНЗОАТА

Н.В.Яблокова, В.А.Яблоков, О.Ф.Рачкова
Горьковский государственный университет им.Н.И.Лобачевского, кафедра физической химии, г.Горький.

Поступило 18 июня 1966 г.

В предыдущих сообщениях^{1,2} обсуждались результаты, касающиеся влияния специфической и неспецифической сольватации на скорость перегруппировки перафиров.

Настоящее сообщение посвящено исследованию влияния диэлектрической проницаемости /ДП/ среды на скорость перегруппировки кумилпербензоата /КПБ/.

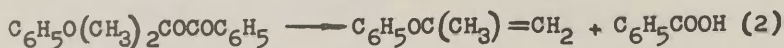
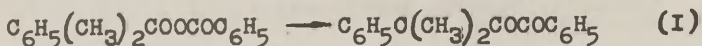
КПБ получали по методике, описанной в³. В качестве растворителей были использованы смеси н-октана с нитробензолом. н-Октан сушили кипячением с металлическим натрием и в дальнейшем разгоняли при атмосферном давлении и температуре 208–210°, а затем при пониженном давлении и температуре 89–90°C. Физико-химические данные очищенных растворителей удовлетворительно совпадали с литературными

ДП смесей н-октана с нитробензолом при различных температурах получены экстраполяцией и интерполяцией данных Ломовой и Шахпаронова⁴.

Кинетические исследования проводились по методике, описанной в⁵. Начальная концентрация КПБ была 0,05 М.

Перегруппировка КПБ в исследованных нами смешанных растворителях подчиняется кинетическому уравнению реакции первого порядка до глубины превращения 50–60% исходного вещества. В результате анализа продуктов реакции при полностью проведенной перегруппировке КПБ было найдено 94,2% бензойной кислоты /титрованием щелочью/ и 90% α -метилвинилфенилового эфира⁶ от теоретически рассчитанного /после извлечения бензойной кислоты из реакционной массы/. Спектроскопически α -метилвинилфениловый эфир в реакционной массе обнаруживается количественно /характерная частота поглощения, $\nu = 505 \text{ см}^{-1}$ /.

Результаты анализа продуктов реакции дают основание полагать, что при температурах 50-70°C КПБ превращается следующие превращения



Иодометрический метод анализа перекисного кислорода в исходном перэффире позволял следить за скоростью перегруппировки /реакция I /.

Исследование перегруппировки КПБ в неполярных растворителях: н-октане, н-нонане и толуоле показывает, что даже при 90°C содержание перекисного кислорода в исходном перэффире не изменяется в течение многих часов. Полярные растворители, такие как нитробензол, нитрометан, фурфурол и циклогексанон^{1,2} поляризуют исходную молекулу КПБ и способствуют миграции фенильной группы от атома углерода к перекисному кислороду. Можно считать, что в растворителях такого типа перегруппировке перэффира благоприятствует неспецифическое взаимодействие диполя перэффира с окружающими его диполями растворителя.

Электростатические представления оказались плодотворными для описания многих бимолекулярных процессов гидролиза хлорангидридов⁷⁻¹⁰. Уравнение Кирквуда¹¹ широко используется для качественных оценок реакций в растворах, а в ряде случаев позволяет провести и некоторые количественные расчеты.

Как нами установлено, константа скорости /k / перегруппировки КПБ меняется с изменением ДП по уравнению Кирквуда /рисунк/. Экспериментальные точки ложатся на прямые линии в согласии с требованиями теории

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{1}{2,3KT} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \sum \frac{\mu_i^2}{r_i^3} \quad (3)$$

где k - константа скорости перегруппировки КИБ в идеальном растворе; K - константа Больцмана; ϵ - диэлектрическая проницаемость среды.

$$\sum \frac{\mu_i^2}{r_i^3} = \frac{\mu_{\text{КИБ}}^2}{r_{\text{КИБ}}^3} - \frac{\mu_{\text{н}}^2}{r_{\text{н}}^3} \quad (4)$$

$\mu_{\text{КИБ}}$, $\mu_{\text{н}}$ и $r_{\text{КИБ}}$, $r_{\text{н}}$ - дипольные моменты и эффективные радиусы исходной молекулы КИБ и молекулы в активированном состоянии соответственно.

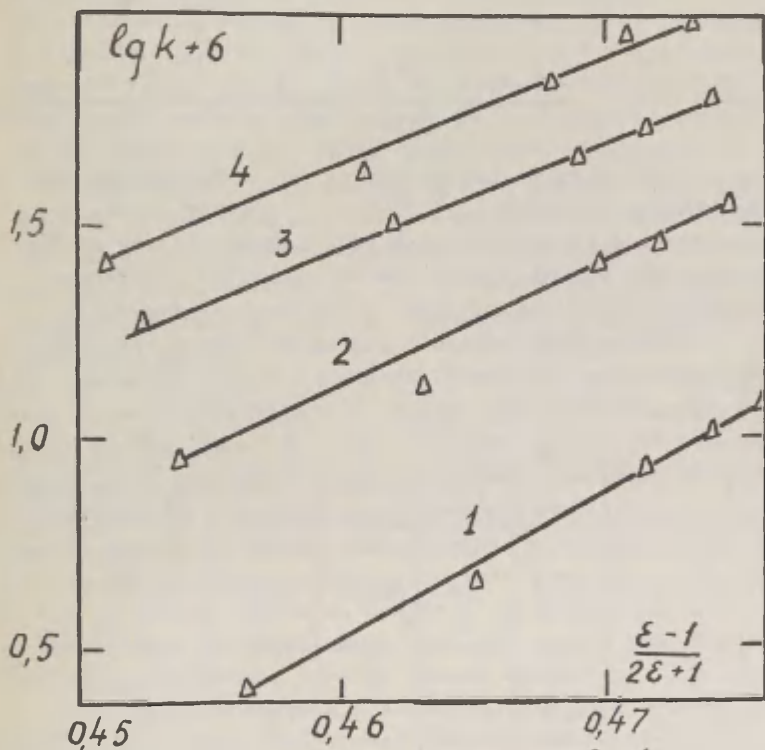


Рис. Зависимость $\lg k$ от $\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$

Прямые 1, 2, 3 и 4 соответствуют температурам 50, 60, 65 и 70°C

Основные параметры уравнения Кирквуда для перегруппировки КПБ приведены в таблице I .

Таблица I

$t^{\circ}\text{C}$	$-\lg k_0$	$-\frac{1}{2,3KT} \sum \frac{\mu_i^2}{r_i^3}$
50	21,4	34,6
60	18,85	28,8
65	16,4	25,8
70	15,9	25,0

Ускорение реакции с ростом ДП, а также отрицательное значение величины $\sum \mu_i^2/r_i^3$ говорят о том, что дипольный момент активированного комплекса больше дипольного момента исходной молекулы перэфира. Следовательно, переходное состояние является более поляризованным.

Была сделана попытка рассчитать дипольный момент активированного состояния. Дипольный момент КПБ можно принять равным дипольному моменту трет-бутилпербензоата, для которого Вердераме и Миллер^{I2} дали величину, равную 3,1 Д. Такое приближение вполне допустимо, если, например, учесть практическое равенство дипольных моментов гидроперекиси третичного бутила и гидроперекиси кумила^{I3}. Миллер с сотрудниками полагают, что отсутствие изменения в дипольных моментах при замене в перекиси метильной группы на фенильную обусловлено тем, что любое смещение электронной плотности в фенильном кольце за счет перекисной группы будет компенсироваться смещением в противоположном направлении из-за взаимодействия фенильной и метильной групп. Зная плотность КПБ при 50°C можно было определить молярный объем перэфира, а следовательно, и величину $r_{\text{КПБ}}^3$ равную $9,52 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$. Если принять, что радиус КПБ в активированном состоянии мало отличается от радиуса исходной молекулы КПБ, то по вычисленному при 50°C

$$-\frac{1}{2,3kT} \sum \frac{\mu_i^2}{r_i^3}$$

можно найти дипольный момент

активированного состояния. Полученное нами значение $I_4 D$ неправдоподобно. Это, очевидно, связано с тем, что эффективные радиусы исходной молекулы КПБ и активированного комплекса определены весьма приближенно.

Из температурной зависимости константы скорости в каждом смешанном растворителе были определены кажущиеся энергии активации E перегруппировки КПБ. Значения E изменяются от 22,5 до 25,1 ккал/моль при переходе от чистого нитробензола к 30 м% н-октана в нитробензоле. Так как ДП растворителя зависит от температуры, то полученные величины E не совсем точно отражают зависимость константы скорости от температуры в уравнении Аррениуса. Поэтому по кинетическим данным, представленным на рисунке, можно рассчитать изодиелектрические энергии активации E_ϵ / см. таблицу 2 /. Из значений E_ϵ вычислены основные параметры, характеризующие активированное состояние КПБ /табл2/.

Таблица 2 *

мол % $C_6H_5NO_2$	ϵ	$\Delta F_{эл}^*$ ккал/моль	ΔF^* ккал/моль	ΔF_o^* ккал/моль	E_ϵ ккал/моль	ΔH^* ккал/моль	ΔS^* э. ед.
100	30,9	-24,3	26,2	50,5	24,3	23,7	-7,6
95	28,3	-24,2	26,4	50,5	24,8	24,2	-6,8
90	25,8	-24,1	26,4	50,5	25,3	24,7	-5,4
80	20,9	-23,7	26,8	50,5	26,6	26,0	-2,5
70	16,7	-23,3	27,2	50,5	28,4	27,8	+1,9

* / Активационные параметры вычислены при 50°C.

Величина свободной энергии активации ΔF^\ddagger вычисляется согласно теории абсолютных скоростей¹⁴

$$\Delta F^\ddagger = 2,3 RT \left(\lg \frac{kT}{h} - \lg k \right) \quad (5)$$

при условии, что трансмиссионный коэффициент равен I.

При подстановке в уравнение 5 вместо $\lg k$ равной ему величины из уравнения Кирквуда получаем

$$\Delta F^\ddagger = 2,3 RT \left(\lg \frac{kT}{h} - \lg k_0 \right) + \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \sum \frac{\mu_i^2}{r_i^3} \quad (6)$$

где первое слагаемое представляет собой свободную энергию активации (ΔF_0^\ddagger) реакции перегруппировки КПБ в идеальном растворе. Как видно из табл.2, ΔF_0^\ddagger имеет довольно большое значение, что соответствует практически невозможности проведения реакции перегруппировки КПБ при 50°C в растворах, в которых взаимодействие между КПБ и средой незначительно. Второе слагаемое в уравнении 6 характеризует изменение электростатической части свободной энергии активации ($\Delta F_{эл}^\ddagger$). За счет $\Delta F_{эл}^\ddagger$ общее изменение свободной энергии при перегруппировке КПБ получается относительно малой величиной, что дает возможность осуществлять реакцию при температурах порядка 50-70°C.

Если в растворе, содержащем 30 мол% н-октана в нитробензоле активированный комплекс имел большую вероятность состояния, чем исходная молекула КПБ, то в чистом нитробензоле соотношение между энтропиями переходного и исходного состояний меняется на обратное. Увеличение отрицательного значения ΔS^\ddagger при переходе к чистому нитробензолу компенсируется уменьшением энтальпии активации так, что это, в конечном итоге, приводит к увеличению константы скорости реакции перегруппировки КПБ

В В О Д Ы

I. Установлено, что в смешанном растворителе нитробензол - н-октан при температурах 50-70°C скорость перегруппировки КПБ зависит от полярности среды в соответствии с

Уравнением Кирквуда.

2. Ускорение реакции с ростом ДП среди, а также отрицательные значения $\sum \mu_i^2/r_i^3$ свидетельствуют о высокой полярности активированного состояния.

3. Рассчитаны активационные параметры переходного состояния.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н.В.Яблокова, В.А.Яблоков, А.В.Бадянова, Кинетика и катализ, 1966 / в печати /.
2. Н.В.Яблокова, В.А.Яблоков, В.А.Шушунов, Сб., "Химия перекисных соединений", М., 1966 / в печати /.
3. Н.Носк, Т.Kropf, Chem. Ber, 88, 1544 (1955).
4. Н.Н.Ломова, М.И.Шахпоронов, Вестник московского ун-та, № 3, 33 /1961/.
5. Н.В.Яблокова, В.А.Яблоков, В.А.Шушунов, Кинетика и катализ, 7, 165 /1966/.
6. R.W. Martin, Analytical Chem., 21, 921 (1949)
7. E.I.Cairüs, I.M. Fraüshitz, J.Chem.Soc., 32, 169 (1960).
8. С.Г.Энтелмс, Г.П.Кондратьева, Н.М.Чирков, Высокомо-
мол. соед., 7, 1044 /1961/.
9. С.Г.Энтелмс, Р.П.Тигер, Э.Я.Невельский, И.К.Эпель-
баум, Изв.АН СССР, ОХН, 245 /1963/.
10. С.Г.Энтелмс, Р.П.Тигер, Э.Я.Невельский, И.К.Эпельба-
ум, Изв. АН СССР, ОХН, 249 /1963/.
11. I.G.Kirkwood, J.Chem.Phys., 2, 351 (1934).
12. T.D.Verderame, I.R.Rittenhouse J.G.Miller,
J.Chem. Phys., 66, 2185 (1962).
13. W.Lobinez, J.R. Rittenhouse, J.G. Miller,
J.Am.Chem.Soc., 80, 3505 (1958).
14. Г.Глестон, К.Лейдлер, Г.Эйринг, Теория абсолютных
скоростей реакций, М., 1948.

Medium Effect upon the Rate Constants of Rearrangement of Cumylperbenzoate.

N.V.Yablokova, V.A.Yablokov, O.F.Rachkova

Gorki State University

Received June 18, 1966

S u m m a r y

In this paper we demonstrated the effect of unspecific solvation on the rate of rearrangement of cumylperbenzoate for the system n-octane - nitrobenzene. The influence of dielectric constant on the rate constants is described by the Kirkwood equation.

The results are summarized in table 1 and figure 1. It was established that the rate of this reaction increases with the increase of dielectric constant of medium. This fact and negative values

$\sum \mu_i^2 / r_i^3$ led us to the conclusion, that

the transition state is more polar, than the ground state.

The activative parameters of rearrangement cumylperbenzoate were calculated.

The obtained value $\mu_{\ddagger} = 14$ D is unlikely.

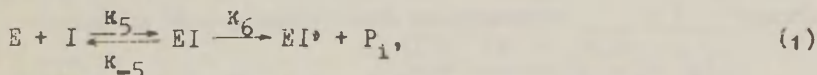
МЕТОД ОЦЕНКИ АНТИХОЛИНЭСТЕРАЗНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ
 ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А.П.Бресткин, Е.В.Розенгарт

Институт эволюционной физиологии и биохимии
 им. И.М.Сеченова Академии Наук СССР, Ленинград.

Поступило 17 мая 1966

Уже давно считается¹, что взаимодействие фосфор-
 органических ингибиторов (ФОИ) с холинэстеразой (ХЭ) проте-
 кает по схеме:



где E - ХЭ, I - ФОИ, EI - фермент-ингибиторный комплекс,
 EI* - фосфорилированная ХЭ, P₁ - спирт или кислота. Однако,
 вопреки этой распространенной точке зрения, антихолинэсте-
 разное действие ФОИ до сих пор оценивается по величине би-
 молекулярной константы k_{II}, вычисляемой по формуле:

$$k_{II} = \frac{2,3}{t [I]} \lg \frac{[E]_0}{[E]_t} = \frac{2,3}{t [I]} \lg \frac{A_0}{A_t}, \quad (2)$$

где A₀ - исходная активность ХЭ, т.е. скорость ферментатив-
 ного гидролиза ацетилхолина при стандартных условиях, про-
 порциональная исходной концентрации ХЭ - [E]₀, A_t - остаточ-
 ная активность ХЭ после инкубации ее с ФОИ в течении t ми-
 нут, пропорциональная [E]_t, причем [I] >> [E]₀. Как известно,
 формула 2 справедлива или для одноступенчатой (без комплек-
 са EI) необратимой реакции превращения E в EI*, или для дву-
 ступенчатой реакции, обе ступени которой протекают необрати-
 мо (схема 1 при k₋₅=0). Наблюдаемое понижение эксперименталь-
 ной k_{II} с возрастанием времени инкубации ХЭ с ФОИ^{2,3,4} ука-
 зывает на недопустимость игнорирования обратимости первой

ступени и, следовательно, на определенную неполноценность оценки антихолинэстеразной эффективности ФОИ по формуле 2.

Первая попытка решения этой задачи была предпринята Мейдом⁵. Однако, разработанный им метод встречает серьезные возражения. Чтобы были ясны недостатки этого метода, приводим вывод уравнения Мейна с необходимыми деталями, которые отсутствуют в его статье⁵. По существу без всяких к тому оснований Мейн предположил, что убывь EI за счет второй ступени реакции практически не нарушает равновесия в первой ступени, что равноценно допущению: $k_5 \gg k_6 \ll k_{-5}$. Исходя из этого,

$$[EI] = \frac{[E]_c [I]}{K_a} = \frac{([E]_0 - [EI] - [EI']) [I]}{K_a}$$

откуда

$$[EI] = \frac{([E]_0 - [EI']) [I]}{[I] + K_a}$$

где $K_a = \frac{k_{-5}}{k_5}$ — равновесная константа диссоциации комплекса

EI на E и I, $[E]_c$ — концентрация свободной ХЭ, равная

$$[E]_c = [E]_0 - [EI] - [EI'] \quad (3)$$

В соответствии с этим скорость образования EI'

$$\frac{d[EI']}{dt} = k_6 [EI] = \frac{k_6 [I] ([E]_0 - [EI'])}{[I] + K_a} \quad (4)$$

Интегрирование в пределах от t_1 до t_2 дает:

$$\ln \frac{[E]_0 - [EI']_1}{[E]_0 - [EI']_2} = \frac{k_6 [I]}{[I] + K_a} (t_2 - t_1) = \frac{k_6 [I] \Delta t}{[I] + K_a} \quad (5)$$

Далее Мейн делает второе необоснованное предположение, что

концентрация комплекса EI в известных пределах времени не изменяется в процессе реакции, а, следовательно, $[EI]_1 = [EI]_2$.

Отсюда в силу формулы 3:

$$[E]_0 - [EI']_1 = \frac{[E]_{c,1} - [EI]_1}{[E]_{c,1}}$$

$$[E]_0 - [EI']_2 = \frac{[E]_{c,2} - [EI]_2}{[E]_{c,2}}$$

Поскольку скорость (v) ферментативного гидролиза ацетилхолина, определяемая в стандартных условиях, пропорциональна

$[E]_c$, то

$$\frac{[E]_{c,1}}{[E]_{c,2}} = \frac{v_1}{v_2}$$

Таким образом, вместо уравнения 5:

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = 2,3 \Delta \lg v = \frac{k_6 [I] \Delta t}{[I] + K_a} \quad (6)$$

Откуда (формула 6 в ⁵):

$$\frac{1}{I} = \frac{\Delta t \cdot k_6}{2,3 \Delta \lg v \cdot K_a} - \frac{1}{K_a} = \frac{\Delta t \cdot K_1}{2,3 \Delta \lg v} - \frac{1}{K_a} \quad (7)$$

Величину $K_1 = \frac{k_6}{K_a}$ Мейн и предлагает применять для оценки ак-

тихолинэстеразной эффективности ФОИ, определяя ее графиче-
ским методом по экспериментальной зависимости $\frac{\Delta t}{2,3 \Delta \lg v}$
от $1 / I$.

Таким образом, вывод Мейна⁵ основан на двух пред-
положениях. Во-первых, что вторая ступень реакции не наруша-
ет равенства $k_5[E][I] = k_{-5}[EI]$ (см. уравнение 2 в ⁵), харак-
терного для состояния равновесия в первой ступени. Это не-
верно, т.к. согласно нашим данным⁴ k_6 соизмерима с k_{-5} и по-
тому первая ступень реакции далека от состояния равновесия.
Во-вторых, предположение Мейна, что $[EI]_1 = [EI]_2$ противо-
речит теории консекутивных реакций⁶, согласно которой при
протекании процесса по схеме 1 концентрация промежуточно-
го комплекса EI должна изменяться во времени по кривой с
максимумом и в любом интервале времени не может иметь пря-
мого участка, параллельного оси времени. Поэтому весь метод
Мейна нельзя считать приемлемым для оценки антихолинэсте-
разной эффективности ФОИ.

Недавно нами^{3,4} был разработан метод определе-
ния констант k_5 , k_{-5} и k_6 и предложен иной способ оценки
антихолинэстеразного действия ФОИ. В результате математи-
ческой обработки кинетических параметров схемы 1 было по-
лучено уравнение 8, которое удовлетворительно описывает из-
менение активности ХЭ во времени:

$$\frac{[E]_0}{[E]_t} = \frac{A_0}{A_t} = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{-(\lambda_2 + K[I])e^{-\lambda_1 t} + (\lambda_1 + K[I])e^{-\lambda_2 t}} \quad (8)$$

$$\text{где } K = \frac{k_5 k_6}{k_{-5} + k_6}; \quad (8a)$$

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left[-(\bar{k}_5 + k_{-5} + k_6) \pm \sqrt{\bar{k}_5^2 + k_{-5}^2 + k_6^2 + 2\bar{k}_5 k_{-5} + 2\bar{k}_5 k_6 - 2k_{-5} k_6} \right]$$

причем $\bar{k}_5 = k_5 [I]$; $\lambda_2 < \lambda_1 < 0$

$$\lambda_1 \cdot \lambda_2 = \bar{k}_5 k_6 \quad (8б)$$

$$\lambda_1 + \lambda_2 = -(\bar{k}_5 + k_{-5} + k_6) \quad (8в)$$

Как будет показано ниже, по экспериментальной зависимости A_t от t можно найти значения λ_1, λ_2 и K , а затем, используя уравнения 8а, 8б и 8в, вычислить величины k_5, k_{-5}, k_6 .

В настоящей работе представлены результаты исследования процесса взаимодействия ХЭ с различными ФОИ при разных температурах. По изменению константы равновесия $K_p = k_5/k_{-5}$ были рассчитаны термодинамические параметры, характеризующие процесс образования фермент-ингибиторного комплекса.

МЕТОДИКА

Фермент. Леофилизированный частично очищенный препарат холинэстеразы (ацилгидролазы ацилхолинов, КФ Э. I. I. 8) из сыворотки крови лошади производства Кашинцевской биофабрики.

Ингибиторы. О-этил-S-этилметилтиофосфонат (ЛГ-6I) и О-этил-S-(6,6-диметилгептил)-метилтиофосфонат (ЛГ-78) синтезированы Е.И.Годыной в лаборатории академика М.И.Кабачника в Институте элементоорганических соединений АН СССР^{7,8}.

Условия опыта. Реакционная смесь состояла из 7,7 мл воды; 0,1 мл 0,067 М фосфатного буфера pH 7,5; 0,4 мл раствора ХЭ (4 мг/мл) и 1 мл раствора ФОИ. Концентрацию ФОИ подбирали такой, чтобы после 20-минутной инкубации с ХЭ при 25° торможение составляло примерно 90%. Концентрация ФОИ (10^{-2} - 10^{-6} М) на много порядков превышала концентрацию активных центров ХЭ (10^{-9} М)⁹, что является непеременимым условием применения этого метода расчета^{3,4}. Через определенное

время инкубации при разных температурах (11, 25, 30 и 35°) реакцию останавливали добавлением 0,8 мл 0,2 М раствора ацетилхолинхлорида. Остаточную активность ХЭ определяли с помощью потенциометрического титрования уксусной кислоты, выделяющейся при ферментативном гидролизе ацетилхолина¹⁰. Специальными опытами показано, что при концентрации ацетилхолина, значительно превышающей концентрацию ФОИ, скорость ферментативной реакции в присутствии и в отсутствии ФОИ одинакова.

Кинетические измерения. На рисунке 1 приведена экспериментальная зависимость A_0/A_t от t . Поскольку из уравнения 8 следует, что

$$\left. \frac{d A_0/A_t}{d t} \right|_{t=0} = K[I]$$

то $\operatorname{tg} \alpha$ — тангенс угла наклона касательной к кривой в точке при $t=0$ и, соответственно, при $A_0/A_t = 1$ — дает искомую величину $K[I]$. $\operatorname{Notg} \alpha = 1/h$, где h — отрезок, отсекаемый касательной на оси абсцисс, поэтому $K[I] = 1/h$. Для построения кривой необходимы данные опытов с минимальными сроками инкубации. С учетом возможных ошибок, связанных с определением времени начала и конца реакции (приливание к реакционной смеси, содержащей ХЭ, соответственно, растворов ФОИ и ацетилхолина и размешивание), мы выбрали 1,5; 2; 2,5 и 3-х минутные инкубации. При относительно больших t в силу неравенства $\lambda_2 < \lambda_1 < 0$ член $e^{\lambda_2 t}$ уравнения 8 близок к нулю. Следовательно, при указанных условиях вместо уравнения 8 получаем:

$$\frac{A_0}{A_t} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{(\lambda_2 + K[I])e^{\lambda_1 t}}$$

откуда

$$\frac{2,3}{t} \lg \frac{A_0}{A_t} = \frac{2,3}{t} \lg \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_2 + K[I]} - \lambda_2 \quad (9)$$

В соответствии с уравнением 9 в координатах $\frac{2,3}{t} \lg \frac{A_0}{A_t}$

от $1/t$ при относительно больших значениях t (10, 12, 14, 16 и 20 минут) экспериментальные данные должны дать прямую (см. рисунок 2). Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $-\lambda_1$, а

$$\operatorname{tg} \beta = \ln \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_2 + K[I]} = \ln Z.$$

Зная $K[I]$ и λ_1 и определив величину Z , легко рассчитать λ_2 :

$$\lambda_2 = \frac{\lambda_1 + Z \cdot K[I]}{1 - Z}$$

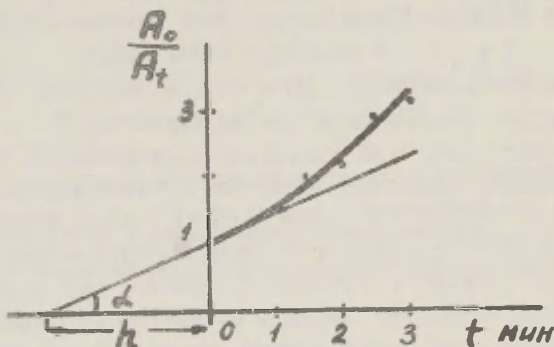


Рис. 1. Зависимость A_0/A_t от t

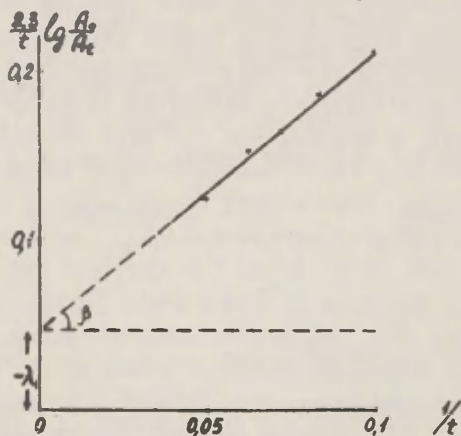


Рис. 2. Зависимость $\frac{2.3}{t} \lg \frac{A_0}{A_t}$ от $1/t$

В соответствии с формулами 8а, 8б и 8в находим k_5 , k_{-5} и k_6 :

$$k_5 = -\frac{M}{[I]} \quad (9a)$$

$$k_{-5} = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{K [I]} + \frac{\lambda_1 \lambda_2}{M} \quad (9б)$$

$$k_6 = -\frac{\lambda_1 \lambda_2}{M} \quad (9в)$$

где $M = \lambda_1 + \lambda_2 + \frac{\lambda_1 \lambda_2}{K [I]}$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 1. Из таблицы видно, что с изменением температуры меняется лишь k_5 , а величины k_{-5} и k_6 практически остаются неизменными. Этот экспериментальный факт согласуется с нашими представлениями о циклической структуре фермент-ингибиторного комплекса EI^{11} (см. рисунок 3). Вероятно, энергетические затраты необходимы лишь для образования циклического комплекса (k_5), в то время как его распад на исходные реагенты (k_{-5}) или с образованием фосфорилированной ХЭ и соответствующего меркаптана (k_6) не требует энергии активации.

Вычисленные термодинамические величины для процесса образования комплекса EI показывают, что исследованные ФОИ мало отличаются по значениям энергии активации, энтальпии и энтропии. Существенное различие обнаружено лишь в величинах свободной энергии: ЛГ-78 имеет значительно большее средство к ХЭ, чем ЛГ-61. Это, очевидно, связано с более выраженным гидрофобным взаимодействием.

Антихолинэстеразную эффективность ФОИ удобнее всего характеризовать величиной $K = \frac{k_5 \cdot k_6}{k_{-5} + k_6}$ (8а), которая рав-

Таблица I

Кинетические параметры процесса взаимодействия холипестеразы с 0-этил-S-этил-метилтиофосфинатом (ЛГ-6I) и 0-этил-S-(6,6-диметилгептил)-метилтиофосфинатом (ЛГ-78).

ФОИ	t, °C	$k_5,$ $M^{-1} \text{мин}^{-1}$	$k_{-5},$ мин^{-1}	$k_6,$ мин^{-1}	$E_{\text{акт}},$ ккал/моль	$\Delta F,$ ккал/моль	$\Delta H,$ ккал/моль	$\Delta S,$ энтр.ед.
ЛГ-6I	25	$(7,3 \pm 0,1) \cdot 10^1$	0,044 $\pm 0,012$	0,073 $\pm 0,010$	11,8	-4,4	15,2	65,8
	30	$(9,9 \pm 1,3) \cdot 10^1$	0,048 $\pm 0,013$	0,083 $\pm 0,010$				
	35	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^2$	0,037 $\pm 0,004$	0,065 $\pm 0,010$				
ЛГ-78	11	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^4$	0,030 $\pm 0,010$	0,071 $\pm 0,009$	13,2	-8,5	12,5	70,5
	25	$(7,5 \pm 0,6) \cdot 10^4$	0,046 $\pm 0,005$	0,071 $\pm 0,014$				
	35	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^5$	0,038 $\pm 0,010$	0,054 $\pm 0,009$				

на бимолекулярной константе k_{II} при $t = 0$. При сравнении

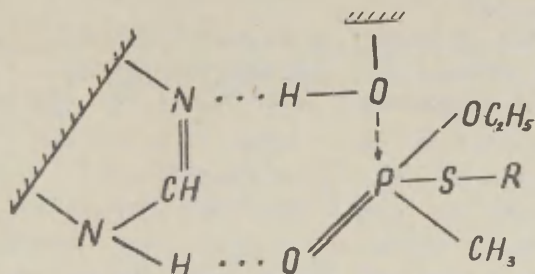


Рис.3. Структура фермент-ингибиторного комплекса EI.

исследованных ФОИ ЛГ-78 оказался эффективнее ЛГ-61 в 1000 раз (при 25° К равна, соответственно, $4,5 \cdot 10^4$ и $4,5 \cdot 10^1$ $\text{M}^{-1} \text{мин}^{-1}$). Коэффициент К дает также представление и о величине k_5 , т.к. $k_6 / (k_5 + k_6)$ по нашим данным колеблется в пределах 0,5 - 0,7.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aldridge W.N., Biochem.J., 1950, 46, 451.
2. Крысан J.L., Chavick L.E., Entomol.exptl appl., 1962, 5, 179.
3. Бресткин А.П., Брик И.Л., Сагал А.А., Докл.АН СССР, 1966, 167, 1381.
4. Бресткин А.П., Брик И.Л., Волкова Р.И., Розенгарт Е.В., Сагал А.А., в сб. Химия и применение фосфорорганических соединений, Тр.3.конференции, М., 1965 (в печати).
5. Maine R.L., Science, 1964, 144, 992.
6. Раковский А.Б., Z.Physik.Chem., 1907, 57, 321.

7. Годовиков Н.Н., Годына Е.И., Кабачник М.И., Михельсон М.Я., Розенгарт Е.В., Яковлев В.А., Докл.АН СССР, 1963, 151, 1104.
8. Бресткин А.П., Годовиков Н.Н., Годына Е.И., Кабачник М.И., Михельсон М.Я., Розенгарт Е.В., Яковлев В.А., Докл.АН СССР, 1964, 158, 880.
9. Яковлев В.А., Волкова Р.И., Докл.АН СССР, 1962, 146, 217.
10. Брик И.Л., Яковлев В.А., Биохимия, 1962, 27, 481.
11. Brestkin A.P., Rozengart E.V., Nature, 1965, 205, 388.

The method for the estimation of anticholinesterase efficiency of organophosphorus compounds.

A.P.Brestkin, E.V.Rozengart

Received May 17, 1966.

Summary

The aim of the paper is to discuss the mechanism of interaction of the cholinesterase (ChE) with organophosphorus compounds (OPC). The Maine method⁵ for calculation of the individual rate constants (see scheme 1) is analysed in detail. This method bases on two assumptions. 1) Maine supposes that the second step (cf. scheme 1) doesn't affect the equation: $k_5 [E][I] = k_{-5} [EI]$ (cf. Eqn. 2 in ⁵) characteristic for the equilibrium state in the first step. This assumption holds true provided $k_5 \gg k_6 \ll k_{-5}$. Actually, this is not a case, since the magnitudes of k_{-5} and k_6 are of the same order^{3,4} and that is why the process is far from the steady state (cf. the legend to the Eqn. 2 in ⁵). 2) Maine's assumption that $[EI]_1 = [EI]_2$ ($x/(e-q) = \text{Const}$ in ⁵) contradicts the theory of consecutive reactions⁶ since temporal relation of the concentration of the intermediate complex EI (scheme 1) must follow a curve with a maximum, and at any given interval this curve can't run parallel to the time axis. Therefore the Maine method can't be used for the estimation of anti-ChE efficiency of OPC.

Theoretically, it is possible^{3,4} to define the OPC anti-ChE efficiency as

$$K = \frac{k_5 k_6}{k_{-5} + k_6};$$

where K is equal to bimolecular rate constant k_{II} if $t=0$.

Studies on the interaction of ChE with OPC at various temperatures have been made. Variation in equilibrium constant $K_p = k_5/k_{-5}$ (see Table 1) enables to calculate the thermodynamic parameters of the formation of EI complex. Temperature affects only k_5 , a fact which supports a hypothesis¹¹ of a cyclic structure of EI complex.

КО ВНИМАНИЮ АВТОРОВ.

В дальнейшем редакция не имеет возможностей для оперативного перевода и оформления английских резюме. Поэтому начиная со следующей номера будут приниматься только статьи с полностью оформленными резюме на английском языке. Языковая корректура резюме осуществляться не будет и в случае обнаружения в них грубых ошибок они будут возвращены авторам для исправления.

Ещё раз подчеркиваем, что все публикуемые нами материалы размножаются точно в таком виде, в каком они поступают от авторов. Поэтому редакция просит обращать самое тщательное внимание на оформление присылаемых статей.

В 1966 г. будет выпущено ещё 2 номера сборника.

Редколлегия.

Письмо в редакцию.

Утверждение в списке статьи А.Б. Джиджелавы и др. на стр. 130 Сборника, т.2, вып. 3(5) А, октябрь, 1965г., что авторы метода количественного определения арилсульфо-гидразидов (ЖАХ, 20, 273 (1965)) "имели дело с веществами, недостаточно чистыми (?!) для аналитических измерений" является не корректным, поскольку все вещества для анализа были очищены до постоянных констант согласно литературным данным, о чем имеется указание в статье. Кроме того, метод анализа выдержал ряд проверок у нас и за границей, в том числе был использован и А.Б. Джиджелавой, Г.Д. Тицким и др. в их работе даже с бензольно - гексановыми смесями.

Ол. Швайка

Цена I руб.