

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
TARTU STATE UNIVERSITY



**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ V VOL.

ВЫП. 1 (15) ISSUE

Март 1968 March

ТАРТУ ★ TARTU

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
TARTU STATE UNIVERSITY

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ V VOL.

ВЫП. 1 (15) ISSUE

Март 1968 March

ТАРТУ ★ TARTU

СО Д Е Р Ж А Н И Е

стр.

I. Эффекты строения

Р.В. В и з г е р т, И.Е. К а ч а н к о, Передача влияния заместителей через двуядерные системы на серу сульфогруппы.	9
В.О. П и х л, Х.А. С и й л ь б е к, Т.А. Т е н н о, А.А. Р а н н е, А.И. Т а л ь в и к, Исследование кислотности некоторых бензоилацетонитрилов	27
А.П. Г р е к о в, В.В. Ш е в ч е н к о, Строение и реакционная способность производных гидразина ХУI. Исследование кинетики реакций арилгидразинов с фенилизоцианатом в бензоле.	37
А.П. Г р е к о в, В.В. Ш е в ч е н к о, Строение и реакционная способность производных гидразина ХУII. Кинетика реакций гидразидов карбоновых кислот с фенилизоцианатом в бензоле.	47
С.С. К а р а в а н, Т.Е. Ж е с к о, Т.И. Т е м н и к о в а, Зависимость между реакционной способностью и чувствительностью в системе α -бромдезоксibenзоины-ароматические амины.	60
Н.Н. З а ц е п и н а, А.В. К и р о в а, И.Ф. Т у п и ц ы н, Изучение СН- кислотности метилзамещенных гетероароматических соединений методом дейтерообмена.	70
Л.М. Л и т в и н е н к о, А.И. К и р и ч е н к о, А.С. С а в ч е н к о, Влияние структуры ацилирующего агента на катализируемое пиридином ацилирование ариламина.	90
В.К. Г о р ч а к о в с к и й, А.В. Ф и н к е л ь ш т е й н, Спектры поглощения и реакционная способность некоторых ароматических соединений. ХУI Щелочной гидролиз замещенных этилбензоатов.	104
Р.В. В и з г е р т, Р.В. С е н д е г а, Кинетика некатализируемого и щелочного гидролиза непредельных эфиров ароматических сульфокислот.	III

- А.А. Неймшева, И.Л. Книунянц, Спектральные характеристики и реакционная способность галоидангидридов карбоновых, фосфоновых, фосфиновых и сульфо-кислот. . I27
- И.В. Тальвик, А.И. Тальвик, Уточнение значения pK_a I-нитро-2-хлорэтана. I41
- Е.Я. Борисова, С.В. Богатков, Б.В. Унковский, Е.М. Черкасова, Основность жирноароматических амиоамидов и влияние удаленных полярных заместителей на основность. I48
- Р.И. Кругликова, Г.Р. Калинина, Основность ацетиленовых аминов и передача индукционного эффекта через тройную связь. I55
- Т.Д. Соколова, С.В. Богатков, Ю.Ф. Малина, Б.В. Унковский, Основность производных пиперидина и передача полярных эффектов через пиперидиновый цикл. III. I60

II. Механизмы реакции

- И.О. Шапиро, Ф.С. Якушин, И.А. Романский, А.И. Шатенштейн, Кинетический изотопный эффект в реакциях протофильного изотопного обмена водорода СН-кислот с диметилсульфоксидом. I68
- А.Туулметс, К определению индивидуальных констант скоростей в одном частном случае последовательных реакций I79

III. Эффекты среды

- Е.С. Минц, Т.Л. Михайлова, Е.Л. Голод, Л.И. Багал, Определение коэффициента активности три-нитрометана. I87
- Ю.Л. Халдна, Л.Э.-И. Эррелине, Х.И. Куура, Исследование кинетики гидратации хлорацетона. . . . I94

- Ю.Р. С и й г у р, Т. К о э м е т с, Ю.Л. Х а л д н а, Ис-
следование кинетики кислотного гидролиза этилацетата,
метилпропионата и этилпропионата методом газожидкост-
ной хроматографии. 204
- Ю.Л. Х а л д н а, Л.Э.-И. Э р р е л и н е, Х.И. К у у р а,
Кинетика реакции бромирования хлорацетона в водных раст-
ворах серной кислоты. 214

IV. Ферментативные реакции

- Е.В. Р о з е н г а р т, Ингибиторная специфичность холин-
эстеразы зрительных ганглиев кальмара. II. Антихолин-
эстеразная эффективность О-этил-S-алкил-метилтиофосфо-
натов. 227

V. Материалы для обсуждения

- В.В. Э в е р е в, Г.П. Ш а р н и н, И.Д. М о р о з о в а,
О влиянии нитрозаместителей на реакционную способность
фенилбензолных систем. 235
- Л.Е. Х о л о д о в, О проблеме количественного учета поляр-
ного сопряжения в ряду гетероциклических ароматических
соединений. 246
- Г.С. Л и т в и н е н к о, В.И. А р т в х и н, А.А. А н -
д р у с е н к о, Д.В. С о к о л о в, К.И. Х л у д -
н е в а, Стереохимия азотистых гетероциклов. XXI.
Относительно проводимости влияния водорода в шести-
членной гетероциклической системе. 263

C O N T E N T S
I Structural Effects

pp.
(Summaries)

P.W. Wisghert, I.E. Kachanko, The Transmission of the Influence of the Substituents over Dinuclear System on the Sulphur of Sulfo Group.	25
V. Pihl, H. Siilbek, T. Tenno, A. Ranne, A. Talvik, The Investigation of the Acidity of Several Substituted Benzoylacetonitriles.	36
A.P. Grekov, V.V. Shevchenko, Structure and Reactivity of the Hydrazine Derivatives XVI. Reaction Kinetics of Arylhydrazines with Phenylisocyanate in Benzene.	46
A.P. Grekov, V.V. Shevchenko, Structure and Reactivity of the Hydrazine Derivatives XVII. Reaction Kinetics of Carboxylic Acid Hydrazides with Phenylisocyanate in Benzene.	59
V.S. Karavan, T.E. Zhesko, T.I. Temnikova, Relation between Reactivity and Sensitivity in the System α -bromodesoxybenzoins-aromatic amines.	68
N.N. Zatssepina, A.W. Kiropva, J.F. Tupizin, The Study of CH-Acidity of Methylsubstituted Heterocyclic Compounds by the Isotopic Exchange Method.	88
L.M. Litvinenko, A.I. Kirichenko, A.S. Savchenko, The Influence of the Structure of Acylating Agent on Catalysing Acylation of Arilamine with Pyridine.	103
V.K. Gorchakovskiy, A.V. Finkelstein, Absorption Spectra and Reactivity of Some Aromatic Compounds. XVI Alkaline Hydrolysis of Substituted Ethyl benzoates.	110
K.V. Visshert, R.V. Sendeha, Kinetics of the Uncatalyzed and Alkaline Hydrolysis of the Unsaturated Esters of Aromatic Sulphoric Acids.	126

A.A. Neimysheva, J.L. Knuniant s, Spectral Characteristics and Reactivity of Halogen Anhydrides of Carboxylic-, Phosphinic-, Phosphonic- and Sulpho-Acids	140
I. Talvik, A. Talvik, More Precise Determination of the pK_a -Value of 1-nitro-2-Chloroethane.	146
E. Ja. Borisova, S.V. Bogatkov, B.V. Unkovsky, E.M. Cherkasova, The Basicity of Aryl-aliphatic Aminoamides and the Influence of Polar Substituents on their Base Strength.	153
R.I. Kruglikova, G.R. Kalinina, The Basicity of Acetylenic Amines and Transmission of Polar Effects through Triple Bonds.	159
T.D. Sokolova, S.V. Bogatkov, Ju.F. Malina, B.V. Unkovsky, E.M. Cherkasova, The Basicity of Piperidine Derivatives and Transmission of Polar Effects through Piperidine Ring. III.	166

II Reaction Mechanisms

I.O. Shapiro, F.S. Yakushin, I.A. Romanovsk'i, A.I. Shatenstein, The Kinetical Isotope Effect in Reactions of Protophilic Isotope Exchange of Hydrogen of CH-Acids with Dimethyl Sulphoxide. . .	178
A. Tuulmet s, Determination of the Individual Rate Constants in a Special Case of Consecutive Reactions.	186

III Solvent Effects

E.S. Mints, T.L. Mikhailova, E.L. Golod, L.I. Bagal, Determination of the Activity Coefficients of Trinitromethane.	193
Ü.L. Haldna, L.E.-J. Erreline, H.J. Kuura, Kinetics of the Hydration of Chloroacetone.	202
J.R. Siigur, T. Koemet s, Ü.L. Haldna, The Kinetics of the Hydrolysis of Ethylacetate, Methylpropionate and Ethylpropionate in Aqueous Sulphuric Acid, followed by Gaschromatography.	212

Ü.L. H a l d n a, L.E.-L. E r r e l i n e, H.J. K u u r a,
Kinetics of the Bromination of Chloroacetone.226

IV. Ensymatic Reactions

E.V. R o z e n g a r t, The Inhibitory Specificity of Cholin-
esterase from the Squid Optical Ganglia. II. Anticholin-
esterase Activity of the O-Ethyl-S-Alkyl-Methylthiopnos-
phonates. 234

V. Topics for Discussion

N.V. Z v e r e v, H.P. S h a r n i n, I.D. M o r o s o v a,
The Effect of Nitrosubstituents on the Reactivity of
Phenylbenzene Systems. 245

L.E. K h o l o d o v, On the Problem of Quantitative Esti-
mation of Polar Resonance in a Series of Heterocyclic
Aromatic Compounds. 262

G.S. L i t v i n e n k o, V.T. A r t j u k h i n, A.A. A n d-
r u s e n k o, D.V. S o k o l o v, K.J. K h l u d n e-
v a, Stereochemistry of Nitrogen Heterocyclies. XXI.
On the Transmission of the Influence of Hydrogen in
6-Member Heterocyclic System. 278

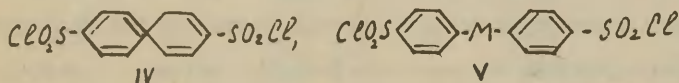
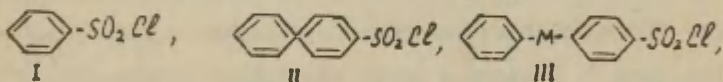
ПЕРЕДАЧА ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ ЧЕРЕЗ ДВУЯДЕРНЫЕ
СИСТЕМЫ НА СЕРУ СУЛЬФОГРУППЫ

Р.В.Визгерт, И.Е.Качанко

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

Поступило " 10 " декабря 1967 г.

В течение ряда лет в нашей лаборатории изучалась кинетика гидролиза производных ароматических сульфокислот - сульфохлоридов и эфиров - с целью выяснения влияния структурных факторов и полярности среды на скорость этих реакций. В качестве объектов исследования были употреблены сульфохлориды I-V



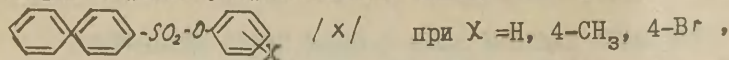
фениловые эфиры, отвечающие сульфохлоридам I, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-R}$ /VI/, а также эфиры $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-R}$ /VII/.

С целью дальнейшего изучения передачи влияния заместителей через бифенильную систему на серу сульфогруппы в настоящей работе была исследована кинетика гидролиза замещенных сульфохлоридов типа $\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{Cl}$ /VIII/ при

$R = \text{H}, 4\text{-CH}_3, \text{CONH}, 4\text{-Cl}, 4\text{-NO}_2$, соответствующих эфиров

$\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-R}$ /IX/ при тех же значениях R и

эфиров дифенилсульфоокислоты и замещенного фенола



Результаты работы представлены в табл. I-IV и рис.

I-4. Данные по кинетике гидролиза /I/ представлены в работе¹, /II-У/ в работе^{2,3}, /VI и УП/ в работе^{5,4}.

Синтез сульфохлоридов и эфиров

Дифенилсульфохлорид и *n*-хлордифенилсульфохлорид были получены при взаимодействии калиевых солей дифенилсульфоокислоты с $POCl_3$ в присутствии $POCl_3$ ^{5,6}. Соответствующие соли дифенилсульфоокислот были синтезированы при действии серной кислоты на дифенил и *n*-хлордифенил при нагревании и последующей нейтрализации реакционной массы карбонатом калия^{7,6}. *n, n'*-Нитродифенилсульфохлорид был получен при взаимодействии *n*-дифенилсульфохлорида с концентрированной азотной кислотой⁶; *n, n'*-ацетиламидодифенилсульфохлорид - при взаимодействии замещенного дифенила с хлорсульфоновой кислотой⁸. Фениловые эфиры замещенных дифенилсульфоокислот (IX) были синтезированы при взаимодействии сульфохлоридов с эквимолекулярным количеством фенолята натрия в ацетоновом растворе при 40-50°. Эфиры дифенилсульфоокислоты и замещенного фенола /X/ получены при взаимодействии солей замещенного фенола с дифенилсульфохлоридом в ацетоновом растворе.

Характеристики сульфохлоридов и эфиров приведены в табл. I и 2.

Водный гидролиз сульфохлоридов проводился в 70% диоксано-водном /д-в/ растворе титриметрическим /индикатор-ме-

Таблица I

Константы двуядерных сульфохлоридов.

Значения X в формуле $X-C_6H_4C_6H_4SO_2Cl$	Т.плавления в °C		Анализ на хлор / в %/	
	опред.	литер.	найдено	вычислено
H	II3-II4	II3	13,99 14,04	14,02
4-NO ₂	I77-I78	I78-I79	12,00 11,97	11,93
4-Cl	I08-I09	I09-II0	24,79 24,69	24,74
4-CH ₃ CONH	180°C разложен	180°C разложен	11,45 11,40	11,47

Таблица 2

Константы фениловых эфиров дифенилсульфокислот.

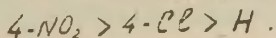
X-C ₆ H ₄ C ₆ H ₄ SO ₂ OC ₆ H ₄ -Y значения		Т.пл. C°	Анализ на серу / в %/	
X	Y	опред.	найдено	вычислено
H	H	77,5-78,5	10,28 10,34	10,32
4-NO ₂	H	I82-I83	9,10 9,00	9,01
4-Cl	H	I22-I23	9,35 9,32	9,29
4-CH ₃ CONH	H	I82-I83	8,82 8,84	8,72
H	4-Br	I62-I63	8,30 8,22	8,25
H	4-NO ₂	I57-I58	9,06 8,95	9,01
H	4-CH ₃	I28-I29	9,98 9,89	9,91

титрот/ и кондуктометрическим методами, описанными в работах^{2,9}. Концентрация сульфохлоридов составляла ~ 0,003 мол/л. Скорость щелочного гидролиза эфиров изучалась титриметрическим методом при 30, 50°, а в некоторых случаях при 70 и 80°. Соотношение концентраций эфир-щелочь 1:3

$\sim 0,006 : 0,018$ моля/л./ Навески сульфохлоридов и эфиров контролировались по конечному расходу щелочи, пошедшей на омыление. Дюксан очищался по методу¹⁰. Константы скорости некатализированного гидролиза сульфохлоридов были рассчитаны по уравнению первого порядка. Константы скорости щелочного гидролиза эфиров рассчитывались по уравнению второго порядка с учетом двойного расхода щелочи по уравнению $\frac{dx}{dt} = k(a-2x)(b-x)$, где a - концентрация щелочи, b - концентрация эфира. Константы скорости определялись как среднее из 6-8 определений. Энергия активации и предэкспоненциальный фактор определялись как графическим, так и расчетным методом по уравнению Аррениуса. Энтропия активации рассчитывалась по уравнению $\Delta S^\ddagger = -49,19 + 4,575 \lg \frac{k}{T} + \frac{E}{T}$. Размерность величин: k - сек⁻¹ /для сульфохлоридов/, k - л.моль⁻¹ сек⁻¹ /для эфиров/, E - кал/моль, ΔS^\ddagger - кал/град.моль. Результаты кинетических измерений представлены в табл. 3-6 и 10 и сопоставлены с константами скоростей гидролиза соответствующих одноподъядерных сульфохлоридов и эфиров.

Обсуждение результатов.

По влиянию на скорость гидролиза двуядерных и одноядерных ароматических сульфохлоридов электрофильные заместители располагаются в последовательности:



Аналогичная последовательность во влиянии заместителей имеет место в фениловых эфирах дифенилсульфокислоты и бензолсульфокислоты. Некоторым исключением в ряду производ-

Таблица 3

Влияние природы заместителей в бензольном ядре на скорость гидролиза
двухядерных и одноядерных ароматических сульфохлоридов.

Значение X	X-C ₆ H ₄ C ₆ H ₄ SO ₂ Cl						X-C ₆ H ₄ SO ₂ Cl			
	k ₃₀ ·10 ⁵	k ₄₀ ·10 ⁵	k ₅₀ ·10 ⁵	E	lg PZ	ΔS*	k ₃₀ ·10 ⁵	E	lg PZ	ΔS*
4-CH ₃ CONH	9.10	19.28	38.10	13.9	5.99	-33.08	7.70	13.0	5.29	-36.36
H	7.28	15.63	27.60	12.9	5.17	-36.89	8.67	13.4	5.63	-34.82
4-Cl	8.82	19.45	33.00	12.8	5.21	-36.73	14.00	12.3	5.03	-37.57
4-NO ₂	17.77	33.22	58.97	11.7	4.66	-39.20	123.30	10.3	4.56	-39.75

Таблица 4

Влияние природы заместителей в ядре дифенил- и бензолсульфокислоты на скорость
щелочного гидролиза соответствующих фениловых эфиров.

Значение X	X-C ₆ H ₄ C ₆ H ₄ SO ₂ -O-C ₆ H ₅						X-C ₆ H ₄ SO ₂ -O-C ₆ H ₅			
	k ₅₀ ·10 ³	k ₂₀ ·10 ³	k ₅₀ ·10 ³	E	lg PZ	ΔS*	k ₅₀ ·10 ³	E	lg PZ	ΔS*
H	0.46	1.79	3.66	17.4	8.31	-29.76	0.37	17.8	8.66	-22.24
4-CH ₃ CONH	0.53	2.85	6.91	19.7	9.98	-15.09	-	-	-	-
4-Cl	1.04	4.89	12.25	18.5	9.50	-17.33	1.12	17.2	8.72	-20.92
4-NO ₂	2.93	14.35	30.49	17.2	9.12	-19.08	26.30	13.2	7.40	-27.03

Таблица 5

Влияние заместителей в феноле на скорость гидролиза феноловых эфиров дифенилсульфокислоты и бензолсульфокислоты

Значение X	$C_6H_5C_6H_4SO_2-O-C_6H_4-X$						$C_6H_5SO_2-O-C_6H_4-X$					
	$k_{30} \cdot 10^3$	$k_{50} \cdot 10^3$	$k_{70} \cdot 10^3$	$k_{80} \cdot 10^3$	E	lg PZ	ΔS^\ddagger	$k_{30} \cdot 10^3$	E	lg PZ	ΔS^\ddagger	
4-CH ₃	-	0.19	0.69	1.66	20.8	10.13	-14.45	0.18	18.5	8.78	-20.48	
H	-	0.46	1.79	3.66	17.4	8.31	-22.76	0.37	17.8	8.66	-22.24	
4-Br	-	2.16	8.46	17.30	14.7	7.29	-27.43	2.47	16.7	8.77	-20.90	
4-NO ₂	12.97	54.16	216.60	487.30	13.9	8.19	-23.30	76.65	15.3	9.23	-18.41	

Таблица 6

Сопоставление влияния заместителей в фенольной части эфира с влиянием этих же заместителей в дифенилсульфокислоте

Значение X	$C_6H_5C_6H_4SO_2-O-C_6H_4-X$					$X-C_6H_4C_6H_4SO_2-O-C_6H_5$				
	$k_{30} \cdot 10^3$	$k_{70} \cdot 10^3$	$k_{80} \cdot 10^3$	E	lg PZ	$k_{30} \cdot 10^3$	$k_{80} \cdot 10^3$	E	lg PZ	
H	0.46	1.79	3.66	17.4	8.31	1.79	3.66	17.4	8.31	
4-Br	2.16	8.46	17.30	14.7	7.29	4.89	12.25	18.5	9.50	
4-NO ₂	54.16	216.60	487.30	13.9	8.19	14.35	30.49	17.2	9.12	

ных дифенила /сульфохлоридов и эфиров/ является ацетиамино-группа, которая в отличие от соответствующих производных бензола /бензолсульфохлоридов и эфиров/ оказывает ускоряющее влияние, т.е. является электрофильной группой. Повидимому ускоряющее влияние её обусловлено не электрофильностью, а влиянием на сопряжение в молекуле дифенила, вследствие чего бензольное кольцо, соединенное с сульфониальной группой, начинает проявлять электроакцепторные свойства.

Если последовательность влияния заместителей на скорость гидролиза сульфохлоридов одинакова, то относительная величина влияния каждого из заместителей различна /табл.3-6/.

При сопоставлении относительных величин во влиянии каждого из заместителей на скорость гидролиза двуядерных /А/ и одноядерных /Б/ сульфохлоридов и эфиров наблюдается значительное различие. Так, например, введение нитрогруппы в *n*-положение сульфохлоридов /А/ увеличивает скорость гидролиза в 2,4 раза, /Б/ - в 14 раз; в случае феноловых эфиров /А/ - увеличение в 8,4 раза, /Б/ - в 70,3 раза.

К такому же выводу можно прийти при сопоставлении численных значений ρ° , полученных для реакционных серий I, УШ и УІХ при корреляции констант скоростей реакций по σ° Гаммета-Тафта /рис.1, рис.2, табл.7./

Близкие к единице значения τ свидетельствуют о четко выраженной Хамметовской зависимости. Сопоставление значений констант ρ_{III}° и ρ_X° для реакции гидролиза производных дифенилсульфохлорида и соответствующих эфиров с величинами ρ_I° и ρ_{VI}° , вычисленными по данным реакции гидролиза замещенного бензолсульфохлорида и соответствующих эфи-

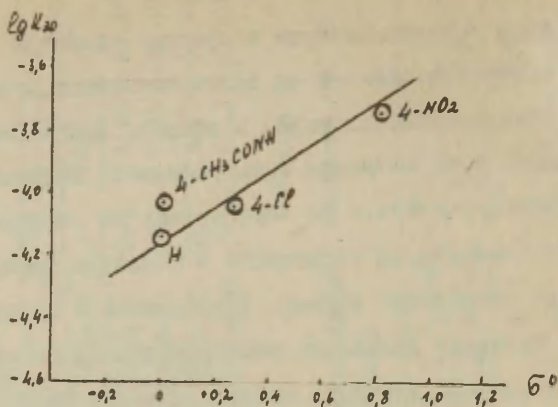


Рис. 1. Зависимость констант скоростей гидролиза замещенных дифенилсульфохлоридов от σ .

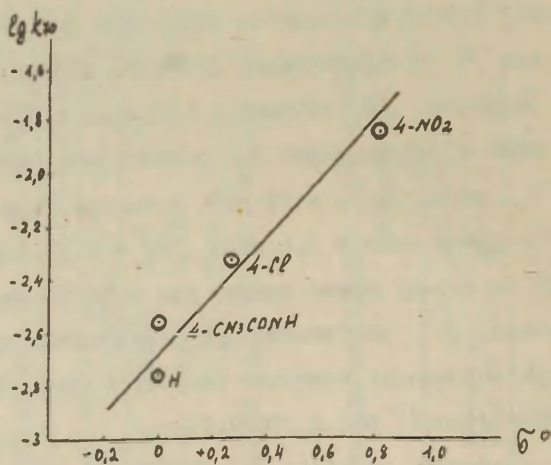


Рис. 2. Зависимость констант скоростей гидролиза фенольных эфиров замещенных дифенилсульфо-кислот от σ .

Корреляция $\lg k$ по σ°

№ III	Реакционная серия	$\lg k_0$ <i>выз.</i>	ρ°	s	z	Темпе- ратура
1	I	-4,08	+1,33 ^{I1}	0,1	0,989	30
2	УШ	-4,16	+0,48	0,0158	0,998	30
3	УI	-3,43	+2,24 ^{I2}	0,024		50
4	УII	-3,36	+2,747 ^{I2}	0,038	0,9996	50
5	IX	-2,64	+1,04	0,1913	0,955	70
6	X	-2,76	+2,56	0,0245	0,999	70

ров, показывает, что для системы из двух бензольных ядер указанная константа \sim в 2 раза меньше, чем в случае одноядерной молекулярной системы. Затухание влияния заместителей на реакционный центр можно объяснить рядом обстоятельств: 1/ увеличением расстояния между крайними n -положениями, 2/ некопланарностью бензольных ядер в бифениле, 3/ большой внутренней стабильностью бифенильной электронной системы. Влияние одного бензольного кольца на другое /реакционная серия II и III/, а также одной сульфохлоридной группы на другую через мостиковое звено /реакционная серия IV и V/ может быть оценено из отношения констант скоростей гидролиза k_M/k_H , где k_M - скорость гидролиза двуядерных сульфохлоридов с мостиком, k_H - в его отсутствие /табл.8/.

Наличие одного и особенно двух метиленовых мостиков приводит к ослаблению влияния одной сульфохлоридной группы

Таблица 8.

Влияние мостиковых звеньев на скорость гидролиза
двухядерных сульфохлоридов.

Ф о р м у л а	k_M/k_H
$Ar-Ar-SO_2Cl$	I
$Ar-CH_2-Ar-SO_2Cl$	0,7
$Ar-O-Ar-SO_2Cl$	0,89
$ClO_2S-Ar-Ar-SO_2Cl$	-I
$ClO_2S-Ar-CH_2-Ar-SO_2Cl$	-0,89
$ClO_2S-Ar-CH_2-CH_2-Ar-SO_2Cl$	0,65

на другую /реакционная серия У/. Изолирующий эффект не является полным, последнее показывает, что через данные молекулярные системы передаются индуктивные влияния.

В молекулярной системе, содержащей в ортоположении группу $SO_2 /4,4'$ -дифенил - 2,2' сульфондисульфохлорид/, где бензольные ядра жестко закреплены в приблизительно копланарном положении, влияние сульфохлоридных групп друг на друга проявляется значительно сильнее, почти так же, как в м-дисульфохлориде бензола, где сульфо-группы находятся в одном кольце. Подобного рода результаты были получены при исследовании кинетики гидролиза двухядерных аминов с мостиковыми группировками¹³.

Сопоставление энергетических параметров показывает, что изучаемые нами реакции протекают при низких значениях E и ΔS^\ddagger , причем изменение в скорости гидролиза под влиянием структурных изменений, происходящих в молекулах как одно-

ядерных, так и двуядерных сульфохлоридов и эфиров, определяются в первую очередь изменениями в энергии активации по Аррениусу, а величины фактора частоты и энтропии активации либо при этом постоянны, либо колеблются в более узких пределах /рис.3/

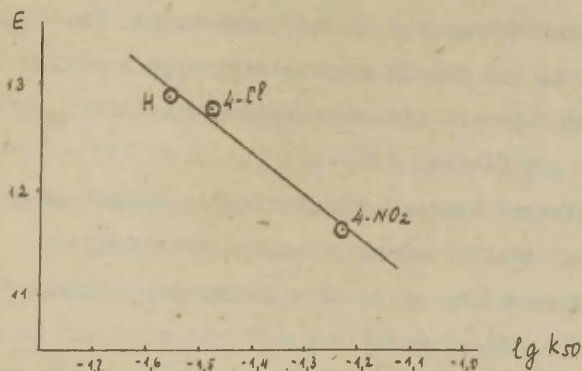


Рис.3. Зависимость E от $\lg k$ для замещенных дифенилсульфохлоридов.

Таблица 9

Сопоставление энергетических параметров.

Ф о р м у л а	$k_{30} \cdot 10^3$	E	$\lg \rho_{21}^{\ddagger}$	ΔS^{\ddagger}
$Ar-SO_2Cl$	24,3	13,4	5,60	-35,03
$Ar-Ar-SO_2Cl$	27,6	12,9	5,17	-36,9
$Ar-O-Ar-SO_2Cl$	24,7	14,5	6,21	-32,3
$Ar-CH_2-Ar-SO_2Cl$	18,8	12,6	4,80	-38,7
$n-Cl-Ar-SO_2Cl$	49,7	12,3	5,03	-37,6
$n-Cl-ArAr-SO_2Cl$	33,0	12,8	5,21	-36,7
$n-NO_2-Ar-SO_2Cl$ *	-	10,3	4,56	-39,7
$n-NO_2-ArAr-SO_2Cl$	58,97	11,7	4,66	-39,2
* $K_{30} \cdot 10^5 = 123,3$				

Аналогичная картина во влиянии структурных факторов на изменение энергетических параметров наблюдалась и при щелочном гидролизе эфиров фенола и замещенной дифенилсульфокислоты /табл.4/. Вследствие довольно сложного строения двуядерных сульфохлоридов и эфиров, повидимому, более надежным критерием для оценки влияния структуры молекулы на реакционную способность являются константы скорости реакций, а не E , $\lg PZ$ или ΔS^\ddagger .

При рассмотрении влияния заместителей в феноле на скорость гидролиза эфиров дифенил- и бензосульфокислоты /табл.5/ наблюдается та же последовательность влияния заместителей: $4-NO_2 > 4-Br > H > 4-CH_3$

Сопоставление констант скоростей гидролиза показывает, что передача влияния заместителей через эфирный кислород на серу сульфогруппы в эфирах замещенного фенола и дифенилсульфокислоты несколько ослаблена /X/ по сравнению с соответствующими эфирами бензолсульфокислоты /УП/.

Так, например, введение нитрогруппы в пара-положение /X/ увеличивает скорость гидролиза в 127 раз ($\rho^\circ = +2,56$), а в /УП/ - в 161 раз. ($\rho^\circ = +2,74$). /Рис.4/.

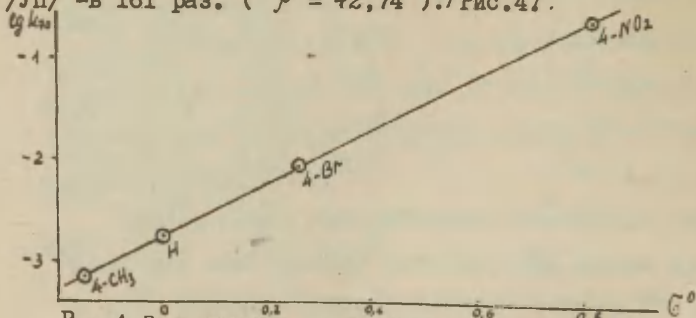


Рис.4. Зависимость констант скоростей гидролиза замещенных фенолов от G° .

Замена бензольного кольца на дифенильное проявляется не только в ослаблении передачи влияния заместителей в сульфокислотной части; хотя и в меньшей мере, но это имеет место и в фенольной части молекулы. Эти данные находятся в соответствии с ранее полученными результатами¹².

При сопоставлении влияния заместителей в фенольной части эфира /X/ с влиянием этих же заместителей в дифенилсульфокислоте /IX/ /табл.6/, наблюдаются закономерности, аналогичные одноядерным эфирам. Электрофильные заместители влияют в одном и том же направлении на скорость гидролиза, независимо от местонахождения их в бензольном ядре фенола или дифенилсульфокислоты. Относительная величина этого влияния различна и зависит от того, где находится заместитель - в бензольном кольце кислотной или фенольной составляющей; электрофильные заместители в бензольном кольце фенола /X/ оказывают большее влияние на скорость гидролиза эфиров по сравнению с соответствующими заместителями в дифенилсульфокислоте /IX/. Это же следует из сопоставления значений $\rho_x^o = +2.56$ и $\rho_{ix}^o = +1.04$. Наблюдаемые различия значительно больше, чем для аналогичных эфиров бензолсульфокислот $\rho_{vi}^o = +2.24$ и $\rho_{vii}^o = +2.747$. Это свидетельствует о высокой чувствительности реакционной серии /X/ к передаче полярных влияний заместителей. Замена фенила на бифенил в спиртовой составляющей увеличивает скорость гидролиза ~ в 7 раз. Замена же в молекуле $R^iSO_2-O-C_6H_5$ бензолсульфокислоты на бифенилсульфокислоту (табл. II) почти не изменяет скорости гидролиза. Эфир $Ar-SO_2-O-ArAr$ был получен при взаимодействии бензолсульфохлорида с калиевой солью п-оксидифенила в ацетоновом

растворе при 40-50°.

Таблица 10.

Константы $Ar-SO_2-O-ArAr$.

Т.пл. в °С	Анализ на серу /в %/	
	найдено	вычислено
92-94	10,40 10,37	10,32

Результаты кинетических исследований представлены в табл. II и сопоставлены с данными для фенилбензолсульфоната и фенилбифенилсульфоната.

Таблица 11.

Сопоставление энергетических параметров для $R'-SO_2-O-R$.

Значения в $R'-SO_2-O-R$		$k_{50} \cdot 10^3$	E	$\lg PZ$	ΔS^*
R'	R				
C_6H_5-	C_6H_5-	0,37	17,8	8,66	-22,24
C_6H_5-	$C_6H_5-C_6H_4-$	2,38	15,8	8,04	-23,91
$C_6H_5-C_6H_4-$	C_6H_5-	0,46	17,4	8,31	-29,76

Данные кинетических исследований по изучению влияния полярных эффектов заместителей на скорость гидролиза двудерных эфиров сульфокислоты позволяют считать, что активным центром реакции является сера сульфогруппы. Большое влияние электрофильных заместителей в бензольном ядре фенола может быть объяснено как наличием при кислороде двух пар ρ -электронов, находящихся в сопряжении с π -электронами бензольного кольца, так и пространственным расположением ароматической системы по отношению к сульфониальной группе,

ВЫВОДЫ

Синтезированы замещенные двудерные сульфохлориды типа

$R-ArAr-SO_2R'$ при $R = H, 4-CH_3CONH, 4-C_2H_5, 4-NO_2$, соответствующие эфиры $R-ArAr-SO_2-O-Ar'$ при тех же значениях R , а также эфиры дифенилсульфокислоты и замещенного фенола $ArArSO_2-O-Ar'X$ при $X = H, 4-CH_3, 4-Br, 4-NO_2$ и изучена кинетика некатализируемого гидролиза сульфохлоридов и щелочного гидролиза эфиров при различных температурах.

2. Порядок влияния электроноакцепторных заместителей в *p*-положении на скорость гидролиза одноядерных и двоядерных ароматических сульфохлоридов и соответствующих им эфиров отвечает ряду: $4-NO_2 > 4-C_2H_5 > H$. Величины ρ° для изученных соединений положительны и равны соответственно $\rho_{vm}^\circ = +0,48$, $\rho_{\lambda}^\circ = +1,04$. Значения ρ° для двоядерных сульфохлоридов и эфиров примерно в 2 раза меньше, чем для одноядерных.

3. Последовательность влияния заместителей в феноле на скорость гидролиза эфиров бензол- и дифенилсульфокислоты одинакова и отвечает ряду: $4-NO_2 > 4-Br > H > 4-CH_3$. Значения ρ° положительны и довольно близки: $\rho_{vm}^\circ = +2,747$, $\rho_x^\circ = +2,56$. Численные значения ρ° свидетельствуют о том, что чувствительность изученных реакционных серий к передаче влияния заместителей на серу сульфогруппы со стороны фенольного кольца и эфирного кислорода значительно больше, чем со стороны бензол- и дифенилсульфокислоты.

4. Изменение в скорости гидролиза под влиянием структурных изменений, происходящих в молекулах как одноядерных, так и двоядерных сульфохлоридов и эфиров, определяются в первую очередь изменениями в энергии активации, величины фактора частоты и энтропии активации либо постоянны, либо колеблются в более узких пределах.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- I. Р.В.Визгерт, Е.К.Савчук, ЖОХ, 26, 2261 (1956)
2. Р.В.Визгерт, И.Е.Качанко, В.Ф.Яворовская. Реакц.спос. орг. соед., 3, 16 (1966).
3. Р.В.Визгерт, Е.К.Савчук, ЖОХ, 26, 2268 (1956).
4. Р.В.Визгерт, ЖОХ, 28, 1873 (1958).
5. *S. Yavriel, D. Deutsch, Ber. 13, 386 (1880).*
6. Диссертация, Г.М.Кушко, Львов, 1965 год "Синтез и некоторые свойства азокрасителей на основе эфиров тиосульфокислот".
7. *E. Gebauer - Füllnegg, E. Riess, S. Ilse, Monatsh, 49, 41 (1928).*
8. *C. F. Metz, J. A. Blaugulli, A. Lawi, J. Am. Chem. Soc., 62, 3446 (1940).*
9. И.Е.Качанко, Р.В.Визгерт, Реакц.спос.орг.соед.3, 170 (1966).
10. *H. Hess, Frahm, Ber. 77, 2527 (1938).*
- II. Р.В.Визгерт.Труды конф.по проблемам применения корреляционных уравнений в орг.химии, I, 189 (1962).
12. В.А.Пальм, Р.В.Визгерт, ДАН СССР, 142, 5, 1091 (1962).
13. Л.М.Литвиненко, Н.Ф.Левченко, ЖОХ, 30, 1673 (1960).

The Transmission of the Influence of the Substituents
over Dinuclear System on the Sulphur of Sulfo Group.

R.W. Wisghert, I.E. Kachanko.

Chemistry Department of Polytechnical Institute,
Lvov, Ukrainian SSR.

Received December 10, 1967.

S U M M A R Y

In this work dinuclear sulfo chlorides of general formula $R-ArAr-SO_2Cl$ ($R=H, 4-CH_3CONH, 4-Cl, 4-NO_2$), corresponding ethers $R-ArAr-SO_2-O-Ar$ ($R=H, 4-CH_3CONH, 4-Cl, 4-NO_2$) and ethers of biphenyl sulfo acids and substituted phenols $ArArSO_2-OAr-X$ ($X=H, 4-CH_3, 4-Br, 4-NO_2$) have been synthesized.

The kinetics of water hydrolysis of sulfo chlorides and of the alkaline hydrolysis of ethers at various temperatures have been studied.

It was established that the electron-acceptor groups in p-position of molecules of mononuclear and dinuclear sulfo chlorides and of the corresponding ethers on their effect on the hydrolysis rate are in the order: $4-NO_2 > 4-Cl > H$. (Tables 3,4).

The values of β^o for these combinations are positive and for dinuclear sulfo chlorides and ethers they are less than a half of the value for mononuclear. (Table 7).

This shows that the transmission of the influence of the substituents through the dinuclear system is

decreased when compared with mononuclear systems.

The sequence of the influence of the substituents in the phenol part on the kinetics of hydrolysis of benzene and biphenyl sulfo acids ethers is the same and corresponds to the sequence: $4\text{-NO}_2 > 4\text{-Br} > \text{H} > 4\text{-CH}_3$. (Table 5).

The values of ρ^0 (Table 7) indicate that the transmission of influence of the substituents on the sulphur of the sulfo group is much greater on the side of phenyl ring and the oxygen ether than that on the side of benzene and biphenyl sulfo acid.

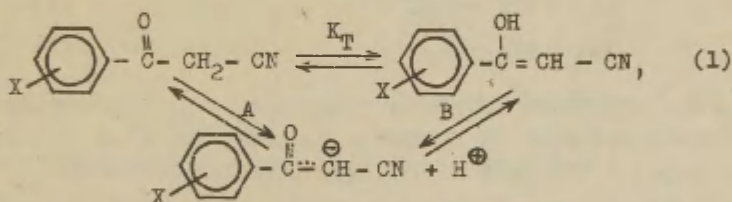
ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНОСТИ НЕКОТОРЫХ
БЕНЗОИЛАЦЕТОНИТРИЛОВ

В.О. Пихл, Х.А. Сийльбек, Т.А. Тенно, А.А. Ранне,
А.И. Тальвик

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

Поступило 12 декабря 1967 г.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния заместителей на кислотность м- и п- замещенных бензоилацетонитрилов (BAN), диссоциация которых протекает по таутомерной схеме



где K_T - константа таутомерного равновесия, устанавливающегося через кислотно-основные равновесия А и В. В общем случае для кето-енольной таутомерной системы^{1/}



$$K_T = \frac{K_A}{K_B} = \frac{C_e}{C_k}, \quad (3)$$

где C_e - концентрация енола
и C_k - концентрация кетона

Если одно из этих равновесий не окажется сильно подавленным, кислотность такой системы определяется эффективной (суммарной) константой равновесия^{2,3,4/}

$$K_a = \frac{K_A \cdot K_B}{K_A + K_B} \quad (4)$$

Если $K_A \ll K_B$

$$K_A \approx K_a \quad (5)$$

При $K_A \gg K_B$

$$K_B \approx K_a \quad (6)$$

Определив эффективную константу равновесия и равновесную концентрацию одного из компонентов, можно вычислить константы равновесий для обеих стадий А и В.

В случае таких таутомерных соединений, где реакционный центр изолирован от заместителя бензольным кольцом, соблюдаются^{3,4/} корреляционные уравнения

$$pK_A = pK_A^0 - \rho_A \sigma \quad (7)$$

$$\text{и } pK_B = pK_B^0 - \rho_B \sigma \quad (8)$$

(K^0 и K - константы ионизации незамещенной и, соответственно, замещенной кислоты, σ константа заместителя, а ρ - константа реакции). Значения же pK_a коррелируются величинами σ лишь в предельных случаях, описываемых уравнениями (7) и (8) (таутомерное равновесие смещено в сторону одной из форм), и получаются две пересекающиеся прямые. Отрезок ординаты между прямыми при данном значении σ выражает константу таутомерного равновесия K_T ^{3,4/}:

$$pK_T = pK_A - pK_B \quad (9)$$

или учитывая уравнения (7), (8) и (3),

$$pK_T = pK_T^0 + (\rho_B - \rho_A) \sigma \quad (10)$$

Когда константа таутомерного равновесия находится в пределах $0,1 < K_T < 10$, pK_a является сложной (см.^{4/}) функцией от σ , которая изображает асимптотическое приближение к прямым, соответствующим предельным случаям.

Найденные нами значения pK_a в воде при 25°C приведены в таблице 2. Между величинами pK_a и $\bar{\sigma}^\circ(\sigma^\circ)$ м-замещенных соединений соблюдается хорошая корреляция ($\rho = 1,53$, $pK_a^\circ = 7,72$) (рис. I).

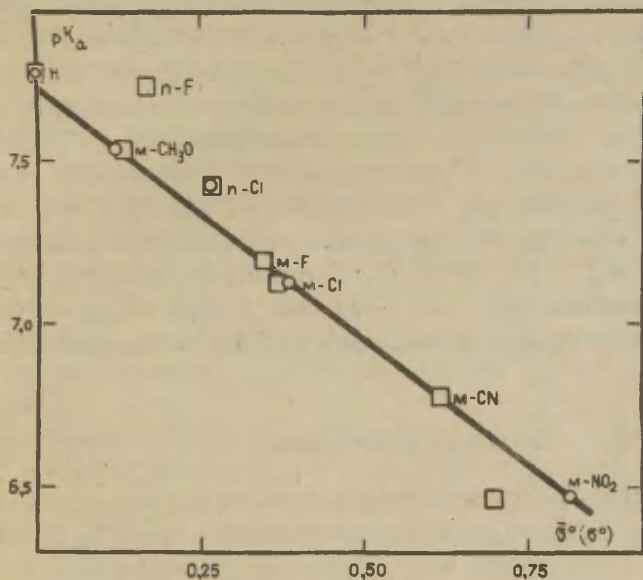


Рис. I. Зависимость величины pK_a м- и п-замещенных ВАН от $\bar{\sigma}^\circ(\sigma^\circ)$ при 25°C (O - постоянные $\bar{\sigma}^\circ$, □ - постоянные σ°).

При коррелировании использованы $\bar{\sigma}^\circ$ - постоянные Маррея и Пальма^{5/}, точность которых находится в пределах $0,002 + 0,01$ единиц $\bar{\sigma}^\circ$ и σ° Тафта^{6/} (точность $\pm 0,03 \sigma^\circ$ единиц).

Значения pK_a м-замещенных ВАН коррелируются гораздо лучше при пользовании $\bar{\sigma}^\circ$ константами (особенно для м-NO₂), но значения pK_a п-замещенных соединений все же отклоняются от прямой. Учитывая сказанное выше, можно ожидать, что

отклонения обусловленное енолизацией. Небольшое отклонение наблюдается также для незамещенного VAN, в водном растворе которого содержится около 10% енольной формы. Отклонение же $\Delta pK_a > 0$ от прямой показывает, что в исследуемой таутомерной системе (I) $\rho_B > \rho_A$ и, учитывая ур. (10), для м-замещенных соединений выполняется равенство $pK_a = pK_A$. Из упомянутых литературных данных^{7/} можно при помощи уравнений (3) и (4) вычислить для VAN $K_T = 0,111$ и $pK_A = 7,724$, которые с хорошей точностью совпадают с величинами, вычисленными из корреляции: $pK_A = 7,72$ и $K_T = 0,123$ (по уравнениям (3) и (4), приняв pK_A равным pK_a^0). В случае п-Cl VAN и п-F VAN прямое полярное сопряжение противодействует индукционному эффекту и они должны быть менее кислотными, чем м-соединения с равными значениями σ^0 заместителей. Действительно, экспериментальные значения pK_a п-Cl VAN и п-F VAN отклоняются от прямой для м-соединений в сторону их увеличения симбатно величинам $\sigma_R^+ = \sigma^+ - \sigma^0$ ^{8/}. Выполняется ли для этих соединений равенство $pK_a = pK_A$ или нет, судить на основе только двух точек трудно. Исследования в этом направлении продолжаются.

Экспериментальная часть

В работе использовались следующие реактивы:

- $C_6H_5COCH_2CN$ - дважды перекристаллизованный из воды, т. пл. $80,5^{\circ}C$;
- м- $CH_3OC_6H_4COCH_2CN$ - дважды перекристаллизованный из эфира, т.пл. $86-87^{\circ}C$, мол. вес 173 (теор. 175,19);
- м- $FC_6H_4COCH_2CN$ - дважды перекристаллизованный из смеси эфира и нетролейного эфира, т.пл. $69,2-69,6^{\circ}C$, мол. вес 164 (теор. 163,16);
- м-Cl $C_6H_4COCH_2CN$ - дважды перекристаллизованный из эфира, т.пл. $80,7-81,4^{\circ}C$, мол. вес 181 (теор. 179,61);
- м-CNC $_6H_4COCH_2CN$ - дважды перекристаллизованный из смеси эфира и гексана, т.пл. $122,5-125^{\circ}C$ (разл.);
- м-NO $_2C_6H_4COCH_2CN$ - дважды перекристаллизованный из этанола, т.пл. $151,2-154^{\circ}C$, мол. вес 192 (теор. 190,16);

$\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CN}_2$ - трижды перекристаллизованный из гексана
т.пл. 78,2-79,4⁰С, мол. вес 165
(теор. 163,16);

$\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CN}$ - дважды перекристаллизованный из эфира,
т.пл. 130,8-131,6⁰С, мол. вес 179
(теор. 179,61).

Все использованные ВАН кроме м-NO₂ и м-CN были синтезированы из соответствующих метиловых эфиров бензойных кислот при взаимодействии с ацетонитрилом в присутствии метилата натрия^{9,10/}. В качестве растворителя был применен шестикратный избыток ацетонитрила. м-NO₂ и м-CN ВАН были синтезированы соответственно из м-NO₂ - α бромацетофенона и м-CN - α -хлорацетофенона под воздействием цианистого калия в водном этаноле^{11,12/}. Для идентификации соединений определялись точки плавления и криоскопическим методом молекулярные веса (точность $\pm 1,5\%$). (Молекулярный вес м-CN ВАН пока еще не проверен из-за отсутствия его в необходимом количестве).

Величины pK_a измерялись с использованием описанной ранее^{13/} спектофотометрической методикой в универсальных буферных растворах Робинсона - Бриттона. Точное определение pH растворов производилось при помощи стеклянного электрода электрометрическим милливольтметром ЭМ-61 при $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. В качестве образцовых буферных растворов использовались растворы кислого виннокислого калия, кислого фталевокислого калия и тетраборнокислого натрия^{6/}.

В 20 мл буферного раствора с известной pH растворялось определенное количество ВАН (в виде спиртового раствора) с таким расчетом, чтобы получить $1 \pm 5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ раствор ВАН и в то же время довести содержание спирта ниже 0,5%. Измерения оптической плотности проводились в термостатированных кюветах при $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ на спектрофотометре СФ-4.

Значения величин pK_a были рассчитаны из зависимости

$$\text{pK}_a = \text{pH} + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \gamma \pm , \quad (11)$$

$$\text{где } \lg \frac{[A^-]}{[HA]} = \lg \frac{\epsilon' - \epsilon}{\epsilon - \epsilon''} + \lg \gamma^{\pm} \quad (12)$$

Через ϵ обозначен молярный коэффициент погашения смеси аниона и кислоты при данном рН раствора,

ϵ' - молярный коэффициент погашения аниона в 0,07 N NaOH,

ϵ'' - молярный коэффициент погашения кислоты в 0,07 N HCl,

γ^{\pm} - значение среднего коэффициента активности, рассчитанное по уравнению Добая-Хьюккеля. Аналитические длины волн, при которых pK_a определялись, и средние значения молярных коэффициентов погашения анионов и кислот приведены в таблице I. Примеры приложимости зависимости (II) приведены на рис. 2.

Таблица I
Аналитические длины волн и средние значения молярных коэффициентов погашения анионов и кислот

№ п. п.	Заместитель X в $XC_6H_4COCH_2CN$	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{[A^-]}$	$\epsilon_{[HA]}$
1	H	295	10650	930
2	п - F	295	10730	1200
3	м - CH_3O	295	11580	1690
4	п - Cl	300	11530	620
5	м - F	300	10240	1370
6	м - Cl	300	10270	1560
7	м - CN	298	6970	1020
8	м - NO_2	280	12200	4280

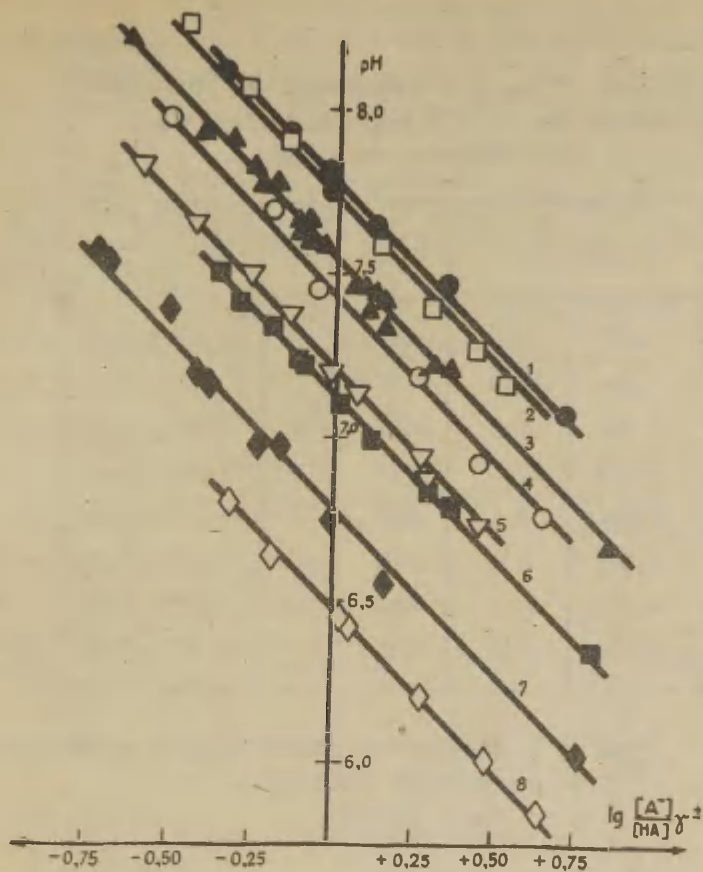


Рис. 2. Зависимость величины $\lg \frac{[A^-]}{[HA]} \gamma^{\pm}$ от pH раствора при 25°C (● - 1, □ - 2, ▲ - 3, ○ - 4, ▽ - 5, ■ - 6, ◆ - 7, ◇ - 8; см соответст- вуют таблице I).

Конечные результаты обработки экспериментальных данных при- ведены в таблице 2.

Таблица 2

Значения pK_a м- и п- замещенных ВАН в водных растворах при 25°C (нумерация заместителей соответствует табл. I)

№ п.п.	pK_a средн.	$m_x \cdot 10^3$	t	n	$pK_a \pm m_x \cdot t$ (1%; n - 1)	\bar{G} (или G°)
1	7,773	8,7	893	8	7,77 \pm 0,03	0,000
2	7,729	11,9	650	7	7,73 \pm 0,05	0,17
3	7,541	6,7	1126	20	7,54 \pm 0,02	0,118
4	7,425	17,0	437	6	7,43 \pm 0,07	0,267
5	7,202	8,4	860	9	7,20 \pm 0,03	0,35
6	7,127	4,1	1740	10	7,13 \pm 0,02	0,385
7	6,778	16,1	420	10	6,78 \pm 0,05	0,62
8	6,472	7,2	900	7	6,47 \pm 0,03	0,816

где m_x - стандартные ошибки средних арифметических,
 t - критерий Стьюдента,
 n - число опытов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М.И. Кабачник, ДАН СССР, 83, 3, 407 (1952),
2. М.И. Кабачник, ДАН СССР, 83, 6, 859 (1952).
3. М.И. Kabachnik, Т.А. Mastrukova, А.Е. Shipov, Т.А. Melentyeva, Tetrahedron, 9, 10, (1960).
4. Т.А. Мaстрюкова, Ю.Н. Шейнкер, И.К. Кузнецова, Е.М. Переслени, Т.Б.Сахарова, М.И. Кабачник, ЖОХ, 33, 3328 (1963).
5. В.М. Маремяэ, В.А. Пальм, этот сборник, I, вып. 2, 85 (1964).

6. Справочник химика, III, "Химия, Москва, Ленинград, 1964.
7. P.B. Russel, J. Mentha, J. Am. Chem. Soc., 77, 4245(1955).
8. В.А. Палы, Основы количественной теории органических реакций, изд. "Химия", Ленинград, 1967, стр. 195.
9. J.B. Dorsch, S.M. McElvain, J. Am. Chem. Soc., 54, 2960 (1932).
10. H.S. Long, J. Am. Chem. Soc., 69, 990 (1947).
11. S. Garbiel, G. Eschenbach, Ber. 30, 1127 (1897).
12. J. Rabcewicz-Zubkovski, H. Kaflinska, Roczniki chemii, 10, 555 (1930).
13. В.О. Пихл, В.Г. Тимотхеус, А.Э. Пихл, А.И. Тальвик, этот сборник I, вып. 2(4), 16 (1965).

УДК 541.127 : 547.235

The Investigation of the Acidity of Several
Substituted Benzoylacetonitriles

V. Pihl, H. Siilbek, T. Tenno, A. Ranne, A. Talvik

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

Received December 12, 1967.

Summary

The values of the dissociation constants of several substituted benzoylacetonitriles (BAN) have been determined by the use of spectrophotometric method. The values of pK_a obtained are represented in Table 2. The pK_a values (Table 2) are calculated according to the eq. (11). The applicability of this eq. is illustrated in Fig. 2. The tautomeric constant for benzoylacetonitrile $K_T = 0,11$ and $pK_a = 7,72$ values are calculated according to the eq. (3,4)^{1,2,3,4/} and the contents of enol form is taken from^{7/}.

The plot of pK_a vs. $\bar{\sigma}(\sigma)^{5,6/}$ values is represented in Fig. 1 (Table 2). The excellent correlation between pK_a of meta-substituted BAN and $\bar{\sigma}(\sigma)$ confirms, that $pK_a = pK_A$ (see Russian text (1) and (10).

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИНА
XVI. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ АРИЛГИДРАЗИНОВ С
ФЕНИЛИЗОЦИАНАТОМ В БЕНЗОЛЕ

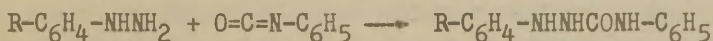
А.П.Греков, В.В.Шевченко

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР,
г. Киев

Поступило 29 декабря 1967 г.

В литературе имеется ограниченное количество работ, посвященных исследованию кинетики реакций арилгидразинов с электрофильными реагентами [1-4].

С целью дальнейшего изучения связи между строением и реакционной способностью в ряду замещенных фенилгидразина нами исследована реакция арилгидразинов с фенилизоцианатом, протекающая с образованием производных семикарбазида по схеме:



В настоящей работе представлены результаты исследования кинетики реакций фенилизоцианата с фенил-, п-толил-, п-хлорфенил-, м- и п-нитрофенилгидразином в бензоле при 15, 25 и 35°.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение и очистка веществ. Бензол очищали как указано в [5]. Перед приготовлением исходных растворов реагентов бензол продували сухим аргоном [6]. Фенилизоцианат перегоняли в вакууме непосредственно перед применением.

Все изученные в настоящей работе арилгидразины, за исключением п-нитрофенилгидразина, были получены из соответствующих аминов по методике [7]. Арилгидразины после их очистки перегонкой в вакууме или перекристаллизацией из различных растворителей имели следующие характеристики: фенилгидразин- т.кип. 141-142°/20 мм, $n_D^{20}=1,6082$;

в лит. [8] т.кип. 137-138°/18мм, $n_D^{20}=1,60813$; п-толил-гидразин - т.пл. 65-66°, в лит. [9] т.пл. 65-66°; п-хлор-фенилгидразин - т.пл. 90-91°, в лит. [10] т.пл. 90°; м-нитрофенилгидразин - т.пл. 92-93°, в лит. [11] т.пл. 93°; п-нитрофенилгидразин - т.пл. 157°(с разл.), в лит. [12] т.пл. 157°(с разл.).

Методика кинетических измерений. Для проведения кинетических измерений при изучении реакций фенилизотиоцианата с арилгидразинами использовали следующую методику. Растворы фенилизотиоцианата (α , моль/л) и арилгидразина (β , моль/л) в бензоле выдерживали в термостате (точность регулирования температуры $\pm 0,1^\circ$) необходимое для достижения температуры опыта время, после чего их быстро сливали. Через определенные промежутки времени реакцию останавливали прибавлением отобранных из реакционного раствора проб к 5 мл бензола, насыщенного сухим хлористым водородом. Образующаяся солянокислая соль арилгидразина сразу же выпадала из раствора. Количественное определение не вступивших в реакцию арилгидразинов осуществляли потенциметрическим титрованием 0,01 н. раствором нитрита натрия или бромата калия по методике, аналогичной определению гидразидов карбоновых кислот [13]. Специальными опытами было установлено, что наличие продуктов реакции не мешает определению арилгидразинов.

РЕЗУЛЬТАТЫ КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость реакции фенилизотиоцианата с арилгидразинами описывается кинетическим уравнением для реакций второго порядка, о чем свидетельствует линейная зависимость обратного значения текущей концентрации от времени (рис.1). Константы скорости (k , л/моль.сек), рассчитанные по уравнениям [14], сохраняют постоянство при различных исходных концентрациях реагентов (табл.1).

Температурная зависимость скорости исследованных реакций (рис.2) показывает, что данные реакции подчиняются уравнению Аррениуса. На этом основании по формулам [15]

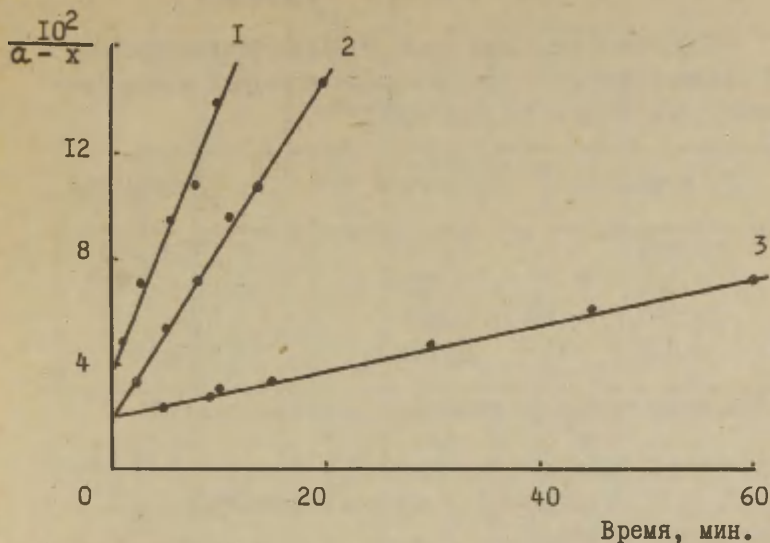


Рис. 1. Зависимость обратного значения текущей концентрации от времени для реакций п-толилгидразина (1), фенилгидразина (2) и п-хлорфенилгидразина (3) с фенилизоцианатом в бензоле при 25° .

1 - $\alpha = \beta = 0,0025$ моль/л; 2 и 3 - $\alpha = \beta = 0,005$ моль/л

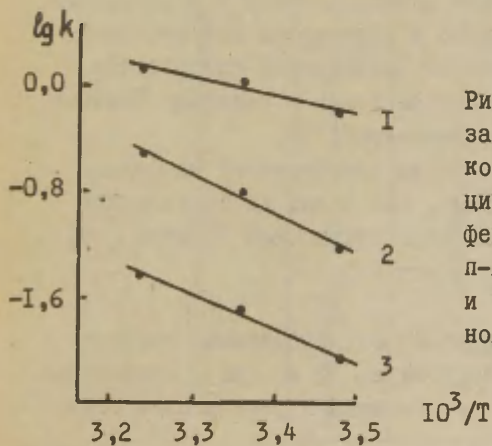


Рис. 2. Температурная зависимость логарифмов констант скорости реакций фенилизоцианата с фенилгидразином (1), п-хлорфенилгидразином (2) и п-нитрофенилгидразином (3).

Таблица I

Константы скорости реакций п-хлорфенилгидразина с фенилизоцианатом при различных исходных концентрациях реагентов в бензоле при 25°

а, моль/л	б, моль/л	к, л/моль.сек
0,005	0,005	0,155±0,009
0,005	0,005	0,164±0,012*
0,010	0,005	0,168±0,010
0,005	0,010	0,167±0,012

*Исходные растворы насыщены продуктом реакции

были вычислены энергии активации (E_A , ккал/моль), факторы частоты ($\lg A$, л/моль.сек) и энтропии активации (ΔS^\ddagger , кал/моль.град) (табл. 2).

При рассмотрении данных по кинетике реакций арилгидразинов с фенилизоцианатом видно (табл. 2), что введение электрооакцепторных заместителей (п-Cl, м- и п-NO₂ группы) в молекулу фенилгидразина уменьшает, а введение электронодонорных заместителей (п-CH₃ группа) повышает реакционную способность гидразинной группы. Очевидно, такое изменение реакционной способности фенилгидразина в зависимости от природы заместителя связано с изменением его основности [16]. Аналогичное увеличение реакционной способности с повышением основности наблюдалось также в реакциях анилина и его производных с фенилизоцианатом [17].

Количественная оценка влияния заместителей на реакционную способность фенилгидразина, как видно из приведенной зависимости на рис. 3, выражается уравнением Гаммета [18]:

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

Константа реакции ρ , равная -2,02 (коэффициент корреляции $r = 0,987$, стандартное отклонение $s = 0,162$), свидетельствует о высокой чувствительности данной реакционной серии

Таблица 2

Результаты исследования кинетики реакций фенилгидразина и его производных с фенилизоцианатом в бензоле

$R-C_6H_4NHNH_2$	k_{15°	k_{25°	k_{35°	E_A	$lg A$	ΔS^\ddagger
$p-CH_3$	-	$1,61 \pm 0,09$	-	-	-	-
H	$0,686 \pm 0,047$	$1,09 \pm 0,08$	$1,45 \pm 0,09$	6,59	4,84	-38,3
$p-Cl$	$0,0770 \pm 0,0058$	$0,155 \pm 0,009$	$0,290 \pm 0,023$	11,7	7,78	-24,9
$m-NO_2$	-	$0,0280 \pm 0,0022$	$0,0424 \pm 0,0017$	7,70	4,09	-41,8
$p-NO_2$	$0,0114 \pm 0,0010$	$0,0214 \pm 0,0019$	$0,0332 \pm 0,0026$	9,42	5,21	-36,7

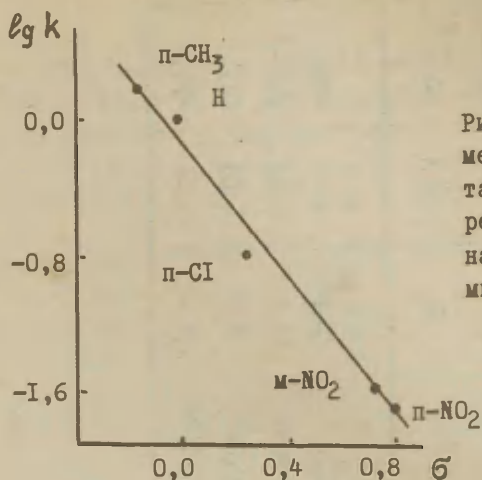


Рис. 3. Зависимость между $\lg k$ и σ -константами Гаммета для реакций фенилизотиоцианата с арилгидразинами в бензоле при 25° .

к структурным изменениям в молекуле фенилгидразина.

Для изученного ряда арилгидразинов представляет интерес количественно оценить способность к передаче электронных влияний между заместителем и реакционным центром мостиковой NH-группы. Такая оценка осуществляется с помощью коэффициента проводимости π' [18]:

$$\pi' = \rho_M / \rho_{\text{СТ}} \quad (2)$$

где ρ_M и $\rho_{\text{СТ}}$ - константы реакций мостиковой и стандартной серии соответственно.

В литературе имеются противоречивые данные по проводимости указанной группы. Например, коэффициент π' для NH-группы, определенный по данным диссоциации арилгидразиниевых ионов, равен 0,40 [16], в то время как исходя из данных по реакции арилгидразинов с *p*-толуолсульфобромидом его величина близка к единице [4].

В настоящей работе для определения коэффициента в качестве стандартной серии выбрана реакция анилина и *p*-карбоэтоксианилина с фенилизотиоцианатом в бензоле при 20° [19]; при этом рассчитанная величина $\rho_{\text{СТ}}$ равна -2,07. Учитывая, однако, ограниченность экспериментальных

данных, $\rho_{\text{ст}}$ также было рассчитано по уравнению (2) с использованием константы реакции ρ (равной $-0,772$) для реакций ароилгидразинов с фенилизоцианатом в бензоле^ж. Вычисленная таким образом константа реакции $\rho'_{\text{ст}}$ равна $-1,84$ и практически совпадает с величиной $\rho_{\text{ст}}$, рассчитанной по экспериментальным данным.

Коэффициент \mathcal{K}' для NH-группы, вычисленный из полученных в настоящей работе данных, мало отличается от единицы ($\mathcal{K}' = 0,98$), т.е. как и в случае упомянутой выше реакции арилгидразинов с п-толуолсульфобромидом [4], мостиковая иминогруппа, пространственно удаляя заместитель от реакционного центра, не ослабляет в то же время передачу электронных влияний между ними. Было сделано предположение [4], что одной из вероятных причин высокой проводимости иминогруппы в арилгидразинах является участие атома водорода иминогруппы в образовании переходного циклического комплекса с п-толуолсульфобромидом за счет возникновения водородной связи. По-видимому, аналогичная картина наблюдается и в исследованной нами реакции, в процессе которой образуется пятичленный циклический переходный комплекс арилгидразина с фенилизоцианатом следующей структуры:



В отношении энергетических параметров исследованных в настоящей работе реакций следует отметить, что они протекают при низких значениях энтропии активации. Наблюдается обычная закономерность в изменении величин констант скорости и энергий активации, за исключением данных для реакций п-хлорфенилгидразина (табл. 2).

^ж Коэффициент \mathcal{K}' для CONH-группы вычислен по данным реакций ариламинов и ароилгидразинов с бензоилхлоридом [20,21] и уксусным ангидридом [22,23] и равен $0,42 \pm 0,02$.

ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика реакции фенил-, п-толил-, п-хлорфенил-, м- и п-нитрофенилгидразина с фенилизоцианатом в бензоле при температурах 15, 25 и 35°.
2. Установлено, что реакции арилгидразинов с фенилизоцианатом в бензоле протекают количественно и описываются уравнением для реакций второго порядка.
3. Влияние заместителей различной электронной природы в молекуле фенилгидразина на его реакционную способность описывается уравнением Гаммета.
4. Предполагается, что высокая проводимость электронных влияний заместителя на реакционный центр мостиковой иминогруппой в арилгидразинах связана с участием атома водорода иминогруппы в образовании циклического переходного комплекса арилгидразина с фенилизоцианатом.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Stroh, Chem. Ber., 91, 2645 (1958).
2. H. Stroh, E. Ludwig, Chem. Ber., 92, 2395 (1964).
3. R. Cantarel, J. Guenzet, Bull. soc. chim. France, 1961, 1285.
4. Л. М. Литвиненко, В. А. Дадали, Л. И. Лагутская, ДАН СССР, 172, 1368 (1967).
5. А. П. Греков, В. В. Шевченко, ЖОрХ, 3, 1294 (1967).
6. О. П. Швайка, А. П. Греков, Опт. и спектр., 7, 824 (1959).
7. M. Bullock, J. Hand, J. Am. Chem. Soc., 78, 5854 (1956).
8. Словарь орг. соед., ИЛ., М., 1949, 3, 419.
9. E. Bamberger, Ber., 21, 582 (1898).
10. Словарь орг. соед., ИЛ., М., 1949, 2, 520.
11. A. Biscler, S. Brodsky, Ber., 22, 2809 (1889).
12. E. Bamberger, E. Kraus, Ber., 22, 1835 (1896).
13. А. П. Греков, В. В. Шевченко, К. А. Корнев, ЖАХ, 21, 1398 (1966).
14. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, М., 1962, 169.
15. Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, ЖОХ, 26, 3391 (1956).

10. A.Fischer, D.Happer, J.Vaughan, J.Chem. Soc., 1964, 4060.
17. J.Saunders, K.Frish, Poliurethanes, Part I, N.Y.,
1962, p.173.
18. В.А.Пальм, Усп.химии, 30, 1069 (1961).
19. J.Baker, D.Bailey, J.Chem.Soc., 1957, 4652.
20. Л.М.Литвиненко, Д.М.Александрова, Н.И.Пилук, Укр. хим.
ж., 25, 81 (1959).
21. А.П.Греков, М.С.Марахова, ЖОХ, 31, 1552 (1963).
22. Л.М.Литвиненко, Д.М.Александрова, Укр.хим.ж., 27,
212 (1961).
23. А.П.Греков, В.К.Скрипченко, ЖОХ, 3, 1287 (1967).

УДК 541.127:547.556.8:551.43

Structure and Reactivity of the Hydrazine Derivatives
XVI. Reaction Kinetics of Arylhydrazines with Phenylisocyanate in Benzene

A.P.Grekov, V.V.Shevchenko

Institute of Chemistry of High Molecularweight Compounds
Ukr.SSR Academy of Sciences, Kiev

Received December 29, 1967.

S u m m a r y

Kinetics of the interaction of phenyl-, p-tolyl-, p-chlorophenyl-, m- and p-nitrophenylhydrazine with phenylisocyanate in benzene at 15, 25 and 35° has been investigated.

These reactions follow the second order kinetics the values of the rate constants being represented in Table 2. The influence of the substituents in the phenylhydrazine molecule can be correlated by Hammett equation (Fig. 3). The reaction constant $\rho = -2.02$ and practically does not differ from the value of ρ for the reaction of anilines with phenylisocyanate.

High electron conductivity of NH-group in arylhydrazines is probably connected with the formation of the cyclic transition state between arylhydrazine and phenylisocyanate.

Activation parameters of the reaction studied (E_A , $\lg A$, ΔS^\ddagger) have been estimated (Table 2).

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИНА
XVII. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ГИДРАЗИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С
ФЕНИЛИЗОЦИАНАТОМ В БЕНЗОЛЕ

А.П.Греков, В.В.Шевченко

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР,
г.Киев

Поступило 29 декабря 1967 г.

Ранее нами была исследована кинетика реакций ароматических изоцианатов с гидразидами уксусной и бензойной кислот в бензоле при различных температурах [1]. Установлены кинетические закономерности протекания реакции, а также изучено влияние заместителей различной электронной природы на реакционную способность фенилизоцианата.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики реакций гидразидов карбоновых кислот с фенилизоцианатом с целью выяснения влияния строения гидразидов на их реакционную способность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бензол, диизобутиламин и метанол очищали как указано в [1]. Фенилизоцианат перегоняли в вакууме непосредственно перед применением.

Гидразиды п-диметиламино-, п-метокси-, м- и п-метил-, м-хлор-, п-бром- и м-нитробензойной кислоты, а также гидразиды пропионовой, масляной, метоксиуксусной, фенилуксусной, дифенилуксусной, этилфенилуксусной, феноксиуксусной и п-хлорфеноксиуксусной кислот синтезированы взаимодействием эфиров соответствующих кислот и гидразингидрата, как указано в [2-5]. После многократной перекристаллизации из различных растворителей температуры плавления вышеуказанных гидразидов соответствовали литературным данным.

Гидразид муравьиной кислоты, синтезированный из формамида и гидразингидрата, очищали перекристаллизацией из метанола; т.пл. 56-57°, в лит. [3] т.пл. 56-57°. Взаимодейс-

твием эквимолекулярных количеств дифенилкарбоната и гидразингидрата получен феноксикарбонилгидразин; после перекристаллизации из бензола т.пл. 104–105°, в лит. [6] т.пл. 105°. *l*-Метилбензоилгидразин, полученный из бензойного ангидрида и метилгидразина, очищали хроматографированием его бензольного раствора на окиси алюминия. Продукт взаимодействия *l*-метилбензоилгидразина с *p*-нитробензальдегидом имел т.пл. 172–173°, в лит. [7] т.пл. 172–173°. Тиобензоилгидразин синтезирован по методике [8]; после перекристаллизации из бензола т.пл. 81°, в лит. [8] т.пл. 81–82°. 4-Фенилсемикарбазид (квалификации "чистый") очищали многократной перекристаллизацией из смеси бензола с метанолом; т.пл. 123–124°, в лит. [9] т.пл. 122°.

Контроль за скоростью реакций гидразидов карбоновых кислот с фенилизоцианатом осуществляли по методике [1]. Кинетические измерения проводили не менее 2–3 раз. Оценка точности полученных величин производилась с помощью метода математической статистики [10] (надежность 0,95).

РЕЗУЛЬТАТЫ КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Контрольные опыты проведенные ранее [1], показали, что реакция гидразидов карбоновых кислот с изоцианатами протекает количественно по уравнению:



Константы скорости (k , л/моль·сек), рассчитанные по уравнениям для реакций второго порядка [11], хорошо сохраняют постоянство как по ходу процесса, так и при различных исходных концентрациях фенилизоцианата (a , моль/л) и гидразида (b , моль/л) (табл. 1 и 2). О втором порядке реакции свидетельствует линейная зависимость между обратной величиной текущей концентрации реагентов и временем (рис. 1). Изученные реакции подчиняются уравнению Аррениуса (рис. 2), на основании чего по формулам [12] вычислены энергии активации (E_A , ккал/моль), факторы частоты ($\lg A$, л/моль·сек) и энтропии активации (ΔS^\ddagger , кал/моль·град).

В таблице 3 представлены результаты исследования кинетических

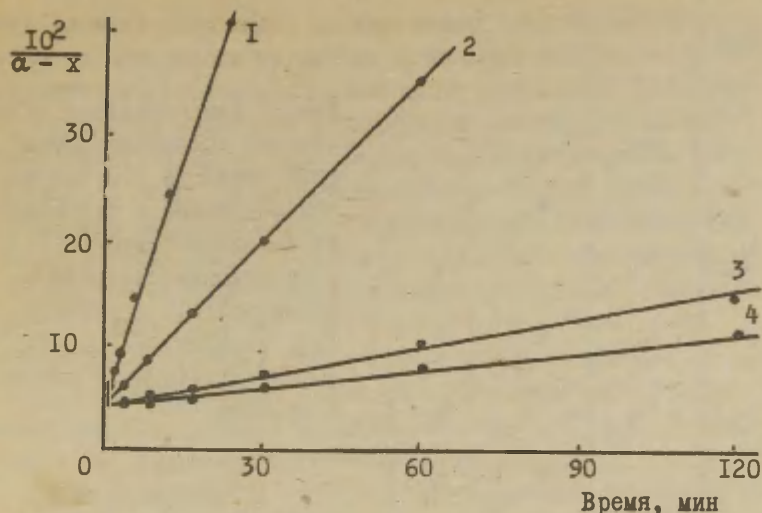


Рис. 1. Зависимость обратной величины текущей концентрации от времени для реакций фенилизотиоцианата с гидразидами *p*-толуиловой (1), пропионовой (2), метоксиуксусной (3) и муравьиной (4) кислот в бензоле при 25° ($\alpha = \beta = 0,0025$ моль/л)

Таблица I

Кинетика реакций фенилизотиоцианата с гидразидом этилфенилуксусной кислоты (1) и феноксикарбонилгидразином (2) в бензоле ($\alpha = \beta = 0,0025$ моль/л)

1. $t = 25^\circ$			2. $t = 15^\circ$		
Время, мин.	Выход, %	k , л/моль·сек	Время, мин.	Выход, %	k , л/моль·сек
1	14,0	1,08	8	11,8	0,112
2	24,2	1,07	16	21,6	0,115
4	40,0	1,11	30	34,0	0,115
8	56,6	1,09	60	51,0	0,116
16	72,5	1,10	120	67,0	0,113
30	83,4	1,12	240	80,4	0,114
66	91,0	1,13			
$k_{\text{ср}} = 1,10 \pm 0,01$			$k_{\text{ср}} = 0,114 \pm 0,001$		

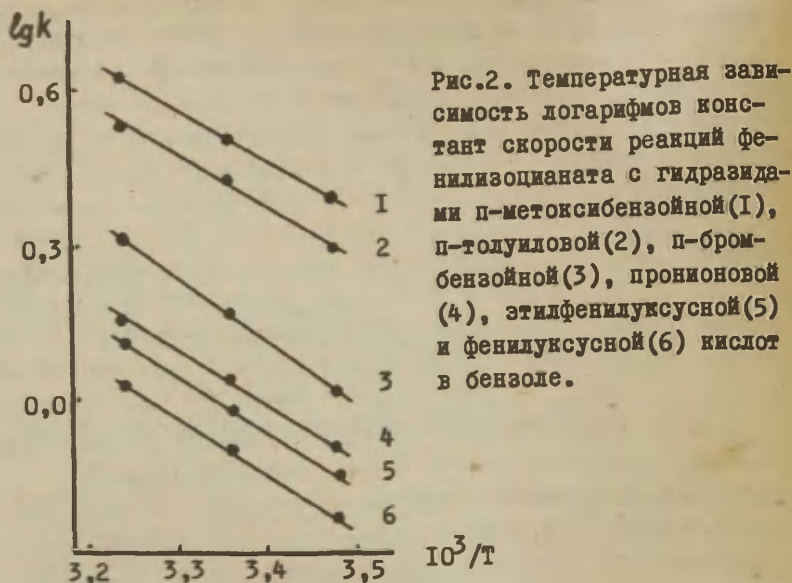


Рис.2. Температурная зависимость логарифмов констант скорости реакций фенилизотиоцианата с гидразидами *p*-метоксибензойной (1), *p*-толуидовой (2), *p*-бромбензойной (3), фталевой (4), этилфенилуксусной (5) и фенилуксусной (6) кислот в бензоле.

Таблица 2

Константы скорости реакций фенилизотиоцианата с гидразидами карбоновых кислот при различных исходных концентрациях реагентов при 25°

R-CO-NH-NH ₂	$\alpha = \delta$, моль/л	k , л/моль·сек
C ₂ H ₅	0,00250	0,882 ± 0,023
	0,00125	0,818 ± 0,023
C ₆ H ₅ (C ₂ H ₅)CH	0,00250	1,10 ± 0,01
	0,00125	1,03 ± 0,04
H	0,00250	0,114 ± 0,005
	0,0050	0,121 ± 0,006
<i>m</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	0,00125	0,891 ± 0,021
	0,000625	0,917 ± 0,059

тики реакций гидразидов алифатических кислот с фенилизоцианатом. Как видно из данных таблицы, электронодонорные заместители увеличивают реакционную способность гидразинной группы по сравнению с гидразидом уксусной кислоты, электроноакцепторные заместители уменьшают ее. Исключение составляет действие фенильной группы, наличие которой вызывает увеличение реакционной способности гидразида (гидразида фенилуксусной, этилфенилуксусной и дифенилуксусной кислот). Ранее такое действие фенильной группы (гидразид фенилуксусной кислоты) было отмечено при исследовании реакций алифатических гидразидов с пикрилхлоридом [13]. Следует отметить также более высокую реакционную способность феноксикарбонилгидразина, чем можно было бы ожидать исходя из σ^+ -величины фенокси-группы [14].

Данные таблицы 3, обработанные с помощью уравнения Тафта [14], дали отдельную корреляцию между $\lg k$ и σ^+ -константами Тафта для углеводородных радикалов и водорода с одной стороны, и для электроотрицательных заместителей с другой стороны (рис. 3). По-видимому, такая отдельная корреляция, наблюдавшаяся и в случае реакций гидразидов алифатических кислот с бензоилхлоридом [15], объясняется различным механизмом действия этих заместителей [16]. На это же указывает и различие в величинах ρ^* для водорода и углеводородных радикалов ($\rho^* = -1,48$, $r = 0,998$, $s = 0,026$) и для электроотрицательных заместителей ($\rho^* = -1,09$, $r = 0,998$, $s = 0,033$ без учета точек для гидразидов метоксиуксусной и дифенилуксусной кислот).

Результаты исследования кинетики реакций гидразидов ароматических кислот с фенилизоцианатом (табл. 4) свидетельствуют об увеличении реакционной способности бензоилгидразина с введением электронодонорных заместителей, т.е. чем выше основность гидразида, тем больше его реакционная способность. Такая же закономерность изменения реакционной способности в зависимости от типа заместителя наблюдается и для реакций замещенных анилина [17] и фенилгидразина с фенилизоцианатом. Однако, реакционная способность бензоилгидразина в реакциях с фенилизоцианатом намного выше, чем

Таблица 3

Результаты исследования кинетики реакций гидразидов алифатических кислот с
фенилизоцианатом в бензоле

$R-CO-NHNH_2$	k_{15°	k_{25°	k_{35°	E_A	$\lg A$	ΔS^\ddagger
H	$0,0818 \pm 0,0024$	$0,114 \pm 0,005$	$0,153 \pm 0,009$	5,52	3,10	-46,3
$CH_3 [I]$	$0,475 \pm 0,015$	$0,614 \pm 0,008$	$0,838 \pm 0,018$	5,03	3,49	-44,6
C_2H_5	$0,647 \pm 0,015$	$0,892 \pm 0,023$	$1,25 \pm 0,03$	5,83	4,23	-41,2
$n-C_3H_7$	$0,605 \pm 0,010$	$0,848 \pm 0,026$	$1,14 \pm 0,04$	5,66	4,08	-41,9
CH_3OCH_2	$0,130 \pm 0,008$	$0,179 \pm 0,007$	$0,221 \pm 0,005$	4,71	2,70	-48,5
$C_6H_5CH_2$	$0,588 \pm 0,016$	$0,797 \pm 0,011$	$1,07 \pm 0,06$	5,29	3,78	-43,2
$(C_6H_5)_2CH$	$0,701 \pm 0,027$	$0,953 \pm 0,035$	$1,29 \pm 0,04$	5,39	3,93	-42,5
$C_6H_5(C_2H_5)CH$	$0,801 \pm 0,015$	$1,10 \pm 0,01$	$1,46 \pm 0,05$	5,31	3,93	-42,5
$C_6H_5OCH_2$	$0,117 \pm 0,006$	$0,156 \pm 0,006$	$0,203 \pm 0,007$	4,85	2,75	-47,8
$p-CIC_6H_4CH_2$	-	$0,127 \pm 0,003$	$0,169 \pm 0,004$	5,16	2,89	-47,3
C_6H_5O	$0,114 \pm 0,001$	$0,145 \pm 0,007$	$0,194 \pm 0,009$	4,70	2,55	-48,5
C_6H_5NH	$0,348 \pm 0,015$	$0,514 \pm 0,023$	$0,757 \pm 0,031$	6,61	4,59	-39,7

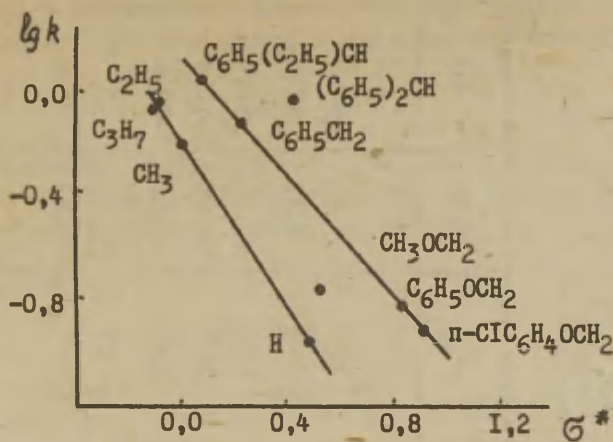


Рис. 3. Зависимость между $\lg k$ и σ^* -константами Тафта реакций гидразидов алифатических кислот с фенилизоцианатом в бензоле при 25°

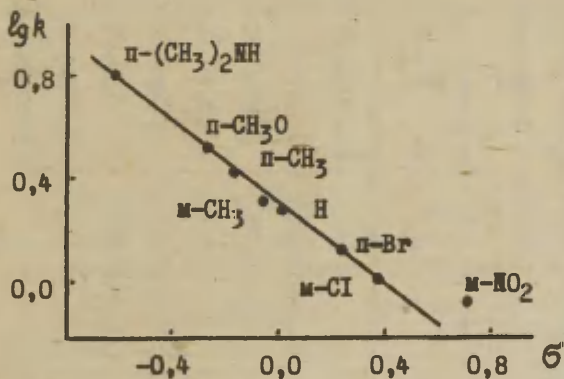


Рис. 4. Зависимость между $\lg k$ и σ -константами Гаммета реакций гидразидов ароматических кислот с фенилизоцианатом в бензоле при 25°

Таблица 4

Результаты исследования кинетики реакций гидразидов ароматических кислот с фенилизоцианатом в бензоле

$R-C_6H_4CONHNH_2$	k_{15°	k_{25°	k_{35°	E_A	$\lg A$	ΔS^\ddagger
п- $(CH_3)_2M$	-	$6,40 \pm 0,29$	-	-	-	-
п- CH_3O	$2,42 \pm 0,08$	$3,20 \pm 0,16$	$4,26 \pm 0,09$	5,07	4,22	-41,2
п- CH_3	$1,89 \pm 0,06$	$2,63 \pm 0,10$	$3,42 \pm 0,07$	5,22	4,24	-41,2
м- CH_3	-	$2,00 \pm 0,06$	$2,63 \pm 0,03$	4,95	3,93	-42,6
Н [I]	$1,51 \pm 0,06$	$1,92 \pm 0,06$	$2,55 \pm 0,04$	5,21	4,09	-41,8
п-Br	$1,03 \pm 0,02$	$1,44 \pm 0,02$	$2,05 \pm 0,06$	6,08	4,62	-39,4
м-Cl	-	$1,09 \pm 0,02$	-	-	-	-
м- NO_2	-	$0,891 \pm 0,021$	$1,26 \pm 0,00$	6,34	4,60	-39,5
Тиобензоил-гидразин	-	$0,542 \pm 0,024$	-	-	-	-

анилина и соизмерима с активностью фенилгидразина, хотя основность бензоилгидразина ниже основности анилина и фенилгидразина (табл. 5).

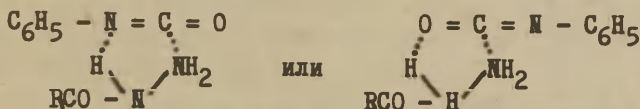
Таблица 5

Константы основности (pK_A) анилина, фенилгидразина и бензоилгидразина и константы скорости (k) их реакций с фенилизоцианатом в бензоле при 25°

Соединение	k , л/моль·сек	pK_A
Анилин	0,000144 [17] *	4,58 [18]
Фенилгидразин	1,09	5,20 [19]
Бензоилгидразин	1,92	3,03 [20]

* При 20°

Повышенная реакционная способность бензоилгидразина обусловлена проявлением α -эффекта [21]. В рассмотренной нами реакции α -эффект, по-видимому, связан с образованием в переходном состоянии водородной связи за счет атома водорода иминогруппы бензоилгидразина, т.е. с протеканием реакции через циклический переходный комплекс как показано на схеме:



В пользу этого предположения свидетельствуют следующие данные. Замена атома водорода иминогруппы бензоилгидразина на метильную группу исключает образование в переходном состоянии вышеуказанного циклического комплекса, что должно привести к снижению реакционной способности такого соединения. Действительно, реакционная способность α -метилбензоилгидразина намного ниже реакционной способности бензоилгидразина (при идентичных условиях проведения эксперимента α -метилбензоилгидразин полностью реагирует с фенилизоцианатом лишь за несколько суток). Такое снижение реакционной способности нельзя объяснить только

за счет пространственных затруднений.

Более низкая по сравнению с бензоилгидразином реакционная способность тиобензоилгидразина (табл. 4), несмотря на большую его основность [8], вероятно связана с меньшей способностью иминогруппы тиобензоилгидразина к образованию водородной связи с изоцианатной группой в переходном состоянии.

Очевидно, что участие атома водорода иминогруппы в образовании циклического переходного комплекса скажется и на проводимости этой группой электронных влияний заместителей в ядре к реакционному центру. Согласно [22], иминогруппа в таком случае практически не является изолятором электронных влияний заместителя. Для замещенных бензоилгидразина, по-видимому, проводимость электронных влияний заместителя к реакционному центру мостиковой CONH -группой будет, в основном, определяться проводимостью карбонильной группы. Проведенные расчеты подтверждают эту точку зрения. Из приведенной зависимости (рис. 4) между $\lg k$ замещенных бензоилгидразина и σ -константами Гаммета вычисленная величина ρ равна $-0,772$ ($r = 0,995$, $s = 0,029$ без учета точки для *m*-нитробензоилгидразина) и по абсолютной величине ниже константы реакции замещенных фенилгидразина ($\rho = -2,02$), что связано с изолирующим действием карбонильной группы. Электронная проводимость этой группы, определяемая коэффициентом проводимости σ' [14], равна $0,38$ и практически совпадает с величиной коэффициента проводимости CONH -группы, равном $0,42$ [23].

Наблюдаемая повышенная реакционная способность гидразидов карбоновых кислот в реакциях замещения у карбонильного атома углерода также может быть объяснена образованием циклического комплекса в переходном состоянии [23].

Относительно энергетических параметров исследованных в настоящей работе реакций необходимо отметить более низкие значения как энергии, так и энтропии активации по сравнению с реакциями арилгидразинов. Наиболее низкими значениями энергии и энтропии характеризуются реакции алифатических гидразидов с кислородсодержащими заместите-

ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика реакций гидразидов алифатических и ароматических кислот с фенилизоцианатом в бензоле при 15, 25 и 35°.

2. Реакции гидразидов алифатических кислот с фенилизоцианатом подчиняются уравнению Тафта, причем наблюдается раздельная корреляция для углеводородных заместителей и водорода, с одной стороны, и электроотрицательными заместителями, с другой стороны.

3. Влияние заместителей в ядре на реакционную способность гидразидов ароматических кислот описывается уравнением Гаммета.

4. Высокая реакционная способность гидразидов карбоновых кислот в реакциях с фенилизоцианатом обусловлена образованием в переходном состоянии циклического комплекса между реагентами.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.П.Греков, В.В.Шевченко, ЖОРХ, 3, 1294 (1967).
2. А.П.Греков, М.С.Соловьева, Укр. хим. ж., 27, 384 (1961).
3. А.П.Греков, М.С.Марахова, ЖОХ, 32, 542 (1962).
4. А.П.Греков, В.В.Шевченко, ЖОРХ, в печати.
5. R.Stolle, F.Schmidt, Ber., 45, 3122 (1912).
6. Beilstein, 6 (I), 160-162.
7. R.Hinman, D.Fulton, J.Am.Chem.Soc., 80, 1895 (1958).
8. K.Ensen, C.Federsen, Acta Chem.Scand., 15, 1087 (1961).
9. T.Curtius, E.Hofman, J.pr.Ch., (2), 53, 527. (1896).
10. Н.П.Комарь, ЖАХ, 7, 325 (1952).
11. Н.М.Эмануэль, Д.Г.Кнорре, Курс химической кинетики, М., 1962, 169.
12. Л.М.Литвиненко, А.П.Греков, ЖОХ, 26, 3391 (1956).
13. А.П.Греков, М.С.Марахова, ЖОХ, 33, 1474 (1963).
14. В.А.Палъм, Усп.химии, 30, 1069 (1961).

15. М.С.Марахова, Диссертация, Киев, 1966.
16. В.А.Палы, Основы количественной теории органических реакций, "Химия", 1967, 98.
17. J.Baker, D.Bailey, J.Chem.Soc., 1957, 4661.
18. А.Альберт, Е.Сергент, Константы ионизации кислот и оснований, М., 1964, 139.
19. A.Fischer, D.Happer, J.Vaughan, J.Chem.Soc., 1964, 4060.
20. A.Albert, Nature, 177, 525 (1956).
21. J.Edwards, H.Pearson, J.Am.Chem.Soc., 84, 16 (1962).
22. Л.М.Литвиненко, В.А.Дадали, Л.И.Лагутская, ДАН СССР, 172, 1368, (1967).
23. А.П.Греков, В.В.Шевченко, ДАН УРСР, в печати.

УДК 541.127:547.556.8:551.43

Structure and Reactivity of the Hydrazine Derivatives
XYII. Reaction Kinetics of Carboxylic Acid Hydrazides
with Phenylisocyanate in Benzene

A.P.Grekov, V.V.Shevchenko

Institute of Chemistry of High Molecularweight Compounds
Ukr.SSR Academy of Sciences, Kiev

Received December 29, 1967.

S u m m a r y

The reactivities of a number of aliphatic and aromatic carboxylic acid hydrazides towards the phenylisocyanate have been measured in benzene at 15, 25 and 35°. Second-order rate constants and activation parameters are listed in Tables 3 and 4.

Rate constants for the reaction of aliphatic carboxylic acid hydrazides with phenylisocyanate exhibit two linear logarithmic correlations with Taft's substituent constants, σ^* , with $\rho^* = -1.48$ for hydrocarbon and hydrogen substituents, and $\rho^* = -1.09$ for electronegative substituents (Fig. 3). The influence of the substituents in the benzoylhydrazine molecule obeys the Hammett equation with $\rho = -0.772$ (Fig. 4).

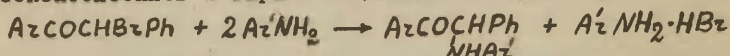
Benzoylhydrazine has been found to react faster as expected from its basicity (Table 5). This enhanced reactivity has been interpreted as a result of the hydrogen bonding in the transition state to isocyanate group by the hydrogen connected with the α -nitrogen of benzoylhydrazine (the α -effect).

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ И ЧУВСТВИ-
ТЕЛЬНОСТЬЮ В СИСТЕМЕ α -БРОМДЕЗОКСИБЕНЗОИНЫ - АРОМА-
ТИЧЕСКИЕ АМИНЫ.

В.С.Караван, Т.Е.Жеско, Т.И.Темникова.

Ленинградский государственный университет им. А.А.Жданова
Поступило 2 января 1968г.

Ранее^I нами исследована кинетика взаимодействия α -бром-
дезоксibenзоинов с пара-замещенными анилинами



в интервале температур 30-70° в этилцеллозольве. Рассчитанные
параметры активации ($\Delta H^\ddagger = 10-14$ ккал/моль, $-\Delta S^\ddagger = 37-35$ э.е.)
характерны для реакций с сильно упорядоченным полярным пере-
ходным состоянием (типа реакций Меншуткина и ацилирования ами-
нов). Кроме того, обнаружено, что все реакционные серии подчи-
няются единой изокинетической зависимости (по методу Экснера²),
что указывает на общность переходных состояний в каждом слу-
чае.

В настоящей работе расширены пределы основности использу-
емых нуклеофилов за счет включения пара-диметиламиноанилина
и мета-замещенных анилинов (табл. I). Измерить скорости всех
бромкетонов с пара-нитроанилином не удалось из-за крайней
медленности реакций. Так, реакция с α -бром-п-фенилдезокси-
бензоином за 32 часа при 60° прошла лишь на 4%, что соответ-
ствует константе скорости $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ л/моль·сек.

Методика эксперимента и обработка экспериментальных дан-
ных описаны в работе^I.

В таблице 2 приведены параметры корреляции для реакций
бромкетонов с замещенными анилинами^X. Несколько заниженные
коэффициенты корреляции объясняются систематическим выпаде-
нием точки для незамещенного субстрата, что иллюстрирует рис. I,

^X Вычисление параметров корреляции во всех случаях проводи-
лось по методу наименьших квадратов на ЭВМ БЭСМ-3М.

Таблица I

Константы скорости реакций $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{COСНВ-}r\text{-C}_6\text{H}_5$ с $y\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ (60°)
 $10^4 k$ л/моль·сек

X \ y	$p\text{-N(CH}_3)_2$	$m\text{-CH}_3$	$m\text{-Cl}$	$m\text{-NO}_2$
Cl	508 ± 3	$23,2 \pm 0,3$	$2,64 \pm 0,03$	$0,649 \pm 0,004$
C_6H_5	329 ± 3	$15,2 \pm 0,2$	$1,87 \pm 0,03$	$0,492 \pm 0,003$
H	263 ± 3	$13,0 \pm 0,2$	$1,57 \pm 0,03$	$0,434 \pm 0,003$
CH_3	227 ± 3	$11,2 \pm 0,2$	$1,35 \pm 0,02$	$0,392 \pm 0,003$
OCH_3	182 ± 2	$9,18 \pm 0,04$	$1,11 \pm 0,02$	$0,202 \pm 0,003$

где представлена зависимость $\lg k = f(\sigma)$ для двух крайних по основности аминов. Обработка данных без учета этой точки приводит к резкому улучшению всех параметров корреляции (r, s_0, s_p), которые представлены в табл. 3.

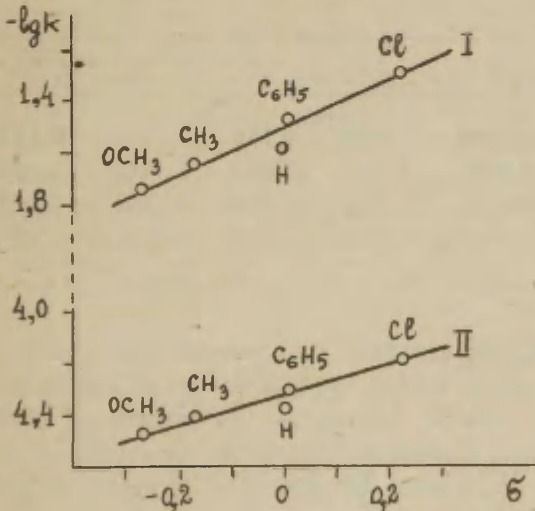


Рис. I. Зависимость между $\lg k$ и σ для реакций $4\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{COСНВ-}r\text{-C}_6\text{H}_5$ с p -диметиламиноанилином (I) и с m -нитроанилином (II).

Таблица 2

Значения параметров уравнения Гаммета для реакций п-Х-бром-дезоксibenзоинов с $\gamma\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ при 60° .

У	ρ	$-\lg k_0$	τ	S_0	S_ρ
п- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0,873	1,514	0,974	0,043	0,11
п- CH_3O^*	0,833	2,176	0,985	0,036	0,07
п- CH_3^*	0,781	2,618	0,977	0,046	0,11
м- CH_3	0,785	2,834	0,981	0,043	0,09
н *	0,779	3,013	0,972	0,050	0,12
п- Cl^*	0,750	3,413	0,984	0,036	0,10
м- Cl	0,735	3,757	0,982	0,031	0,08
м- NO_2	0,550	4,326	0,980	0,024	0,06

* Данные из работы^I

Таблица 3

У	ρ	$-\lg k_0$	τ	S_0	S_ρ
п- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0,896	1,496	0,999	0,0049	0,013
м- CH_3	0,804	2,818	0,999	0,0062	0,016
м- Cl	0,751	3,744	0,999	0,0046	0,022
м- NO_2	0,562	4,316	0,999	0,0046	0,012

Строение используемых анилинов позволяет провести учет раздельного влияния индуктивного эффекта арильной группы и прямого полярного сопряжения заместителя с реакционным центром. Для этого рассчитаны параметры корреляции реакционной способности анилинов по уравнению $\lg k = \lg k_0 + \rho^* \sigma^*$ с учетом данных лишь для самого анилина и его мета-замещенных (табл. 4).

Таблица 4

Корреляция реакционной способности анилинов при реакции их с $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{COCHNHC}_6\text{H}_5$ (60°).

X	ρ°	$-\lg k_0$	τ	S_0
Cl	-2,013	2,808	0,999	0,034
C_6H_5	-1,932	2,977	0,999	0,035
H	-1,904	3,057	0,998	0,047
CH_3	-1,887	3,118	0,998	0,051
OCH_3	-1,861	3,202	0,998	0,055

На рис. 2 эта зависимость представлена для реакций анилинов с α -бром-4-фенилдезоксibenзоином.

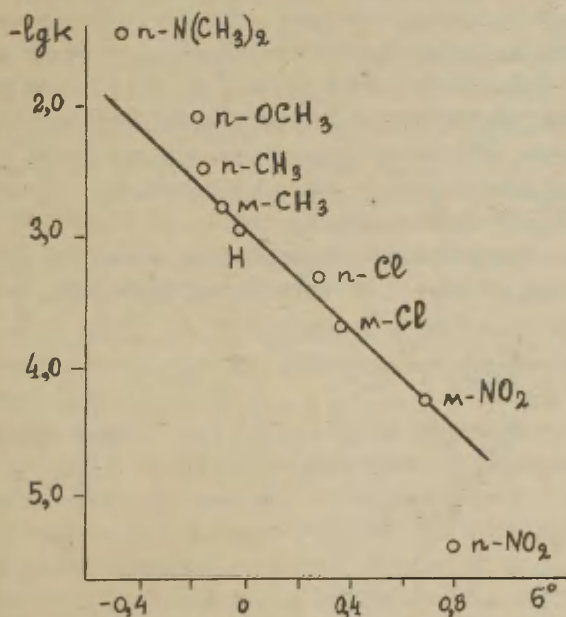


Рис. 2. Зависимость между $\lg k$ и ρ° для реакций $p\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COCHNHC}_6\text{H}_5$ с $\gamma\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$

Отклонения, естественно, наблюдаются для всех заместителей, способных за счет сопряжения с реакционным центром в исходном или активированном состоянии вносить дополнительный вклад в свободную энергию активации (положительный - в случае -С, отрицательный - для +С-заместителей). Однако, возможная корреляция $\Delta \lg k$ от $\Delta \sigma_c^{+/-}$ не имеет места. Ниже приведены значения $\Delta \lg k$ для пара-замещенных анилинов:

$N(CH_3)_2$	- 0,647	Cl	- 0,116
OCH_3	- 0,510	NO_2	- 0,90
CH_3	- 0,095		

Отметим, кстати, что в подобной ситуации некоторые авторы^{3,4} ограничиваются лишь корреляцией с σ° , другие же заведомо исключают из рассмотрения диметиламиногруппу⁵.

Поскольку мы варьировали электронную плотность на реакционном центре как в субстрате, так и в нуклеофиле, целесообразно рассмотреть зависимость реакционной способности и чувствительности. Как указывают Бендер⁶ и Миллер⁷, реакционную способность системы характеризует величина $\lg k_o$, и между изменением константы чувствительности ρ и $\lg k_o$ существует пропорциональная зависимость. Причем авторы утверждают, что "общей для химических реакций" является антибатность изменений ρ и $\lg k_o$, т.е. наименее реакционноспособная серия должна характеризоваться наибольшей чувствительностью.

Как видно из таблиц 2 и 4, для изученных нами реакций наблюдается обратная картина: ρ изменяется симбатно с $\lg k_o$ (рис.3).

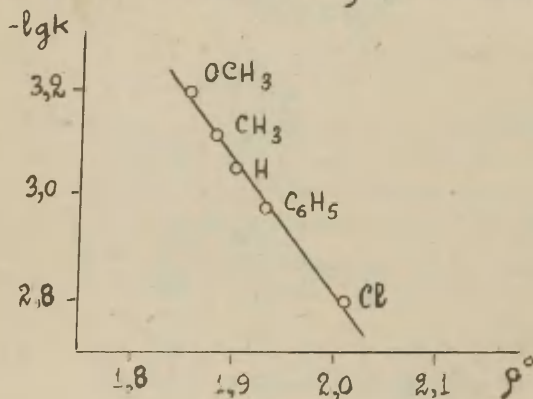


Рис. 3
Соотношение между $\lg k_o$ и ρ°

Факт симбатности изменений ρ и $\lg k_0$ отмечен Хадсоном⁸ и Баннетом⁹, которые утверждают, что ρ (или α в расширенном уравнении Брэнстеда) увеличивается с уменьшением электронной плотности на электрофильном центре и тем больше, чем сильнее степень образования связи в переходном состоянии.

Такой подход может быть использован и для изученных нами серий. Действительно, поскольку данные реакции относятся к S_N2 типу, то, с точки зрения "пуш-пулльного" механизма замещения, степень образования связи в переходном состоянии характеризует "чистоту" (S_N2 процесс), который, в свою очередь, характеризуется положительным значением реакционной константы (при энтальпийном контроле скорости). Так как вариация электронной плотности электрофильного центра не связана с изменением характера уходящей группы, то уменьшение этой плотности, равно как и её увеличение на нуклеофильном центре, способствует "чистому" S_N2 процессу, следствием чего является рост реакционной константы.

С этой точки зрения можно попытаться объяснить и данные Бендера⁶. Поскольку в приводимых автором сериях вариация электронной плотности электрофила осуществлялась путем изменения характера уходящей группы, то введение электроотрицательных заместителей в большей степени способствовало отщеплению этой группы (S_N1 процесс), чем образованию связи с нуклеофилом (S_N2 процесс). Увеличение вероятности S_N1 процесса и приводит к изменению величины реакционной константы в сторону более отрицательных значений.

В табл. 5 представлены параметры корреляции $\lg k = f(\rho k_0)$, из которых также видно, что α Брэнстеда имеет тенденцию изменяться пропорционально $\lg k_0$. Среднее значение α для изученных систем $\sim 0,7$. Хадсон^{8,10}, рассчитав α для реакций ацилирования и алкилирования, делает заключение, что по величине α можно судить о направлении атаки нуклеофила и характере реакции: $\alpha < 0,5$ (алкилирование), $\alpha > 0,7$ (ацилирование), $\alpha = 0,5-0,7$ (общий основной катализ). На наш взгляд, эти величины являются крайне условными. На величину α накладываются те же ограничения, что и на ρ . Поскольку последняя зависит и от структуры субстрата, то и

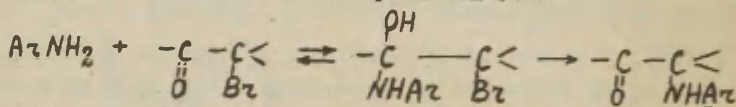
Таблица 5

Применимость уравнения Брэнстеда $\lg k = \lg k_0 + \alpha \rho k_a$
 для реакций анилинов с $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{COCHNHC}_6\text{H}_5$

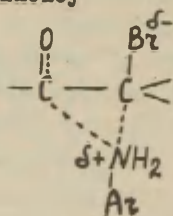
X	α	$-\lg k_0$	τ	S
Cl	0,732	6,091	0,993	0,034
C ₆ H ₅	0,713	6,165	0,993	0,034
H	0,705	6,205	0,992	0,036
CH ₃	0,701	6,259	0,992	0,036
OCH ₃	0,692	6,297	0,992	0,036

для α указанные выше границы изменений могут существенно смещаться. Действительно, в нашем случае полярное влияние карбонильной группы на α -углеродный атом должно увеличить α по сравнению с обычным алкилированием. С другой стороны, рассматриваемые Хадсоном нуклеофилы являются в основном оксианионами и для других нуклеофилов, в частности аминов, сделанные им выводы могут оказаться некорректными^{II}. Отметим, что Окамото^{I2} для алкилирования ароматических аминов приводит величину α , равную 0,7-0,8.

Поэтому у нас нет достаточных оснований считать полученную величину α связанной с ацилированием типа



и полученные данные не противоречат предлагаемому ранее^I активированному комплексу



ВЫВОДЫ.

1. Рассчитаны константы скорости реакций α -бром-*p*-Х-дезоксibenзойнов с *p*-диметиламино-, *m*-метил-, *m*-хлор- и *m*-нитро-анилинами при 60° в этилцеллозольве.

2. Найдено, что чувствительность системы бромкетон - ароматический амин пропорциональна её реакционной способности, т.е. наиболее реакционноспособная серия имеет и наибольшую чувствительность.

3. Несмотря на относительно высокую величину α Брёнстеда ($\sim 0,7$), нет достаточных оснований рассматривать изученные нами реакции как процесс ацилирования.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В.С.Караван, Т.Е.Жеско, Т.И.Темникова, ЖОрХ (в печати)
2. O. Eklert, *Coll. Chem. Commun.* 29, 1094 (1964)
3. Л.М.Литвиненко, В.А.Дадали, ЖОрХ, 2, 374 (1966)
4. Л.М.Литвиненко, А.А.Перельман, ЖОрХ, 3, 936 (1967)
5. И.М.Оздровская, Р.В.Визгерт, Реакционная способность органических соединений, Тарту, 3, вып. 2, 146 (1966)
6. М.Бендер, "Механизмы катализа нуклеофильных реакций производными карбоновых кислот", "МИР", 44 (1964)
7. S. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 101 (1959)
8. Р.Ф.Хадсон, Усп.хим., 8, 1448 (1966)
9. J. F. Bunnett, "Nucleophilicity" in *Annual Review of Physical Chemistry*. 14, 271 (1963)
10. R. F. Hudson, C. Loveday, *J. Chem. Soc.* 1962, 1068
11. T. C. Bruice, R. Lapinski, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 2265 (1958)
12. K. Okamoto, H. Kushiro, J. Nitta, H. Shinju, *Bull. of Chem. Soc. Japan* 40, 1900 (1967)

УДК 541.127:547.636+547.552

Relation between reactivity and sensitivity in the
system α -bromodesoxybenzoins-aromatic amines

V.S. Karavan, T.E.Zhesko, T.I.Temnikova
Leningrad State University Chemistry Department,

Received January 2, 1968.

Summary

In the previous papers^I the kinetics of the reaction of α -bromodesoxybenzoins with para-substituted anilines has been studied at 30-70° in ethylcellosolve. The calculated parameters of the activation are specific for the reactions with strongly rigid polar transition state. It is known that all reaction series are directed by the same isokinetic law.

In the present paper the kinetics of the interaction of p-dimethylaminoaniline and meta-substituted anilines with the bromoketone mentioned was studied (table I).

The influence of the substituents in the bromoketone molecule on the rate constants was correlated in terms of the Hammett equation (table 2).

The table 3 shows the correlation parameters of the reaction mentioned above without considering the unsubstituted substrate (Fig.I).

In the table 4 the correlation parameters of the equation $\lg k = \lg k_0 + \rho^0 \sigma^+$ are given only on the basis of the data for aniline and meta-substituted anilines. The deviations are observed for all substituents having indirect polar conjugation with reaction centre (table 5, fig.2). It follows from the tables 2 and 4 that ρ , the constant which characterizes the sensitivity of the reaction, varies parallel to the variation of $\lg k_0$, the latter being characteristic of the reactivity^{6,7}.

These data are consistent with views^{8,9} and contradict to the statement⁶.

The growth of ρ -constant, apparently, is connected with the increase of probability of SN₂-process at the increase nucleophile's basicity and substrate's electrophility. In⁶ substrate's electrophility is varied by the change of the leaving group and as a result the electronattractive substituents increase the probability of the S_N1 process and this results in the increase of ρ -constant.

Brønsted's α tends as well to vary in proportion with the variation of ρ . The calculated values of α (0.7) are very close to those found by Okamoto¹² for the process of aloylation of aromatic amines don't contradict to the suggested structure of the activating complex.¹

ИЗУЧЕНИЕ СH-КИСЛОТНОСТИ МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ДЕЙТЕРООБМЕНА

Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, И.Ф.Тупицын

Государственный институт прикладной химии,
Ленинград

Поступило 18 января 1968 г.

В литературе широко обсуждается вопрос об измерениях силы карбокислот путем сравнения скоростей основного дейтерообмена исследуемых соединений со скоростями дейтерообмена "стандартных" углеводов (I).

В настоящей работе кинетический метод определения кислотности распространен на гетероароматические соединения. Исследование такого рода оказывается более затруднительным, чем для изученных до сих пор углеводородных систем, так как в ходе обменных реакций гетероциклов часто возникают осложнения, обусловленные специфическими взаимодействиями основного или кислотного центров субстрата с молекулами растворителя /2-4/. Преодоление указанных трудностей требует всестороннего анализа данных об обменной способности широкого круга структурно-подобных гетероциклических молекул в растворителях различной протолитической активности. Попытка такого анализа предпринята в настоящей работе применительно к серии метильных производных азотистых гетероциклов, их N-оксидов и четвертичных солей. В качестве обменивающей среды использованы спирт, спиртовый раствор алкоголята калия, раствор алкоголята калия в смеси спирт-диметилформанид (DMF).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дейтерообмен в растворе $\text{RO}^- + \text{RO}^{\text{D}}$. По данным о скоростях дейтерообмена "стандартных" углеводов: флуорена, дифенилметана, трифенилметана (см. табл. I) получена графическая зависимость $\lg K_{250} - p K_a^{\text{CH}}$, представляющая собой прямую линию с наклоном 0,65 (рис. I). Эта прямая использована для

калибровки значений pK_a^{CH} исследуемых гетероциклических соединений. Соответствующие результаты представлены в табл. 2.

Таблица I

Константы скорости дейтерообмена "стандартных" углеводов в растворе $0,57nC_2H_5OK + C_2H_5OD$

№	Соединение	t_{OC}	$K \cdot 10^5$ сек ⁻¹	$-lg K_{25^0}$	pK_a^{CH} з/
1.	Флуорен	25	70	3,2	25
2.	Трифенилметан	75	0,22	8,1 ^{1/}	33
		90	0,97		
3.	Дифенилметан	90	0,14	9,8 ^{2/}	35
		105	0,73		
		120	3,25		

1/ Приближенные значения параметров активации

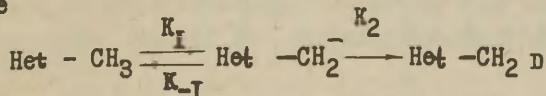
$E = 24,8$ ккал·моль⁻¹, $lg A = 10,1$.

2/ $E = 30,1$ ккал·моль⁻¹, $lg A = 12,2$.

3/ Взято из /1/.

Основанием для построения ряда относительной кислотности метильных производных гетероциклов по данным измерения кинетики их обмена в растворе $RO^+ RO\bar{D}$ послужили выводы работ /2/, согласно которым:

а) обменные реакции исследуемых соединений протекают по общей схеме



где $k_1 \ll k_{-1}$ и k_2

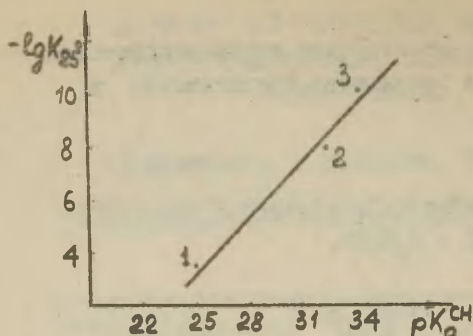


Рис. I

Зависимость между кинетической и термодинамической кислотностью. Цифры соответствуют номерам соединений в табл. I

б) все эти соединения в присутствии алкоголята калия вступают в обмен в свободной (непротонированной по гетероатому) форме

в) кислотности исследуемых соединений находятся в области значений pK_a^{CH} , значительно превышающих собственную кислотность молекул растворителя ($pK_a^{C_2H_5OH} = 19 / I$).

Из сравнения представленных в табл. 2 величин pK_a^{CH} видно, что в спиртовом растворе алкоголята калия подвижность атомов водорода CH_3 -групп изменяется в зависимости от особенностей электронной структуры гетероароматических молекул в следующем порядке:

изомерные метилпиридины: $4 > 2 > 3$, $pK_a = 30-37$; N-окиси изомерных метилпиридинов: $2 > 4 > 3$, $pK_a = 25-31$; изомерные метилхинолины: $4 > 2 \gg 6$, $pK_a = 28-37$; изомерные метилнафталины: $2 \gg 1$, $pK_a = 39$; метильные производные диазинов (метилпиразин < метилхиноксалин) на 4-5 единиц pK_a^{CH} кислее соответствующих моноазинов; в полиядерных гетероароматических молекулах расширение сопряженной системы приводит к повышению кислотности алифатических CH -связей в ряду: 2-метилпиридин < α -нафтохинальдин < 2-метилхинолин < β -нафтохинальдин < 9-метилфенантридин, $pK_a = 28-33$.

Далее мы попытались проанализировать полученную картину изменений кислотности при помощи корреляционных уравнений.

Возможность описания реакции дейтерообмена в метильных

Таблица 2.

Данные о кинетической и термодинамической кислотности метилзамещенных азотистых гетероциклов, их *N*-окисей и четвертичных солей в спиртовой среде.

№ пп	Соединение	0,57HC ₂ H ₅ OK+ +C ₂ H ₅ OD		0,1HC ₂ H ₅ OK+ +C ₂ H ₅ OD+ +DMФ		CH ₃ OD		рK _a N ³ / _H	ΔрK _a N ⁴ / _H	δ _{CH₃} ⁵ / _{млн.д.}
		-lgK _{25°} ^I	рK _a ^{CH}	-lgK ₀	-lgK _{180°} ^I	рK _a ^{CH}				
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
I	2-метилпиридин	8,24	33	8,09 ²⁾	5,06	25	5,97	0,80	1,08	
2	3-метилпиридин	10,97	37	-	-	-	5,68	0,51	0,88	
3	4 - метилпиридин	6,26	30	5,97	4,90	24	6,02	0,85	0,93	
4	2 - метилхинолин	5,43	29	5,96	4,00	17	5,41	0,87	1,23	
5	4 - метилхинолин	5,12	28	4,96	-	-	5,20	0,33	0,88	
6	6 - метилхинолин	11,10	37	-	-	-	4,92	0,05	0,88	
7	2,6-диметилхинолин	5,70	29	-	-	-	5,46	0,59	1,17	
8	2 - метилпиразин	5,05	28	-	5,30	28	1,45	0,80	1,09	
9	2 - метилхиноксалин	2,74	25	-	4,73	23	-	-	1,30	
10	α - нафтохинальдин	7,43	32	-	5,10	26	4,80	0,55	1,24	
II	β - нафтохинальдин	6,43	30	-	4,28	19	5,86	0,71	1,22	
12	9- метилфенантридин	5,11	28	-	2,96	11	5,63	1,11	1,40	

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
13	N -окись 2-метилпиридина	3,50	25	4,33	4,68	24	-	-	1,13
14	N -окись 3-метилпиридина	7,22	31	-	-	-	1,08	0,29	0,95
15	N - окись 4-метилпиридина	3,80	26	4,60	-	-	1,29	0,50	0,97
16	N - окись 2-метилхинолина	-	-	-	3,35	13	-	-	1,29
17	N - окись β -нафтохинальдина	-	-	-	4,00	17	-	-	1,27
18	1 - метилнафталин	12,4	39	-	-	-	-	-	-
19	2 - метилнафталин	12,3	39	-	-	-	-	-	-
20	иодметилат 2-метилпиридина	-	-	-	2,93	10	-	-	1,42
21	иодметилат 4-метилпиридина	-	-	-	3,50	14	-	-	1,32
22	Толуол	13,0 ⁶⁾	-	13,6 ⁶⁾	8,5 ⁶⁾	-	-	-	0,77

1) Часть приведенных к одинаковой температуре значений констант скорости вычислена по данным предыдущих работ 2,5. 2) При 90° $k = 4,1 \text{ сек}^{-1}$, при 105° $k = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$
3) Взято из /16/; 4) $\Delta pK_a^{NH} = pK_a^{NH}_{\text{Het} - \text{CH}_3} - pK_a^{NH}_{\text{Het} - \text{H}}$. 5) Часть данных взята из /2,5/; 6) Оценено из уравнения Гаммета.

производных гетероциклов уравнением Гаммета была показана в работах /2,5,6/. Тот факт, что константы скорости ($\lg K$) коррелируют с обычными σ -постоянными в пределах небольших групп близких по структуре соединений, а единая корреляционная зависимость наблюдается только при использовании σ^- -констант, указывает на существенную роль эффекта прямого полярного сопряжения в механизме активации обменной реакции. Положительный знак и большая величина константы реакции ρ^- свидетельствует о высокой чувствительности кислотных свойств к изменениям электронной структуры молекул и о высокой полярности переходного состояния реакции. Константа ρ^- уменьшается с ростом температуры: 8,7(0°), 7,9(25°), 6,2(50°), 4,4(180°).

Применимость соотношения $\lg K - \sigma^-$ сама по себе еще не дает возможности судить о величине электромерной компоненты в суммарном электроном эффекте гетероатомных групп. Для ее оценки мы привлекли результаты измерений химических сдвигов протонов CH_3 -групп в спектрах протонного магнитного резонанса (δ_{CH_3} в табл.2).

Прямое сопоставление характеристик электронной плотности у углеродных атомов кольца с величинами химических сдвигов протонов до сих пор ограничено преимущественно молекулами замещенных бензолов /7/. В частности, при изучении спектров ПМР м- и п-замещенных толуолов указывалось на линейный характер зависимости $\delta_{\text{CH}_3} - \sigma$. Казалось целесообразным рассмотреть более широкую зависимость $\delta_{\text{CH}_3} - \sigma$, включающую наряду с замещенными толуолами (для которых надежно определены значения σ^+ и σ^- -констант заместителей) исследуемую серию гетероароматических соединений.

Как видно из рис.2, единой корреляции $\delta_{\text{CH}_3} - \sigma$ нет. Хотя линейная зависимость $\delta_{\text{CH}_3} - \sigma^+$ (I), охватывающая серию за-

$$\delta_{\text{CH}_3} = 0,31 \sigma^+ + 0,77, \quad r = 0,977 \quad (\text{I})$$

мещенных толуолов, удовлетворительно выполняется и для ряда гетероциклов (группа I на рис.2), для части гетероароматических молекул (группа II) наблюдаются значительные отклонения.

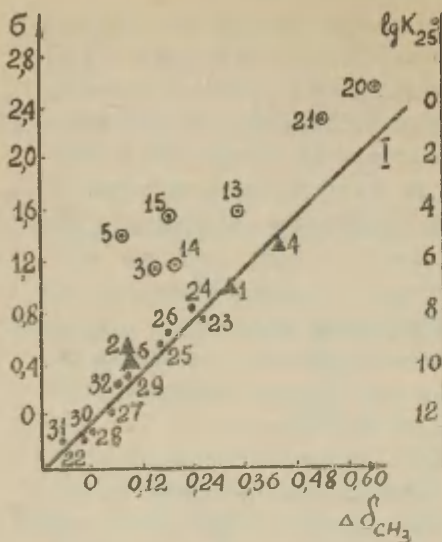


Рис.2. Зависимость $b - \Delta\delta_{\text{CH}_3}$

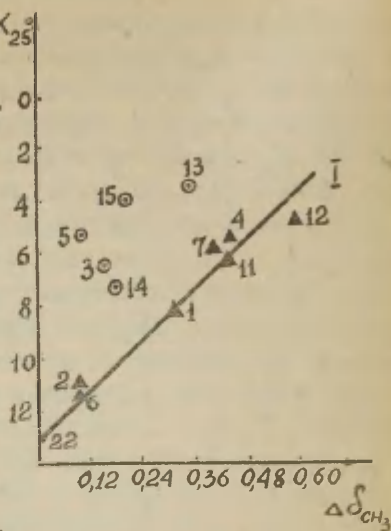


Рис.3. Зависимость $\lg K - \Delta\delta_{\text{CH}_3}$

Цифры соответствуют номерам гетероароматических соединений в табл.2. $\Delta\delta_{\text{CH}_3} = \delta_{\text{CH}_3} - \delta^{\circ}$, где δ° — химический сдвиг протонов CH_3 -группы толуола ($\delta^{\circ} = 0,77$, $b^{\circ} = 0$). Нумерация, принятая для замещенных толуолов: 23 — м- NO_2 ($\delta = 1,03$, $b^{\circ} = 0,70$); 24 — п- NO_2 ($\delta = 1,01$, $b^{\circ} = 0,82$); 25 — м- CN ($\delta = 0,93$, $b^{\circ} = 0,62$); 26 — п- CN ($\delta = 0,97$, $b^{\circ} = 0,69$); 27 — м- OH ($\delta = 0,83$, $b^{\circ} = 0,04$); 28 — п- OH ($\delta = 0,77$, $b^{\circ} = -0,13$); 29 — м- Cl ($\delta = 0,85$, $b^{\circ} = 0,37$); 30 — м- NH_2 ($\delta = 0,75$, $b^{\circ} = -0,14$); 31 — п- NH_2 ($\delta = 0,70$, $b^{\circ} = -0,17$); 32 — п- Cl ($\delta = 0,85$, $b^{\circ} = 0,27$).

Для 23–32 величины δ_{CH_3} взяты из /27/, b° -постоянные заместителей — из /7/.


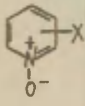

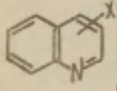
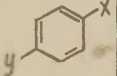
Аналогичная картина обнаружена при корреляции логарифмов констант скорости дейтериеобмена с величинами δ_{CH_3} (рис.3.). При обсуждении причин отсутствия единой корреляционной

зависимости $\rho_K(\sigma) - \delta_{\text{CH}_3}$ нельзя не считаться с возможностью значительных изменений величин химических сдвигов за счет эффектов "чисто магнитной" природы. Примеры такого рода хорошо известны. /8/. Так, согласно теоретическим оценкам для протонов в положении 2 гетероароматического кольца вклад эффекта магнитной анизотропии гетероатома в измеряемую величину химического сдвига может достигать 0,4–0,8 млн. д. /9/. Однако уже для ароматических протонов в положениях 3 и 4 специфический вклад указанных взаимодействий относительно мал (он убывает пропорционально кубу расстояния от гетероатомного заместителя.) По этой же причине величины химических сдвигов протонов CH_3 -групп менее чувствительны к проявлению анизотропного эффекта гетероатома, чем соответствующие сдвиги протонов ароматического кольца. Это подтверждено экспериментом /9,10/. На малую роль эффектов нелокального экранирования в рассматриваемой серии метильных производных азотистых гетероциклов, их N -оксидов и четвертичных солей указывает то обстоятельство, что наибольшие отклонения от "нормальной" прямой I (рис.2) наблюдаются не для 2-метилзамещенных молекул, а для молекул содержащих CH_3 -группу в 4-положении, где вклад "чисто магнитных" эффектов должен быть сведен к минимуму. Сказанное дает основание полагать, что величины химических сдвигов протонов CH_3 -групп имеют преимущественно электронное происхождение и наблюдаемые корреляции $\rho_K - \delta_{\text{CH}_3}$ и $\sigma - \delta_{\text{CH}_3}$ отражают различия в механизме взаимодействия заместителей с реакционным центром в основном и переходном состояниях. Иными словами, смещение точек по отношению к прямой I ($\sigma - \delta_{\text{CH}_3}$) характеризует собой дополнительный вклад $-C$ -эффекта в суммарное электронное действие гетероатомных групп.

В табл. 3 приведены полученные из графика $\sigma - \delta_{\text{CH}_3}$ (рис.2) значения σ° -констант для N° , N° , N° групп,

Таблица 3.

δ^- - и δ^0 -константы гетероатомных заместителей и вклад -С-эффекта в δ^- -константы.

Соединение	Положение реакционного центра X	δ^-	δ^0	δ^0_K	$\delta^0_{ср.}$	$\frac{\delta^- - \delta^0}{\delta^-} \cdot 100$ %
		X, -NaI 1/ -CH ₃ 2/	X, -CH ₃	X, -CH=CH- -COOH 3/		
	2	1,00	1,0	0,9	1,0	-
	3	0,59	0,4	0,5	0,5	-
	4	1,17	0,5	0,8	0,6 ^{6/}	49
	2	1,50	1,0	(1,4) ^{4/}	1,0 ^{5/}	33
	3	1,18	0,6	0,7	0,7	40
	4	1,53	0,6	0,4	0,5	67
	2	2,49	2,1	2,2	2,2	12
	4	2,32	1,7	1,3	1,5	35
	2	1,33	1,3	-	1,3	-
	4	1,38	0,4	-	0,4	72
	6	0,45	0,5	-	0,5	-
	4-NO ₂	1,27	0,78	-	0,78	39
	4-CN	1,00	0,69	-	0,69	30

1) Взято из /I2/. Взято из /5,6/. Значения δ были взяты из /II/. 4) Авторы /II/ полагают, что δ^- -константа искажена за счет стерических затруднений. 5) Значение δ^0 -константы определено также из независимой корреляции $\lg K/K_0 = 7,9 \delta^-$, установленной нами ранее для реакции основного дейтерообмена в серии фторароматических соединений /I3/. Рассчитанная по данным о скорости дейтерообмена N-окиси пиридина-2D₁ ($\lg K_{I40} = -2,0$ /I4/) величина $\delta^0_{2NO} = \delta^-$ найдена равной 0,98. 6) При корреляционной обработке данных по интенсивностям валентных колебаний CH₃ групп в ИК-спектрах получено значение $\delta_{4N} = 0,6$ /28/.

занимающих различные положения гетероароматического кольца. Найденные значения находятся в удовлетворительном соответствии со значениями σ_K° -постоянных, вычисленными по данным Катрицкого и Свенборна /II/ из корреляционного соотношения $\sigma^{\circ} - \delta_R - \text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ для ряда замещенных β -арилакриловых кислот. Для оценки вклада эффекта прямого полярного сопряжения, вычисляемого как отношение $\frac{\sigma^{\circ} - \sigma^{\circ}}{\sigma^{\circ}} \cdot 100$,

использованы значения σ -констант, усредненные по обеим реакционным сериям.

Следующие выводы можно сделать из сопоставления данных табл. 3:

Прямое полярное сопряжение в наибольшей степени проявляется в положении 4 ($\overset{\ominus}{\text{N}} \approx -\text{NO}_2 < \overset{\ominus}{\text{N}} < \overset{\ominus}{\text{N}} \overset{\ominus}{\text{O}}$);

его доля в суммарном электронном эффекте достигает 50-70%.

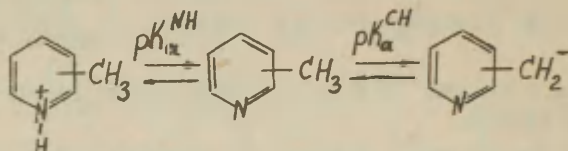
Взаимодействие гетероатома $\overset{\ominus}{\text{N}}$ с реакционным центром во всех других положениях ароматического кольца не включает дополнительного вклада $-\text{C}$ -эффекта ($\sigma^{\circ} = \sigma^{\circ}$).

При наличии избыточного положительного заряда на гетероатоме азота ($\overset{\oplus}{\text{N}}$, $\overset{\oplus}{\text{N}} \overset{\oplus}{\text{O}}$) $-\text{C}$ -эффект проявляется в положении 2 и даже в положении 3. Этот весьма интересный факт согласуется с заключением Тафта /I5/ о возможности передачи эффекта прямого полярного сопряжения в положение 3 вследствие общей поляризации ароматического кольца таким сильным электроно-акцепторным заместителем, каким является, например, N-окисная группа^{xx/}.

x/ σ_K° -константы гетероатомных групп в пределах ошибок определения ($S = 0,14$) совпадают со значениями σ -констант, полученных в работе /II/.

xx/ Повышенная реакционная способность положения 3 может быть также объяснена проявлением π -индуктивного эффекта N-окисной группы /26/.

Вывод о возможности дополнительной стабилизации переходного состояния обменной реакции за счет $-C$ -эффекта гетероатомных групп подтверждают результаты исследования корреляции между величинами pK_a^{NH} и pK_a^{CH} , характеризующими кислотно-основные превращения на каждом из двух реакционных центров в исследуемых молекулах:



Как видно из данных табл.2, прямой связи между изменениями величин pK_a^{CH} и pK_a^{NH} не наблюдается. Мы попытались исследовать ее косвенным путем, рассмотрев зависимость $pK_a^{CH} - \Delta pK_a^{NH}$, где ΔpK_a^{NH} - разность между термодинамическими константами ионизации в воде сопряженных кислот, соответствующих метилзамещенной и незамещенной гетероциклическим молекулам. Такой подход в известной мере позволяет устранить осложнения, обусловленные различиями в стерических и сольватационных эффектах, которые являются одной из главных причин неудач корреляционного анализа при изучении связи между основностью и различными характеристиками электронной структуры гетероароматических молекул [17].

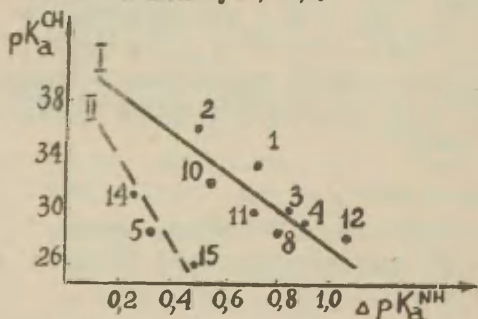
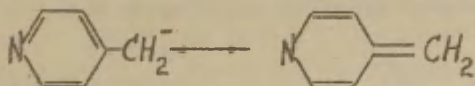


Рис.4
Зависимость между pK_a^{CH} и ΔpK_a^{NH} гетероциклов.

Как видно из рис.4, точки зависимости $pK_a^{CH} - \Delta pK_a^{NH}$ укладываются на две прямые. Распределение эксперимен-

тальных точек на рис.4 подобно тому, которое найдено для зависимости $\delta - \delta_{\text{CH}_3}$ (рис.2). Отсюда следует, что для молекул, в которых электронные эффекты гетероатомных групп характеризуются δ^0 -постоянными (прямая I), изменения констант кислотно-основного равновесия на обоих реакционных центрах связаны линейной зависимостью^{x/}. Дополнительный вклад -C-эффекта в стабилизацию карбаниона приводит в ряде случаев к



относительному "завышению" кислотности CH_3 -групп (прямая II) "Нормальный" характер проявления электронных эффектов у основного реакционного центра подтверждает тот факт, что зависимость между pK_a^{NH} диссоциации сопряженных гетероциклических кислот, содержащих заместитель в м- или п-положениях, хорошо описывается δ -постоянными /18/.

Вывод о возможности различных механизмов взаимодействия заместителей с кислотным и основным реакционным центром в молекуле согласуется с данными Стварта и Долмана /19/, наблюдавших аналогичную картину при изучении равновесий кислотной и основной ионизации замещенных анилинов и дифениламинов (см. также /20/).

б) Дейтерообмен в растворе $\text{RO}^- + \text{RO}_2 + \text{ДМФ}$. В табл.2 приведены данные по кинетике катализируемого алкоголятом калия дейтерообмена CH_3 -групп ряда метилзамещенных гетероциклов в бинарном растворителе: спирт-ДМФ (объемное соотношение 1:3) при 0°C. В случае 2-метилпиридина, когда константу скорости не удалось определить при 0°C, она вычисляется из уравнения Аррениуса по найденным значениям E и $\lg A$.

^{x/}Разброс точек около прямой I рис.4 довольно значительный, поэтому линейность соотношения между pK_a^{CH} и $\Delta \text{pK}_a^{\text{NH}}$ следует рассматривать как приближенную.

Добавление полярного апротонного растворителя увеличивает скорость изотопного обмена на 1-2 порядка, что прежде всего обусловлено увеличением основности алкоголят-иона вследствие его десольватации. Как известно, по отношению к анионам ДМФ является более слабым сольватирующим агентом, чем спирт.

Зависимость между величинами относительных кислотностей ($\lg K/K_0$) спирт и ($\lg K/K_0$) спирт + ДМФ имеет линейный характер (рис. 5). Наклон прямой к оси абсцисс равен 0,5.

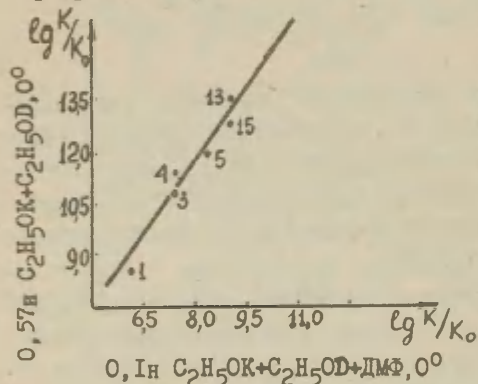


Рис. 5

Влияние ДМФ на относительную кислотность гетероциклов.

Цифры соответствуют номерам соединений в табл. 2
 K_0 - константа скорости обмена толуола.

Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии заметного дифференцирующего влияния ДМФ на кислотность СН-связей в молекулах исследуемого ряда соединений. Это дает основание полагать, что изменения сольватационных эффектов для рассматриваемой реакционной серии - обмена в присутствии ДМФ - происходят симбатно таковым для стандартной реакционной серии - обмена гетероциклов в спиртовом растворе алкоголята калия.

Дейтерообмен с метанолом. Используя результаты измерений кинетики спиртового дейтерообмена флуорена ($K_{180} = 6,2 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$, $pK_a = 25$), ацетофенона ($K_{180} = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$, $pK_a = 19$) и фенилацетилена ($K_{180} = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$, $pK_a = 21$), мы по градуировочной прямой $\lg K_{180} - pK_a^{\text{CH}}$ (рис. 6) оценили относительные величины pK_a для кислотно-основного взаимодействия между метильной группой исследуемых

гетероциклических молекул и спиртом.

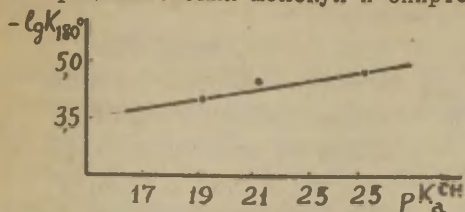


Рис. 6.

Зависимость между кинетической и термодинамической кислотностью в спиртовой среде (CH_3OD).

Значения констант скорости обмена со спиртом и соответствующие величины pK_a^{CH} гетероциклов приведены в табл. 2. При их сопоставлении с величинами pK_a^{CH} , рассчитанными по данным о скорости дейтерообмена с раствором $RO^- + RO_2$, обращает на себя внимание резкое усиление кислотных свойств азотистых гетероциклов, представляющих собой основания средней силы. Так, например, CH_3 -группы таких молекул как α -пиколин, хинальдин и т. п. в нейтральном спирте оказываются на 6–17 единиц pK_a^{CH} кислее, чем в спиртовом растворе алкоголята калия. Этот эффект несомненно является следствием специфического взаимодействия между основным реакционным центром субстрата и молекулами растворителя /2–6/. Его роль в усилении кислотности CH -связей уменьшается при введении в раствор сильного основания (RO^-) и растет с увеличением pK_a^{NH} основного центра молекул. Последнее заключение подтверждается результатами корреляционного анализа.

Как видно из рис. 7, при обмене со спиртом зависимость $\lg K - b^-$ представляется двумя прямыми, одна из которых отвечает гетероциклам со сравнительно высокой основностью ($pK_a^{NH} > 5$) и, соответственно, с аномально высокой кислотностью CH_3 -групп, а вторая – молекулам, основные свойства которых выражены слабо ($pK_a^{NH} < 3$) или вообще не проявляются. Величины кинетической кислотности для второй группы соединений близки к тем, которые найдены в спиртовом растворе алкоголята калия. Повидимому, осложняющее влияние эффекта протонирования в этом случае не является существенным, и данные о скорости дейтерообмена со спиртом могут быть использованы для определения величин

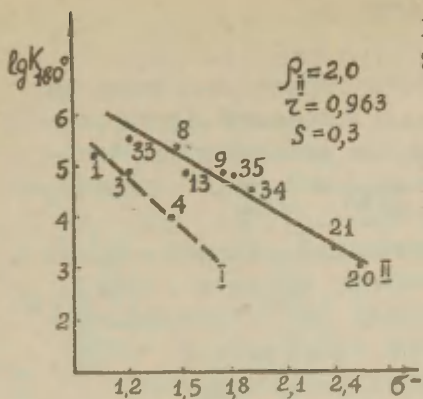


Рис. 7.

Зависимость между константами скорости дейтерообмена и σ^- -постоянными. Цифры соответствуют номерам соединений в табл. 2.

33 - п-нитротолуол
($K=3,0 \cdot 10^{-6} \text{сек}^{-1}$)

34 - 2,4-динитротолуол
($K=3,0 \cdot 10^{-5}, \sigma^- = 2,0$)^{x/}

35 - 2-метилбензтиазол
($K=1,2 \cdot 10^{-5}, \sigma^- = 1,8$,
 $pK_a^{\text{NH}} = 2,21$ /6/)

- pK_a^{CH} в указанной группе соединений. Таким путем определены pK_a^{CH} ряда гетероциклов, скорости обмена которых в растворе $\text{RO}^- + \text{ROD}$ слишком высоки, чтобы их можно было бы измерить кинетически (16, 17, 20, 21 в табл. 2). При этом следует иметь в виду, что для соединений, измеряемая кислотность которых выше кислотности растворителя ($pK_a^{\text{CH}_2\text{OH}} = 16$), не исключена возможность того, что роль основания выполняют не RO^- -ионы, а нейтральные молекулы спирта. Однако, судя по тому, что значение константы ионизации четвертичной соли α -пиколина ($pK_a^{\text{CH}} = 10$), найденное из графика $\lg K - pK_a^{\text{CH}}$, соответствует значению, оцененному путем непосредственного сравнения скорости его дейтерообмена со скоростью обмена "стандартного" углеводорода - флуорадена, $pK_a = \text{II} / \text{II}$ (оба соединения легко вступают в обмен с кипящим спиртом), воз-

^{x/}Значение σ^- -констант для 2,4-динитрофенила, 2-пиразинила ($\sigma^- = 1,5$), 2-хиноколинила ($\sigma^- = 1,8$) рассчитаны по данным о скорости реакции метокси-дехлорирования /21/; величина константы $\rho = 6,6$ и $\lg K_0 = 13,8$ взяты из /22/.

возможность указанного выше изменения механизма кислотно-основного взаимодействия в данном случае не приводит к существенным изменениям величины pK_a^{CH} .

В заключение отметим, что корреляционные зависимости $\lg k - b$ и $\lg k - pK_a$ были использованы нами для приближенной оценки константы кислотности CH_3 -группы толуола. Экстраполяция из графиков рис. 1 и 6 дала близкие значения $pK_a^{CH} = 40 \pm 42$, практически совпадающие со значением $pK_a^{CH} = 40$, которое получено для толуола в работе /24/. Это означает, что шкала кинетической кислотности метильных производных гетероароматических соединений, основанная на данных о скорости дейтериеобмена в спиртовой среде, внутренне согласуется с обычной шкалой pK_a^{CH} карбокислот /1/.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все исследуемые соединения и растворители были подвергнуты тщательной очистке и сушке и обладали константами, соответствующими литературным данным.

Методика проведения обменных реакций описана ранее /2, 25/. Для измерения констант скорости дейтериеобмена в растворе $O, In C_2H_5OK + C_2H_5OD + DMF$ раствор $O, 4n C_2H_5OK + C_2H_5OD$ смешивался со свежеперегнанным ДМФ; объемное соотношение спирт : ДМФ = 1 : 3.

Содержание дейтерия обычно определяли методом низковольтовой масс-спектрометрии; в случае четвертичных солей - путем спектрального эмиссионного анализа воды, полученной после сжигания веществ в токе кислорода над окисью хрома /2, 25/.

Константы скорости рассчитаны по уравнению первого порядка; точность определения 10 - 15%.

Спектры ПМР сняты на приборе JNM-3 при частоте 40 Мгц. Для съемки использованы 10-15 мол. % растворы веществ в четыреххлористом углероде, диоксане, хлороформе- d или дейтерометаноле (CD_3OD). Химические сдвиги (δ_{CH_2}) рассчитаны по отношению к циклогексану (внутренний стандарт);

погрешность \pm 0,03 млн.д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д.Крам. Основы химии карбанионов., гл. I, М, Из-во "Мир" 1967 г.
2. Н.Н.Зацепина., И.Ф.Тупицын, Л.С.Эфрос, ЖОХ, 33, 2705 (1963); 34, 4067, 4073 (1964).
3. И.Ф.Тупицын, А.К.Семенова, Н.Н.Зацепина, А.А.Мусакин, *Isotopenpraxis*, 2, 23 (1966).
4. А.И.Шатенштейн, Е.Н.Звягинцева, ДАН СССР, II7
5. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, *Isotopenpraxis*, 3, 103 (1967)
6. Н.Н.Зацепина, Ю.Л.Каминский, И.Ф.Тупицын., Этот сборник, 4, 433(1967).
7. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, гл.УП, Ростов, 1966.
8. A.H.Gawer, B.P.Dailey, *J.Chem.Phys.*, 42, 2660 (1965).
9. W.W.Paudler, J.Kudler, *J.Heteroocycl.Chem.*, 3, 33 (1966),
10. F.K.Wu, B.P.Dailey, *J.Chem.Phys.*, 41, 3307 (1964).
11. A.R.Katritzky, F.I.Swinbourne, *J.Chem.Soc.*, 1965, 6707.
12. M.Leveris, J.Miller, *J.Chem.Soc.*, 1963, 3486.
13. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, *Isotopenpraxis*, 3, 269 (1967).
14. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, в сб.Работы по термодинамике и кинетике, вып.54; 150, м-л., из-во "Химия", 1966.
15. R.W.Taft etc., *J.Am.Chem.Soc.*, 81, 5352 (1959).
16. А.Альберт, сб."Физические методы в химии гетероциклических соединений", ред.А.Р.Катрицкий, гл. I, м-л., 1966 г.
17. G.Coppens, J.Nasielski, *Bull.Soc.Chim.Belges.*, 71, 5 (1962).
18. M.Charton, *J.Am.Chem.Soc.*, 86, 2033 (1964).
19. D.Dolman, R.Stewart, *Can.J.Chem.*, 45, 911 (1967).
20. Э.М.Арнетт, в сб."Современные проблемы физической органической химии", стр. 275, М., Из-во "Мир", 1967 г.

21. M.Liveris, P.Lutz, J.Miller, J.Am.Chem.Soc., 78 ,
3375 (1956).
22. С.М.Шейн, Л.А.Козорев, этот сборник, 3 (4),45(1966)
23. S.Andreades, J.Am.Chem.Soc.,86,2006 (1964).
24. A.Streitwieser eto.,J.Am.Chem.Soc.,89,63 (1967).
25. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Л.С.Эфрос, в сб.Химия и
технология изотопов, стр. 117,125, Л-д, Из-во "Хи-
мия", 1967 г.
26. M.J.S.Dewar,P.J.Grisdale, J.Am.Chem.Soc.,84,3539
(1962).
27. N.Nakagawa, S.Fujiwara, Bull.Chem.Soc. Japan, 34 ,
143 (1961).
28. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.С.Колодина, А.А.Кане,
этот сборник, в печати, 1968.

УДК 546.110.2:547.821+541.127

THE STUDY OF CH-ACIDITY OF METHYLSUBSTITUED HETERO-
CYCLIC COMPOUNDS BY THE ISOTOPIC EXCHANGE METHOD.

N.N.Zatsepina, A.W.Kirova, J.F.Tupizin
State Institute of Applied Chemistry, Leningrad.

Received January 18, 1968

Summary

The kinetic method of the hydrogen isotopic exchange investigation in ethanol-D, ethoxide- ethanol-D and ethoxide-ethanol-D - dimethylformamide (DMF) solutions has been used in CH-acidity measurement of methyl derivatives of nitrogen heterocycles, their N-oxides and quaternary salts (respective pK_a^{CH} region from 10 to 40). Results obtained see table 2.

The influence of the structure peculiarities of substrates and the properties of medium on CH-acidity of heteroaromatic molecules is discussed. The linear relationship of $\lg K$ versus σ^- -values shows the substantial contribution of the resonance interaction to the activation of the acid reaction centre.

According to the approximate evaluation this contribution which is expressed as ratio $\frac{\sigma^- - \sigma^0}{\sigma^-} \cdot 100$ varies from 50 to 70%.

The values of σ^0 -constants of heteroatomic groups for different positions of pyridine ($\sigma_{2N}^0 = 1,0$, $\sigma_{3N}^0 = 0,5$, $\sigma_{4N}^0 = 0,6$), pyridine N-oxide ring ($\sigma_{2NO}^0 = 1,0$, $\sigma_{3NO}^0 = 0,7$, $\sigma_{4NO}^0 = 0,5$), quaternary salt ring ($\sigma_{2N^+}^0 = 2,2$, $\sigma_{4N^+}^0 = 1,5$) and quinoline ring ($\sigma_{2N}^0 = 1,3$, $\sigma_{4N}^0 = 0,4$) are calculated on the basis of the $\lg K - \delta_{CH_3}$ and $\sigma(\sigma^-) - \delta_{CH_3}$ relations.

In the molecules, in which electronic effects is expressed by σ^0 -constants, the correlation exists between the acidic and basic properties. The deviation from the $pK_a^{CH} - \Delta pK_a^{NH}$ correlation (where $\Delta pK_a^{NH} = pK_a^{NH} \text{ Het-CH}_3 - pK_a^{NH} \text{ Het-H}$) is due the relative acidity increasing which is accounted for the additional contribution of the -C-effect in carbanion Het-CH_2^- stabilization.

The variation of the relative reaction rates of isotopic exchange in the solution $RO^- + ROD + DMF$ shows that the addition of the aprotic solvent increases the exchange rate, but does not change relative CH-acidities of the compounds investigated .

The rate constants of the exchange reactions in the alcohol without catalyst may be used for determining of pK_a^{CH} - values only for the molecules with weak basic properties ($pK_a^{NH} < 3$) or without them. The mechanism of the isotopic exchange of the heterocycles with pronounced basic properties ($pK_a^{NH} > 5$) is complicated an intermolecular interaction of the heteroatom N of the substrate with the solvent ("protonation effect").

The results of the approximate CH- acidity determination in toluene ($pK_a^{OH} \sim 40$) show the accordance between the kinetic scale of pK_a^{CH} used in the work and the standard scale of the relative CH-acidities of carboacids.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АЦИЛИРУЮЩЕГО АГЕНТА НА КАТАЛИЗИРУЕМОЕ
ПИРИДИНОМ АЦИЛИРОВАНИЕ АРИЛАМИНА.

Л.М.Дитвиненко, А.И.Кириченко, А.С.Савченко.

Донецкий государственный университет.

Поступило 20 января 1968г.

Ранее было показано, что пиридин [1-3] и некоторые другие третичные амины [4,5] катализируют ацилирование анилинов хлорангидридом карбоновой кислоты. Была прослежена зависимость между структурой и реакционной способностью как катализатора, так и ацилируемого амина. Вопрос же о характере влияния на этот процесс структуры ацилирующего агента до настоящего времени оставался почти не изученным. Было лишь известно, что в присутствии третичных аминов ацилирование производных анилина ускоряется, если в реакции участвует бензоилхлорид, но замедляется при использовании ангидрида карбоновой кислоты (уксусного, бензойного).

В настоящей работе ставится задача оценить количественно (исследование кинетики процесса) влияние заместителей в ряду производных бензоилхлорида на катализируемое третичными аминами ацилирование ариламинов. В качестве модельной реакции было избрано взаимодействие мета- и пара-замещенных бензоилхлорида с м-хлоранилином в бензоле. Катализатором служил пиридин.

С целью сравнения данных по каталитическим превращениям с аналогичными результатами в некаталитических условиях была также изучена кинетика однотипных некаталитических реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Бензол обезводили перегонкой над металлическим натрием и пентаоксидом фосфора. м-Хлоранилин [6] , пиридин [2] , бензоилхлорид [6] , очищали, как указано ранее. п-Хлорбензоилхлорид и п-метилбензоилхлорид дважды перегонялись при атмосферном давлении , а затем четыре раза в вакууме (10-15мм). Т.кип. первого вещества — 220°, второго — 216°.

п-Диметиламинобензоилхлорид был получен взаимодействием п-диметиламинобензойной кислоты с хлористым тионилем [7]. Продукт перекристаллизовывался из петролейного эфира, два раза из бензола, а затем из четыреххлористого углерода до постоянной т.пл., равной 147-148°. м-Бромбензоилхлорид, п-метоксибензоилхлорид и п-нитробензоилхлорид были синтезированы по методике, аналогичной приведенной выше. м-Бром- и п-метоксильные производные очищались многократной перегонкой в вакууме, п-нитробензоилхлорид — перекристаллизацией из четыреххлористого углерода. Т.кип. первого вещества — 245°, а т.пл. второго и третьего соответственно 21-22° и 74-75°.

Все приведенные выше препараты имели т.пл. и т.кип., отвечающие литературным данным. Они хранились в темных запаянных ампулах.

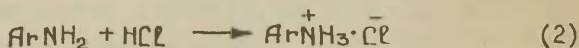
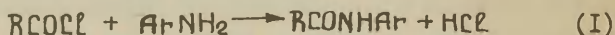
Приготовление растворов реагентов и катализатора, а также определение скорости реакций (прекращение взаимодействия путем связывания бензоилхлорида диэтиламиноом с последующим диазометрическим потенциометрическим титрованием остаточного м-хлоранилина) производили как и в предыдущих работах [2, 6] . Было установлено, что как каталитическое, так и некаталитическое ацилирование не осложняются какими бы то ни было побочными процессами, в том числе и гидролитическими. Все кинетические измерения повторялись не менее 2-3 раз. Начальная концентрация бензоилхлорида (a) была вдвое меньше начальной концентрации м-хлоранилина (b). Концентрация катализатора (m_b) варьировалась от 0 до 0,05 моль/л. Температура кинетических измерений 25°C.

Вычисление постоянных линейного уравнения по экспериментальным данным производили по методу наименьших квадратов

[8] . Погрешности определяемых констант скорости найдены при надежности 0,90.

РЕЗУЛЬТАТЫ КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

Ацилирование ароматических аминов хлорангидридами карбоновых кислот в бензоле в некаталитических условиях протекает по схеме



или суммарно:



Скорость реакции определяется уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k_0(a-x)(b-2x) \quad (4)$$

где k_0 - константа скорости некаталитической реакции, x - количество прореагировавшего ко времени t хлорангидрида.

При некаталитическом ацилировании *p*-диметиламинобензоилхлоридом возникает вопрос, не участвует ли в связывании хлористого водорода, помимо *m*-хлоранилина, также диметиламиногруппа ацилирующего агента или образующегося ариламида, что должно было бы сказаться на стехиометрии рассматриваемой реакции. С другой стороны, это привело бы и к изменению по ходу процесса реакционной способности хлорангидридной группировки указанного ацилирующего агента. Контрольные опыты по параллельному измерению скорости при помощи определения образующегося в ходе реакции хлоргидрата *m*-хлоранилина фильтрационным способом [9] и посредством анализа остаточного амина (*m*-хлоранилина) по указанной выше методике дали идентич-

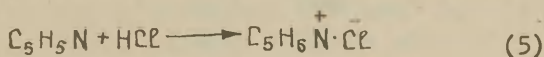
ные результаты. Это указывает на то, что в ходе реакции образующийся HCl связывается количественно в соответствии со стехиометрией (3). Последнее подтверждается также неизменностью во времени константы скорости этого процесса (табл. I), вычисленной по уравнению, полученному интегрированием выражения (4).

Т а б л и ц а I.

Кинетика ацилирования м-хлоранилина п-диметиламино-бензоилхлоридом ($\alpha = \frac{b}{2} = 0,00375$ моль/л).

время (час.)	выход (%)	$k_p \cdot 10^4$ (л/моль.сек)
6	2,5	1,59
41	17,2	1,88
63	23,2	1,77
86	28,8	1,74

В смеси бензола с пиридином с реакцией (2) конкурирует процесс:



Было показано [2], что даже при очень небольших добавках пиридина процесс (5) полностью подавляет реакцию (2), в результате чего стехиометрия ацилирования описывается уже не уравнением (3), а схемой (I). Результаты некоторых кинетических измерений в указанных условиях приведены в табл. 2. Они иллюстрируют сильное каталитическое влияние пиридина на рассматриваемое взаимодействие.

Ацилирование м-хлоранилина в присутствии пиридина является автокаталитическим процессом (см. [2,3]) за счет образующегося по (5) хлоргидрата пиридина. Об этом свидетельствует S-образный вид кинетических кривых (рис. I), наиболее ярко выраженный при низких концентрациях катализатора (кине-

Т а б л и ц а 2.

Кинетика катализируемого пиридином ацилирования м-хлоранили-
на некоторыми производными бензоилхлорида ($\alpha = \frac{b}{2} = 0,0025$;
концентрации в моль/л; время в мин.; выход в %).

R в $\text{R}_6\text{H}_4\text{COCl}$	п- CH_3O -		м-Br			
	м _в	время	выход	м _в	время	выход
0,000		240	8,0	0,000	60	14,4
		360	12,4		90	17,8
		480	15,5		120	27,4
		720	21,2		180	36,5
		960	27,4		240	42,7
0,00625		80	8,7	0,00312	16	18,4
		120	16,6		20	27,4
		180	26,9		25	35,9
		210	32,5		30	41,6
		240	39,5		40	52,3
0,0125		300	46,7	0,00625	10	13,8
		60	11,0		15	27,4
		80	18,9		20	40,1
		100	23,5		25	48,4
		120	30,2		30	55,7
0,0250		150	39,9	0,0125	5	12,7
		170	44,9		7	18,9
		25	8,7		10	30,8
		35	17,2		15	46,4
		45	20,6		20	55,7
0,0500		60	26,3	0,0250	6	31,4
		75	35,9		7	35,9
		90	42,7		8	42,4
		10	9,3		10	51,7
		20	21,8		12	58,5
	30	30,2				
	40	39,8				
	50	50,1				

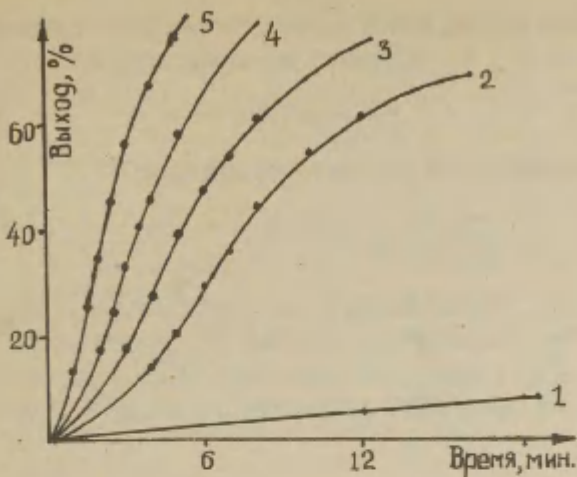


Рис. I. Каталитическое влияние пиридина на ацилирование м-хлоранилина п-нитробензоилхлоридом. m_B (в моль/л) соответственно равны: 0(1); 0,00312(2); 0,00625(3); 0,0125(4); 0,025(5). $a = \frac{b}{2} = 0,0025$ моль/л.

тическая зависимость в случае чистого бензола была рассчитана как указано в [2]). Автокатализ подтверждается и существенным ростом по ходу процесса наблюдаемых констант скоростей для реакций второго порядка с учетом стехиометрии (I).

На основании всего изложенного выше можно предположить, что скорость этого сложного процесса, как и в случае ранее изученных аналогичных реакций [1,2], может быть описана уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k_0(a-x)(b-x) + k_B(a-x)(b-x)m_B + k_C(a-x)(b-x)x \quad (6)$$

где k_B — константа скорости процесса, катализируемого пиридином, k_C — константа скорости реакции, катализируемой хлоргидратом пиридина. Преобразуем (6) следующим образом:

$$\frac{dx/dt}{(a-x)(b-x)} = k_0 + k_B m_B + k_C x \quad (7)$$

Так как два первых члена правой части этого уравнения не зависят от x , то обозначим их суммой посредством:

$$k' = k_0 + k_B m_B \quad (8)$$

Тогда зависимость (6) может быть описана:

$$\frac{dx/dt}{(a-x)(b-x)} = k' + k_c x \quad (9)$$

Константа k' характеризует скорость реакции в присутствии пиридина без осложняющего влияния его хлоргидрата. Исходя из уравнения (9) и пользуясь описанным ранее интегральным методом [2,10] мы рассчитали константы скорости k' (см.табл.3).

Т а б л и ц а 3.

Константы скорости k' (л/моль.сек) при катализируемом пиридином бензоилировании m -хлоранилина (m_B в моль/л).

R_1 R_2 m_B	0,00312	0,00625	0,0125	0,025	0,05
$n-(CH_3)_2N-$	-	0,000421	0,000699	0,00193	0,00436
$n-CH_3O-$	-	0,00357	0,00545	0,0125	0,0304
$n-CH_3-$	-	0,0105	0,0162	0,0382	0,102
H-	-	0,0153	0,0233	0,0535	0,146
$n-Cl-$	0,0143	0,0164	0,0238	0,0652	-
$m-Br-$	0,0360	0,0389	0,0811	0,135	-
$n-NO_2-$	0,0953	0,147	0,211	0,415	-

Одновременно вычисляемые величины k_c вследствие их сложности представляют мало интереса [2]. Поэтому их значения здесь не приводятся.

Каталитические константы скорости k_B были найдены по данным табл.3 при помощи зависимости (8). (Зависимость (8) выполняется только при малых концентрациях катализатора). Эти константы приведены в табл.4. Здесь же даны величины не-

Т а б л и ц а 4.

Константы скорости k_0 (л/моль.сек), k_B (л²/моль².сек) и их отношения k_B/k_0 .

R $\text{C}_6\text{H}_5\text{---C}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{C} \end{matrix}$	k_0	k_B	k_B/k_0
n-(CH ₃) ₂ N-	0,000174±0,000009	0,0716±0,0336	411
n-CH ₃ O-	0,000857±0,000019	0,462 ±0,079	539
n-CH ₃ -	0,00220 ±0,00010	1,43 ±0,29	650
H	0,00304 ±0,00016	2,00 ±0,17	659
n-Cl-	0,00417 ±0,00012	2,34 ±0,75	561
m-Br-	0,00679 ±0,00029	5,01 ±1,61	738
n-NO ₂ -	0,0171 ±0,0011	15,2 ±2,3	887

каталитических констант k_0 , определенные в отсутствие катализатора и рассчитанные по (4), а также отношения k_B/k_0 . Из последней таблицы следует, что скорость некаталитической и каталитической реакций значительно возрастают по мере уменьшения электронодонорных (увеличение электроноакцепторных) свойств заместителей в ацилирующем агенте (приблизительно на два порядка в диапазоне исследованных заместителей). Отношение констант скорости каталитической к некаталитической показывает изменение интенсивности катализа при варьировании структуры ацилирующего агента. Это свойство имеет тенденцию к возрастанию при переходе от электронодонорных к электроноакцепторным заместителям.

Как было установлено ранее [1,2], влияние заместителей в ядрах анилина (ацилируемый агент) и пиридина (катализатор) на их реакционную способность подчиняется хамметовской зависимости. Аналогичные результаты были получены в настоящей работе (рис.2) и для производных бензоилхлорида (ацилирующий агент). Уравнения для зависимостей, изображенных на указанном рисунке соответственно для некаталитической и каталитической реакций, имеют вид:

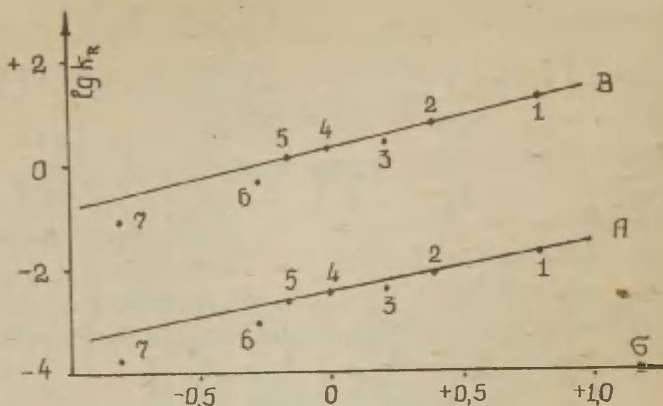


Рис.2. Корреляция между некаталитическими константами скорости $\lg k_{\text{н}}$ (А), каталитическими $\lg k_{\text{к}}$ (В) и σ -постоянными Хаммета при ацилировании *m*-хлоранилина замещенными бензоилхлорида: *n*-NO₂⁻ (1), *m*-Br⁻ (2), *p*-Cl⁻ (3), H⁻ (4), *n*-CH₃⁻ (5), *n*-CH₃O⁻ (6), *n*-(CH₃)₂N⁻ (7).

$$\lg k_{\text{н}} - (1,24 \pm 0,20)\sigma + (2,64 \pm 0,09) = 0 \quad (r = 0,985) \quad (\text{I})$$

$$\lg k_{\text{к}} - (1,42 \pm 0,24)\sigma - (0,15 \pm 0,01) = 0 \quad (r = 0,981) \quad (\text{II})$$

где r — коэффициент корреляции ([8], стр.503). Приведенные данные свидетельствуют о том, что хамметовская зависимость здесь выполняется, но не очень строго. Полученное нами значение ρ для некаталитического процесса (+1,24) хорошо согласуется с величиной, приведенной в работе Джаффе [11] для аналогичной реакции (+1,22), где в качестве стандартного амина использовался анилин. Обращает на себя внимание тот факт, что производные бензоилхлорида с такими пара-заместителями, как Cl⁻, CH₃O⁻, (CH₃)₂N⁻ проявляют несколько пониженную реакционную способность (см.рис.2) как при некаталитическом, так и каталитическом процессах, чем это следовало бы ожидать на основании соответствующих значений σ . Последнее объясняется скорее всего тем, что в данном случае элек-

тронодонорные заместители способны вступать в прямое полярное сопряжение с реакционным центром (карбонильной группой хлорангидрида). Очевидно, что это сопряжение в данном примере выражено несколько сильнее, чем в стандартной серии Хаммета (диссоциация карбоновых кислот).

Как и следовало ожидать, корреляция констант скоростей с электрофильными постоянными σ^+ приводит здесь к лучшим результатам. Такая корреляционная зависимость представлена на рис.3. При этом уравнения, характеризующие графики данного рисунка соответственно для некаталитической и каталитической реакций имеют вид:

$$\lg k_{\text{н}} - (0,794 \pm 0,078)\sigma^+ + (2,43 \pm 0,06) = 0 \quad (r = 0,994) \quad (I2)$$

$$\lg k_{\text{к}} - (0,914 \pm 0,065)\sigma^+ - (0,398 \pm 0,052) = 0 \quad (r = 0,997) \quad (I3)$$

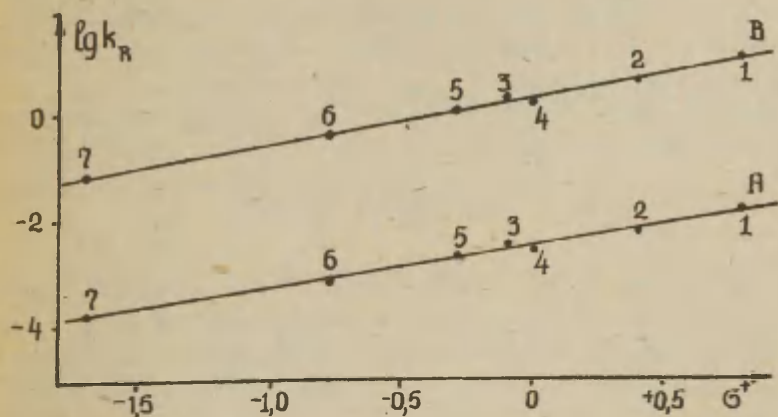
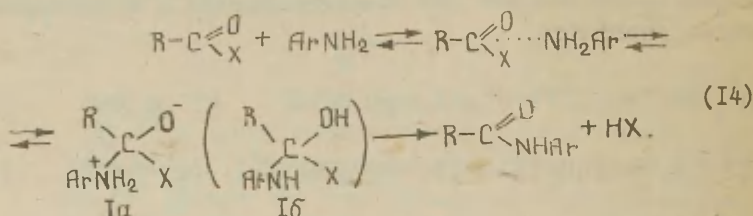


Рис.3. Корреляция между некаталитическими константами скорости $\lg k_{\text{н}}$ (А), каталитическими $\lg k_{\text{к}}$ (В) и σ^+ — постоянными при ацилировании м-хлоранилина замещенными бензоилхлорида. Обозначения заместителей здесь те же, что и на рис.2.

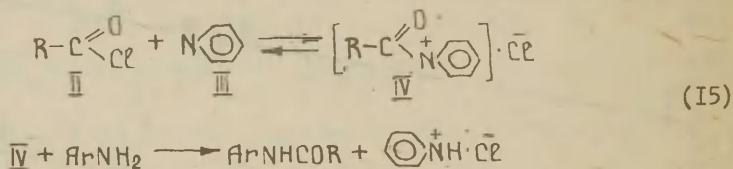
Интересно отметить, что для рассматриваемых корреляци-

онных зависимостей характерно примерное равенство постоянных ρ для некаталитических и каталитических реакций. Это отличает данную реакцию от того случая, когда исследовалось влияние заместителей не в ацилирующем агенте, а в ацилируемом амине, и где при переходе от некаталитического к каталитическому процессу наблюдалось существенное изменение ρ .

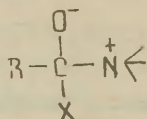
Предполагается [12,13], что некаталитический процесс протекает по следующей схеме*/:



Для каталитического влияния пиридина был предложен [14] механизм с участием ацилпиридиниевого катиона IV :



Отмеченное выше примерное равенство постоянных ρ при некаталитическом и каталитическом бензоилровании можно объяснить тем, что в промежуточных продуктах, обуславливающих специфику указанных процессов, представлена по сути дела одна и та же группировка атомов



*/Как показано в работе [14], распределение заряда в промежуточном продукте соответствует скорее структуре Ia, нежели Ib.

По аналогии с [15,16] можно предположить, что влияние заместителей в ароматическом ядре бензоилхлорида в случае рассматриваемых реакций проявляется в основном на стадии образования промежуточных продуктов как при каталитическом, так и при некаталитическом процессах.

В ы в о д ы .

1. Количественно изучено влияние заместителей в ряду производных бензоилхлорида на некаталитическое и катализируемое пиридином ацилирование *m*-хлоранилина.

2. Рассмотрена корреляционная зависимость между константами скорости ацилирования (k_0 и k_B) и постоянными заместителей в ацилирующем агенте (σ и σ^+). Корреляция с электрофильной постоянной выполняется точнее, что указывает на значительную долю эффекта сопряжения в передаче влияния заместителей на реакционный центр.

3. На основании данных корреляционного анализа высказано предположение о том, что некаталитические и каталитические реакции начинаются с образования промежуточных продуктов родственной структуры.

Л и т е р а т у р а .

1. Л.М.Литвиненко, А.И.Кириченко, Укр.хим.ж., 31, 67 (1965).
2. Л.М.Литвиненко, Е.С.Рудаков, А.И.Кириченко, Кинетика и катализ, 3, 651 (1962).
3. Л.М.Литвиненко, А.И.Кириченко, Труды по проблемам корреляционных уравнений в органической химии, Изд.Тарт.ун-та, 1962, т.1., стр.151.
4. Л.М.Литвиненко, А.И.Кириченко, ДАН, 176, 97 (1967).
5. Л.М.Литвиненко, А.И.Кириченко, В.Д.Берестецкая, И.В.Лпанько, ЖОрХ, 4, 458 (1968).
6. Л.М.Литвиненко, Д.М.Александрова, Н.И.Пилжук, Укр.хим.ж., 25, 81 (1959).

7. К.М.Муравьева, Т.П.Сычова, ЖОХ, 3, 900 (1956).
8. Л.М.Батунер, М.Е.Позин, Математические методы в химической технике, Госхимиздат, Л., 1955, стр.488.
9. Л.М.Литвиненко, А.П.Греков, Укр.хим.ж., 21, 66 (1955).
10. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, В.И.Токарев, Кинетика и катализ, 6, 510 (1965).
11. H. Jaffe, Chem. Rev., 53, 191 (1953).
12. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, ЖОХ, 32, 2290 (1962).
13. Л.М.Литвиненко, докт. диссертация, Харьков-Киев, 1961.
14. Л.М.Литвиненко, В.А.Савелова, Реакц.способн.орг.соед., (в печати).
15. М.Бендер, Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот, Изд. "МИР", М., 1964, стр.42.
16. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, В.А.Савелова, Укр.хим.ж., 33, 61 (1967).

THE INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF ACYLATING AGENT
ON CATALYSING ACYLATION OF ARILAMINE WITH PYRIDINE.

L.M.Litvinenko, A.I.Kirichenko, A.S.Savchenko.

Donetsk State University.

Received January 20, 1968.

SUMMARY.

The influence of substitutes /p-(CH₃)₂N-, p-CH₃O-, p-CH₃-, H, p-Cl-, m-Br-, p-NO₂-/ has been studied quantitatively in the series of the derivatives of benzoyl chloride in the noncatalytic (A) and catalysed by pyridine acylation of m-chloroaniline (B) in benzene at 25°C. The respective rate constants k_0 noncatalytic and k_8 catalytic obtained are listed in Table 4.

The correlation of these rate constants with the substituent constants (σ and σ^+) has been examined. The points for Cl-, CH₃O-, (CH₃)₂N- deviate /are more negative/ from the regression line either for the noncatalytic and catalytic processes /Fig.2/, then if Hammett's σ values are used. The correlation with electrophilic substituent constants (σ^+) leads to the better result /Fig.3/.

Catalytic and noncatalytic acylation has been shown to proceed in the similar way as it could be proved by the closeness of the respective ρ values /see (10), (11) and (12), (13) /. The explanation is that in fact the intermediate product formed contains the same grouping of atoms /see (16) /.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.
ХУИ ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ЭТИЛБЕНЗОАТОВ.

В.К.Горчаковский, А.В.Финкельштейн

Сибирский технологический институт

Красноярск

Поступило 14 февраля 1968 г.

На страницах настоящего сборника и других периодических изданий были опубликованы экспериментальные данные, свидетельствующие о наличии линейной корреляции между логарифмами констант скорости некоторых реакций с участием ароматических соединений и смещением К-полос их электронных спектров поглощения, которое вызвано заменой растворителя. На основании этого материала в [1,2] был сформулирован метод оценки реакционной способности реакционного центра $У$ у соединений вида $RС_6H_4У$ по величине сольватохромного эффекта и высказана гипотеза [3] о возможности своеобразного "моделирования" переходного состояния взаимодействием растворенное вещество - растворитель.

Однако указанные выше метод и гипотеза проверены только на реакциях каталитического и электрохимического восстановления, механизм которых в ряде деталей для многих случаев пока не ясен. В связи с этим представляется интересным проверить упоминавшиеся

гипотезу и метод на примере какой-либо "классической" для органической химии гомогенной реакции. В соответствии с этим в настоящей работе рассматривается щелочной гидролиз замещенных этилбензоатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объектами исследования служили девять орто-, мета- и паразамещенных этилбензоатов (см. табл. I) синтезированных общепринятыми методами. Гидролиз этилбензоатов осуществлялся при 20°C в 0,5 N растворе NaOH, содержащем 20% диоксана. Наблюдение за ходом реакции осуществлялось при помощи спектрофотометра СФ-4, десятимиллиметровая кювета которого использовалась в качестве реактора. Постоянство температуры в кювете поддерживалось ультратермостатом типа У - 10.

Поскольку омыление этилбензоатов в щелочной среде идет по второму порядку (см. напр. [4]), наблюдаемый порядок при большом избытке щелочи должен быть первым, что действительно и имело место в наших опытах (см. рис. I). В связи с этим константы скорости гидролиза рассчитывались обработкой данных наблюдения по методу наименьших квадратов в координатах

$$2,303 \lg \frac{D_0 - D_\infty}{D - D_\infty} - \tau$$

где D_0 , D и D_∞ оптические плотности в начальный момент, в момент времени τ и в конце реакции соответственно.

Определение оптической плотности можно осуществ-

лять на любом участке электронного спектра поглощения этилбензоата, на котором интенсивность поглощения достаточна, чтобы ощутить изменение концентрации исследуемого вещества во времени. Длины волн (λ_a), при которых велось наблюдение в наших опытах, даны в табл. I, в которой приведены рассчитанные по указанной выше методике константы скорости гидролиза девяти этилбензоатов и значения величины сольватохромного эффекта. Расчет последней величины осуществлялся в согласии с [5] из частот максимумов К-полос спектров поглощения изучавшихся соединений снятых в н-гексане и абсолютном этаноле.

Таблица I.

№ № п/п	Соединения	λ_a нм	$\Delta \nu_{1,2}$ см ⁻¹	$k \cdot 10^4$ сек ⁻¹
1	У -бромэтилбензоат	255	168	173
2	У -хлорэтилбензоат	250	175	145
3	З -хлорэтилбензоат	240	190	238
4	З -метоксиэтилбензоат	240	545	76
5	Этилбензоат	240	580	59
6	4 -метилэтилбензоат	245	712	25
7	З -аминоэтилбензоат	228	827	38
8	У -метоксиэтилбензоат	270	930	15
9	2 -метоксиэтилбензоат	240	1125	19

Обработав в соответствии с поставленной задачей данные таблицы I, мы получили следующее уравнение регрессии $\lg k$ по $\Delta V_{1,2}$

$$\lg k = -1,55 - 1,18 \cdot 10^{-3} \Delta V_{1,2}$$

Геометрическая интерпретация этого уравнения дана на рис.2. Коэффициент корреляции (r), стандартное отклонение (σ) и критерий Стьюдента оказались равными $r = 0,97$, $\sigma = 0,1$, $t = 9,8$ и свидетельствуют о достаточно хорошей корреляции и о том, что полученное соотношение не носит характера случайного совпадения.

$$\lg \frac{D_0 - D_\infty}{D - D_\infty}$$

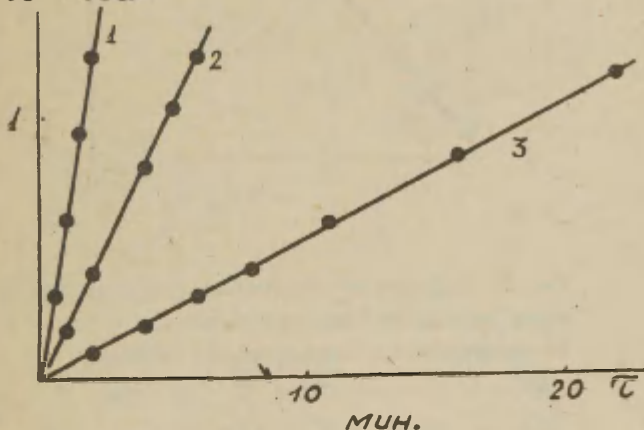


Рис. I. Кинетика омыления этилбензоатов.
 1- 3-хлорэтилбензоат, 2- 3-метокси-
 этилбензоат, 3- 2-метоксиэтилбензоат.

Таким образом можно считать установленным, что предложенный в [1-2] метод оценки реакционной способности применим не только к реакциям каталитического и электрохимического восстановления.

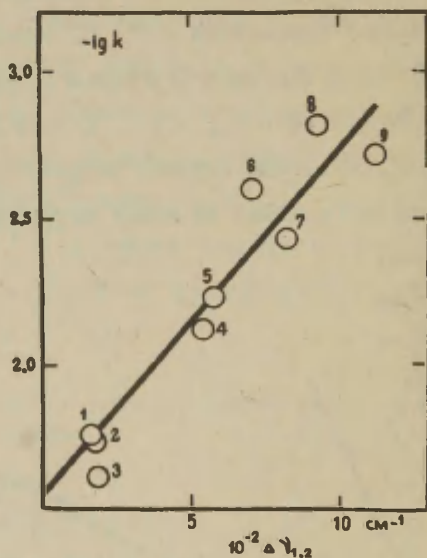


Рис.2. Зависимость констант скорости щелочного гидролиза соединений вида от величины сольватохромного эффекта.

$R = 1 - n\text{-Br}; 2 - n\text{-Cl}; 3 - m\text{-Cl};$
 $4 - m\text{-OCH}_3; 5 - \text{H}; 6 - n\text{-CH}_3;$
 $7 - m\text{-NH}_2; 8 - n\text{-OCH}_3; 9 - o\text{-OCH}_3$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.В.Финкельштейн, Э.М.Кузьмина. Настоящий журнал 3, № 1, 126 (1966).
2. А.В.Финкельштейн, Э.М.Кузьмина, Докл.АН СССР, 171, 915 (1966).
3. А.В.Финкельштейн, Настоящий журнал 4, № 2, 310 (1967).
4. *W. B. S. Newling, J. Chem. Soc. (1936), 1357.*
5. А.В.Финкельштейн, Настоящий журнал 3, № 1, 29 (1966).

УДК 541.127:547.582/583

Absorbtion Spectra and Reactivity of Some
Aromatic Compounds.XVI Alkaline Hydrolysis
of Substituted Ethyl benzoates

V. K. Gorchakovsky, A. V. Finkelstein

The Siberian Institute of Technology
Krasnojarsk USSR

Received February 14, 1968.

S U M M A R Y

The alkaline hydrolysis of nine ortho-, meta - and para - substituted ethyl benzoates was studied in 0,5 N dioxane - water solution of NaOH (20% - dioxane) at 20° C by the spectrophotometric method. The calculated from obtained kinetic data values of rate constants are listed in the table 1.

It is established that the logarithms of the rate constants of the alkaline hydrolysis of the compounds investigated are in fair linear dependence on the solvatochromic shifts of K - bands of the electronic spectra of this compounds observed when the hexane as a solvent is substituted by the ethanol (Fig. 2, eq.1). It is therefore suggested that the reactions of alkaline hydrolysis of some ethyl benzoates, too are subjects for the reactivity - solvatochromic shift correlation.

КИНЕТИКА НЕКАТАЛИЗИРОВАННОГО И ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА
НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЭФИРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ

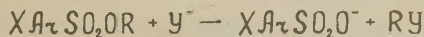
Р.В.Визгерт, Р.В.Сендега

Львовский ордена Ленина политехнический институт,
кафедра общей и неорганической химии.

Львов, УССР

Поступило 17 февраля 1968 г.

Ранее было установлено, что непредельные эфиры ароматических сульфокислот /алкенилсульфонаты/ в реакциях с нуклеофильными реагентами фенолятами и калиевыми солями 0,0-диалкил/диарил/-дитиофосфорных кислот проявляют алкилирующие свойства¹. Их алкилирующее действие указывает на разрыв связи кислород-алкильный радикал в соответствии со схемой:



где R - ненасыщенный радикал /начиная с аллильного/

Y - нуклеофильный реагент.

Наличие разрыва связи C-O позволяет классифицировать эти реакции, подобно реакциям алкилсульфонатов, как реакции нуклеофильного замещения у алифатического атома углерода.

Ввиду отсутствия литературных сведений по кинетике гидролиза алкенилсульфонатов представляло интерес изучить влияние заместителей в бензолсульфокислоте и влияние природы непредельного спирта на скорость гидролиза замещенных алкенилсульфонатов, а также сопоставить полученные результаты с константами скоростей гидролиза алкилсульфонатов.

Исследование реакции алкенилсульфонатов с такими нуклеофильными реагентами как вода и гидроксильный ион представляет интерес не только потому, что дает возможность судить о месте разрыва связи и влиянии факторов строения на реакционную способность, но и потому, что данные по кинети-

ке гидролиза могут являться количественной мерой для оценки реакционной способности алкенилсульфонатов в реакциях с другими нуклеофильными реагентами.

В качестве объектов исследования были использованы эфиры $XNcSO_2OR$ при $X = n-C_3H_7, H, n-C_2H_5, m-NO_2$ и $R = CH_2=CH-CH_2, CH_2=C(CH_3)-CH_2, CH=CH-CH_2, C_6H_5-CH=CH-CH_2, CH_3-CH=CH-CH_2, CH_3-CO-CH_2-$

Результаты опытов представлены в таблицах 1-7 и на рис. 1-6.

Эфиры были получены взаимодействием замещенных бензолсульфохлоридов с соответствующими спиртами в абсолютном эфире в присутствии едкого калия с последующим выделением и перегонкой в вакууме. Чистота эфиров контролировалась анализами /табл. I/, а также по расходу щелочи на полный гидролиз.

Некатализируемый гидролиз эфиров проводился в 70 % диоксано-водном /д.в./ растворе /по объему/ при температурах 30, 40 и 50° и концентрации эфира 0,012 моля/л. При щелочном гидролизе соотношение концентраций эфир : щелочь равно 1 : 3.

С целью выбора наиболее эффективного метода для изучения скорости гидролиза нами была исследована кинетика гидролиза аллилбензолсульфоната тремя методами: спектрофотометрическим /I/, кондуктометрическим /II/ и титрометрическим /III/. Сходимость констант скоростей гидролиза, полученных тремя методами оказалась хорошей $17,12 \cdot 10^{-5}$ /I/; $17,41 \cdot 10^{-5}$ /II/ и $17,23 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ /III/. Исходные концентрации веществ для /I/ 0,5 - 1,0 $\cdot 10^{-3}$ моль/л, рабочая длина волны 265 $\text{m}\mu$; /II/ 6,0 $\cdot 10^{-3}$ моль/л и /III/ 0,012 моль/л. Наиболее удобным оказался спектрофотометрический метод. Несколько типичных опытов приведены в таблицах 2-4. Результаты сводных опытов представлены в таблицах 5 и 6.

Константы скорости некатализируемого гидролиза вычислялись по уравнению первого порядка, по изменению концентрации эфира /по оптической плотности или удельной электропроводности/

Константы замещенных алкенилсульфонатов

пп.	XArSO ₂ OR		Т.К. (Р в мм)	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D	
	X	R				Найдено	Вычислено
I.	n-CH ₃	CH≡CCH ₂	I20-I23 I	I,2I29	I,5289	53,08	53,03
2.	H	CH≡CCH ₂	I05-I07 I	I,238I	I,5280	48,75	48,4I
3.	n-Cl	CH≡CCH ₂	Т.пл.37-38	-	-	-	-
4.	m-NO ₂	CH≡CCH ₂	93-95 IO ⁻⁴	I,4490	I,5570	54,03	53,53
5.	n-CH ₃	CH ₂ =CHCH ₂	I48-I50 3	I,1788	I,520I	54,74	54,62
6.	H	CH ₂ =CHCH ₂	I52-I53 I	I,2I2I	I,52I0	49,72	49,94
7.	n-Cl	CH ₂ =CHCH ₂	75-80 IO ⁻²	I,3I64	I,533I	54,8I	55,02
8.	m-NO ₂	CH ₂ =CHCH ₂	80-83 IO ⁻⁴	I,3556	I,54I0	56,32	55,56
9.	n-CH ₃	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂	I05-I07 IO ⁻²	I,19I	I,5I72	59,70	59,17
IO.	H	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂	I20-I2I I мм	I,162I	I,5I43	54,94	54,56
II.	n-Cl	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂	I40-I45 I мм	I,2688	I,5299	60,00	59,43
I2.	m-NO ₂	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂	I05-I08 IO ⁻⁴	I,3887	I,5600	59,84	60,17
I3.	n-CH ₃	CH ₃ CH=CHCH ₂		Пересажен с бензола			
I4.	H	CH ₃ CH=CHCH ₂		петролейным эфиром			
I5.	n-CH ₃	C ₆ H ₅ CH=CHCH ₂	Т.пл.20-22				
I6.	n-CH ₃	CH ₃ COCH ₂	Т.пл.35-36				

$$\frac{dx}{dt} = k(b-x),$$

щелочного гидролиза по уравнению второго порядка

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

где a и b соответственно концентрации щелочи и эфира.

Энергия активации, предэкспоненциальный фактор и энтропия активации были рассчитаны по формулам:

$$E = \frac{4,575 \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_2}{K_1}$$

$$\lg A = \lg K + \frac{E}{4,575 \cdot T}$$

$$\Delta S^* = -49,19 + 4,575 \lg \frac{K}{T} + \frac{E}{T}$$

Размерность величин: K_1 -сек⁻¹, K_2 -л.моль⁻¹сек⁻¹,
 E -кал.моль⁻¹, ΔS^* -кал.град.⁻¹моль⁻¹, A -л.моль⁻¹.сек⁻¹.

Таблица 2

Константы скорости водного гидролиза аллилбензолсульфоната по данным спектрофотометрического метода /при 50 ± 0,01°C/

№ пп	Время, сек.	D_t	$K_{сек}^{-1}$
	0	1,367	--
1.	1020	1,220	0,0001710
2.	3000	0,990	0,0001788
3.	3900	0,935	0,0001683
4.	4800	0,860	0,0001705
5.	6000	0,790	0,0001686
6.	7200	0,730	0,0001683
7.	8100	0,690	0,0001696
8.	9000	0,665	0,0001721
9.	9900	0,620	0,0001743

$$D_{\infty} = 0,460$$

$$K_{ср.} = 0,0001712 \pm 0,000035$$

Таблица 3.

Константы скорости водного гидролиза аллилбензолсульфо-
ната по данным кондуктометрического метода
/при $50 \pm 0,01^\circ\text{C}/$

№ пп:	Время, сек.:	$R_{x_{\text{ом}}}$	$\mathcal{H}_t \left(\frac{C}{R_x} \right)$	$\mathcal{H}_\infty - \mathcal{H}_t$	$K \text{ сек}^{-1}$
	0	620	0,0000935	-	-
1.	240	350	0,000165	0,001585	0,0001791
2.	600	220	0,000263	0,001487	0,0001780
3.	1020	157	0,000368	0,001382	0,0001753
4.	1320	136	0,000427	0,001323	0,0001683
5.	1980	100	0,000580	0,001117	0,0001744
6.	3720	64	0,000906	0,000844	0,0001795
7.	5220	54	0,00107	0,000680	0,0001700
8.	11400	38	0,00152	0,000230	0,0001728

$$R_{x_\infty} = 33,1$$

$$K_{\text{ср.}} = 0,0001741 \pm 0,0000040$$

Таблица 4.

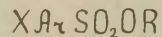
Константы скорости водного гидролиза аллилбензолсульфо-
ната по данным титрометрического метода
/при $50 \pm 0,01^\circ\text{C}/$

№ пп	Время, сек.	КОН мл	$b - x$	$K_{\text{ср}}^{-1}$
1.	480	0,3	3,5	0,0001703
2.	1200	0,7	3,1	0,0001695
3.	2100	1,15	2,65	0,0001721
4.	3300	1,65	2,15	0,0001725
5.	4920	2,15	1,65	0,0001723
6.	6600	2,60	1,20	0,0001750
7.	11200	3,10	0,70	0,0001671
8.	14100	3,50	0,30	0,0001800

$$K_{\text{ср.}} = 0,0001723 \pm 0,0000023$$

Таблица 5.

Влияние заместителей в бензолсульфонокислоте и природы спирта
на скорость некатализируемого гидролиза алкенилсульфонатов



№№ п.п.	X	R	$k_{30^\circ} \cdot 10^5$	$k_{40^\circ} \cdot 10^5$	$k_{50^\circ} \cdot 10^5$	E	$\lg A$	$-\Delta S^*$
I:	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	n-CH ₃	CH=CCH ₂	0,0245	0,0858	0,278	23,6	10,20	13,36
2.	H	CH=CCH ₂	0,0501	0,142	0,458	21,5	9,21	18,65
3.	n-Cl	CH=CCH ₂	0,106	0,355	1,10	22,7	10,4	13,85
4.	m-NO ₂	CH=CCH ₂	0,653	1,735	4,33	18,4	8,09	23,53
5.	n-CH ₃	CH ₂ =CHCH ₂	1,123	3,37	9,40	20,7	10,07	15,68
6.	H	CH ₂ =CHCH ₂	2,250	6,47	17,17	19,8	9,63	17,55
7.	n-Cl	CH ₂ =CHCH ₂	5,62	15,43	42,42	19,6	10,00	15,30
8.	m-NO ₂	CH ₂ =CHCH ₂	27,23	67,17	163,0	17,0	8,70	20,75

I	2	3	4	5	6	7	8	9
9.	n-CH ₃	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂	1,45	4,05	10,60	19,3	9,08	13,82
10.	H	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂	2,49	7,28	19,58	20,1	9,89	10,70
11.	n-Cl	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂	7,82	20,17	45,62	18,0	8,81	20,26
12.	m-NO ₂	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂	39,32	86,67	182,2	14,9	7,34	26,95
13.	n-CH ₃	CH ₃ CH=CHCH ₂	13,22+0°C	143,5+20°C		18,9	9,76	15,91
14.	H	CH ₃ CH=CHCH ₂	28,83+0°C	240+20°C		16,8	8,59	23,38
15.	n-CH ₃	C ₆ H ₅ CH=CHCH ₂	8,63	23,12	46,2	16,3	7,70	20,76
16.	n-CH ₃	C ₆ H ₅ COCH ₂						

гидролизуетоя очень медленно

Последовательность влияния заместителей в бензолсульфоокислоте на скорость гидролиза алкил- и алкенилсульфонатов отвечает ряду $m \text{ NO}_2 >$

$> n\text{-Cl} > \text{H} > n\text{-CH}_3$

Электроотрицательные заместители увеличивают, электронодонорные уменьшают скорость гидролиза. Такой же вывод следует из сопоставления численных значений ρ° , полученных корреляцией $\lg K$ по σ° Тафта по уравнению $\lg K - \lg K - \rho^\circ \sigma^\circ$

/табл. 7, рис. I-6/, а также значения ρ° для реакции алкоголиза этилсульфонатов вычисленного нами по данным работы ³, где

$$\rho_{35}^\circ = 1,1400.$$

Таблица 6.

Влияние заместителей в бензолсульфоокислоте и природы спирта
на скорость щелочного гидролиза алкенилсульфонатов
 XArSO_2OR

№№ п/п	X	R	$k_{30} \cdot 10^3$	$k_{40} \cdot 10^3$	$k_{50} \cdot 10^3$	E	$\lg A$	$-\Delta S^*$
I	2	3	4	5	6	7	8	9
I.	<i>n</i> -CH ₃	CH≡CCH ₂	0,362	0,991	2,54	18,0	9,54	15,88
2.	H	CH≡CCH ₂	0,673	1,99	3,98	17,3	9,31	17,96
3.	<i>n</i> -Cl	CH≡CCH ₂	1,595	3,98	10,00	17,8	10,84	15,99
4.	<i>m</i> -NO ₂	CH≡CCH ₂	7,216	15,85	41,69	17,1	10,20	13,91
5.	<i>n</i> -CH ₃	CH ₂ =CHCH ₂	1,13	2,72	6,55	17,6	9,76	16,05
6.	H	CH ₂ =CHCH ₂	1,76	4,34	11,06	17,1	10,01	14,74
7.	<i>n</i> -Cl	CH ₂ =CHCH ₂	4,60	10,73	24,60	16,9	9,85	15,49
8.	<i>m</i> -NO ₂	CH ₂ =CHCH ₂	18,94	44,80	98,90	16,0	9,80	15,73
9.	<i>n</i> -CH ₃	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂	1,473	4,01	10,27	18,9	10,80	11,13
10.	H	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂	2,369	5,99	14,33	17,5	10,00	14,80
11.	<i>n</i> -Cl	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂	6,317	15,00	35,79	16,3	9,57	17,74
12.	<i>m</i> -NO ₂	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂	27,79	62,80	134,8	15,4	9,54	16,90

I :	2 :	3 :	4 :	5 :	6 :	7 :	8 :	9 :
13.	n-CH ₃	CH ₃ COCH ₂	2,800	5,105	8,09	10,31	4,89	38,24
14.	H	CH ₃ CH=CHCH ₂	гидролизуются полностью					
15.	n-CH ₃	CH ₃ CH-CHCH ₂	при прибавлении щелочи					
16.	n-CH ₃	C ₆ H ₅ CH-CHCH ₂						
17.	n-CH ₃	CH ₃ CH ₂	1,815*	-	0,291	20,0	10,10	14,93
18.	H	CH ₃ CH ₂	3,210*	-	0,588	19,1	9,65	14,38
19.	n-Cl	CH ₃ CH ₂	0,210	-	1,445	18,8	9,88	15,46
20.	m-NO ₂	CH ₃ CH ₂	0,833	-	3,450	18,3	10,10	15,28

* константы скорости при 70°C по данным работы 2

Сопоставление значений ρ° показывает, что независимо от природы спиртовой составляющей, а также независимо от характера нуклеофильного реагента H_2O, OH^- или $C_2H_5O^-$ чувствительность реакции к передаче влияния заместителей через бензольное кольцо и серу сульфогруппы на алифатический атом углерода одинакова. Действительно при одной и той же температуре ρ° оказываются совершенно близкими /табл. 7/. Эти данные позволяют предположить, что кинетика реакций нуклеофильного замещения у алифатического атома углерода зависит главным образом от полярности связи C-O и легкости ее разрыва и почти

- 120 -

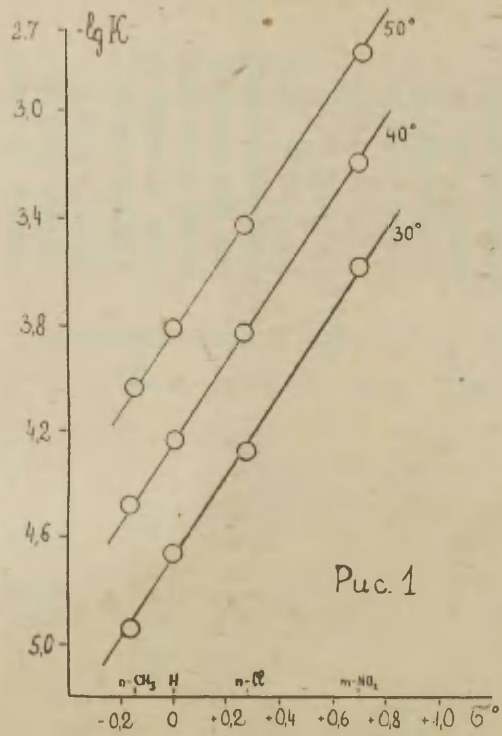


Рис. 1

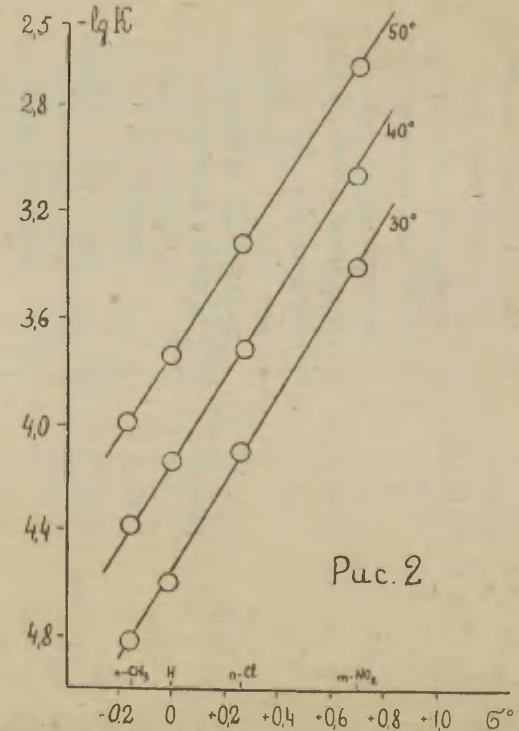


Рис. 2

Таб. I. Зависимость $\lg K$ от индукционных констант σ для водного гидролиза $\text{XA-SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ /Рис. 1/ и $\text{XA-SO}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ /Рис. 2/.

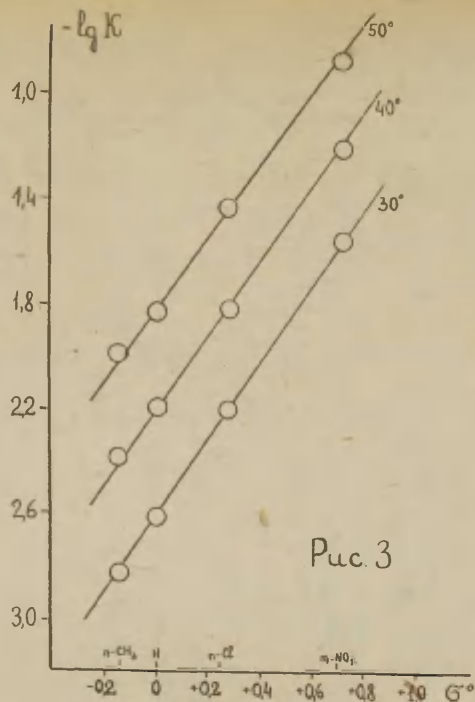


Рис. 3

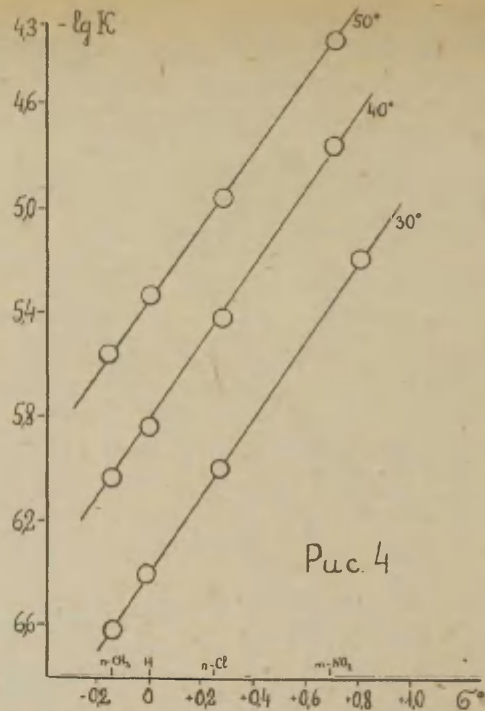


Рис. 4

Таб. 2. Зависимость $\lg K$ от индукционных констант σ для щелочного гидролиза $XArSO_2OCH_2-C(CH_3)_2-CH_3$ /Рис. 3/ и водного гидролиза $XArSO_2OCH_2-C(CH_3)_2-CH_3$ /Рис. 4/.

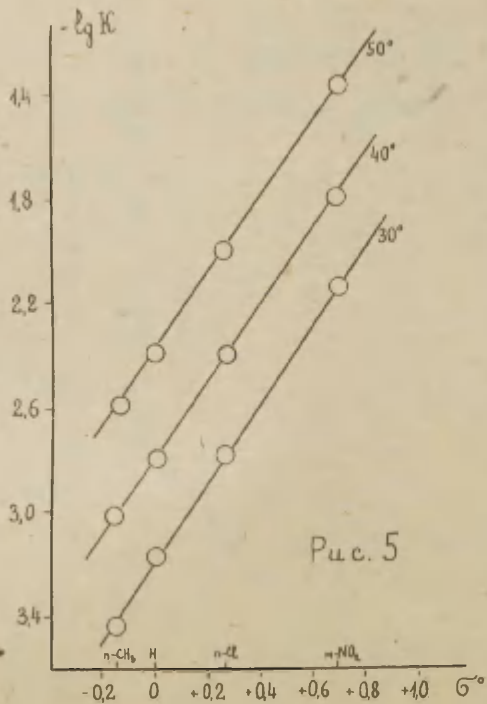


Рис. 5

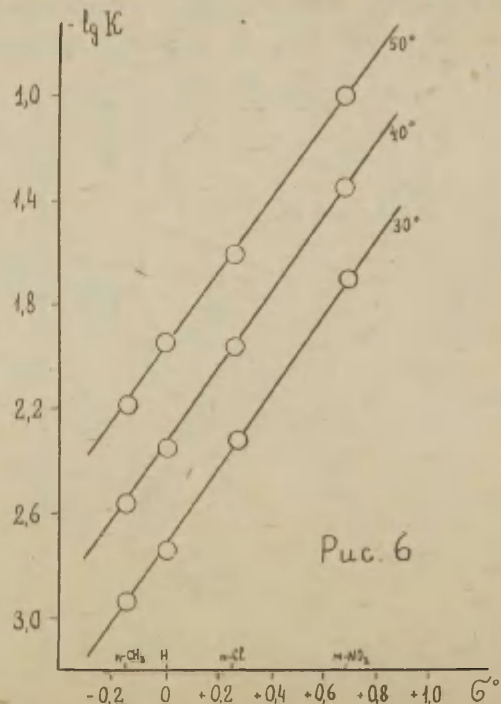


Рис. 6

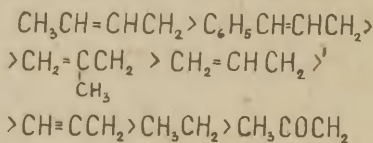
Таб. 3. Зависимость $\lg K$ от индукционных констант σ° для щелочного гидролиза $\text{XA-SO}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$ /Рис. 5/ и $\text{XA-SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ /Рис. 6/.

Значения ρ° (определено графичеки) для щелочного и некатализи-
рованного гидролиза замещенных алкенилсульфонатов.
Х.А. 50,2 OR

Значение R	30°		40°		50°								
	щелочной	водный	щелочной	водный	щелочной	водный							
	ρ°	$-\lg k_o$	ρ°	$-\lg k_o$	ρ°	$-\lg k_o$							
CH=CC ₂ H ₅	3.18	1.53	6.30	1.69	2.70	1.44	5.84	1.51	2.22	1.42	5.34	1.41	
CH ₂ =CHCH ₂	2.74	1.46	4.65	1.68	2.35	1.41	4.19	1.59	1.96	1.39	3.76	1.47	
CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂	2.60	1.49	4.62	1.62	2.18	1.47	4.14	1.52	1.80	1.32	3.71	1.47	
CH ₃ CH ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.42	3.23	-

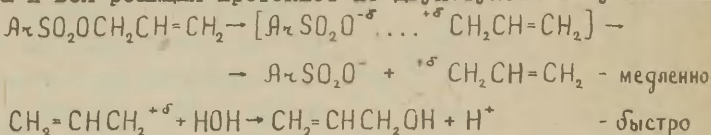
не зависит от нуклеофильности реагента. К такому же выводу можно прийти при сопоставлении значений энергии активации щелочного и водного гидролиза как алкенил-, так и этилсульфонатов, которые оказываются очень близкими между собой. /Табл. 5,6/. Величина энтропии активации отрицательна и колеблется от -13 до -23 кал/град.моль для щелочного гидролиза, а для водного гидролиза от -13 до -26 кал/град.моль. Низкая величина энтропии активации у алкенилсульфонатов указывает на то, что в переходном состоянии реакции щелочного и особенно водного гидролиза существует свободная, не натянутая структура связи между эфирным кислородом и углеродом алкенила.

Спиртовые составляющие по влиянию на скорость щелочного и водного гидролиза располагаются в ряд:



на основании которого можно сделать вывод о том, что чем более электроотрицательный радикал, тем меньше скорость гидролиза. Влияние природы спиртовой составляющей проявляется особенно заметно в случае некатализируемого гидролиза. Так, например, отношение между константами скоростей водного гидролиза метилаллилового эфира п-толуолсульфокислоты и соответствующим эфиром пропаргилового спирта при 50°C равно 38, в то время, как для щелочного всего лишь 3.

Обобщая можно сказать, что в случае водного гидролиза скорость реакции определяется главным образом разрывом связи С-О, вторичным является присоединение нуклеофильного реагента и вся реакция протекает по двухступенчатому механизму:



Поэтому увеличение электроотрицательности спиртового радикала будет уменьшать устойчивость карбониевого иона, а вследствие этого замедлять скорость реакции.

Сопоставление констант скоростей гидролиза алкенилсульфонатов с алкилсульфонатами показывает, что первые гидролизуются значительно быстрее вторых, особенно это проявляется в случае некатализируемого гидролиза. Так отношение между константами скоростей водного гидролиза метилаллилового эфира бензолсульфокислоты и соответствующего эфира этилового спирта при 50°C равно 235, в то время, как для щелочного гидролиза всего лишь 25. Последнее открывает широкие возможности для использования алкенилсульфонатов в качестве активных алкилирующих средств.

В в о д н ы

1. Показана применимость опектрофотометрического, кондуктометрического и титрометрического методов к изучению кинетики гидролиза алкенилсульфонатов.
2. Исследована кинетика некатализированного и щелочного гидролиза 16-ти алкенилсульфонатов и вычислены энергетические параметры.
3. Независимо от природы спиртового радикала и характера нуклеофильного реагента / H_2O , OH^- или $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ / чувствительность реакции к передаче влияния заместителей X в XArSO_2OR одинакова /величины ρ° близки/.
4. Алкенилсульфонаты могут быть рекомендованы как активные алкилирующие средства, позволяющие легко вводить непредельные радикалы.

Л и т е р а т у р а

1. Р.В.Сендега, О.А.Приб, Р.В.Визгерт. ЖОХ, т. 37 / в печати/.
2. Р.В.Визгерт, Е.К.Савчук. ЖОХ. 36. 2263 /1956/.
3. M. Morgan, L. Gretcher, J. Am. Chem. Soc. 70, 375 /1948/.

KINETICS OF THE UNCATALYZED AND ALKALINE
HYDROLYSIS OF THE UNSATURATED ESTERS OF
AROMATIC SULPHORIC ACIDS

K.V. Vishert, R.V. Sendeha

Order of Lenin Lvov Polytechnical
Institute, the Department of General
and Inorganic Chemistry

Lvov, the USSR

Received February, 17, 1968

S U M M A R Y

Kinetics of the uncatalyzed and alkaline hydrolysis of 16 alkenosulphonates has been investigated and the respective rate constants and activation parameters have been calculated. / See Tables 5 and 6 for neutral and alkaline hydrolysis respectively/. The applicability of the spectrophotometric, conductometric and titrometric methods to follow the kinetics of the hydrolysis of alkenosulphonates has been proved and the very close results obtained / see Tables 2, 3 and 4 /.

Independently on the nature the alkenyle radical and the character of nucleophilic reagent (H_2O , OH^- , $C_2H_5O^-$) the sensitivity of the reaction to the influence of the substituents X in XA_2SO_2OR is identical: the respective ρ^o values are very close / see Table 7/.

Alkenosulphonates can be offered as active alkylizing reagents allowing easily to introduce the unsaturated radicals into various nucleophiles. The correlation of $\log k$ vs. δ^o constants for XC_6H_4 in XA_2SO_2OR is rather good / see Figs. I - 6 /.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ГАЛОИДАНГИДРИДОВ КАРБОНОВЫХ, ФОСФОНОВЫХ, ФОСФИНОВЫХ И
СУЛЬФО-КИСЛОТ.

А.А.НЕЙМЫШЕВА, И.Л. КНУНЯНЦ

Поступило I марта 1968 г.

Теоретические представления о зависимости реакционной способности органических соединений от их структуры развивались главным образом на химии соединений углерода. Оказалось, что давно установленные закономерности изменения реакционной способности в зависимости от заместителей для соединений углерода не вполне распространяемы на реакционную способность фосфорорганических соединений (ФОС). Так отмечалось, что сопряжение заместителей в гораздо большей степени влияет на реакционную способность карбонильных соединений, чем ФОС (13). Производные угольной кислоты труднее вступают в реакцию, чем производные алифатических карбоновых кислот, что вполне согласуется с величиной положительного заряда на карбонильном атоме углерода и силой соответствующих кислот, т.е. с увеличением констант диссоциации кислот возрастает реакционная способность их производных.

В ряду ФОС наблюдается обратная зависимость: с возрастанием констант диссоциации кислот в ряду фосфиновые - фосфоновые - фосфорная падает реакционная способность их производных.

Это отличие во влиянии заместителей на реакционную способность может быть связано с различной геометрией карбонильных и фосфорорганических соединений, вследствие чего по-разному влияют пространственные факторы, а также с наличием α -уровней у атома фосфора. С целью оценки роли пространственных и электронных факторов нами подробно были исследованы спектры ЯМР P^{31} , F^{19} и ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) Se^{35} представителей нескольких рядов галоидных соединений и изучена кинетика их гидролиза.

На примере хлорангидридов диалкилфосфиновых кислот нами установлено, что пространственные факторы в значительно большей степени влияют на реакционную способность ФОС, чем карбонильных соединений. Так, например, замена метильной группы у атома фосфора на изопропильную вызывает снижение константы скорости гидролиза в 500 раз, вследствие стерического экранирования атома фосфора (1,2).

Реакционная способность хлорангидридов диалкилфосфиновых кислот описывается корреляционным уравнением (2,3):

$$\lg K = \lg K_0 + \delta(E_{s_i}^{\circ} + E_{s_j}^{\circ}) + \alpha E_{s_i}^{\circ} \cdot E_{s_j}^{\circ} + h(n_{n_i} + n_{n_j}) + \frac{\pi}{2} [n_{n_i}(n_{n_i} - 1) + n_{n_j}(n_{n_j} - 1)] + \varphi n_{n_i} \cdot n_{n_j}$$

где K_0 - гипотетическая константа скорости гидролиза $(\text{CH}_3)_2\text{POCl}$ без учета гиперконъюгации С-Н-связей.

E_s° - стерические константы заместителей.

δ - константа чувствительности данной реакционной серии к влиянию стерического эффекта.

h - тоже по отношению к гиперконъюгации.

α - константа возмущения между стерическими влияниями заместителей.

n_n - число α -С-Н-связей.

π, φ - константы возмущения между гиперконъюгационными влияниями двух α -С-Н-связей внутри одного заместителя и между заместителями соответственно.

Сопоставление различных спектральных характеристик веществ различного типа показало, что заместители не одинаково влияют на полярность элемент-галоид-связи в ряду карбонильных, фосфорильных и сульфурильных соединений. Исследование спектров ЯМР F^{19} во фторфосфорорганических соединениях показало, что экранирование ядра атома фтора в значитель-

ной мере определяется эффектом поля заместителя, передаваемого через пространство, а не путем последовательной поляризации связей (табл. № I). Замена метильной группы на этильную или изопропильную группы независимо от того, связаны ли они с атомом фосфора через метиленовую группу или через кислород, серу и азот, во всех случаях приводит к уменьшению экранирования ядра атома фтора, причем, величина $\Delta\sigma_F^{19}$ имеет практически постоянное значение во всех типах рассматриваемых соединений (4). Поэтому изменение химсдвига ν^{19} во фторфосфорорганических соединениях по-видимому не отражает изменения полярности P-F-связи.

Об изменении полярности элемент-галоид-связи можно судить по данным ЯКР $\text{C}\ell^{35}$. Оказалось, что в ряду хлорангидридов карбоновых кислот, вследствие легкой поляризуемости карбонильной группы сопряжение заместителей влияет преимущественно на полярность C=O-группы и основность карбонильного атома кислорода и мало сказывается на полярности C-Cl-связи (табл. № 2) (5). В хлорангидридах фосфиновых и фосфиновых кислот из-за наличия вакантных 3d-орбиталей у атома фосфора сопряжение заместителей мало сказывается на полярности P-Cl и P=O-связей (5), хотя основность фосфорильного атома кислорода зависит от способности заместителей участвовать в сопряжении (табл. № 3) (6).

С увеличением -J-эффекта заместителей в ряду $\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}\ell\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (соедин. I, 2, 7 табл. 3) происходит повышение частоты P=O-связи и уменьшение основности фосфорильного атома кислорода, однако в последнем случае при образовании водородной связи с фенолом следует признать электромерное смещение неподеленной пары электронов атома кислорода алкоксигруппы, вследствие чего константа ассоциации с фенолом снижается незначительно по сравнению с диэтилметилфосфонатом (сравни соедин. I, 2, 7 табл. 3). Диалкиламидная группа также вызывает повышение частоты P=O-связи, но при образовании водородной связи с фенолом проявляется +M-эффект и константа ассоциации сильно возрастает (соед. I, 8 табл. 3).

Таблица № I

Соединение	R - X-P-F	$\delta_{P^{19}}$ м.д.	$\Delta\delta_{F^{19}}$ на од- ну группу	Соединение	R - X-P-F	$\delta_{P^{19}}$ м.д.	$\Delta\delta_{F^{19}}$ на од- ну группу
$(RC H_2)_2POF$	CH_3-CH_2-P-F $(CH_3)_2CH-CH_2-P-F$	19,8 11,6	4,1	$\begin{matrix} O_2H_5 \\ R.S. \end{matrix} POF$	$CH_3-S-P-F$ $(CH_3)_2CH-S-P-F$	-9,9 -14,3	4,4
$\begin{matrix} CH_3 \\ RO \end{matrix} \begin{matrix} O \\ / \\ P \\ \backslash \\ F \end{matrix}$	$CH_3-O-P-F$ $C_2H_5-O-P-F$ $(CH_3)_2CH-O-P-F$	-0,4 -3,3 -5,4	2,9 5,0	$\begin{matrix} C_2H_5 \\ RO \end{matrix} POF$	$CH_3-O-P-F$ $C_2H_5-O-P-F$ $(CH_3)_2CH-O-P-F$	7,3 4,7 2,6	2,6 4,7
$\begin{matrix} C_6H_5 \\ RO \end{matrix} POF$	$CH_3-O-P-F$ $C_2H_5-O-P-F$ $(CH_3)_2CH-O-P-F$	3,5 ^{жж} 1,6 -1,1	1,9 4,6	$(RO)_2POF$	$CH_3-O-P-F$ $C_2H_5-O-P-F$ $(CH_3)_2CH-O-P-F$	23,3 18,5 14,4	2,4 4,45
$\begin{matrix} ROCH_2 \\ H-CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} O \\ / \\ P \\ \backslash \\ F \end{matrix}$	CH_3-CH_2-P-F $C_2H_5-CH_2-P-F$	4,8 1,6	3,2	$\begin{matrix} CH_3 \\ R_2N \end{matrix} POF$	$CH_3-N-P-F$ $C_2H_5-N-P-F$	-2,4 -8,6	3,1

*) - относительно $C_6H_5CF_3$

**) - вычислено



Таблица № 2

№№ п/п	R	X=OH pK _a	X = Oe			K · 10 ⁻⁴ огр ^{-I} -20° водн. ацетон (II)
			$\nu_{C=O}$ см ⁻¹ (CCl ₄)	ν_{C-O} МГц (5)	$\Delta\nu_{C-H}$ (C ₆ H ₅ C≡CH) (7)	
1.	CH ₃	4,76	1807(7)	28,96	13,7	10,9
2.	ClCH ₂	2,87	1821(8)	30,44	-	203
3.	C ₆ H ₅	4,17	1773(10)	29,33	-	4,17 · 10 ⁻²
4.	CH ₂ =CH	4,26	1762(7)	-	14,5	0,37
5.	Cl	-	1813(9)	35,91	-	1,02 · 10 ⁻⁴
6.	CH ₃ O	-	1787(7)	34,22	14,4	1,02 · 10 ⁻³
7.	CH ₃ S	-	1766(7)	-	13,3	-
8.	(CH ₃) ₂ N	-	1745(7)	31,8	39,1	~ 10 ⁻¹

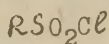
Таблица № 3



№№ п/п	R	X = Cl			X=OC ₂ H ₅ (6в)	
		$\int_{P} \nu_{Cl}$ м.д. (12)	ν_{C-O} МГц	K · 10 ⁻⁴ сек ⁻¹ водн. ацетон (15)	20° Касс. (C ₆ H ₅ OH)	$\nu_{P=O}$ см ⁻¹
1.	CH ₃	-44,5	26,58(13)	224	381	1237
2.	ClCH ₂	-38	27,03(13)	-	239	1268
3.	C ₆ H ₅	-34	26,70(14)	-	-	-
4.	CH ₂ =CH	-	26,30(14)	-	-	-
5.	Cl	-2,0	28,96(13)	оч. быстро	-	-
6.	F	0,0	28,76(5)	"	-	-
7.	C ₂ H ₅ O	-6,4	27,19(14)	4,8	350	1271
8.	(C ₂ H ₅) ₂ N	-	26,10(13) 27,03	-	518	1251

Для соединений с сульфурильной группой сопряжение заместителей почти не сказывается ни на полярность $S = 0$, $S-Cl$ -связей, ни на основности сульфурильного атома кислорода (табл.4), т.е. атом серы выполняет роль буфера- (акцептора электронов).

Таблица 4



№№ п/п	R	ν_{SO_2I} см ⁻¹ (16)	ν_{Cl} МГц (5)	η_{Cl/RSO_2Cl} в молях на I ат.О $t = 25^{\circ}$ (16)	$k_{25} \cdot 10^6$ сек ⁻¹ водн. диокс.
1.	CH ₃	1382	33,23	0,022	14,8(17)
2.	C ₆ H ₅	1385	32,58	0,021	19,2(18)
3.	CH ₂ =CH	-	32,82	-	-
4.	Cl	1417	37,72	0,016(0°)	-
5.	F	1455	39,35	-	-
6.	OC ₂ H ₅	1410	35,66	0,019	7160*(19)
7.	(CH ₃) ₂ N	-	32,12	-	-

*) Замещение у атома углерода.

Вследствие различий в передаче электронного влияния заместителей в молекулах основного состояния нуклеофильная атака на центральный атом затрудняется в ряду: $RCOCl$, $RPOCl_2$, RSO_2Cl . В этом ряду снижается реакционная способность веществ. Для хлорангидридов фосфоновых и сульфоновых кислот это снижение связано с занятостью $3d$ уровня атомов фосфора и серы вследствие $p-d$ -сопряжения, которое приводит к затруднению нуклеофильной атаки.

В случае эфиров хлорсульфоновой кислоты из-за занятости d -уровня атома серы более выгодной оказывается нуклеофильная атака на атом углерода сложно-эфирной группировки, происходит алкил-кислородное расщепление связи, а не

S-Ce - связи (19). В эфирах серной и алкансульфонокислот при гидролизе также происходит исключительно алкил-кислородное расщепление связи (20). Многие реакции сульфогалогенидов в присутствии оснований или веществ основного характера протекают через стадию элиминирования галоидоводорода и промежуточно-образующегося при этом сульфонена с последующим присоединением нуклеофильного реагента, а не путем непосредственного замещения у атома серы (21).

Хотя с точки зрения занятости d -уровня в молекулах основного состояния удастся объяснить многие данные по реакционной способности соединений, эта концепция требует некоторых дополнений.

Так, например, известно, что атом фтора более склонен участвовать в сопряжении, чем хлор. Это подтверждается и нашими данными по спектрам ЯКР Ce^{35} галоидангидридов кислот фосфора и экранированию ядра атома фосфора в спектрах ЯМР P^{31} . При замене атома хлора на фтор в хлорокиси фосфора и дихлорангидридах алкилфосфоновых кислот происходит смещение сигнала P^{31} в область сильного поля (12), уменьшается частота ЯКР $Ce^{35(5)}$, что свидетельствует об увеличении электронной плотности на атоме фосфора. Если исходить из представлений занятости d -уровня атома фосфора, можно ожидать, что хлорфторангидриды будут гидролизываться медленнее дихлорангидридов фосфорных и алкилфосфоновых кислот. В действительности хлорфторангидриды в сотни раз гидролизуются быстрее соответствующих дихлорангидридов.

Другой пример. Замена атома кислорода на серу как в алкоксильной, так и фосфорильной группах ФОС вызывает одинаковый характер изменений спектральных данных и констант диссоциации кислот. В обоих случаях происходит смещение сигнала ЯМР P^{31} в область слабых полей (12), повышение частот ЯКР Ce^{35} в хлорангидридах и увеличение констант диссоциации соответствующих кислот, что согласуется с представлениями об уменьшении электронной плотности на атоме фос-

фора при этой замене в молекулах основного состояния.

Изменение некоторых параметров в зависимости от характера связи.

Тип связи	ΔpK_{α}	$\Delta \delta_{p^2}(I_2)$ М.Д.	$\sigma_{\text{св}} \text{ сс } ^{35}$ Мгц
$\text{>P=O} \rightarrow \text{>P=S}$	0,55±0,63	43±24	0,77±1,945
$\text{O}=\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{P}}}-\text{OR} \rightarrow \text{O}=\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{P}}}-\text{SR}$	0,36±0,40	20±11	0,73

Однако, реакционная способность веществ изменяется по-разному. Алкилтиохлорфосфонаты гидролизуются в 2-3 раза быстрее своих кислородных аналогов, в то время как при замене фосфорильного атома кислорода на серу гидролитическая устойчивость веществ возрастает в тысячи раз.

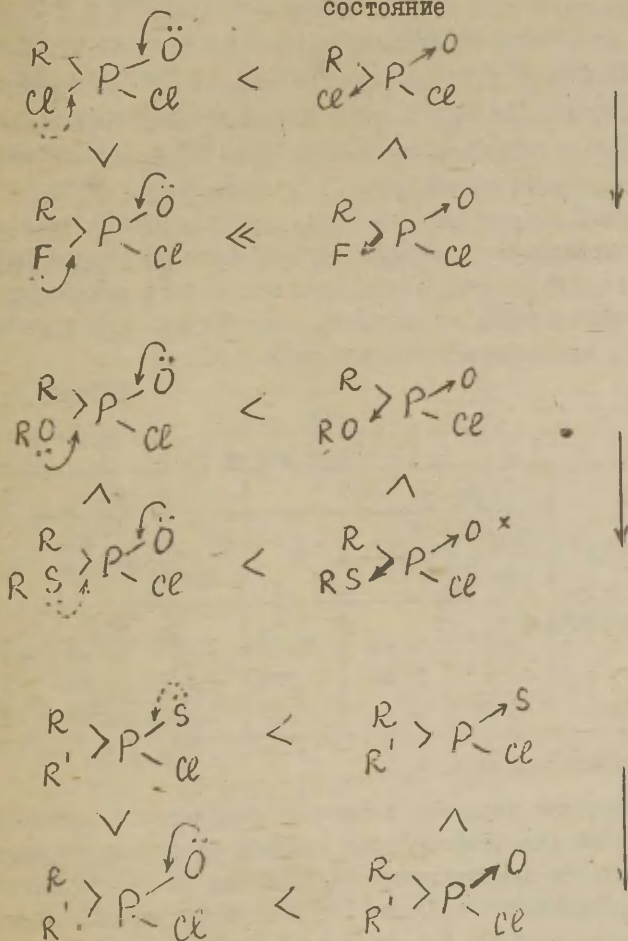
По-видимому, важную роль играет поляризуемость соединений. Мы полагаем, что распределение электронной плотности в основном состоянии ФОС, о котором можно судить по спектральным данным, влияет лишь на первую стадию нуклеофильного замещения - стадию электростатического взаимодействия или иначе говоря взаимной электростатической ориентации нуклеофила и молекулы ФОС. Под действием нуклеофильного реагента в молекуле ФОС происходит перераспределение электронной плотности, при этом в зависимости от силы нуклеофила происходит полное или частичное (в особенности с заместителями, сильно сопрягающимися) прекращение сопряжения заместителей с $3d$ орбиталями атома фосфора и в переходном состоянии дефицит электронной плотности на атоме фосфора уже зависит в большей мере от индуктивного влияния заместителей. Поэтому в переходном состоянии дефицит электронной плотности будет возрастать в порядке, указанном на нижеследующей схеме:

Дефицит электронной плотности на атоме фосфора

Реакционная способность возрастает в рядах

Основное состояние

Переходное состояние



*) - Электронотягивающее действие серы повышается за счет свободы d-уровня атома серы

Роль поляризуемости соединений в зависимости от силы нуклеофила наглядно иллюстрируется сравнением скоростей гидролиза в нейтральной и щелочной средах. Если при переходе от хлорфосфонатов к алктиолхлорфосфонатам константа скорости гидролиза их в водном ацетоне повышается в 2-3 раза (22), то при щелочном гидролизе соответствующих фторфосфонатов константа скорости возрастает в сотни раз (6а).

Естественно, что с изменением полярности молекул будет меняться и сольватация соединений. Исследование влияния растворителей на скорость гидролиза фосфорильных и тионфосфорильных соединений показало, что в обоих случаях с увеличением полярности растворителей происходит уменьшение константы скорости гидролиза, что может быть объяснено увеличением сольватации соединений, вследствие чего происходит уменьшение энтропии активации (табл. № 5).

Таблица № 5

Растворитель (+ 5% H ₂ O по объему)	Соединение					
	(C ₂ H ₅) ₂ POCl ₂			(C ₂ H ₅) ₂ PSCl ₂		
	K ⁰⁰ · 10 ³ мин ⁻¹	E _a кк/м	lg A	K ⁰⁰ · 10 ³ мин ⁻¹	E _a кк/м	lg A
Изо-пропиловый спирт	1445 ^X	9,84	8,04	2,3 ^b	13,2	7,97
Ацетон	551 ^X	7,49	5,74	0,83	8,45	5,03
Ацетонитрил	233	6,01	4,17	0,49	9,03	3,93

ж) - Экстраполировано.

Одинаковый характер изменения реакционной способности в этом случае для фосфорильных и тионфосфорильных соединений не является неожиданным, так как все растворители относятся к соединениям основного типа и могут выполнять роль донора электронов при специфической сольватации по электрофильному атому фосфора.

То, что здесь играет роль специфическая сольватация, а не только диполь-дипольное взаимодействие растворителя и

хлорангидрида, подтверждается данными по кинетике гидролиза в диоксане, который также относится к растворителям основного типа. Диоксан, хотя и обладает низкими значениями диэлектрической постоянной ($\epsilon = 2,21$) и дипольного момента (0,452) по-видимому, вследствие специфической сольватации по электрофильному атому фосфора снижает константу скорости гидролиза, по сравнению с ацетоном. Константа скорости гидролиза хлорангидрида диэтилтиофосфиновой кислоты в ацетоне $2,93 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, при $+20^\circ\text{C}$, в диоксане $1,02 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

Влияние специфической сольватации будет проявляться в большей мере, если использовать смеси растворителей с близкими диэлектрическими свойствами, но различных по своей природе.

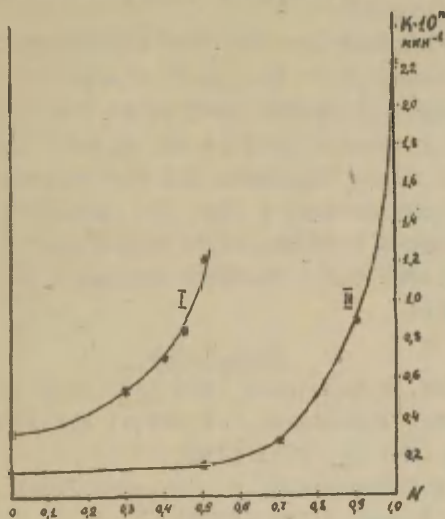


Рис. I. Зависимость константы скорости алкохолиза (конц. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,5 м) POCl_3 и PSCl_3 (конц. $\sim 0,05\text{м}$) в смеси диоксан-толуол. N - мольная доля толуола. I POCl_3 при 100° $n = 5$; II PSCl_3 при 200° $n = 3$.

Так например, диоксан и толуол по своим диэлектрическим свойствам близки, и с точки зрения электростатического влияния растворителей, не должно наблюдаться большого различия в константах скоростей реакции. Однако, константы скорости алкоголиза тиохлорокиси фосфора в диоксане и толуоле отличаются более, чем на порядок. В смесях с малым содержанием толуола в диоксане (мольные доли) константа скорости алкоголиза хлорокиси и тиохлорокиси фосфора немного возрастает по сравнению с чистым диоксаном, при дальнейшем увеличении содержания толуола в диоксане константа скорости алкоголиза резко возрастает, что несомненно связано со снижением специфической сольватации соединения в смеси растворителей (рис. I).

Зависимость константы скорости алкоголиза хлорокиси и тиохлорокиси фосфора от молярного содержания толуола в диоксане несколько различна: увеличение константы скорости алкоголиза для хлорокиси фосфора при малом содержании толуола в смеси более выражено, чем для тиохлорокиси фосфора. Возможно это связано с тем, что тиохлорокись фосфора, вследствие большего дефицита электронной плотности на атоме фосфора, образует более прочный сольват с диоксаном, чем хлорокись фосфора.

Литература.

1. А.А.Неймышева, И.Л.Кнунянц ЖОХ 36, 1090 (1966).
2. А.А.Неймышева, В.А.Пальм, Г.К.Семина, Н.А.Лышадкин, И.Л.Кнунянц ЖОХ 37, 2255 (1967).
3. В.А.Пальм, А.А.Неймышева, И.Л.Кнунянц. Реакц. способн. орган. соед. 4, вып. I, 38 (1967).
4. А.А.Неймышева, И.Л.Кнунянц ДАН 177, 856 (1967).
5. А.А.Неймышева, Г.К.Семина, Т.А.Бабушкина, И.Л.Кнунянц ДАН 173, 585 (1967).
- 6a. L. Larsson, Arkiv kemi 13, 259 (1958); b. G. Arneson T.Grenstedt Aets snem. scand. 14, 1485 (1960).
7. A.W. Baker, G.H. Harris J. Am. Chem. Soc. 82, 1923 (1960).

8. L.J.Bellami, R.L.Williams, J.Chem.Soc.1958,3465
9. D. Cook J.Am.Chem.Soc., 80, 49 (1958)
10. H.S.Rasmussen, R.R.Brattain J.Am.Chem.Soc. 71, 1073 (1949)
11. U.lvar, B.Friedrich. Ber, 94, 1839 (1961)
12. R.A.J.Jones, A.R.Katritzky Ang. Chem. 74, 60 (1962)
13. E.A.Lucken, M.A.Whitehead I.Chem.Soc.1961,2459.
14. Е.Н.Цветков, Семин и др. Изв.АН СССР сер.хим. № II, 2375 (1967).
15. А.А.Неймышева, И.Л.Кнунянц ЖОХ 38,595 (1968)
16. J.Charalambous, M.J.Frazer, W.Gerrard I.Chem.Soc. 1964,1520.
17. G.Geiseler, F.A.singer Ber. 89, 1100 (1956).
18. F.E.Jenkins, A.N.Hambly Austr. J.Chem. 14, 190 (1961)
19. E.Buncel, J.P.Millington. Can J.Chem. 43, 547,556 (1965).
20. I.Lauder, I.R.Wilson, B.Zerner Austr. J.Chem. 14, 41 (1961).
21. G.Ortiz Ang.Chem. 79, 161 (1967)
Г.А.Сокольский
Успехи химии фосфор и сераорганических соединений. (в печати).
22. А.А.Неймышева, В.И.Савчук, И.Л.Кнунянц, ЖОХ 37, 1822 (1967).

SPECTRAL CHARACTERISTICS AND REACTIVITY OF HALOGEN ANHYDRIDES OF CARBOXYLIC-, PHOSPHINIC-, PHOSPHONIC- AND SULPHO-ACIDS.

A.A.NEIMYSHEVA, J.L.KNUNIANTS

Received March 1, 1968.

SUMMARY.

The problem considered is that of the difference in the electronic influence of substituents in the series of chlorides of carboxylic-, phosphinic-, phosphonic- and sulpho-acids on their spectral characteristics (infra-red spectra, NMR of P^{31} , NQR of Cl^{35}). It is indicated that the decrease in the reactivity of these substances is due to the fact that the 3d level of atoms of phosphorus and sulphur in the ground state of molecules is engaged as a result of p - d coupling. The coupling, that may be judged of by spectral data, makes nucleophilic attack difficult.

Influence of polarizability of phosphorylic and thiophosphorylic compounds on the kinetics of hydrolysis is discussed. Coupling of the substituents and 3d levels of a phosphorus atom, present in a static condition, is thought to be weakening in the course of nucleophilic attack. Electronic density of a phosphorus atom, in a transition state, greatly depends on the inductive effect of substituents.

Reactivity of the phosphororganic compounds is greatly affected by solvation process. Thus when the basicity of solvents increases the velocity of the hydrolysis of chlorides of the diethylphosphinic- and diethylthiophosphinic acids decreases, apparently as a result of the specific features of solvation of the electrophilic atom of phosphorus. The constant rate of the alcoholysis of phosphorochloride and thiophosphorochloride in the mixtures of 1,4-dioxane and toluene exhibiting very close dielectric properties increases with the increase of the content of toluene in a mixture.

УТОЧНЕНИЕ ЗНАЧЕНИЯ pK_a I-НИТРО-2-ХЛОРЕТАНА

И.В. Тальвик, А.И. Тальвик

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

Поступило I марта 1968 г.

В предыдущем сообщении было найдено ^I, что для исследования кислотности I-нитро-2-хлорэтана обычная методика неприменима из-за заметной скорости реакции элиминирования, и значение pK_a было рассчитано из величин предельного диффузионного тока, экстраполированных по кинетическим кривым элиминирования. Однако, последующее более детальное исследование свойств этого соединения показало, что закономерности, найденные Майрановским и др. ², нельзя распространять на I-нитро-2-хлорэтан. Закономерности реакции элиминирования также оказались более сложными, чем можно было бы ожидать на основе имеющихся данных ³. Поэтому примененная в ^I методика оказалась необоснованной и найденное значение pK_a ошибочным. Наиболее существенной предпосылкой, позволяющей исследовать полярографическое поведение I-нитро-2-хлорэтана в более широком интервале кислотностей среды, было установление наличия общего (кислотно-основного) катализа реакции элиминирования - в сантиметовых буферных растворах она настолько медленная, что ее можно пренебрегать до $pH \leq 6$.

В момент приготовления растворы I-нитро-2-хлорэтана имеют одну полярографическую волну с $E_{I/2} \approx -0,95^*$. При $pH \geq 4$ с течением времени появляется еще одна волна ($E_{I/2} \approx -0,55$) и в спектре раствора - максимум поглощения в интервале 220 - 230 нм, характерный для анионов нитроалканов. Скорость появления этой волны повышается с ростом концентрации буферного раствора. Ее относительная высота увеличивается с повышением pH раствора, а при $pH \geq 5,5$ она становится равной со

* по отношению к донной ртути

второй волной и их соотношение перестает зависеть от кислотности среды.

Такое поведение I-нитро-2-хлорэтана позволяет выдвигать предположение, что волна с $E_{I/2} \approx -0,55$ соответствует его диссоциированной форме, а волна с $E_{I/2} \approx -0,95$ имеет в общем случае сложный характер, включая в себя процесс восстановления диссоциированной формы и вторую ступень восстановления диссоциированной формы. На рис. I представлена схематическая полярограмма I-нитро-2-хлорэтана и указаны точки, составляющие первую и вторую волны в интервале $4 < \text{pH} < 5,5$. Индекс I относится к предполагаемой недиссоциированной форме, 2 - к диссоциированной форме, (1) - к первой ступени восстановления (2) - к второй ступени восстановления. В случае $\text{pH} < 4$ первая волна отсутствует, а вторая включает только восстановление недиссоциированной формы, т.е. $I' = 0$ и $I'' = I_1$. В слу-

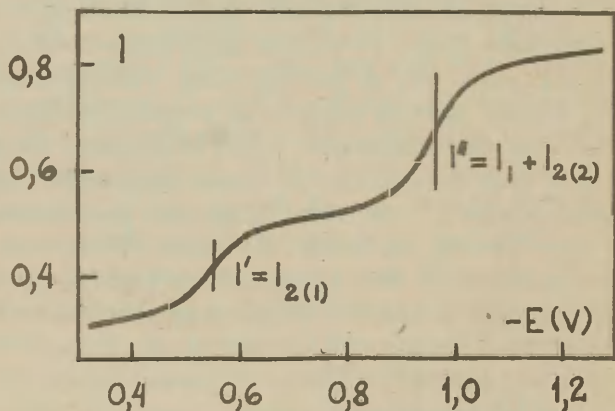


Рис. I. Схематическая полярограмма I-нитро-2-хлорэтана.
($\text{pH} = 5,08$; масштаб силы тока выбран произвольно).

чае же $\text{pH} > 5,5$ соблюдается $I' = I_{2(1)}$ и $I'' = I_{2(2)}$. Тогда изменение суммарного предельного диффузионного тока во времени дается уравнением

$$\Delta(I_1 + I_{2(1)} + I_{2(2)}) = 0,732FD \frac{I}{2} \frac{2}{m} \frac{I}{3} \frac{I}{6} (n_{2(1)} + n_{2(2)} - n_1) \Delta C_2 \quad (I)$$

где ΔC_2 - прирост концентрации диссоциированной формы за какой-то промежуток времени, а $\Delta C_1 = -\Delta C_2$. На рис. 2 представ-

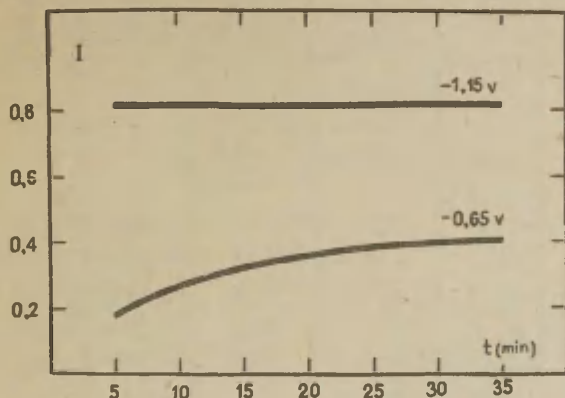


Рис. 2. Зависимость диффузионного тока от времени при $-0,65$ и $-1,15$ в (рН = 5,29).

лена зависимость силы тока при $-0,65$ и $-1,15$ в от времени в условиях одного из опытов. Независимость суммарного предельного диффузионного тока от времени (от ΔC_2) показывает, что

$$n_2(I) + n_2(2) = n_1 \quad (2)$$

Из практического равенства обеих волн при рН $\gg 5,5$ (см. табл. I) следует $n_2(I) = n_2(2)$ и

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{2I'}{I'' - I'} \quad (3)$$

Следовательно, если сделанное выше предположение о природе наблюдаемых полярографических волн соответствует действительности, в условиях равновесия должно соблюдаться уравнение

$$\lg \frac{2I'}{I'' - I'} = \text{const} + \text{pH} \quad (4)$$

где постоянная имеет физическое содержание логарифма константы диссоциации I-нитро-2-хлорэтана.

Таблица I

Зависимость высот первой и второй волн I-нитро-2-хлорэтана от pH раствора

pH	I'	I''	$\frac{I'}{I''}$	$\lg \frac{2I'}{I' - I''}$	-lg K	$\lg \frac{K}{K_{ср.}}$
5,92	53,0	47,5	1,11			
	56,5	51,7	1,09			
5,50	43,5	42,8	1,01			
	40,9	41,2	0,99			
5,29	45,6	64,0	0,71	0,69	4,60	0,19
	40,5	58,5	0,70	0,65	4,64	0,15
5,08	27,5	54,8	0,50	0,30	4,78	0,01
	25,9	55,0	0,51	0,25	4,83	-0,04
4,89	21,5	63,2	0,34	0,01	4,88	-0,09
	25,0	74,6	0,34	0,00	4,89	-0,10
4,69	19,5	85,3	0,23	-0,13	4,82	-0,03
	19,5	83,2	0,24	-0,12	4,81	-0,02
4,26	9,0	81,5	0,11	-0,61	4,87	-0,08

Измерения были проведены в буферных растворах при 25° и $\mu = 0,1$ аналогично ⁴ с той разницей, что концентрация буферного раствора была порядка $0,01$ M и полярограмму снимали после установления равновесия (по зависимости силы тока от времени при $-0,65$ в). Значение pH раствора проверяли при помощи стеклянного электрода электрометрическим милливольтметром ЭМ-6I и установили довольно хорошее соблюдение уравнения (4). Соответствующие данные приведены в таблице I. Значение pK_a I-нитро-2-хлорэтана оказалось (с учетом поправки на коэффициент активности) равным $4,9 \pm 0,1$. Так индукционный эффект заместителей имеет в реакции диссоциации нитроалканов нормальное влияние и никакого "эффекта компенсации" ¹ искать не следует. Точные значения чувствительностей к индукционному, гиперконъюгационному и пространственному эффектам мы намерены определить только после завершения измерений кислотности еще некоторых специально подобранных нитроалканов. Исследование

кинетики реакции элиминирования I-нитро-2-хлорэтана в настоящее время также продолжается.

Причины же своеобразного полярографического поведения аниона I-нитро-2-хлорэтана остаются нами невыясненными. Можно только предполагать, что они связаны скорее всего с возможностью протекания многоцентровой (сопряженной) реакции восстановления.

Цитированная литература

1. А.И. Тальвик, В.Г. Тимотхеус, Х.Р. Тимотхеус, наст. сборник, 4, вып. 3, 478 (1967).
2. С.Г. Майрановский, А.А. Файнзильберг, С.С. Новиков, В.А. Климова, ДАН СССР, 125, 351 (1959).
3. Reaction mechanisms in organic chemistry, ed. by E.D.Hughes. 2, (Elimination reactions by D.V.Banthorpe), Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, 1963.
4. В.О. Пихл, В.Г. Тимотхеус, А.Э. Пихл, А.И. Тальвик, наст. сборник, 2, вып. 2, 16 (1965).

УДК 541.138.3:547.232

More Precise Determination of the pK_a -Value
of 1-Nitro-2-Chloroethane

I. Talvik, A. Talvik

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

Received March 1, 1968.

Summary

A continuation of the study of 1-nitro-2-chloroethane showed common rules of the polarographic behaviour of halonitroalkanes² to be invalid in this case, and the pK_a -value found earlier¹ to be erroneous. An opportunity of a more extensive polarographic study of 1-nitro-2-chloroethane was offered by discovering a general (acid-base) catalysis of the elimination reaction. In centimolar buffer solutions the elimination was found to be negligible up to $pH \leq 6$.

Immediately after preparing the solutions of 1-nitro-2-chloroethane have only one polarographic wave ($E_{I/2} \approx -0,95$ V). In time (more rapidly at higher buffer concentrations) at $pH \geq 4$ a second wave ($E_{I/2} \approx -0,55$ V) appeared accompanied by the increase of the light absorption in 220-230 m μ region. At $pH \geq 5,5$ both waves became practically equal and independent of pH-value of the solution. So it seems that the wave with $E_{I/2} \approx -0,55$ V corresponds to the first step of the reduction of the anionic form of 1-nitro-2-chloroethane and the wave with $E_{I/2} \approx -0,95$ V - to the sum of a second step of the reduction of the anionic form and of the reduction of the molecular form. Proceeding from the Eqs. 1, 2 and 3 the experimental data should fit Eq. (4) if the assumption made about the origin of the waves is a correct one.

This has been a case, and the pK_a -value of 1-nitro-2-chloroethane is proved to be $4,9 \pm 0,1$.

The exact values of sensitivities of the acidity of nitroalkanes to the induction, hyperconjugation, and steric effects we shall calculate after completing the study of some supplementary compounds.

ОСНОВНОСТЬ ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОАМИДОВ И ВЛИЯНИЕ
УДАЛЕННЫХ ПОЛЯРНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ОСНОВНОСТЬ.

Е.Я.Борисова, С.В.Богатков, Б.В.Унковский, Е.М.Черкасова.

Московский институт тонкой химической технологии им. М.В.
Ломоносова.

Поступило 2 марта 1968 г.

Продолжая исследования основности алифатических аминов, содержащих удаленные от аминогруппы полярные заместители $Z/CH_2/nNR_2'$, мы определили основность серии жирноароматических аминоконидов $C_6H_5/R^*CONH//R/C/CH_2/nNR_2'$, полученных нами ранее ^{1,2}. Основность определялась методом потенциометрического титрования в этиловом спирте ³⁻⁵, результаты приведены в табл. I.

Для аминов, содержащих сложные полярные заместители, удаленные по цепи связей от аминогруппы, основность может зависеть не только от индукционного влияния, как в случае простых аминов ⁶, но и от ряда других факторов, а именно: от пространственных эффектов, эффекта поля, водородной связи, и т.д. Соотношение этих эффектов будет определять картину, получаемую при анализе результатов с помощью корреляционных уравнений.

Так, ранее нами было показано ⁴, что основность аминокетонов $R CO/CH_2/nNR_2'$ хорошо коррелируется с индукционными константами σ^* /см. табл. 2/, что говорит о преобладании индукционных эффектов. Удовлетворительная корреляция наблюдалась также для аминоконидов /табл. 2/, однако значение σ^* для группировки $/R^*COO/C_6H_5//R/C$, $=2.3$, рассчитанное из этой корреляции, ⁵, оказалось значительно выше, чем полученное по аддитивности, $=1.01$. Хотя для такой комбинации заместителей и можно было бы предположить несоблюдение аддитивности, однако величина отклонения кажется слишком большой, чтобы объяснить ее таким образом. Более вероятным представляется наличие в этом случае дополнительного неиндукционного эффекта, который, однако, в пределах исследованного ряда пропор-

Основность аминоамидов $C_6H_5/R'CONH//R/C/CH_2^nNR_2'$ в
этиловом спирте.

Табл. I.

№№	NR_2'	n	R	R''	Число точек	ΔV^{*1}	pK_a		
I	$N/CH_3/2$	}	H	CH_3	21	0.86	6.06 ± 0.02		
2			H	C_6H_5	21	1.06	6.01 ± 0.02		
3			C_2H_5	CH_3	21	1.10	6.28 ± 0.02		
4			C_2H_5	$CH_2C_6H_5$	21	1.30	6.17 ± 0.02		
5			H	CH_3	16	1.05	6.68 ± 0.02		
6			H	$CH_2C_6H_5$	30	1.20	6.75 ± 0.02		
7			}	2	H	C_6H_5	18	0.42	6.73 ± 0.02
8					C_2H_5	CH_3	18	0.42	6.93 ± 0.01
9					C_2H_5	$CH_2C_6H_5$	16	0.63	6.99 ± 0.02
10			}	3	H	CH_3	22	0.65	7.09 ± 0.02
11					H	C_6H_5	24	0.36	7.08 ± 0.01
12					C_2H_5	CH_3	16	0.79	7.15 ± 0.02
13			}	1	H	CH_3	25	0.47	6.56 ± 0.02
14					H	C_6H_5	25	0.51	6.37 ± 0.02
15			$N/C_2H_5/2$	}	H	CH_3	25	0.85	7.22 ± 0.02
16					H	$CH_2C_6H_5$	22	1.50	7.29 ± 0.02
17					H	C_6H_5	19	0.13	7.14 ± 0.02
18					C_2H_5	CH_3	16	1.12	7.54 ± 0.01
19			}	}	C_2H_5	$CH_2C_6H_5$	16	0.33	7.55 ± 0.03
20					H	CH_3	25	0.30	6.95 ± 0.01
21			NC_5H_{10}	}	H	$CH_2C_6H_5$	26	1.50	7.06 ± 0.01
22					H	C_6H_5	65	0.76	6.92 ± 0.01
23					C_2H_5	CH_3	32	0.68	7.31 ± 0.01
24					C_2H_5	$CH_2C_6H_5$	16	0.35	7.29 ± 0.03
25			}	2	H	CH_3	14	0.34	5.02 ± 0.02
26					H	$CH_2C_6H_5$	16	1.30	5.16 ± 0.03
27					H	C_6H_5	23	0.91	5.07 ± 0.02
28			NO_4H_8O	}	C_2H_5	CH_3	22	0.28	5.34 ± 0.02
29					C_2H_5	$CH_2C_6H_5$	27	0.88	5.52 ± 0.02

ΔV - средняя ошибка объемного определения в %.

Корреляция основности с индукционными константами
 для аминов $Z/CH_2/n NR_2'$

Табл.2.

Z	τ	ρ^*
$R CO$	0.992	-2.5 ± 0.1
$/C_6H_5//R''COO//R/C$	0.970	-2.4 ± 0.1
$/C_6H_5//R''CONH//R/C$	0.998 [*] / 0.961 ^{**}	-2.42 ± 0.02
$/C_6H_5//NO///R/C$	Нет корреляции	

^{*}/ При постоянном Z и переменных R' , подробнее см. в тексте.

^{**}/ При переменном Z , подробнее см. в тексте.

Неиндукционное влияние сложных полярных заместителей
 $\Delta_Z/$ в ед. ρ_{Δ}^* .

Табл.3.

n	$/R''COO//C_6H_5//R/C/CH_2/n$	$/R''CONH//C_6H_5/CH/CH_2/n$
1	0.95	0.91
2	0.28	0.59
3	0.17	0.43

ционален индукционному, в результате чего и соблюдается уравнение Тафта.

Значительно сложнее обстоит дело в случае аминокридов. Так, если сложный заместитель $C_6H_5/R^*CONH//R/C/CH_2/n$ остается постоянным, а меняются только остальные заместители при азоте, то соблюдается хорошая корреляция/см.табл.2 и рис.1/. Однако, если менять в этом сложном заместителе R и n , то корреляция резко ухудшается $r=0.961$. По видимому, это также связано с наличием неиндукционного эффекта, который в данном случае не пропорционален индукционному. Величину этого дополнительного влияния сложного полярного заместителя Δ_z можно определить из уравнения /1/:

$$pK_a = pK_a^0 + \rho^* \Sigma \sigma^* + \Delta_z; \quad /1/$$

Сопоставление полученных значений Δ_z /см.табл.3/ с σ_z^* , вычисленными по аддитивности с учетом фактора затухания, $=0.36$ на каждую CH_2 -группу/уравнение 2/, показывает, что для аминокрифов наблюдается пропорциональность между Δ_z и σ_z^* с коэффициентом пропорциональности $\rho' = 2.6$ /см.рис.2/. Для амидов такое соотношение не соблюдается, а имеет место криволинейная зависимость/рис.2/.

$$\sigma_z^* = 0.36^n (\sigma_{C_6H_5CH_2}^* + \sigma_{R^*CONHCH_2}^*); \quad /2/$$

Причины этого различия, как и сама природа этого неиндукцион-

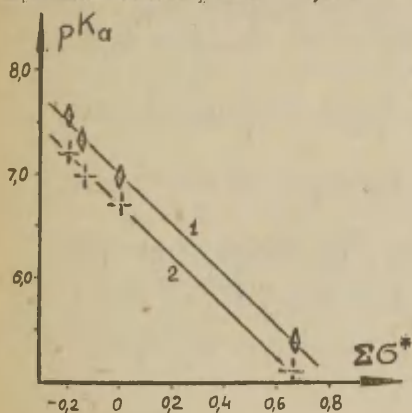


Рис.1.

1 - $R = C_2H_5$, 2 - $R = H$.

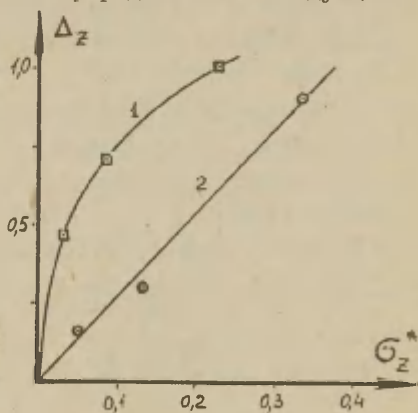


Рис.2.

1-аминокриды, 2-аминокрифы.

ного эффекта, пока не ясны. Наиболее вероятно, по нашему мнению, что в аминокэфирах и аминоксидах аминоксиппа пространственно сближена с $R''COO-$ или $R''CONH-$ группами, в результате чего возникает прямое взаимодействие полярных групп через пространство/эффект поля/. В аминоксидах, в частности, такое сближение может обуславливаться наличием водородной связи $N-H \cdots N$, которая может также и сама являться непосредственной причиной нарушения корреляции. Такое возмущающее влияние водородной связи было ранее отмечено нами в ряду аминоспиртов^{5,7}.

Выводы.

1. Изучена основность 29 новых жирноароматических аминоксидов потенциометрическим титрованием в этиловом спирте.

2. Показано, что при постоянстве сложного заместителя $C_6H_5/R''CONH//R/C/CH_2/n$ основность коррелируется с $\Sigma\sigma^*$, но при его изменении корреляция нарушается, что указывает на наличие неиндукционного взаимодействия.

3. В отличие от аминоксифоров, в аминоксидах не наблюдается пропорциональности между величиной неиндукционного влияния Δ_z и σ_z^* .

Литература.

1. Е. М. Черкасова, Е. Я. Борисова, ДАН СССР, 172, 1350/1967/.
2. Е. Я. Борисова, М. Г. Зайцева, Е. М. Черкасова, ЖОХ, 1968/в печати/.
3. Т. И. Рулева, С. В. Богатков, Е. М. Черкасова, Т. А. Антонова, ЖОХ, 37, 66/1968/.
4. С. В. Богатков, С. В. Ивченко, Г. П. Черныш, Б. В. Унковский, Е. М. Черкасова, ЖОХ, 1968/в печати/.
5. С. В. Богатков, В. Н. Ромашов, Н. И. Холдяков, Е. М. Черкасова, ЖОХ, 1968/в печати/.
6. H. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5441, 5444 (1957).
7. С. В. Богатков, Е. Я. Скобелева, Е. М. Черкасова, ЖОХ, 36, 134/1966/

УДК 541.127:547.435

The Basicity of Arylaliphatic Aminoamides and the
Influence of Polar Substituents on their Base
Strength.

E.Ja. Borisova, S.V. Bogatkov, B.V. Unkovsky,

E.M. Cherkasova

Moscow M.V. Lomonosov Institute of Fine

Chemical Technology

Received March 2, 1968

S u m m a r y

The basicity of amines possessing, complex polar substituents placed far from NR^1_2 group depends not only upon the inductive effect, but on the steric,

field and other effects. This is the reason why the pK_a values for aminoketones $\text{RCO}(\text{CH}_2)_n\text{NR}^1_2$ exhibit a good correlation with Taft's σ^* constants, but the analogical correlation for aminoesters

$\text{R}'\text{COO}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{R})\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{NR}^1_2$ is false. The σ^*_Z values calculated from this correlation are higher than additive values. In this case there seems to be present a direct interaction between amino and ester groups. This interaction is proportional to the inductive effect.

The pK_a values of 29 arylaliphatic aminoamides $\text{C}_6\text{H}_5(\text{R}'\text{CONH})(\text{R})\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{NR}^1_2$ determined by potentiometric titration method in ethanol are linearly dependent on $\Sigma\sigma^*$ values if $\text{C}_6\text{H}_5(\text{R}'\text{CONH})(\text{R})\text{C}(\text{CH}_2)_n$ group does

not vary. The correlation is much worsser if the substituents in this group are changed. This proves the existence of noninductive effect being not proportional to the inductive one.

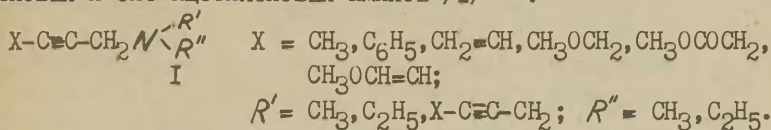
ОСНОВНОСТЬ АЦЕТИЛЕНОВЫХ АМИНОВ И ПЕРЕДАЧА ИНДУКЦИОННОГО
ЭФФЕКТА ЧЕРЕЗ ТРОЙНУЮ СВЯЗЬ.

Р.И.Кругликова, Г.Р.Калинина.

Московский институт тонкой химической технологии им.
М.В.Ломоносова.

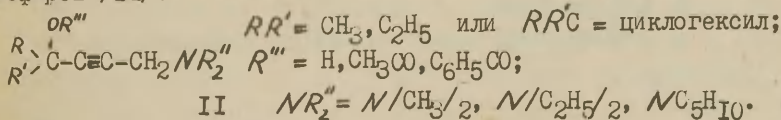
Поступило 2 марта 1968 г.

Недавно методом потенциметрического титрования в метаноле и нитробензоле нами была определена основность ацетиленовых и бис-ацетиленовых аминов /I/ ¹ :



Было установлено, что между $\sum \sigma^*$ и основностью, характеризовавшейся в метаноле величиной pK_a , а в нитробензоле величиной $\log K_B^*$ ², существует хорошая корреляция /см.рис. I/ $\rho = 0.990$, $S = 0.08$ /. Используя эту корреляцию, мы определили величины индукционных констант σ^* ряда замещенных пропаргильных групп $\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$, ранее неизвестные; при этом значения σ^* /см. табл. I/ вычисленные из корреляции $\text{pK}_a - \sum \sigma^*$ в метаноле / и из корреляции $\log K_B^* - \sum \sigma^*$ в нитробензоле / хорошо совпали между собой.

В случае заместителей X, не сопряженных с $\text{C}\equiv\text{C}$ -связью, возможно рассматривать эффект группы $\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$ как суммарный, складывающийся из эффекта самой тройной связи и из эффекта заместителя X, передаваемого через тройную связь. Это позволяет оценить эффективность передачи полярного эффекта через тройную связь. Однако данных, полученных в ¹, было недостаточно для решения этой задачи, в связи с чем мы предприняли исследование основности ряда ацетиленовых аминоспиртов и аминоэфиров /II/:



Основность определялась методом потенциметрического титро-

вания в нитробензоле ^{1,2} / в метаноле вещества типа II не дают четких конечных точек титрования. Результаты приведены в табл.2. Для титрования использовался рН-метр ЛПУ-01, перестроенный по схеме милливольтметра. Это не давало возможности определить коэффициент Нернста "а" в уравнении /1/, в связи с чем основность характеризовалась потенциалом полунейтрализации, а коэффициент "а" устанавливался расчетным путем.

$$E_{I/2} = B - a \cdot pH_{I/2}; \quad /1/$$

Для расчета использовалась формула /2/, представляющая собой комбинацию /1/ с уравнением Тафта:

$$E_{I/2} - E_{I/2}^0 = a \cdot \rho^* (\sigma_z^* + \sum \sigma_N^*). \quad /2/$$

где $E_{I/2}^0$ - потенциал полунейтрализации стандартного вещества;

σ_z^* - индукционная константа группы $X-C \equiv C-CH_2$;

$\sum \sigma_N^*$ - индукционные константы алкилов при азоте.

Преобразование /2/ дает уравнение /3/:

$$E_{I/2} = E_{I/2}^0 + a \rho^* \sigma_z^* + a \rho^* \sum \sigma_N^* \quad /3/$$

где величина $E_{I/2}^0 + a \rho^* \sigma_z^* = const$ при постоянном X. Из тангенса угла наклона зависимости $E_{I/2} - \sum \sigma_N^*$ для $X = RR' / NO / C / ст R, R' и R''$ основность практически не зависит, как можно видеть из табл.2/ было найдено $a \cdot \rho^* = 169$. Используя это значение и данные по $E_{I/2}$ для триэтиламина и диметилбензиламина, мы вычислили $E_{I/2}^0 = -338 мВ$, это позволило рассчитать σ_z^* , учитывая, что отрезок, отсекаемый прямой $E_{I/2} - \sum \sigma_N^*$ на оси ординат согласно /3/ равен $E_{I/2}^0 + a \rho^* \sigma_z^*$. Полученные значения приведены в табл.1.

Для определения эффективности передачи индукционного эффекта через тройную связь мы сопоставили величины σ_z^* с σ_x^* . из рис.2 видно, что между ними существует приближенная линейная зависимость, выражаемая уравнением /4/:

$$\sigma_z^* = \alpha + \beta \sigma_x^* \quad /4/$$

величину α при этом можно рассматривать как постоянный в данном ряду индукционный эффект связи $C \equiv C$, а величину β - как эффективность передачи индукционного влияния заместителя X через группировку $C \equiv C-CH_2$, и, так как $\beta = Z_{C \equiv C}^* \cdot Z_{CH_2}^*$, где

Индукционные константы замещенных пропаргильных групп

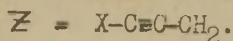


Табл. I.

X	σ_Z^*	σ_X^*
CH ₃	0.45	0
C ₆ H ₅	0.66	0.60
CH ₃ OCH ₂	0.68	0.52
CH ₃ COOCH ₂	0.73	0.80
CH ₂ =CH	0.68	-
CH ₃ OCH=CH	0.48	-
/HO//R//R'/C */	0.49	0.23 ^{xx/}
/R''COO//R//R'/C */	0.65	0.48 ^{xx/}

*/ Пояснения см. в тексте.

xx/ Рассчитаны по аддитивности.

Потенциалы полунейтрализации ацетиленовых аминов

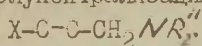
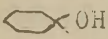



Табл. 2.

X	NR ₂ ''	E _{1/2} /мв/
/CH ₃ //C ₂ H ₅ //HO/C	N/CH ₃ /2	-250
/CH ₃ //C ₂ H ₅ //HO/C	NC ₅ H ₁₀	-280
	N/CH ₃ /2	-258
	N/C ₂ H ₅ /2	-287
/CH ₃ /2/C ₆ H ₅ COO/C	NC ₅ H ₁₀	-245
/CH ₃ //C ₂ H ₅ //C ₆ H ₅ COO/C	N/CH ₃ /2	-281
/CH ₃ //C ₂ H ₅ //C ₆ H ₅ COO/C	N/C ₂ H ₅ /2	-266
Диметилбензиламин		-302
Триэтиламин		-389

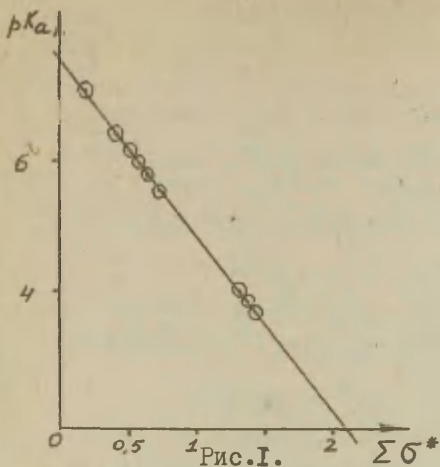


Рис.1.

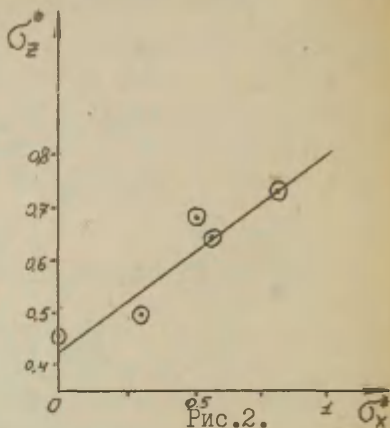


Рис.2.

$Z_{CH_2}^* = 0.36$, то можно определить $Z_{C=C}^*$. Методом наименьших квадратов нами были получены значения $\alpha = 0.43$ и $\beta = 0.38$, откуда $Z_{C=C}^* = 1$. Приближенный характер корреляции $|r| = 0.935$ заставляет рассматривать полученное значение $Z_{C=C}^*$ лишь как оценочное, однако уже из него можно судить, что эффективность передачи индукционного эффекта через тройную связь значительно выше, чем через двойную $|Z_{CH=CF}^*| 0.51$ %.

Выводы.

1. Основность ацетиленовых аминов в метаноле и нитробензоле хорошо коррелируется с $\sum \sigma^*$ по уравнению Чафта, что позволило определить σ_z^* для ряда замещенных пропаргильных групп $Z = X-C \equiv C-CH_2$.

2. Между вычисленными σ_z^* и σ_N^* существует приближенная линейная зависимость.

3. Эффективность передачи индукционного эффекта через тройную связь значительно больше, чем эффективность передачи через двойную связь.

Литература.

1. Р. И. Кругликова, С. В. Васильев, Л. А. Кундрюцкова, Г. Р. Калинина, *ЖОХ*, 1968/в печати/.
2. С. В. Богатков, Е. Я. Скобелева, Е. М. Черкасова, *ЖОХ*, 36, 134/1966/.
3. В. А. Пальм, *Усп. хим.*, 50, 1069/1962/.

The Basicity of Acetylenic Amines and Transmission
of Polar Effects through Triple Bonds

R.I. Kruglikova, G.R. Kalinina

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

Received March 2, 1968

S u m m a r y

The basicities of acetylenic and bis - acetylenic amines determined by the potentiometric titration method in methanol and nitrobenzene solutions have been shown to be perfectly correlated with respective Taft's

σ^* values. On the basis of this correlation the σ^* constants substituted acetylenic groups $\text{XC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$ have been determined. For the substituents X which are not conjugated with the triple bond the effect of the group $\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$ can be regarded as a complex effect consisting of the effect of triple bond and that of substituent X transmitted through the triple bond.

On the basis of the correlation of $\sigma^*_{\text{XC}\equiv\text{CCH}_2}$ us σ^*_X the inductive fall off factor $Z^*_{\text{C}\equiv\text{C}} = 1$ for the $\text{C}\equiv\text{C}$ triple band has been estimated.

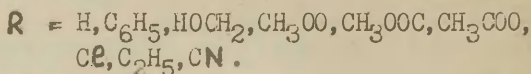
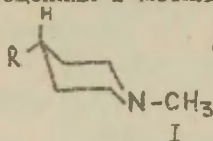
ОСНОВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ПИПЕРИДИНА И ПЕРЕДАЧА ПОЛЯРНЫХ
ЭФФЕКТОВ ЧЕРЕЗ ПИПЕРИДИНОВЫЙ ЦИКЛ. III.

Т. Д. Соколова, С. В. Богатков, Ю. Ф. Малина, Б. В. Унковский,
Е. М. Черкасова.

Московский институт тонкой химической технологии им.
М. В. Ломоносова.

Поступило 2 марта 1968 г.

Одним из наиболее интересных аспектов в проблеме передачи полярных эффектов заместителей через циклические системы является стереохимический аспект, то-есть вопрос о том, как зависит влияние заместителя на реакционный центр от пространственной ориентации заместителя I. Этот вопрос неразрывно связан с проблемой применимости индукционных постоянных G^* , определенных для алифатических систем, к характеристике влияния заместителей, передаваемого через циклические системы. В литературе какие-либо данные на эту тему отсутствуют. В предыдущих исследованиях нами были получены некоторые результаты, касающиеся передачи полярных эффектов через пиперидиновый цикл², и показано, что заместители при C_4 пиперидинового кольца оказывают различное влияние на основность в зависимости от их пространственной ориентации. В развитие этих работ нами была определена основность ряда 4-монозамещенных I-метилпиперидинов /I/:



В соответствии с принципами конформационного анализа наиболее вероятно, что соединения I имеют преимущественную конформацию с экваториально расположенными заместителями R в 4 положении.

Экспериментальная часть.

I-Метил-4-оксиметилпиперидин был получен восстановлением I-метил-4-карбометоксипиперидина аллюмогидридом лития в абс. эфире, т. кип. $87^\circ/2\text{мм}$, n_D^{25} 1.4766. Найдено %: С

64.96, 64.79; Н II.32, II.69; N II.06, IO.80; C₇H₁₅N O. Вычислено %: С 65.12; Н II.63; N IO.85.

I-метил-4-ацетоксипиперидин был получен ацилированием I-метилпиперидола-4 уксусным ангидридом, т. кип. 40-41°/3 мм, n_D²⁰ I.4523. Найдено %: С 6I.56, 6I.33; Н 9.63, 9.82; N 9.17, 9.24; C₈H₁₅N O₂. Вычислено %: С 6I.14; Н 9.55; N 8.92.

Остальные соединения были получены по описанным ранее методикам³⁻⁸, чистота подтверждалась тонкослойной хроматографией, ИК-спектроскопией и совпадением констант с литературными. Основность определялась методом потенциометрического титрования в безводном метиловом спирте, как описано в^{2,9,10}. Результаты приведены в табл. I.

Обсуждение результатов.

Из рис. I видно/ линия I/, что для исследованных соединений соблюдается хорошая корреляция между значениями pK_a и константами $\sigma^*/\tau = 0.994$, $S = 0.01$. Из полученного значения $\rho_{xy}^* = -1.23$, отвечающего влиянию R на основность через пиперидиновое кольцо, и значения $\rho_y^* = -2.77$ для основности аминов в метиловом спирте², можно определить трансмиссионный коэффициент для пиперидинового цикла $Z_{\text{об}}^* = \rho_{xy}^* / \rho_y^*$. Полученная величина $Z_{\text{об}}^* = 0.44$ хорошо совпадает с полученными ранее² и значительно больше, чем трансмиссионный коэффициент для передачи по цепи связей $Z_{\text{св}}^* = 0.26$ ². Это подтверждает сделанный ранее вывод, что передача полярного эффекта через пиперидиновый цикл осуществляется более эффективно, чем через алифатическую систему, как и в случае других циклических систем¹. Величина $Z_{\text{пр}}^* = Z_{\text{об}}^* - Z_{\text{св}}^* = 0.44 - 0.26 = 0.18$ характеризует дополнительную передачу полярного эффекта экваториально расположенных заместителей в пиперидиновом кольце через пространство. Видно, что оба типа передачи по эффективности сравнимы между собой.

Соблюдение хорошей корреляции pK_a с σ^* , несмотря на наличие дополнительного неиндукционного влияния заместителей, показывает возможность применения индукционных констант, вычисленных для алифатического ряда, для характеристики обоих видов полярного эффекта - индукционного и эф-

Основность 4-монозамещенных N-метилпиперидинов

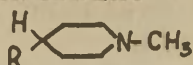
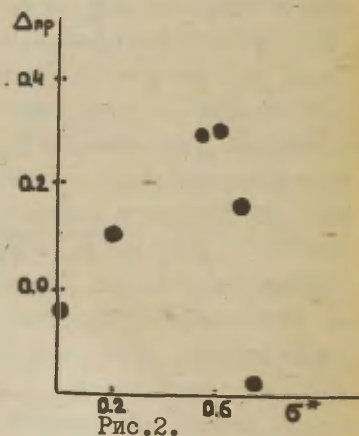
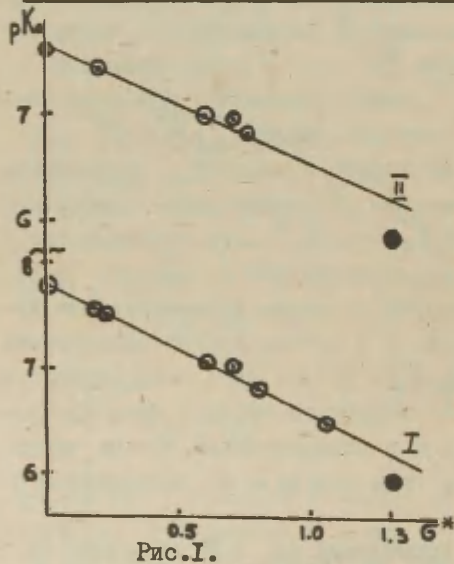


Табл. №1.

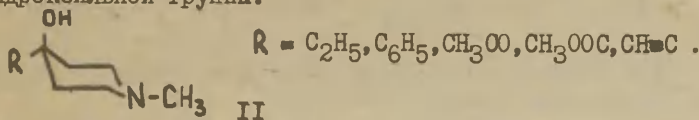
R	Число точек	$\frac{\%}{\Delta V}$	pK_a	σ^*
H	24	0.45	7.79±0.02	0
HOCH ₂	15	0.72	7.53±0.02	0.198
C ₆ H ₅	17	0.88	7.45±0.02	0.215
CH ₃ CO	16	0.72	7.08±0.03	0.60
CH ₃ OOC	14	1.35	6.98±0.03	0.714
CH ₃ COO	14	1.44	6.76±0.03	0.80
Cl	31	0.93	6.46±0.02	1.05
CN	21	1.43	5.91±0.02	1.30
C ₂ H ₅	12	0.31	7.81±0.03	0

$\frac{\%}{\Delta V}$ - средняя ошибка объемного определения в %.



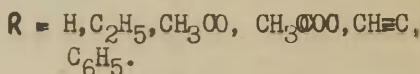
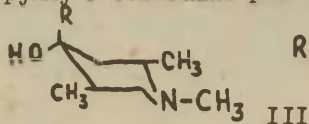
эффекта поля в случае экваториально расположенных заместителей в пиперидиновом кольце. Эта универсальность σ^* , однако, соблюдается не всегда — для группы CN, например, наблюдаются заметные отклонения от корреляции, как в ряду I, так и в других рядах/см. рис. I/.

Чтобы выяснить, будут ли иметь место аналогичные закономерности для аксиально расположенных заместителей, мы сопоставили полученные результаты с опубликованными ранее данными² по основности 4,4-дизамещенных I-метилпиперидинов/II/ отличающихся от соединений I наличием аксиально расположенной гидроксильной группы.



Для соединений этого типа, как и для соединений I, хорошо соблюдается корреляция pK_a с σ^* экваториальных заместителей /рис. I, линия II// $r = 0.988, S = 0.065$; при этом значения $\rho_{\text{II}} = -1.1 \pm 0.1$, и $Z_{\text{OH}}^{\text{OH}} = 0.48$ весьма близки к приведенным выше. Влияние гидроксильной группы во всем ряду II постоянно и проявляется в смещении корреляционной прямой для этих веществ в среднем на $0.12 \text{ ед. } pK_a$ по сравнению с корреляционной прямой для соединений I / $pK_a^0 = 7.78$ для I, 7.66 для II/. Таким образом, оказывается, что введение в молекулу соединений типа I аксиально ориентированной OH-группы очень мало влияет на их основность. Поскольку величина полярного эффекта аксиального гидроксила / $0.12 \text{ ед. } pK_a$ / складывается из индукционного эффекта и эффекта поля, то, рассчитав индукционный эффект гидроксила $\int \rho^* Z_{\text{OH}}^{\text{OH}} \sigma_{\text{OH}}^* = -2.77 \cdot 0.26 \cdot 0.555 = -0.40$, можно найти величину $\Delta_{\text{пр}}^{\text{OH}}$, характеризующую изменение основности за счет влияния аксиальной OH-группы через пространство. $\Delta_{\text{пр}}^{\text{OH}}$ оказывается равной $+0.28 \text{ ед. } pK_a$, и, следовательно, два типа полярного эффекта оказываются в данном случае противоположными по знаку и сравнимыми по величине, то-есть гидроксильная группа в этом случае оттягивает электроны по цепи связей и в тоже время проявляет себя как донор электронов через про-

странство. Этот факт кажется весьма интересным, но пока не находит себе объяснения. Тем не менее, он неизбежно приводит к выводу о неприменимости индукционных констант σ^* для характеристики влияния аксиально расположенных заместителей. Необходимо было выяснить, насколько этот вывод имеет общее значение. Для этого нами были использованы полученные ранее ² данные по основности 4,4-дизамещенных 1,2,5-триметилпиперидинов β -конфигуративного ряда /III/, имеющих экваториальную OH-группу и аксиально расположенные заместители R :



Для этих соединений не соблюдается корреляция основности с σ^{*2} . Используя формулу:

$$pK_a = pK_a^0 + \int Z_{\text{св}} \sum \sigma^{*2} + \int Z_{\text{пр}} \sigma_{\text{он}}^{*2} + \Delta_{\text{пр}}^{A_{\text{акс}}}$$

/для ряда III $pK_a^0 = 8.04$, $Z_{\text{пр}} = 0.18$ /, можно рассчитать величины $\Delta_{\text{пр}}^{A_{\text{акс}}}$ для ряда аксиальных заместителей R, характеризующие их влияние через пространство / в ед. pK_a /. Полученные значения /табл.2/ подтверждают сделанный выше вывод, а именно, что большинство электротрицательных заместителей, находясь в аксиальном положении, проявляет два противоположных свойства - они оттягивают электроны по цепи σ -связей, уменьшая основность, и в то же время увеличивают основность, влияя через пространство. По величине эти эффекты сравнимы между собой, поэтому суммарное влияние заместителей оказывается близким к нулю. В то же время, сопоставляя вычисленные значения $\Delta_{\text{пр}}^{A_{\text{акс}}}$ с индукционными константами тех же заместителей /см. рис.2/, можно видеть, что между этими величинами не наблюдается четкой зависимости.

Выводы.

1. Определена основность ряда 4-монозамещенных 1-метилпиперидинов, имеющих преимущественную конформацию с экваториально ориентированными заместителями.

2. Показана применимость индукционных констант σ^* для

Влияние аксиальных заместителей через пространство

$\Delta_{\text{пр}}^{\text{Расс.}}$ / в ед. pK_a /

Табл.2.

R	C_2H_5	C_6H_5	COOCH_3	OH	COCH_3	CH_2C
$\Delta_{\text{пр}}^{\text{Расс.}}$	-0.04	+0.10	+0.16	+0.28	+0.30	-0.18

характеристики полярного влияния экваториально расположенных заместителей.

3. Установлена неприменимость G^* для оценки полярного эффекта аксиальных заместителей, так как индукционный эффект и эффект поля для многих из них противоположны по знаку и сравнимы по величине.

Литература.

1. В.А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Л., 1967.
2. Т.Д. Соколова, С.В. Богатков, Ю.Ф. Малина, Б.В. Унковский, Е.М. Черкасова, Этст сборник, 4, вып. I, 68/1967/; 4, вып. 3, 445/1967/.
3. C.J. Schindler, R.C. Mansfield, J. Am. Chem. Soc., 77, 5698 (1955).
4. R. Lukes, O. Strouf, M. Ferles, Chem. Listy 51, 923 (1957).
5. C.A. Grob, E. Renk, Helv chim acta, 37, 1672 (1954).
6. R. Fankhauser, C. Grob, V. Krasnobajew., Helv. chim. acta, 49, 690 (1966).
7. R.E. Lyle, G.G. Lyle., J. Am. Chem. Soc., 76, 3536 (1954).
8. Сугимото, Сайто, Осиро, J. Pharmac. Soc. Japan, 74, 714 (1954); РЖХИМ, 1957, 4367.
9. С.В. Богатков, Е.Я. Скобелева, Е.М. Черкасова, ЖОХ, 36, 134 (1966).
10. Т.И. Рулева, С.В. Богатков, Е.М. Черкасова, Т.А. Антонова, ЖОХ, 37, 66 (1967).

УДК 541.127:547.821

The Basicity of Piperidine Derivatives and Transmission of Polar Effects through Piperidine Ring. III

T.D. Sokolova, S.V. Bogatkov, Ju.F. Malina,

B.V. Unkovsky, E.M. Cherkasova.

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

Received March 2, 1968.

S u m m a r y

Developing the preceding investigations we have determined the basicity of some 4 - monosubstituted 1 - methylpiperidines (I) having predominant conformation with equatorial substituents at C₄ piperidine ring.

The correlation between the basicity in methanol solutions and inductive constants of substituents σ^+ was found to be well ($r=0,994$; $s=0,01$). This result shows the usefulness of the constants σ^+ to characterize the polar effects of equatorial substituents in piperidine ring.

The polar transmission effectivity of piperidine ring (transmission coefficient $Z^* = 0,44$) is found to be more than that of aliphatic systems ($Z_{c\theta}^* = 0,26$).

The basicity of (I), 4,4-disubstituted 1-methylpiperidine (II) and 1,2,5 - trimethyl piperidine (III) comparison show insignificant influence of axial substituents of the base strength of the compounds (II) and (III) This may be explained by the opposite sign of inductive and field effects values having the same order.

The Δ_{np} values calculated from equation

$$pK_a = pK_a^{\circ} + \rho^* \sum_{i,b} \sigma_i^* + \rho^* \sum_{np} \sigma_{OH}^* + \Delta_{np}^{R_{acc.}}$$

and characterising the field effect of axial substituents don't correlate with the inductive constants σ^* . That's why the inductive constants σ^* of the above mentioned substituents can't be applied for the polar effects estimation.

КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ В РЕАКЦИЯХ ПРОТОФИЛЬНОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА СН-КИСЛОТ С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

И.О.Шапиро, Ф.С.Якушин, И.А.Романский, А.И.Шатенштейн

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

Поступило 10 января 1968 г.

В серии работ нашей лаборатории был изучен кинетический изотопный эффект (КИЭ) в реакциях протофильного изотопного обмена водорода ряда органических соединений с жидким аммиаком (без катализатора^{1,2}) и при катализе амидом калия³), а также с алифатическими аминами - метиламином³) и этиламино⁴). Отношение констант скорости обмена дейтерия и трития на протий (k_D/k_T) в разных системах варьировало от 1,9 до 2,7 (0; 25°). В этих пределах k_D/k_T имеет тенденцию повышаться, если растет протофильность основания, атакующего атом изотопа водорода, связанный с атомом углерода, или увеличивается реакционная способность этой связи.

Анализ результатов в сочетании с другими данными о реакциях протофильного замещения водорода позволил остановиться на механизме обменной реакции, включающем две стадии. Первая, лимитирующая скорость реакции, состоит в разрыве связи C-D (T). К образовавшемуся при этом карбаниону (который может находиться в ионной паре с катионом щелочного металла) во второй стадии быстро присоединяется протон молекулы растворителя. Теоретический расчет⁵), сделанный применительно к такому механизму в предположении симметричной структуры трехцентрового линейного переходного состояния дает значение $k_D/k_T = 2,55$ (25°), очень близкое к максимальному из приведенных выше экспериментальных значений. Снижение величины КИЭ приписано согласно⁶) уменьшению симметрии переходного состояния.

Результаты и основные выводы работ¹⁻⁴) подтверждены Стрейтвизером и И.Ф.Тупицыным с сотрудниками, определившими КИЭ обменных реакций, проведенных в амине (циклогексид-

амине - ЦГА^{7,8}) и в жидком аммиаке^{9,10}). Сравнение данных, полученных⁸) в опытах с бензолом в ЦГА с его литиевым и цезиевым производным очень наглядно показывает, что увеличение протофильности катализатора, ускоряющее обменную реакцию на четыре порядка, сопровождается значительным ростом КИЭ - с 1,6 (49,9°) до 2,5 (25°), ср. также¹¹).

Переходя к изучению реакций протофильного изотопного обмена с диметилсульфоксидом (ДМСО) при катализе т.бутилатами щелочных металлов, мы обнаружили¹²) существенные отличия в относительных кинетических кислотностях некоторых СН-кислот по сравнению с установленными при измерениях в аммиачных растворах. Аналогичное явление отмечено и другими авторами¹³) применительно к кинетическим кислотностям, определенным в ЦГА и ДМСО. Для дейтеро-третий-обмена в α -положении тиофена при катализе т.бутилатом лития (т. BuOLi) мы нашли $k_D/k_T = 1,3$ (25°). Ранее Крам с сотрудниками¹⁴) нашли низкую величину КИЭ для реакции рацемизации I-фенилметоксизтана в ДМСО (с добавкой т. BuOH) при катализе т. BuOK и дали объяснение, учитывающее соотношение скоростей отдельных стадий реакции.

В частной дискуссии со Стрейтвизером¹³) Крам связал отличия в кинетических кислотностях СН-кислот, растворенных в ДМСО и ЦГА с изменением стадии, лимитирующей скорость обменной реакции, общий двухстадийный механизм которой сохраняется. (Подробнее см. ¹⁵, стр. 37, 47). По мнению Стрейтвизера^{13,16}), соотношение скоростей диффузии молекулы спирта, возникшей вследствие присоединения тяжелого изотопа водорода к аниону алкоголята, и возможного возврата тяжелого изотопа водорода к карбаниону с образованием исходной кислоты зависит от структуры карбаниона. В таком случае измерения кинетики водородного обмена СН-кислот с ДМСО имеют ограниченное значение для оценки их силы, поскольку отсутствует простая зависимость между константой скорости обменной реакции и константой скорости ионизации СН-кислоты. Условием же пригодности кинетического метода определения силы

кислоты является соблюдение соотношения Бренстеда, т.е. линейная зависимость между логарифмами констант скорости и равновесий ионизации кислот.

Возникшая таким образом проблема в отношении определения силы СН-кислот потребовала постановки систематических исследований в двух направлениях - сравнение относительных кислотностей СН-кислот разного строения в растворителях, отличающихся своими свойствами, и измерение величин КИЭ водородного обмена в тех же системах. Для решения первой задачи в нашей лаборатории уже выполнены работы, посвященные сравнению относительных кислотностей СН-кислот в жидком аммиаке и в ДМСО¹⁷⁾, а также в жидком аммиаке и в окиси метил-ди(метоксиметил)фосфина¹⁸⁾. В настоящей статье излагаются результаты измерений КИЭ в реакциях протофильного обмена водорода с ДМСО при катализе т.ВuOLi или т. ВuOK ряда органических веществ, отличающихся характером СН-связи - ароматической, гетероциклической и алифатической (в алкильной и алкилтио-группе) и кислотностью. О конечных результатах упоминалось в статье¹⁹⁾, опубликованной в 1966г. Исследования в указанных двух направлениях продолжают в нашей лаборатории.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Не останавливаясь на экспериментальных подробностях и не приводя отдельных данных, полученных в сорока опытах (в полном виде работа будет опубликована в журнале "Кинетика и катализ") суммируем в табл. I средние значения k_d , k_t и k_d/k_t . Константы скорости выражены в сек⁻¹.

Мы видим, что независимо от строения и кислотности органического соединения, от щелочного металла, входящего в состав катализатора, величины отношения k_d/k_t находятся в пределах 1,1-1,5, т.е. они значительно меньше КИЭ, вычисленного теоретически⁵⁾, а также меньше значений КИЭ, полученных экспериментально в предыдущих работах¹⁻⁴⁾, выполненных с жидким аммиаком или аминами.

Таблица I

Результаты опытов по определению КИЭ
(катализатор - т. ВнОК ; 25°)

Вещество	: $k_{\text{д}} \cdot 10^5$: $k_{\text{т}} \cdot 10^5$: $k_{\text{д}}/k_{\text{т}}$
Дифенилметан- α (D)T ^{x)}	110±10	84±6	1,3±0,1
Тиофен - α (D)T ^{x)}	10±1	7,8±0,4	1,3±0,1
Фуран- α (D)T	61±3	40 ± 2	1,5±0,1
Толуол- α (D)T	32±1	26 ± 1	1,2±0,1
Тиоанизол- α (D)T	10±1	8,3±0,4	1,2±0,1
Дифениловый эфир- α - -(D)T ^{xx)}	0,9±1	0,8±0,1	1,1±0,1

x) Катализатор - т. ВнОЛ1.

xx) 50°.

Во время проведения этой работы Шризгейм с сотрудниками²⁰⁾ опубликовал краткое сообщение, где для обменной реакции в метильной группе толуола с ДМСО при катализе т. ВнОК нашел величину $k_{\text{д}}/k_{\text{т}} = 0,81 \pm 0,1$ (30°). Мы получили $k_{\text{д}}/k_{\text{т}} = 1,2$, как среднее из шести измерений, результаты которых колеблются в пределах 1,1-1,4. Причина отличий в величинах КИЭ, установленных для толуола Шризгеймом и нами, не ясна, но они сравнительно невелики и не имеют принципиального значения. Что же касается причины низкой величины КИЭ в опытах с ДМСО, то Шризгейм, отмечая важную роль эффекта полярности растворителя, сущность которого не поясняется, присоединяется к концепции Крама¹⁵⁾ о том, что в данном случае скорость обменной реакции определяет не стадия ионизации СН-связи, а другая стадия, не чувствительная к изотопному замещению водорода в органическом веществе.

В свете данных, полученных нами в этой работе (табл. I) и в ^{I7)}, возникает замечание относительно интерпретации, которая дана концепции Крама Стрейтвизером ^{I3, I6)}. Как уже отмечалось выше, по его мнению соотношение скоростей диффузии спирта и возврата тяжелого изотопа водорода к карбаниону зависит от строения последнего, что и определяет дифференцирующий эффект растворителя по отношению к силе СН-кислот. В таком случае можно ожидать разной величины КИЭ для обменных реакций тех СН-кислот, относительная кинетическая кислотность которых при переходе от жидкого аммиака (или ЦГА) к ДМСО изменяется различным образом. Мы имеем ввиду СН-кислоты, точки для которых лежат на разных прямых графика, начерченного в координатах $(k_1/k_{C_6H_5D})_{NH_3}$ против $(k_1/k_{C_6H_5D})_{DMCO}$ (рис. I в ^{I7)}). Взгляд на табл. I показывает, что значения k_D/k_T для обменных реакций таких веществ (толурола, тиоанизола и дифенилового эфира) совершенно одинаковы, т.е. предположение Стрейтвизера не подтверждается имеющимся сейчас опытным материалом.

Низкие величины КИЭ могут найти объяснение и при допущении, что в качестве лимитирующей сохраняется первая стадия обменной реакции, а именно ионизация СН-кислоты и образование карбаниона. В начале статьи уже упоминалось, что величина КИЭ зависит от степени симметрии трехцентрового переходного состояния. Низкому значению КИЭ соответствует случай крайне несимметричной структуры. Это положение теоретически обосновали Вестгеймер ⁶⁾ и Бигельейзен ^{2I)} (ср. ²²⁾).

В серии сходных реакций переноса протона КИЭ достигает максимальной величины, когда переходное состояние симметрично. Белл ²³⁾ показал, что этому условию отвечает равенство нулю разности pK_a двух кислот, из которых одна - СН-кислота, участвующая в реакции, а вторая - кислота, сопряженная с основанием, вызывающим реакцию или катализирующим ее. Вторая кислота получается при переходе протона к основанию, например, т. $BuOD (T)$

при катализе т. VnO^- обменной реакции (см. также²⁴).

Джонс²⁵) считает, что именно с этих позиций надо объяснять отличия в величинах КИЭ при водородном обмене в метильной группе толуола, обнаруженные в опытах с ЦГА⁷) и ДМСО²⁰). По мнению этого автора, стадии ионизации в реакции обмена водорода толуола с ДМСО при катализе т. VnOK соответствует весьма несимметричное переходное состояние, в котором протон гораздо ближе к основанию (V^-), чем к бензильному карбаниону (A^-), т.е. $[\text{A}^- \dots \text{H}^+ \text{V}^-]$, поскольку разность pK_a для толуола и т.бутанола велика (~ 20)^x). Ориентировочные прикидки, сделанные в²⁵) для разности pK_a толуола и ЦГА, показали, что ΔpK_a гораздо меньше в согласии со значительно более высокой величиной КИЭ для водородного обмена толуола в ЦГА.

В связи с обсуждаемым вопросом интересно привести недавно опубликованные данные по КИЭ процесса ионизации СН-кислот в ДМСО. В случае перехода протона (дейтона) от 9-метилфлуорена к 4,5-метилфенантренилианиону

$\Delta \text{pK}_a = 19,7-20,0 \approx 0$ (см.²⁸) и от трифенилметана к аниону ДМСО $\Delta \text{pK}_a = 29-33 = -4$ (см.^{25,27,29}) отношения k_n/k_d соответственно равны 4,2 и 4,7 (или в пересчете³⁰) на k_d/k_T : 1,9 и 2,0) в согласии с положением Белла²³). Однако для обменной реакции дифенилметана, катализируемой т. VnOK в ДМСО (25°) $k_d/k_T = 1,3 \pm 0,1$ (табл. I), хотя $\text{pK}_a = 30-28 = 2$ (см.^{26,27,29}), и, если придерживаться точки зрения Джонса, то можно ожидать более высокой величины КИЭ. Заметим также, что для всех исследованных нами веществ, отличающихся по кислотности (табл. I), получены близкие величины k_d/k_T , что

^x) Джонс принял, что pK_a соответственно равны 40 и 20. Это не вполне точно, так как по последним работам^{26,27} в случае т. VnOH $\text{pK}_a = 28$, т.е. разность pK_a меньше, чем допускает автор.

не согласуется с объяснением низкого КИЭ при обменной реакции в ДМСО, предложенного в ²⁵⁾. В то же время для реакции изомеризации пентена-1, катализируемой т. ВуОК в ДМСО ³¹⁾ наблюдается значительный КИЭ ($k_H/k_D = 4,4$ при 55°) вопреки тому, что, судя по шкале кислотности МСЭД ¹⁵, стр. 28, pK_a пентена и толуола близки. По мнению Шризгейма ³¹⁾ при изомеризации переход протона к карбаниону происходит внутримолекулярно, т.е. по иному механизму, чем в случае обменной реакции.

Учитывая совокупность изложенных данных, складывается впечатление, что низкий КИЭ при обменной реакции, катализируемой т.бутиллатом щелочного металла в ДМСО обязан некоторым специфическим особенностям механизма обменной реакции именно в этих системах. Механизм Крама ¹⁵⁾ представляется в данном случае более вероятным, чем объяснение, выдвинутое Джонсом ²⁵⁾:

В пользу такого заключения свидетельствуют и результаты, полученные в нашей лаборатории ³²⁾ о КИЭ реакции дейтеро-третий обмена между инденом и флуореном при катализе т. ВуОЛ1 в эфирных растворах. Независимо от растворителя (эфиры этиленгликоля, тетрагидрофуран, диоксан) отношение k_D/k_T находилось в пределах 1,0-1,3. По Мак-Ивену ³³⁾ разность pK_a для индена и флуорена мала ($\Delta pK_a = 21-19 = 2$), т.е. с позиций Джонса КИЭ должен приближаться к максимальному. В данном случае растворитель вовсе не участвует в обменной реакции, его роль сводится к сольватации катиона катализатора. Реакция происходит между метиленовыми группами двух углеводородов, концентрация которых в растворе невелика. Поэтому возможно, что именно стадия перехода протона к карбаниону лимитирует скорость реакции. Следует обратить внимание на то обстоятельство, что третичные бутилаты щелочных металлов сильно ассоциированы в эфирных растворах (это относится и к растворам в ДМСО, где степень ассоциации меньше) ³⁴⁾. Не исключено, что двухстадийная схема обменной реакции и линейная трехцентровая модель переходного состояния

не вполне отвечают действительности и это отражается на аномально низкой величине КИЭ обменной реакции.

Высказывается мнение (например, в ^{II}) о существовании более сложных структур переходного состояния при реакциях протонного перехода и о возможности одновременного разрыва и образования связи с водородом или его изотопом в ходе обменной реакции, что должно привести к уменьшению КИЭ⁵⁾. Поэтому обсуждаемые сейчас в литературе причины низкой величины КИЭ при водородном обмене СН-кислот с ДМСО при катализе т.бутилатами щелочных металлов не являются единственно возможными. Проведенный же выше анализ показывает, что объяснение, предложенное Джонсом, плохо согласуется с фактами.

Литература

1. Ф.С.Якушин, Ю.Г.Дубинский, Е.А.Яковлева, А.И.Шатенштейн. ЖФХ 33, 2820 (1959).
2. Ф.С.Якушин, А.И.Шатенштейн. Кинетика и катализ, I, 489 (1960).
3. А.И.Шатенштейн, Ф.С.Якушин, М.И.Аршинова, Е.А.Яковлева. Кинетика и катализ, 5, 1000 (1964).
4. Ф.С.Якушин. Кинетический изотопный эффект при дейтерий- и тритийобмене между углеводородами и основаниями. Диссертация. ФХИ им.Л.Я.Карпова. 1965.
5. Л.Меландер. Изотопные эффекты в скоростях реакций. М. 1964.
6. F.H.Westheimer. Chem. Rev. 61, 265 (1961).
7. A.Streitwieser, W.C.Langworthy, D.E.Sickle. J. Am. Chem. Soc. 84, 251 (1962).
8. A.Streitwieser, R.A.Caldwell, R.G.Lawler, C.Perrin, G.R.Ziegler. J.Am.Chem.Soc., 87, 5383, 5394, 5399 (1965).
9. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.А.Мусакин. Сб., "Работы по термодинамике и кинетике". Изд. Химия. 1966, стр.150.
10. И.Ф.Тупицын, Н.К.Семенова. Сб. "Химия и технология изотопов". Изд. Химия. 1967, стр.206.
11. R.P.Bell. Dissc. Farad. Soc. 39, 16 (1965).
12. А.И.Шатенштейн, И.О.Шапиро, Ф.С.Якушин, Г.Г.Исаева, Ю.И.Раннева, Кинетика и катализ, 5, 752 (1964).
13. A.Streitwieser, H.F.Koch. J. Am. Chem. Soc., 86, 404 (1964).
14. D.J.Cram, C.A.Kingsbury, B.Rickborn. J. Am. Chem. Soc. 83, 3688 (1961).
15. Д.Крам. Основы химии карбанионов. М. 1967.
16. A.Streitwieser, J.N.Hammons. Progress in Physical Organic Chemistry. Vol.3 1965, p.41.
17. А.И.Шатенштейн, И.О.Шапиро, И.А.Романский. ДАН СССР, 174, 1138 (1967).
18. И.О.Шапиро, Е.Н.Цветков, А.И.Шатенштейн, М.И.Кабачник. ДАН СССР (в печати).
19. А.И.Шатенштейн, А.Г.Камрад, И.О.Шапиро, Ю.И.Раннева, Е.Н.Звягинцева. ДАН СССР 168, 364 (1966).

20. J.E.Hofmann, A.Schriesheim, R.E.Nickols. Tetrah. Letters
1965, 1745.
21. J.Biegeleisen. Pure Applv Chem. 8, 217 (1964).
22. S.Andreades. J. Am. Chem. Soc. 86, 2003 (1964).
23. R.P.Bell, D.M.Goodall. Proc. Roy. Soc. 294A, 273 (1966).
24. J.L.Longridge, F.A.Long. J. Am. Chem. Soc., 89, 1292
(1967).
25. J.R.Jones. Chem. Communic. 1967, 710.
26. C.D.Ritche, R.E.Uschold. J. Am. Chem. Soc. 89, 2960
(1967).
27. E.C.Steiner, J.M.Gilbert. J. Am. Chem. Soc. 87, 382
(1965).
28. C.D.Ritchie, R.E.Uschold. J. Am. Chem. Soc. 89, 1730
(1967).
29. E.C.Steiner, J.D.Starkley. J. Am. Chem.Soc.,
89, 2751 (1967).
30. C.G.Swain, E.C.Stivers, J.F.Reuwer, L.J.Shaad.
J. Am. Chem. Soc. 80, 5885 (1958).
31. S.Bank, C.A.Rowe, A.Schriesheim. J. Am. Chem. Soc.
85, 2115 (1963).
32. В.А.Бессонов, В.А.Яковлева, Ф.С.Якушин, А.И.Шатен-
штейн. ЖОХ 37, 101 (1967).
33. W.K. Mc Even. J. Am. Chem. Soc. 58, 1124 (1936).
34. В.А.Бессонов, П.П.Алиханов, Е.Н.Гурьянова,
А.П.Симонов, И.О.Шапиро, В.А.Яковлева, А.И.Шатен-
штейн. ЖОХ 37, 109 (1967).

УДК 541.123.52

The Kinetical Isotope Effect in Reactions of Protophilic Isotope Exchange of Hydrogen of CH-Acids with Dimethyl Sulphoxide.

I.O. Shapiro, F.S. Yakushin, I.A. Romanovski,
A.I. Shatenstein

Received January 10, 1968

S u m m a r y

The results of the investigation of the kinetical isotopic effect (KIE) in the reactions of the protophilic isotopic exchange of the hydrogen of several CH-acids (diphenyl methane, thiophene, furan, toluene, thioanisole and diphenyl ether) with dimethyl sulphoxide catalysed by potassium or lithium t-butyates have been reported (see Table 1). The KIE for these reactions is found to be lower ($k_D/k_T = 1.1 - 1.5$) as one can expect from the theoretical viewpoint ($k_D/k_T = 2.55$ at 25°) as well as the experimental values for the same reaction in liquid ammonia and in cyclohexyl amine. The data are discussed in connection with the problem of the differentiating influence of the solvents upon the kinetical acidity of carboacids. The analyse of the existing experimental data for KIE in ionization reactions as well as for isomerisations and protophilic isotope exchange for carboacids leads to the conclusion that for the last reaction there exist specific peculiarities of the mechanism in the systeme consisted from DMSO and alkaline t-butyate. The explanation for the low value of KIE for these systems suggested by Jones does not agree with the facts known.

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КОНСТАНТ
СКОРОСТЕЙ В ОДНОМ ЧАСТНОМ СЛУЧАЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ
РЕАКЦИЙ

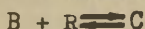
А. Туулметс

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

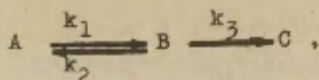
Поступило 8 февраля 1968 г.

В химической кинетике при решении конкретной формальной схемы обычно ограничиваются получением выражений зависимостей концентрации отдельных продуктов от времени. Определение индивидуальных констант скоростей из таких, нередко весьма сложных уравнений, иногда представляет значительные трудности. Тем не менее, при исследовании реакционной способности соединений в сложных реакциях, именно этот вопрос часто является решающим.

С аналогичными затруднениями мы столкнулись при изучении кинетики реакции Гриньяра с кетонами, механизм которой в общих чертах можно выразить, смотря по конкретным представлениям отдельных авторов, схемами I или II.



Сравнительно часто встречающиеся системы обратимо-последовательных реакций I-III, которые не могут быть решены в конечном виде [1], проведением реакции в псевдомономолекулярных условиях приводятся к более простой схеме



IV

решение которой [2,3] имеет вид:

$$x_i = c_1 + c_2 e^{-\lambda_1 t} + c_3 e^{-\lambda_2 t}$$

где x_i - концентрация i -того вещества в момент t , а c и λ постоянные, являющиеся функциями индивидуальных констант скорости.

Имеются успешные попытки [4] упрощения решений системы IV введением различных приближений, однако нахождение индивидуальных констант скоростей из экспериментально определенной зависимости X_i от времени все-же остается сложной задачей.

Ниже обсуждаются некоторые аспекты определения этих констант из эксперимента в случае систем I - IV.

I. По конечному продукту реакции. Решение системы IV для конечного продукта при краевых условиях $[B] = [C] = 0$ и $[A] = [A]_0$, если $t = 0$, имеет вид

$$\frac{[C]}{[A]} = 1 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{-\lambda_1 t} - \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{-\lambda_2 t},$$

где λ_1 и λ_2 корни квадратного уравнения

$$\lambda^2 - \sum k_i \lambda + k_1 k_3 = 0$$

Пусть φ концентрация конечного продукта или прямо пропорциональная ей физическая величина. Тогда наблюдаемая константа скорости, определяемая как константа первого порядка, имеет следующий физический смысл:

$$k_{\bar{1}} = \frac{d \ln \varphi}{dt} = \frac{\lambda_1 \lambda_2 (e^{-\lambda_2 t} - e^{-\lambda_1 t})}{\lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_2 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_1 e^{-\lambda_2 t}}.$$

Очевидно, что определенная таким образом $k_{\bar{1}}$ не является постоянной величиной, причем

$$\lim_{t \rightarrow \infty} k_{\bar{1}} = 0.$$

Иной результат получается, если принять, что наблюдаемая константа скорости

$$k_H = - \frac{d}{dt} \ln \frac{d\varphi}{dt} = \frac{\lambda_1 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_2 e^{-\lambda_2 t}}{e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}},$$

причем определение k_H технически совпадает с дифференциальным методом Рудакова [5].

Хотя в общем случае k_H нелинейно зависит от времени, оказывается что

$$\lim_{t \rightarrow \infty} k_H = \lambda_2$$

или

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dk_H}{dt} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)^2}{e^{(\lambda_1 - \lambda_2)t} + e^{-(\lambda_1 - \lambda_2)t} + 2} = 0,$$

откуда очевидно, что k_H стремится к пределу чем быстрее, тем больше

$$\lambda_1 - \lambda_2 = \sqrt{(\sum k_i)^2 - 4k_1 k_3}.$$

Это равнозначно с условием приближения стационарных концентраций [4]

$$\frac{4k_1 k_3}{(\sum k_i)^2} \ll 1$$

и реализуется при соблюдении одного из следующих ограничений:

$$k_2 \gg k_3, \quad k_2 \gg k_1, \quad k_3 \gg k_1, \quad k_1 \gg k_3.$$

Нетрудно убедиться, что независимо от типа систем I-III с ростом концентрации реагента R продолжительность индукционного периода сокращается.

Некоторые числовые примеры в таблице и на рисунке показывают, что даже при неблагоприятных отношениях констант скорости зависимость k_H от времени практически прекращается до достижения глубины превращения 50% если только $k_2 \gg k_1$ и $k_2 \gg k_3$.

Таблица

числовые примеры

k_1	k_2	k_3	$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$	Начало прямой в глубинах превращения % *)	Отн. ошибка приближения %		
					$k_H = \frac{k_1 k_3}{\sum k_i}$	$k_H = \frac{k_1 k_3}{\sum k_i} + \frac{(k_1 k_3)^2}{(\sum k_i)^3}$	последовательная реакция $A \rightarrow B \rightarrow C$
100	100	1	400	5	- 0.5	- 0.25	
10	10	1	4.1	20	- 4.6	- 2.6	
10	1	1	12.3	30	- 7.8	- 1.3	
1	1	10	12.3	30	- 7.8	- 1.3	
1	1	1	6.9	45	- 13	- 2.6	
1	1	2	5.9	45	- 14	- 3.9	
2	1	2	4	50	- 20	- 7.2	- 50
10	1	10	1.9	85	- 35	- 20	- 27

*) Грубая графическая оценка

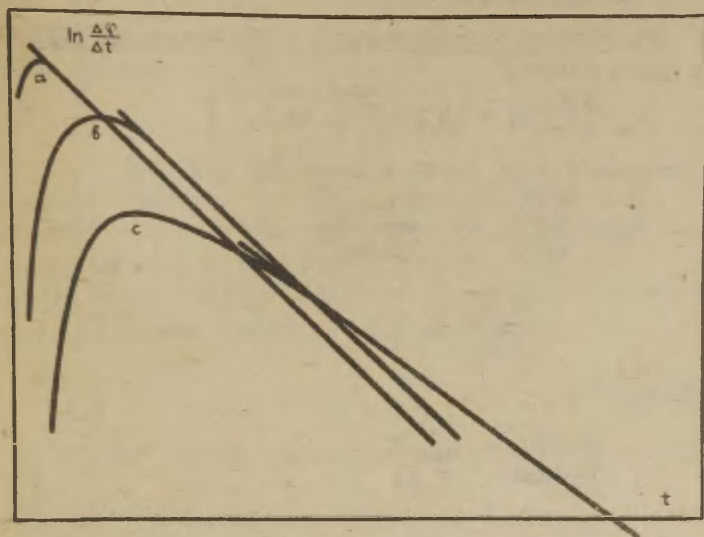


Рис. Примеры расчетных кривых по конечному продукту реакции в случае $K = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} = 1$, $\kappa_3 = 1$:
 а - $\kappa_1 = 10$, в - $\kappa_1 = 2$, с - $\kappa_1 = 1$.

Прямые проведены до точек, соответствующих глубине превращения 75%.

2. По исходному или промежуточному веществам. Поскольку в выражениях зависимостей концентраций исходного и промежуточного веществ от времени $C_I = 0$, для этих веществ

$$-\frac{d \ln \varphi}{dt} = -\frac{d}{dt} \ln \frac{d\varphi}{dt} = k_H$$

и

$$\lim_{t \rightarrow \infty} k_H = \lambda_2$$

Здесь в силу те же условия и ограничения, которые об-
суждались в предыдущем разделе.

3. Определение индивидуальных констант скоростей. Най-
денный из эксперимента

$$\lambda_2 = \frac{1}{2} (\sum k_i - \sqrt{(\sum k_i)^2 - 4k_1 k_3}) ,$$

или, разложением правой части в степенной ряд [4] ,

$$\lambda_2 = \frac{k_1 k_2}{\sum k_i} + \frac{(k_1 k_2)^2}{(\sum k_i)^3} + \dots$$

Если

$$\frac{k_1 k_2}{\sum k_i} \ll 1 ,$$

можно принять, что

$$\lim_{t \rightarrow \infty} k_H = \frac{k_1 k_2}{\sum k_i} .$$

Числовые примеры в таблице показывают, что такое прибли-
жение является достаточно точным только при строгом соблюде-
нии условий, приведенных в первом разделе.

Из зависимости величины

$$k_H = \frac{k_1 k_2}{\sum k_i}$$

от концентрации реагента R при допущении $k_2 \gg k_3$ можно

определить $K = \frac{R_1^0}{K_2}$ и k_3^0 / см. напр. [6]/.

Для определения всех k^0 следует использовать зависи-
мость от концентрации реагента R следующих величин

$$\lambda_1 \lambda_2 = k_1 k_3$$

$$\lambda_1 + \lambda_2 = \sum k_i$$

λ_1 можно определить или из экстремума на расчетной кри-
вой

$$t_m = \frac{\ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2}}{\lambda_1 - \lambda_2} ,$$

что менее точно, или из всей совокупности точек кинетической кривой при помощи последовательных приближений. Последний метод дает более точные результаты, однако является удобным только при наличии ЭВМ.

В ы в о д ы

Обсуждены некоторые вопросы определения индивидуальных констант скорости в случае простейших систем обратимо-последовательных реакций, приводимых к системе обратимо-последовательных реакций первого порядка. Предложены и обоснованы некоторые приемы расчета.

Л и т е р а т у р а

1. С. Бенсон, Основы химической кинетики, Изд. Мир, М. 1964, стр. 45.
2. A. Rakowski, Z. physik. Chem., 57, 321 (1907)
3. T.M. Lowry, W.T. John, J. Chem. Soc., 97, 2634 (1910)
4. D.H. McDaniel, C.R. Smoot, J. Phys. Chem., 60, 966 (1956)
5. Е.С. Рудаков, Кинетика и катализ, I, 177, (1960)
6. E.C. Asbhy, R.B. Duke, H.M. Neumann, J. Am. Chem. Soc., 89, 1964 (1967).

УДК 541.127

Determination of the Individual Rate Constants
in a Special Case of Consecutive Reactions

A. Tuulmets

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

Received February 8, 1968.

Summary

The determination of the individual rate constants of simplest reversible consecutive reactions I - III considered in the pseudounimolecular conditions as a first order reversible consecutive reactions IV has been discussed. When the formation of the final product has been measured the observed pseudounimolecular rate constant can be calculated if the differential method is employed only. It has been shown that the estimation of the value of this constant is possible even when the steady state approximation conditions are not completely fulfilled. As the physical meaning of the pseudounimolecular rate constant is complex, some convenient ways for computing of the individual rate constants have been proposed. In any case the kinetical data obtained at various concentrations of the reagent in excess are necessary.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА АКТИВНОСТИ ТРИНИТРОМЕТАНА

Е.С.МИНЦ, Т.Л.МИХАЙЛОВА, Е.Л.ГОЛОД, Л.И.БАГАЛ

Ленинградский технологический институт им.Ленсовета

Поступило 8 января 1968 г.

В литературе отсутствуют данные о поведении тринитрометана (ТНМ) в концентрированных растворах серной кислоты.

Нами изучалось изменение коэффициента активности ТНМ в 90,32-101%-ной серной кислоте при 25°C.

Для определения коэффициента активности использовался метод распределения вещества между раствором серной кислоты и четыреххлористым углеродом./1-3/.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Растворы серной кислоты, концентрация которых определялась потенциометрическим титрованием, готовились из 95%-ной серной кислоты марки ч.д.а. разбавлением ее дистиллированной водой или добавлением 114%-ого олеума.

Четыреххлористый углерод, используемый в качестве органической фазы, предварительно высушивался, а затем перегонялся (при $P=748$ мм.рт.ст. $t_K=75,7^\circ\text{C}$).

Тринитрометан очищался многократным вымораживанием с последующей перекристаллизацией из гексана. $t_{пл.} = 24-25^\circ\text{C}$. Измерения проводились на спектрофо-

тометре марки СФ-4 в интервале плотностей 0,2-0,6. Ошибка в определении тринитрометильного аниона не превышала 1%.

Экспериментальные данные. Для определения коэффициента распределения ТНМ ($D = \frac{[\text{ТНМ}] \text{ в } \text{CCl}_4}{[\text{ТНМ}] \text{ в } \text{H}_2\text{SO}_4}$) между четыреххлористым углеродом и растворами серной кислоты в двугорловую колбу емкостью 100 мл заливали 20 мл серной кислоты определенной концентрации, в которой растворяли 0,08-0,1 г тринитрометана ($\sim 10^{-2}$ г.моль/литр), и 30 мл четыреххлористого углерода. Для достижения равновесного распределения ТНМ между двумя несмешивающимися фазами полученная смесь выдерживалась в термостате ($25 \pm 0,1^\circ\text{C}$) при постоянном перемешивании в течение двух часов.

По прекращении перемешивания смесь оставалась в термостате еще на 2 часа, затем отбирались пробы из обоих слоев. ТНМ определяется спектрофотометрически в виде тринитрометильного аниона ($\lambda = 350 \text{ м}\mu$, $\epsilon = 14.431$) при $\text{pH} = 4 \div 8$. В этих условиях ТНМ из раствора четыреххлористого углерода практически целиком переходит в водный слой.

Выбрав в качестве стандартного состояния раствор ТНМ в воде и определив $D = \frac{[\text{ТНМ}] \text{ в } \text{CCl}_4}{[\text{ТНМ}] \text{ в воде}} = 2,819 \cdot 10^{-2}$, мы получили следующие данные об изменении коэффициента распределения и коэффициента активности ТНМ с изменением концентрации серной кислоты (табл.1, рис.1).

Таблица 1.

Зависимость коэффициента распределения и коэффициента активности ТНМ от концентрации серной кислоты

вес. % H_2SO_4	90,32	92,40	94,26	96,15	98,05	99,6	101,0
$f = \frac{D_{H_2SO_4}}{D_{H_2O}}$	64,59	58,81	53,24	49,73	46,47	43,02	41,85
$D_{H_2SO_4}$	1,821	1,658	1,501	1,402	1,310	1,213	1,180

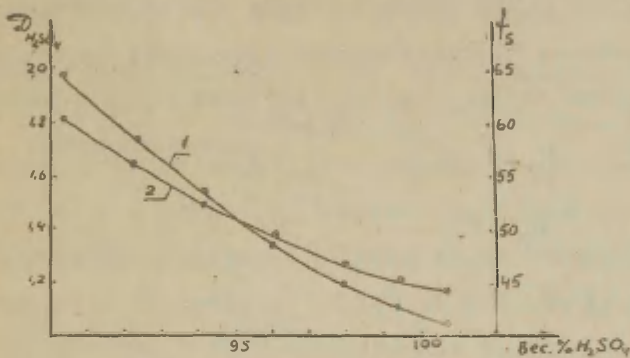


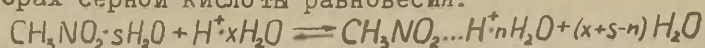
Рис.1. Зависимость коэффициента-распределения (1) и коэффициента активности (2) ТНМ от концентрации серной кислоты.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных, приведенных на рис.1 и в табл.1, видно, что коэффициент активности ТНМ уменьшается с 64,59 до 41,85 с увеличением концентрации серной кислоты от 90,32% до 101%.

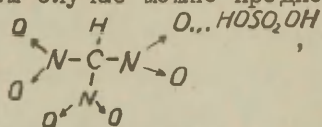
Подобную картину наблюдали /1,4/ для нитрометана, 2-нитропропана в 25-85%-ных растворах серной кислоты, что объяснялось наличием в разбавленных водных раст-

ворах серной кислоты равновесия.



Однако в исследуемом нами интервале растворов серной кислоты (90,32-101%) наиболее вероятно предположение, что ТНМ связан с серной кислотой посредством водородных связей. Образование подобных водородных связей $\text{CH}_3\text{NO}_2 \cdots \text{HOSO}_2\text{OH}$ было установлено в работе /5,6/ при изучении изменения температуры плавления в системе $\text{CH}_3\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$. По данным же Дено (7) протонизация нитрометана на 50% наблюдается лишь в 23%-ом oleуме.

В нашем случае можно предположить образование комплекса



этой водородной связи зависит от активности воды. Как показано на рис.2 и 3, кривая зависимости логарифма активности воды от концентрации серной кислоты имеет такой же характер, как и кривая зависимости коэффициента активности ТНМ от логарифма активности воды.

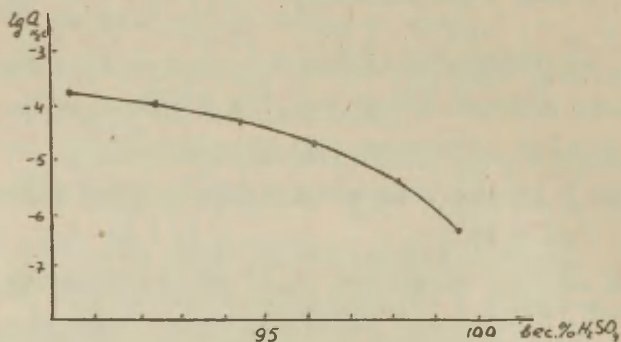


Рис.2
Зависимость $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$ от концентрации серной кислоты

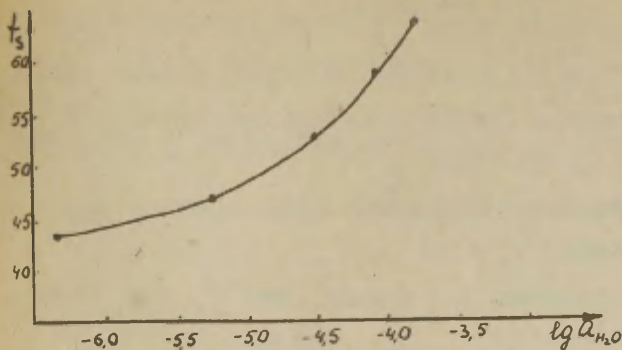


Рис.3
Зависимость
коэффициента активности ТНМ от
 $\lg a_{H_2O}$

В интервале 90,32-99,6% H_2SO_4 $\lg a_{H_2O}$ падает соответственно с -3,7 до -6,35, что обуславливает усиление водородной связи между ТНМ и молекулярной серной кислотой, а, следовательно, уменьшение коэффициента активности ТНМ.

ВЫВОДЫ

1. Определены коэффициенты распределения ТНМ между четыреххлористым углеродом и концентрированными растворами серной кислоты (90,32-101% вес. H_2SO_4) при 25°C и вычислены коэффициенты активности ТНМ в указанном интервале концентраций серной кислоты.

2. Наблюдаемое уменьшение коэффициента активности ТНМ можно объяснить уменьшением активности воды в исследуемом интервале концентраций серной кислоты, что приводит к упрочнению водородной связи между ТНМ и молекулярной кислотой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна. Реакционная способность органических соединений. Изд.Тартуского гос.ун-та, 4, вып.1, 181 (1967)
2. Н.Б.Либрович, М.И.Винник. Докл.АН СССР, 166, № 3, 647 (1966)
3. Ж.Е.Грабовская, М.И.Винник, ЖФХ 40, № 9, 2272 (1966)
4. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Х.Э.Лаанесте, Р.К.Пюсс ЖФХ, 38, № 4, 963 (1964).
5. *M.Lilez, Hydrogen Bonding, Papers of Symposium Ljublana* 519, (1957)
6. Ю.Л.Халдна, ЖФХ, 41, № 8, 2106 (1967)
7. *N.C. Deno, P.W. Gaugler, T. Schulze J.Org. Chem.* 31 (6), 1968, (1966)

УДК 547.23.541.1

Determination of the activity coefficients
of trinitromethane

E.S.Mints, T.L.Mikhailova, E.L.Golod, L.I.Bagal

Lensoviet Technological Institute, Leningrad

Received January 8, 1968.

Summary

The partition coefficients of trinitromethane (TNM) between carbon tetrachloride and concentrated sulphuric acid solutions (90,32-101% by weight) have been measured at 25°C. The activity coefficients of TNM were calculated over this region of sulphuric acid concentrations. The observed lowering of the activity coefficients (Fig.I, Table I) may be attributed to the decrease in water activity (Figs.2 and 3) which leads to the strengthening of hydrogen bonds between oxygen atoms of nitrogroups and undissociated sulphuric acid molecules.

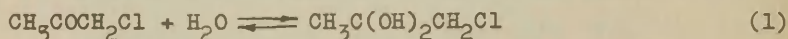
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРАТАЦИИ ХЛОРАЦЕТОНА

Ю.Л. Халдна, Л.Э.-И. Эррелине, Х.И. Куура

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

Поступило 20 декабря 1967г.

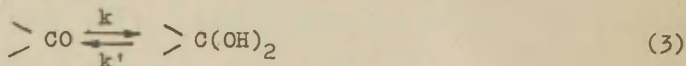
При исследовании основности хлорацетона было обнаружено, что в водной серной кислоте хлорацетон частично гидратируется:



По ультрафиолетовым спектрам поглощения определено численное значение константы равновесия (I) при 15°C:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COCCH}_2\text{Cl}]_{\text{aH}_2\text{O}}}{d(\text{M}) [\text{OH}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{CH}_2\text{Cl}]} = 10,0 \quad (2)$$

В растворах, содержащих от 15 до 67% H_2SO_4 , равновесие (I) устанавливалось со скоростью, удобной для измерения кинетики этой реакции по уменьшению оптической плотности раствора во времени (см. экспериментальную часть). Во всех изученных растворах эти зависимости (D от τ) описываются уравнением реакции первого порядка. В условиях наших экспериментов исследуемую реакцию можно рассматривать как обратимую реакцию первого порядка



поскольку $[\text{>CO}] \ll [\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{>C}(\text{OH})_2]$. Следовательно, вычисляемая по зависимости D от τ кажущая константа скорости первого порядка $k_I = k + k'2,3$ (см. табл. I).

Таблица I

Константы скорости для обратимой реакции
гидратации хлорацетона

вес. % H_2SO_4	$10^4 k_I = 10^4 (k + k')$	$k \cdot 10^4 [сек.^{-1}]$	$k' \cdot 10^4 [сек.^{-1}]$
15,60	1,81	1,51	0,30
23,84	3,60	2,96	0,64
28,12	4,98	4,04	0,94
34,77	7,06	5,55	1,51
42,15	9,50	7,10	2,40
50,68	8,90	5,78	3,12
55,98	6,60	3,70	2,90
67,05	1,02	0,277	0,74

Сумма $k_I = k + k'$ может быть разложена на составляющие.²

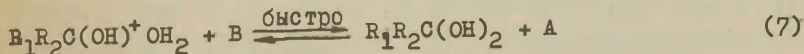
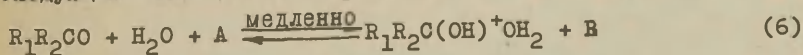
$$k = \frac{K \cdot k_I}{K + 1} \quad \text{и} \quad k' = \frac{k_I}{K + 1} \quad (4)$$

где

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{[>C(OH)_2]}{[>CO]} = \frac{a_{H_2O}}{K_d(M)} \quad (5)$$

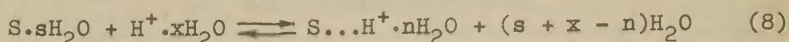
Вычисленные по (4) значения k и k' приведены в табл. I.

Реакция гидратации карбонильной группы подвержена общему кислотному катализу³⁻⁶. В настоящее время общепринята следующая схема для этой реакции:⁵

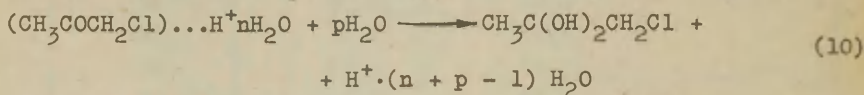


В работах^{6,7} высказывается точка зрения, согласно которой скорость реакции (6) лимитируется скоростью переноса протона от кислоты к карбонильному соединению. С другой стороны нами было обнаружено¹, что в водной серной кислоте хлорацетон (S)

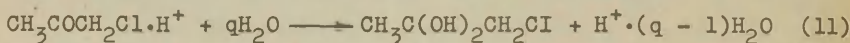
участвует в быстрых равновесиях с негидратированной карбонильной группой ($>C=O$):



Поэтому следует допустить, что в условиях настоящей работы лимитирующей стадией реакции гидратации хлорацетона является



или



А.И. Тальвиком показано⁸, что при малых кислотностях наблюдаемая мономолекулярная константа скорости реакции, протекающей по схеме (8), (10)/или по (8), (9), (11)/ определяется уравнением, которое путем несложных математических преобразований может быть превращено в общепринятое уравнение общего кислотного катализа.

Рассмотрим применимость схемы (8), (9), (11) для описания зависимости значений k (см. табл. I) от состава системы вода - серная кислота:

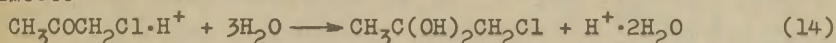
$$k = \frac{[CH_3COCH_2Cl \cdot n^+]}{[CH_3COCH_2Cl]} \cdot k_q \cdot a_{H_2O}^q \quad (12)$$

где $[CH_3COCH_2Cl]_0$ - стехиометрическая концентрация хлорацетона в растворе. Согласно данным работы^I в 40-70% H_2SO_4 хлорацетон с негидратированной карбонильной группой существует только в виде двух форм (SH^+ и $S \dots n^+ \cdot 2H_2O$). Соответствующая константа равновесия (9) $K_{h(2)} = 17,8$ ¹. Уравнение (12) можно теперь переписать в виде

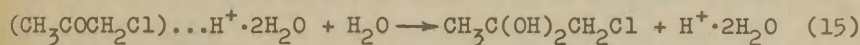
$$k = \frac{1}{1 + K_{h(2)} \cdot a_{H_2O}^2} \cdot k_q \cdot a_{H_2O}^q \quad (13)$$

В области 56-67% H_2SO_4 уравнение (13) согласуется с экспериментом только при условии $q = 2,6$. Из этого следовало бы, что в указанной области скорость процесса гидратации лимитируется двумя параллельными реакциями типа (II) с $q = 2$ и $q = 3$ соответственно. Однако представление о тетрамолекулярной элементарной стадии (в случае $q = 3$) можно считать весьма мало вероятным. Согласно работы ⁹ функция $k = \varphi(a_{\text{H}_2\text{O}})$

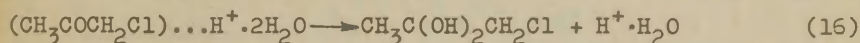
для реакции (II) с $q = 3$ эквивалентна той же зависимости для реакции (IO) с $n = 2$ и $p = 1$. Поэтому разумно допустить, что вместо



мы имеем дело с реакцией



Аналогично вышесказанному вместо реакции (II) с $q=2$ более вероятна мономолекулярная реакция



Из (15) и (16) получим следующее выражение для наблюдаемой мономолекулярной константы скорости

$$k = \frac{[(\text{CH}_3\text{COSH}_2\text{Cl}) \dots \text{H}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COSH}_2\text{Cl}]_0} (k_{p=0} + k_{p=1} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}) =$$

$$= \frac{1}{\frac{1}{K_{h(2)} a_{\text{H}_2\text{O}}^2} + 1} (k_{p=0} + k_{p=1} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (17)$$

Численные значения $k_{p=1}$ и $k_{p=0}$ определялись путем подстановки в (17) значений k (см. табл. I) при 56% и 67% H_2SO_4 . В области 45-67% H_2SO_4 экспериментальные данные хорошо описываются уравнением (17) с $k_{p=1} = 2,42 \cdot 10^{-3}$; $k_{p=0} = 2,12 \cdot 10^{-4}$.

В растворах, содержащих от 25 до 45% H_2SO_4 хлорацетон находится главным образом в виде комплексов $\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ¹. Однако в этих растворах вычисленные по (17) и соответствующие экспериментальные значения k существенно отличаются друг от друга. Из этого факта следует, что в растворах, со-

державших менее 45% H_2SO_4 , кроме $S...H^+ \cdot 2H_2O$ образуются и комплексы $S...H^+ \cdot nH_2O$ с $n > 2$. Карбонильная группа гидратируется (3) в комплексах $S...H^+ \cdot nH_2O$ с $n > 2$ медленнее чем в $S...H^+ \cdot 2H_2O$, так как максимальное значение k наблюдалось в растворах, где практически весь кетон находится в виде $S...H^+ \cdot 2H_2O$ ¹ (см. табл. I и рис. I). Кондуктометрическим методом¹⁰ определено значение константы равновесия (8) $K_{\beta S} = 3,2^1$. Если это значение $K_{\beta S}$ относится к равновесию (8) с $n=2$, тогда легко показать, что $k_{\text{макс}}$ не должно превышать величину $2 \cdot 10^{-4}$. Однако экспериментально найдено $k_{\text{макс}} = 7 \cdot 10^{-4}$. Следовательно, измеренное в работе¹ $K_{\beta S} = 3,16$ относится к равновесию (8) с $n > 2$. Допустим, что в водных растворах серной кислоты хлорацетон образует кроме $S...H^+ \cdot 2H_2O$ еще только один комплекс $S...H^+ \cdot nH_2O$, образование которого по (8) характеризуется величиной $K_{\beta S} = 3,16$. На основе вышесказанного тогда

$$k = \frac{k_{p=0} + k_{p=1} \cdot a_{H_2O}}{K' \cdot \frac{K_{\beta S}}{h_0} \cdot a_{H_2O}^{n-2} + K' \cdot a_{H_2O}^{n-2} + 1 + \frac{1}{K_{h(2)} a_{H_2O}^2}} \quad (18)$$

где

$$K' = \frac{[S...H^+ \cdot nH_2O]}{[S...H^+ \cdot 2H_2O] a_{H_2O}^{n-2}} \quad (19)$$

Путем введения в (18) соответствующих значений k при 15,6 и 34,77% H_2SO_4 найдены $n = 7$ и $K' = 15,8$. Со значениями $k_{p=0} = 2,12 \cdot 10^{-4}$; $k_{p=1} = 2,42 \cdot 10^{-3}$; $K' = 15,8$; $K_{\beta S} = 3,16^1$; $K_{h(2)} = 17,8^1$ и $n=7$ уравнение (18) хорошо описывает экспериментальную зависимость значений k от состава среды во всем использованном диапазоне концентрации серной кислоты, (т.е. в 15,6 - 67% H_2SO_4) см. рис. I.

Можно также показать, что при значении $K' = 15,8$ равновесие (8) с $n = 7$ в 45 - 70% H_2SO_4 не оказывает заметного влияния на отношение $I = \frac{[S...H^+ \cdot 2H_2O]}{[SH^+]}$, измеренное в работе¹ по спектрам поглощения хлорацетона.

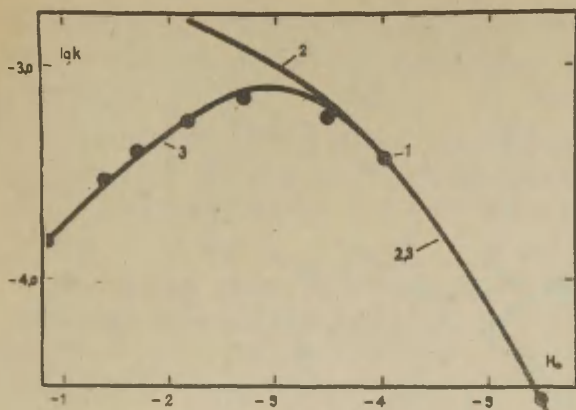


Рис. I. Зависимость $\lg k$ (см. табл. I) от функции кислотности H_0 ¹¹

1 - экспериментальные точки

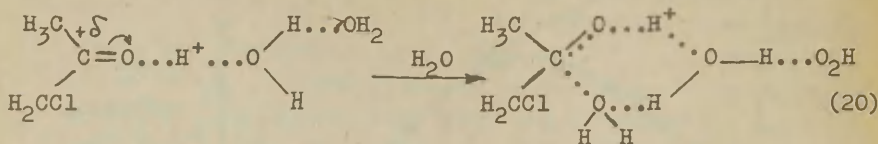
2 - рассчитано по (I7)

3 - рассчитано по (I8).

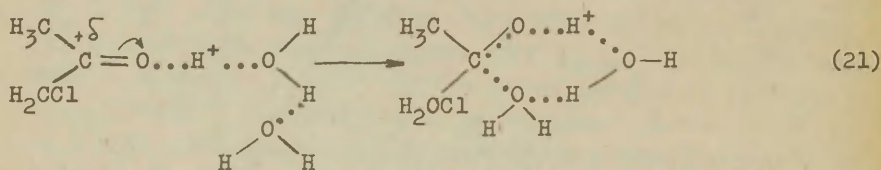
Применимость уравнения (I8) для описания экспериментальных данных не может претендовать на исключение участия хлорацетона в равновесиях типа (8) с $7 > n > 2$. Однако тем не менее для интерпретации полученной зависимости значений k от состава среды в 15,6 - 40% H_2SO_4 неизбежно приходится допустить значительную гидратацию хлорацетона в этих растворах серной кислоты.

Принимая, что в изученных растворах серной кислоты гидратация карбонильной группы (3) хлорацетона идет по уравнениям (I5) и (I6), можно допустить, что в процессе активации образуется шестичленный цикл:

три реакции (I5):



при реакции (I6):



Если в комплексе $\text{S} \cdots \text{H}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ гидратированный протон связан не с атомом кислорода, а с атомом хлора, тогда весьма трудно представить себе строение переходного состояния.

Экспериментальная часть

Использованная аппаратура и реактивы описаны в предыдущем сообщении¹. Все растворы хлорацетона в системе вода-серная кислота готовились весовым способом. Кинетика гидратации хлорацетона измерялась спектрофотометрически при 15°C по уменьшению максимума поглощения карбонильной группы ($\lambda = 245 - 275 \text{ nm}$). Концентрация хлорацетона была в пределах $(4 - 12) \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Значения наблюдаемой константы скорости реакции первого порядка определялись графически в координатах $\lg(D_\tau - D_\infty) - \tau$, так как

$$0,4343 \tau \cdot k_{\text{I}} = \lg(D_0 - D_\infty) - \lg(D_\tau - D_\infty) \quad (22)$$

где τ - время в сек., D_0 , D_τ , D_∞ - значения оптической плотности раствора при $\tau = 0$, $\tau = \tau$ и $\tau = \infty$ соответственно. Полученные значения k_{I} приведены в табл. I.

В ы в о д ы

1. По уменьшению максимума поглощения карбонильной группы измерена кинетика гидратации хлорацетона в 15,6 - 67,0% H_2SO_4 при 15°C.
2. В лимитирующей стадии реакции участвуют комплексы $(CH_3COCH_2Cl) \dots nH^+ \cdot 2H_2O$. Эти комплексы гидратируются как по мономолекулярному (I6), так и по бимолекулярному (I5) механизмам.
3. В разбавленных водных растворах серной кислоты образуются комплексы $(CH_3COCH_2Cl) \dots nH^+ \cdot nH_2O$ где $n > 2$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю.Л. Халдна, Х.И. Куура, Л.Э.-И. Эррелине, Реакционная способность органических соединений, 4 вып. 3(I3), 678, (1967).
2. Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре, Курс химической кинетики, "Высшая школа", М., 166, (1962).
3. R.P. Bell, M.B. Jensen, Proc. Royal Soc. A, 261, 38, (1961)
4. Y. Pocker, Proc. Chem. Soc., January, 17, (1960).
5. R.P. Bell, J.C. Clunie, Proc. Royal Soc., 212, 33, (1952)
6. R.P. Bell, Symposium on Linear Free Energy Correlations, Preprints of Papers, Durham North Carolina, 191, (1964).
7. R.P. Bell, J. Preston, R.B. Whitney, J. Chem. Soc. 1962, 1166 .
8. Ю.Л. Халдна, А.И. Тальвик, В.А. Пальм, ДАН СССР, 126, 119, (1959).
9. Ю.Л. Халдна, Л.Э.-И. Эррелине, Х.И. Куура, Реакционная способность органических соединений. 5, вып.2 (I6), (1968) (в печати).
10. Ю.Л. Халдна, Х.И. Куура, Реакционная способность органических соединений, 3, вып. 4(I0), 110, (1966).
11. М.И. Винник, Успехи химии 35, 1922, (1966).

УДК 541.127

Kinetics of the Hydration of Chloroacetone

Ü.L. Haldna, L.E.-J. Erreline, H.J. Kuura

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

Received December 20, 1967.

Summary

The kinetics of the hydration of chloroacetone have been studied spectrophotometrically in aqueous sulphuric acid (15,6 + 67,0% H_2SO_4 by weight) at $15.0 \pm 0,2^\circ C$. The process of hydration has been followed by the decrease in absorption at 2450 - 2750 Å which are close to the maximum absorption of the carbonyl group in chloroacetone. The total ketone concentration was 0.004 - 0.012 M.

Since the water is present in large excess, the equilibrium extent of hydration is dependent only upon the concentration of the aqueous acid (see Eq. 2 in Russian text). The approach to equilibrium is governed by a first order kinetic law with a velocity constant equal to the sum of those for the forward and reverse reactions. The velocity constant (k) for the forward reaction has been calculated by the use of Eqs. 4 and 5 (see Russian text). The k values are presented in Table 1.

In aqueous sulphuric acid chloroacetone undergoes a fast complex formation with hydrated protons¹ (see also Eq. 8 in Russian text). In more concentrated sulphuric acid solutions these complexes will be dehydrated (Eq.9). The data from paper¹ being relevant to the Eq. 9 have been used for the interpretation of the hydration kinetics of chloroacetone (see Eqs.12 and 13 in Russian text). Since for 56 - 67% H_2SO_4

from the Eq. 13 follows $q = 2,6$ it is concluded, that the complexes¹ $(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}) \dots \text{H}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ should be involved into the rate-determining step of the hydration of carbonyl group. Then the transition state could be presented by Eq. 20,21 and the velocity constant for the forward reaction can be calculated according to Eq. 18. (see Fig. 1).

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА
ЭТИЛАЦЕТАТА, МЕТИЛПРОПИОНАТА И ЭТИЛПРОПИОНАТА
МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Ю.Р. Сийгур, Т. Коэметс, Ю.Л. Халдна

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

Поступило 31 января 1968г.

Кинетика и механизм кислотного гидролиза этилацетата в водных растворах сильных кислот рассмотрены в работах¹⁻⁸. При невысоких концентрациях серной кислоты (до 30%) разными авторами получены практически совпадающие зависимости наблюдаемой мономолекулярной константы скорости (k_T) изучаемой реакции от состава среды^{1,2,4,7}. Однако, этого нельзя сказать о значениях k_T , измеренных разными авторами в более концентрированных растворах серной кислоты (см. рис. I). Так в работах^{4,5} обнаружено, что наблюдаемая константа скорости гидролиза этилацетата k_T не зависит от состава среды в 40-72% H_2SO_4 и начинает резко возрастать в случае дальнейшего роста концентрации H_2SO_4 (см. рис. I). С другой стороны, в работах^{1,2,3,7} показано, что с увеличением концентрации серной кислоты k_T возрастает, достигает максимального значения в интервале 50-60% H_2SO_4 и при дальнейшем увеличении концентрации кислоты (до 85% H_2SO_4) падает. Указанные несогласующиеся между собой данные получены спектрофотометрическим методом при $\lambda = 220$ нм^{4,5}, $\lambda = 210$ нм⁷ и $\lambda = 190$ нм². Кроме того применялись также дилатометрия^{1,2} и химический метод определения этилацетата³. В связи с этим встал вопрос о достоверной методике измерения кинетики кислотного гидролиза этилацетата (а также других сложных эфиров) в водных

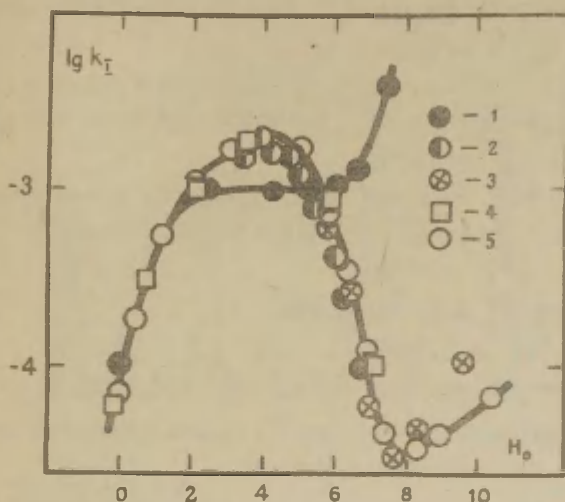


Рис. I. Зависимость наблюдаемой мономолекулярной константы скорости k_I (I) гидролиза этилацетата от функции кислотности H_0 . ¹⁴ (25°C)

- 1 — экспериментальные данные из работ ^{4,5}
- 2 — экспериментальные данные из работы ²
- 3 — экспериментальные данные из работы ³
- 4 — экспериментальные данные из работы ⁷
- 5 — данные, полученные методом газожидкостной хроматографии

растворах сильных кислот. По предложению А.И. Тальвика мы обратились к методу газожидкостной хроматографии позволяющей однозначно определить концентрации как сложного эфира так и образовавшегося в результате гидролиза спирта через разные промежутки времени после начала реакции.

Экспериментальная часть

Этилацетат ("ч") очищался ректификацией. Для работы использовалась фракция, кипящая при $77,1 - 77,2^{\circ}\text{C}$ (754 мм ртутн), $d_4^{20} = 0,9004$, $n_D^{20} = 1,3724$.

Метилпропионат ("ч") очищался ректификацией. Использовалась фракция, кипящая при $79,7 - 79,9^{\circ}\text{C}$ (758 мм ртутн), $d_4^{20} = 0,9168$, $n_D^{20} = 1,3765$.

Этилпропионат ("ч") очищался ректификацией. Использовалась фракция, кипящая при $99,0 - 99,1^{\circ}\text{C}$ (760 мм ртутн), $n_D^{20} = 1,3840$, $d_4^{20} = 0,8932$.

Этанол (безводный) имел константы $d_4^{20} = 0,8079$, $n_D^{20} = 1,3605$.

Метанол ректифицировался и имел $d_4^{20} = 0,7919$.

По данным газо-хроматографического анализа очищенные сложные эфиры и спирты не содержали примесей.

Серная кислота ("х.ч") использовалась без дальнейшей очистки. 100%-ная серная кислота приготавливалась путем прибавления к 53%-ому олеуму "ч.д.а" концентрированной серной кислоты "х.ч" до прекращения выделения паров SO_3 . Точная концентрация полученной серной кислоты было установлено криоскопическим методом^{9-II}.

Водный раствор серной кислоты заданной концентрации (10 мл) термостатировался в склянке от пенициллина при $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Затем в термостатированный раствор кислоты при помощи стеклянного шприца (через резиновую пробку склянки) вводилось 0,20 - 0,30 мл сложного эфира. Одновременно засекалось время начала реакции.

Через подходящие интервалы времени (3-30 мин.) пробы реакционной смеси (20-30 $\mu\text{л}$) вводились при помощи микрошприца в газовый хроматограф "Хром-1"

В испаритель хроматографа был смонтирован реактор с LiN . В реакторе улавливались вода, серная кислота и образовавшаяся в результате гидролиза карбоновая кислота. На хроматографических колонках (2,55 м К-2 с вазелиновым маслом

(10%) + 0,85 м К-2 с трикрезилфосфатом (11%) отделялся не прореагировавший сложный эфир от образовавшегося в результате гидролиза спирта (см. рис. 2). Температура колонок 85 или 90°C.

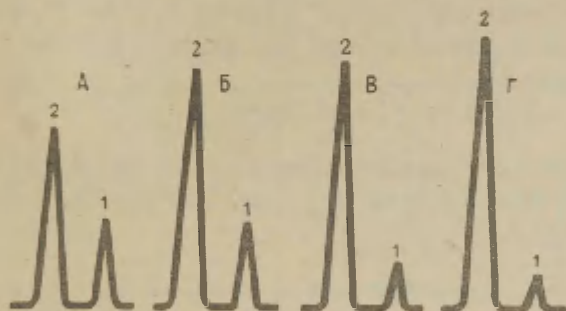


Рис. 2. Хроматограммы, полученные при исследовании реакции кислотного гидролиза этилацетата в 10,1% H_2SO_4 . Условия хроматографирования: колонка 2,55 м К-2 с вазелиновым маслом 10%, + 0,85 м К-2 с трикрезилфосфатом 11%, температура колонок 85°C.
 I - пик этанола
 2 - пик этилацетата
 А - $\tau = 3600$ сек. Б - $\tau = 2730$ сек. В - $\tau = 1830$ сек.
 Г - $\tau = 900$ сек.

Молярное соотношение спирта к эфиру ($M_A/M_Э$) определялось по площадям пиков спирта (S_A) и сложного эфира ($S_Э$) в момент введения пробы (τ).

Для этого использовался калибровочный график в координатах $S_A / S_Э$ и $M_A / M_Э$, составленный для условий кинетических измерений, т.е. в присутствии того же раствора серной кислоты (проба была введена в хроматограф не позднее 25 сек. после прибавления смеси эфира и спирта к водному раствору кислоты).

Калибровка с несколькими заданными смесями спирт-сложный эфир была сделана для каждого раствора кислоты, в котором измерялась кинетика гидролиза сложного эфира. При калибровке было установлено, что в реакторе с ГН практически не происходит заметного гидролиза исследованных сложных эфиров (этил-ацетат, метилпропионат и этилпропионат).

Полученная зависимость значения M_A / M_D от времени (τ) использовалась для вычисления наблюдаемой константы скорости первого порядка k_I

$$k_I = \frac{2,303}{\tau} \lg \left(1 + \frac{M_A}{M_D} \right) \quad (1)$$

В каждом растворе кислоты измерялось 3-6 значений k_I (при разных τ). Средние значения k_I приведены в табл. I (см. также рис. I и 3).

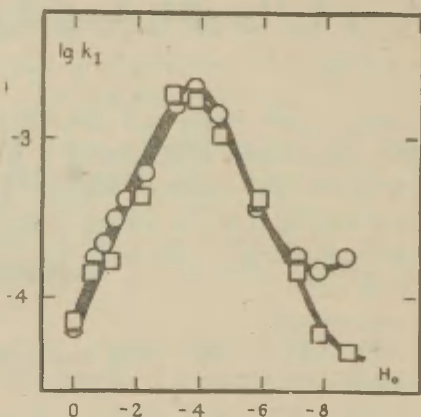


Рис. 3 Зависимость наблюдаемой мономолекулярной константы скорости (k_I) гидролиза метилпропионата и этилпропионата от функции кислотности H_0 ¹⁴ (25°C)

\circ метилпропионат

\square этилпропионат

Таблица I.

Значения наблюдаемой мономолекулярной константы скорости кислотного гидролиза (k_T в сек⁻¹) этилацетата, метилпропионата и этилпропионата в водных растворах серной кислоты при $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Вес % H_2SO_4	$k_T \pm \delta_k (t_{5\%}^{n-1})^*$	Вес % H_2SO_4	$k_T \pm \delta_k (t_{5\%}^{n-1})^*$
<u>Этилацетат</u>			
5,2	$(6,80 \pm 0,52) \cdot 10^{-5}$	64,8	$(1,59 \pm 0,10) \cdot 10^{-3}$
10,1	$(1,79 \pm 0,38) \cdot 10^{-4}$	70,0	$(7,42 \pm 0,62) \cdot 10^{-4}$
21,6	$(5,31 \pm 2,00) \cdot 10^{-4}$	75,0	$(3,95 \pm 0,45) \cdot 10^{-4}$
30,6	$(8,44 \pm 1,02) \cdot 10^{-4}$	79,4	$(1,20 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$
35,1	$(1,10 \pm 0,16) \cdot 10^{-3}$	83,5	$(4,25 \pm 0,38) \cdot 10^{-5}$
47,1	$(1,69 \pm 0,79) \cdot 10^{-3}$	89,6	$(3,63 \pm 0,53) \cdot 10^{-5}$
54,0	$(2,46 \pm 0,51) \cdot 10^{-3}$	95,2	$(4,18 \pm 0,41) \cdot 10^{-5}$
60,0	$(1,94 \pm 0,26) \cdot 10^{-3}$	99,8	$(7,32 \pm 0,43) \cdot 10^{-5}$
<u>Метилпропионат</u>			
5,0	$(6,23 \pm 1,54) \cdot 10^{-5}$	54,0	$(2,20 \pm 2,23) \cdot 10^{-3}$
12,0	$(2,29 \pm 1,02) \cdot 10^{-4}$	61,2	$(1,42 \pm 0,85) \cdot 10^{-3}$
17,1	$(2,93 \pm 1,56) \cdot 10^{-4}$	70,0	$(3,88 \pm 0,54) \cdot 10^{-4}$
21,9	$(3,08 \pm 0,37) \cdot 10^{-4}$	77,4	$(1,72 \pm 2,30) \cdot 10^{-4}$
27,9	$(4,03 \pm 3,00) \cdot 10^{-4}$	81,9	$(1,52 \pm 0,26) \cdot 10^{-4}$
35,1	$(6,10 \pm 3,00) \cdot 10^{-4}$	87,8	$(1,75 \pm 0,47) \cdot 10^{-4}$
47,0	$(1,64 \pm 0,94) \cdot 10^{-3}$		
<u>Этилпропионат</u>			
5,0	$(6,63 \pm 2,04) \cdot 10^{-5}$	61,2	$(1,07 \pm 0,11) \cdot 10^{-3}$
11,0	$(1,42 \pm 0,37) \cdot 10^{-4}$	70,0	$(4,05 \pm 0,49) \cdot 10^{-4}$
22,0	$(1,60 \pm 0,17) \cdot 10^{-4}$	77,4	$(1,48 \pm 0,70) \cdot 10^{-4}$
35,0	$(4,25 \pm 0,70) \cdot 10^{-4}$	81,9	$(5,70 \pm 0,76) \cdot 10^{-5}$
47,0	$(1,77 \pm 0,79) \cdot 10^{-3}$	87,8	$(4,49 \pm 0,69) \cdot 10^{-5}$
54,0	$(1,69 \pm 1,06) \cdot 10^{-3}$		

*: $(t_{5\%}^{n-1})$ множитель Стьюдента¹²

Обсуждение результатов

Значения константы скорости реакции кислотного гидролиза сложных эфиров (k_T), полученные методом газо-жидкостной хроматографии, весьма надежны по своему физическому содержанию, так как каждое значение k_T базируется на однозначно интерпретируемой хроматограмме (см. пример рис. 2).

Значения k_T (I) для этилацетата, полученные методом газовой хроматографии (см. табл. I) хорошо согласуются со соответствующими значениями k_T из работ^{1,2,3,7} (см. рис. I). Из этого факта можно сделать вывод, что приведенная в работах^{4,5} зависимость значений k_T для реакции гидролиза этилацетата от состава системы вода-серная кислота является ошибочной в области 40 + 75 вес.% H_2SO_4 . Следовательно, спектрофотометрическая методика измерения кинетики гидролиза сложных эфиров может в зависимости от выбранной длины волны ввести и к неверным результатам. При этом необходимо иметь в виду, что при относительно больших (но за то хорошо доступных) длин волны ($\lambda \gg 210$ нм) разница между молярными коэффициентами поглощения сложного эфира и образующегося в результате гидролиза карбоновой кислоты небольшая^{4,7}. С другой стороны при коротких длинах волны ($\lambda = 190$ нм) наблюдались осложнения из-за значительного поглощения излучения в некоторых водных растворах серной кислоты⁸.

Для объяснения зависимости константы скорости гидролиза от концентрации кислоты необходимо располагать сведениями о равновесной протонизации соответствующих сложных эфиров. Для метилпропионата и этилпропионата эти данные отсутствуют. Для этилацетата приводятся разные значения pK_a (-5,56^{7,13}, -6,9² по Н. шкале). Кроме того, Лейн² показал, что протонизация этилацетата не описывается функцией кислотности Н. В связи с этим целесообразно отложить объяснение зависимости константы скорости гидролиза от состава среды до получения более надежных данных о равновесной протонизации рассматриваемых сложных эфиров в водных растворах серной кислоты.

В ы в о д ы

1. Разработана газохроматографическая методика измерения кинетики гидролиза сложных эфиров в системе вода-серная кислота.
2. Измерены значения константы скорости гидролиза этилацетата, метилпропионата и этилпропионата в водных растворах серной кислоты (5 - 90% H_2SO_4) при 25°C.

Л и т е р а т у р а

1. R.P. Bell, A.L. Dowding, J.H. Noble, J. Chem. Soc., 1955, 3106.
2. C.A. Lane, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2521, (1964).
3. D. Jaques, J. Chem. Soc., 1965, 3874.
4. А.И. Тальвик, В.А. Пальм, Ж. физ. химии 33, 1214, 1959
5. В.А. Пальм, Ю.Л. Халдна, А.И. Тальвик, А.Э. Мей, Ж. физ. химии, 36, 2499, (1962).
6. А.И. Тальвик, Ю.Л. Халдна, Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии, Изд. Тартуского госун-та, том I, 283-291, (1962).
7. М.И. Винник, Н.Б. Либрович, Журнал физ. химии, 41, 2013 (1967).
8. K. Yates, R.A. McClelland, J. Amer. Chem. Soc., 89, 2686, (1967).
9. Губен-Вейль, Методы органической химии, стр. 824, ГХИ, Москва, (1963).
10. R.J. Gillespie, E.D. Hughes, C.K. Ingold, J. Chem. Soc., 1950, 2473.
11. R.J. Gillespie, J. Chem. Soc., 1954, 1851.
12. В.В. Налимов, Применение математической статистики при анализе вещества. Физматгиз, Москва, (1960).
13. Н.Б. Либрович, "Физический смысл функции кислотности и исследование детального механизма кислотного гидролиза сложных эфиров". Канд. диссертация. Московский физико-технический институт. г. Долгопрудный, (1967).
14. М.И. Винник, Успехи химии, 35, 1922, (1966).

УДК 541.127

The Kinetics of the Hydrolysis of Ethylacetate, Methylpropionate and Ethylpropionate in Aqueous Sulphuric Acid, followed by gaschromatography

J.R. Siigur, T. Koemets, Ü.L. Haldna

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

Received January 31, 1968.

Summary

There are some contradictory data about the kinetics of the hydrolysis of ethylacetate in concentrated aqueous sulphuric acid²⁻⁷. Therefore A.J. Talvik made a suggestion to carry out a reinvestigation of this reaction in H₂O-H₂SO₄ mixtures using the gaschromatography. It is evident that the gaschromatography enables an unambiguous determination of the reactive concentration of unhydrolysed ester and formed alcohol.

We have studied the rate of hydrolysis of ethylacetate, methylpropionate and ethylpropionate at 25°C in 5-90% sulphuric acid (see Table 1). Sulphuric acid solvent (10 ml) was thermostated at 25,0 ± 0,1°C and 0,2 - 0,3 ml of ester was added. Samples (20 - 30 μl) were withdrawn at suitable intervals of time and analysed by gaschromatography. We used a gaschromatograph "Chrom-1" with a reactor, filled with LiH. The reactor absorbed H₂O, H₂SO₄ and the carboxylic acid formed. Only ester and alcohol reached the chromatograph (see Fig. 2 in Russian text). The ratio of corresponding picks' areas $S_{alc.}/S_{ester}$ was transformed to the ratio of respective molar concentration $M_{alc.}/M_{ester}$ using a calibration graph. The calibration was carried out with each water - sulphuric acid mixture used. The first order rate constants k_I were calculated according Eq. 1 and are collected in Table 1 (both in Russian text).

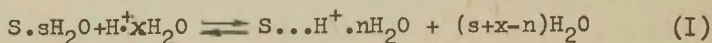
For all esters studied the dependence of k_1 upon the acid concentration is in first approximation the same. The rate reaches a maximum at 50 - 60% acid and decreases rapidly at higher concentrations. In the case of ethylacetate a subsequent increase of the rate from 85 - 100% acid is consistent with Jaques' results³. It is obvious that the kinetic data for ethylacetate (40 - 75% acid) in papers^{4,5} are in error.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ БРОМИРОВАНИЯ ХЛОРАЦЕТОНА
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

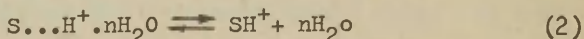
Ю.Л.Халдна, Л.Э.-И.Эррелине, Х.И.Куура
Тартуский государственный университет,
лаборатория химической кинетики и катализа
гор.Тарту, Эст.ССР

Поступило 1 марта 1968 г.

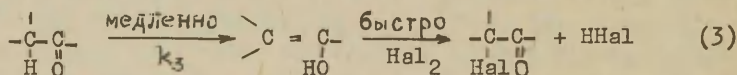
В работе¹ показано, что в водных растворах серной кислоты хлорацетон (S) участвует в быстрых равновесиях



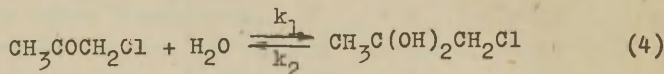
и



Настоящее сообщение посвящено выяснению роли указанных форм хлорацетона ($S \dots n^+ \cdot nH_2O$ и SH^+) в кинетике его енолизации. Для этого нами исследовалась реакция бромирования хлорацетона в водной серной кислоте, так как по аналогии с реакцией бромирования бромацетона² можно ожидать, что галогенирование хлорацетона также описывается схемой²:

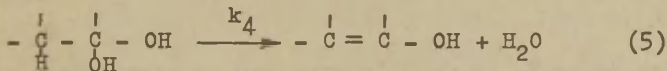


В водной серной кислоте хлорацетон гидратируется



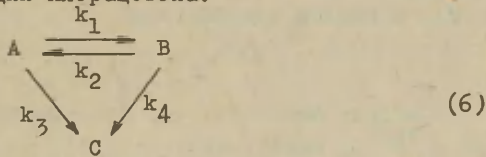
Положение равновесия (4) определяется активностью воды в рассматриваемом растворе¹. Кинетика реакции

гидратации хлорацетона (4) описывается константой скорости реакции первого порядка, так как $([\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}] + [\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{CH}_2\text{Cl}]) \ll [\text{H}_2\text{O}]$. В работе³ приведены численные значения k_1 и k_2 для водных растворов, содержащих от 15,6 до 67,1% по весу H_2SO_4 . При исследовании кинетики енолизации хлорацетона необходимо иметь в виду, что гидратированная форма $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{CH}_2\text{Cl}$ также может превращаться в енол:



Раппе^{4,5} и Банковска⁶ исследовали реакцию бромирования хлорацетона в препаративных целях. Они⁴⁻⁶ показали, что в водном растворе HCl продуктами этой реакции являются I-бром-I-хлорацетон и I-бром-3-хлорацетон в молярном отношении (7:10):I. Этот вывод подтвердился и в условиях наших экспериментов: нами обнаружено, что практически весь прибавленный бром расходуется на образование I-бром-I-хлорацетона (см. экспериментальную часть).

Объединяя (3), (4) и (5) получим следующую схему для реакции енолизации хлорацетона:



где A - $\text{OH}_3\text{OOCCH}_2\text{Cl}$; B - $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{C} - \text{ClCH}=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$. Из схемы (6) вытекает следующая система дифференциальных уравнений:

$$\frac{dA}{dt} = k_2B - (k_1 + k_3)A \quad (7)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1A - (k_2 + k_4)B \quad (8)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_3 A + k_4 B \quad (9)$$

после интегрирования которой мы имеем:

$$C = C_0 + (k_3 A_0 + k_4 B_0) \left(\frac{1}{\gamma_1 - \gamma_2} e^{-\gamma_2 t} - \frac{1}{\gamma_1 - \gamma_2} e^{-\gamma_1 t} \right) + (A_0 + B_0) \left(1 + \frac{\gamma_2}{\gamma_1 - \gamma_2} e^{-\gamma_1 t} - \frac{\gamma_1}{\gamma_1 - \gamma_2} e^{-\gamma_2 t} \right) \quad (10)$$

где через A_0 , B_0 и C_0 обозначены соответственно концентрации веществ А, В и С в момент времени $t = 0$, и кроме того,

$$\gamma_1 = \frac{1}{2}(k_1 + k_2 + k_3 + k_4) + \left[\frac{1}{4}(k_1 + k_2 + k_3 + k_4)^2 - k_2 k_3 - k_1 k_4 - k_3 k_4 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (II)$$

$$\gamma_2 = \frac{1}{2}(k_1 + k_2 + k_3 + k_4) - \left[\frac{1}{4}(k_1 + k_2 + k_3 + k_4)^2 - k_2 k_3 - k_1 k_4 - k_3 k_4 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

Функции $e^{-\gamma_1 t}$ и $e^{-\gamma_2 t}$, входящие в (10), могут быть разложены в соответствующие ряды⁷. Если $\gamma_i t \ll 1$, тогда в первом приближении⁷

$$e^{-\gamma_i t} = 1 - \gamma_i t \quad (13)$$

Следует отметить, что относительная ошибка значений $e^{-\gamma_i t}$, вычисленных по (13), не превышает 5% при условии $\gamma_i t \leq 0,1$. В начальный период реакции, когда значения t невелики, приближение (13) хорошо применимо. Подставляя (13) в (10) мы имеем

$$C = C_0 + (k_3 A_0 + k_4 B_0)t \quad (14)$$

В условиях наших экспериментов $B_0 = 0$ и $C_0 = 0$ и следовательно уравнение (14) может быть переписано в виде

$$C = k_3 A_0 t \quad (15)$$

откуда

$$k_3 = \frac{C}{A_0 t} \quad (16)$$

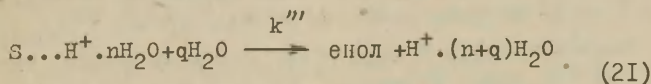
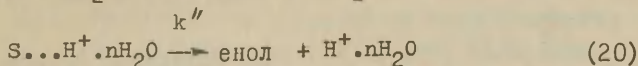
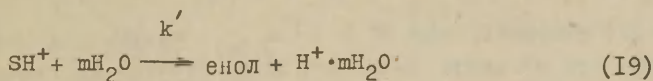
Пренебрегая относительно небольшим расходом брома на образование $\text{CH}_2\text{ClCOCH}_2\text{Br}$ мы имеем

$$C = \frac{D_0 - D}{\varepsilon_{\text{Br}_2} \cdot l} \quad (17)$$

где D_0 и D - оптические плотности раствора при 390 нм до начала реакции (D_0) и в момент времени t (D), $\varepsilon_{\text{Br}_2}$ - молярный коэффициент погашения брома (при 390 нм) и l - длина слоя раствора в кювете (см). Подставляя (17) в (16) мы получим

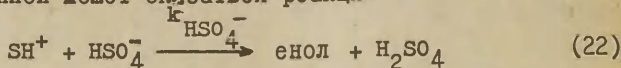
$$k_3 = \frac{D_0 - D}{\varepsilon_{\text{Br}_2} \cdot l \cdot A_0 \cdot t} \quad (18)$$

Значения k_3 приведенные в табл. I, вычислены по уравнению (18). Из табл. I видно, что значения k_3 растут с увеличением концентрации серной кислоты в растворе. Следовательно, енолизация хлорацетона в системе вода - серная кислота является кислотно-каталитической реакцией. С учетом быстрых равновесий (1) и (2) исследуемую реакцию в принципе можно представить следующими уравнениями:



Возможно, что на самом деле реакция енолизации идет только по одному или по двум уравнениям из предложенных

трех (19), (20) и (21)^{8.9}. Кроме того, в концентрированных растворах серной кислоты, где активность воды ничтожна, существенной может оказаться реакция



Эффективная константа скорости k_3 дается следующими выражениями соответственно для (19):

$$k_3 = \frac{[\text{SH}^+]}{[\text{S}]_0} \cdot k' \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^m = \frac{k' \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^m}{1 + K_{h(n)} a_{\text{H}_2\text{O}}^n} \quad (23)$$

для (20):

$$k_3 = \frac{[\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}]}{[\text{S}]_0} k'' = \frac{k'' \cdot K_{h(n)} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^n}{1 + K_{h(n)} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^n} \quad (24)$$

для (21):

$$k_3 = \frac{[\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}]}{[\text{S}]_0} k''' \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^q = \frac{k''' \cdot K_{h(n)} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{n+q}}{1 + K_{h(n)} a_{\text{H}_2\text{O}}^n} \quad (25)$$

где

$$K_{h(n)} = \frac{[\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}]}{[\text{SH}^+] \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^n} = \frac{J}{a_{\text{H}_2\text{O}}^n} \quad (26)$$

Легко заметить, что $k' = k'' \cdot K_{h(n)}$ если $m = n$. Это значит, что в случае $m=n$ механизмы (19) и (20) формально не различимы друг от друга.

Механизмы (19) и (21) тоже формально неразличимы друг от друга если $m=n+q$ (тогда $k' = k''' \cdot K_{h(n)}$). Однако механизмы (20) и (21) между собой формально не эквивалентны при любых значениях n и $q \neq 0$.

В работе^I приведены количественные данные о равновесии (2) для хлорцетона в 40-75%-ной H_2SO_4 ; $n = 2$ и

константа равновесия (26) $K_{h(2)} = 17,8$. Из этого вытекает, что в 55-75%-ной H_2SO_4 отношение I (26) быстро уменьшается при увеличении концентрации H_2SO_4 . Следовательно, в случае доминирования механизмов (20) или (21) в этих условиях должно наблюдаться уменьшение значений k_3 при увеличении концентрации H_2SO_4 (см. также (24) и (25)). Но фактически обнаружена обратная картина: рост концентрации серной кислоты сопровождается ростом значений k_3 (см. табл. I и рис. I). Поэтому мы можем пренебречь

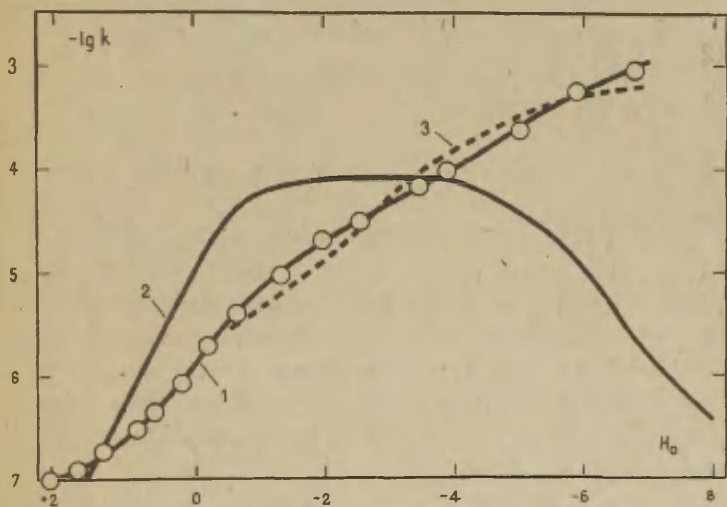


Рис. I. Зависимость эффективной константы скорости от функции кислотности H_0^{I2} в системе $H_2O - H_2SO_4$:
 1 - для реакции бромирования хлорацетона k_3 (6) при $15,0^\circ C$.
 2 - для реакции бромирования ацетона k_I при $15,0^\circ C$.
 3 - вычисленные по (28) значения k_3 для реакции бромирования хлорацетона.

механизмами (20) и (21) в указанном промежутке. Зависимость значений эффективной константы скорости k_3 от состава среды будем теперь искать исходя из (19) и (22):

$$k_3 = \frac{[SH^+]}{[S]_0} (k_{H_2O} \cdot a_{H_2O} + k_{HSO_4^-} [HSO_4^-]) \quad (27)$$

При этом соответствующие отношения коэффициентов активности f_{SH^+}/f_{\ddagger} и $f_{HSO_4^-} \cdot f_{SH^+}/f_{\ddagger}$ в рассматриваемых растворах приняты за постоянные величины (f_{\ddagger} - коэффициент активности активированного комплекса). Аналогичные допущения были сделаны при выводе уравнений (23), (24) и (25). Подставляя в (27) численные значения $a_{H_2O}^{10}$ и $[HSO_4^-]^{10}$ методом наименьших квадратов получено для интервала 40-75% H_2SO_4

$$k_{H_2O} \pm \sigma_{k_{H_2O}} = -(2,21 \pm 2,54) \cdot 10^{-4} \quad \text{и} \quad k_{HSO_4^-} \pm \sigma_{k_{HSO_4^-}} = (5,92 \pm 0,89) \cdot 10^{-5}.$$

Полученное значение $k_{H_2O} \pm \sigma_{k_{H_2O}}$

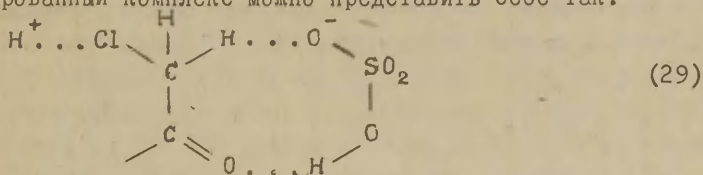
неотлично от нуля. Следовательно, в рассматриваемом диапазоне концентрации H_2SO_4 лимитирующей стадией при енолизации хлорацетона является реакция между SH^+ и HSO_4^- (22). Пренебрегая реакцией $SH^+ + H_2O \rightarrow$ енол (19), получим $k_{HSO_4^-} \pm \sigma_{k_{HSO_4^-}} \cdot t_{5\%}^{n-1} = (4,9 \pm 1,7) \cdot 10^{-5}$ т.е.

$$k_3 = \frac{k_{HSO_4^-} [HSO_4^-]}{1 + K_{n(2)} a_{H_2O}^2} = \frac{4,9 \cdot 10^{-5} [HSO_4^-]}{1 + 17,8 \cdot a_{H_2O}^2} \quad (28)$$

Поскольку H_2O является более сильным нуклеофилом чем HSO_4^- , то возникает вопрос: почему же все-таки лимитирующей стадией при енолизации хлорацетона является только

* $t_{5\%}^{n-1}$ - множитель Стюдента II

реакция $\text{SH}^+ + \text{HSO}_4^- \longrightarrow$ енол (22) (и это практически без участия $\text{SH}^+ + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ енол (19)!?). Чтобы ответить на этот вопрос, следует обратить внимание на особенности протонизации хлорацетона. Дело в том, что в водных растворах серной кислоты хлорацетон протонизируется по-видимому на атом хлора¹. Поэтому можно допустить, что SH^+ форма хлорацетона образует соответствующий енол, присоединяя протон к карбонильному кислороду с одновременным отрывом другого протона от хлорметильной группы. Соответствующий активированный комплекс можно представить себе так:



Так как в молекуле хлорацетона расстояние между атомом кислорода и протоном хлорметильной группы около $2,5 \div 3,0 \text{ \AA}$, а длина связи $\text{H}-\text{O}$ в H_2O равна 1 \AA , то молекула воды не может заменить HSO_4^- в (29). Этим, по-видимому, и объясняется, что скорость енолизации хлорацетона в водной серной кислоте определяется только скоростью реакции (22).

Вычисленные по уравнению (28) значения k_3 согласуются с экспериментом в более широком интервале концентрации серной кислоты (10-75% H_2SO_4), чем это следовало бы ожидать (40-75% H_2SO_4), (см. рис. I). Согласно работам³ в области 10-30% H_2SO_4 отношение $[\text{S}]_0 / [\text{SH}^+]$ не может быть больше приравнено к выражению $1 + K_n(2) a_{\text{H}_2\text{O}}^2$, так как в этой области появляются уже частицы $\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n > 2$. В 40-75% H_2SO_4 наблюдаемые отклонения между экспериментальными и вычисленными значениями k_3 (см. рис. I) можно объяснить непостоянством отношения $f_{\text{HSO}_4^-} \cdot f_{\text{SH}^+} / f_{\text{H}^+}$ при изменении состава среды.

$$\text{В области } 0,03-7,0\% \text{ H}_2\text{SO}_4 \quad \frac{d(\lg k_3)}{d \text{H}_2\text{O}} \neq -1$$

что связано по-видимому влиянием основного катализа на суммарную скорость реакции ².

Экспериментальная часть

Все реактивы, использованные в настоящей работе, описаны в работах ^{1,8}. Кинетика бромирования хлорацетона измерялась спектрофотометрически при 15°C по убыли брома ($\lambda = 390$ нм). Спектральные измерения проводились на спектрофотометре СФ-4 при толщине слоя раствора 1 см. Точность термостатирования $\pm 0,1^\circ\text{C}$ достигалась помещением кювет в медный кюветодержатель, через водяную рубашку которого нагнеталась вода из ультратермостата. В результате каждого кинетического опыта получалась кривая изменения оптической плотности (при 390 нм) во времени. Так как хлорацетон всегда брался в избытке (3-55 молей хлорацетона на один моль брома), то реакция имела практически нулевой порядок относительно брома и кинетические кривые были близки к прямым. Это интерпретировалось как доказательство применимости сделанного выше допущения (I3). Константа скорости реакции k_3 (6) вычислялась по уравнению (I8) (см. табл. I).

Для установления отношения

$[\text{CH}_2\text{ClCOCH}_2\text{Br}] / [\text{CHClBrCOCH}_3]$ в продуктах реакции использовался метод газожидкостной хроматографии. В этой части работы синтезировалась смесь I-бром-I-хлорацетона и I-бром-3-хлорацетона по методике, описанной в работе ⁴. Разделение этой смеси на компоненты проводилось на препаративном газовом хроматографе ПГК-3 при 125°C (длина колонки 1 м, носитель К-2 с трикрезилфосфатом). Полученные препараты I-бром-I-хлорацетона и I-бром-3-хлорацетона использовались для определения времен удерживания этих соединений в условиях газохроматографического анализа продуктов бромирования хлорацетона в водной серной кислоте. Продукты изучаемой реакции извлекались из водной

Таблица I

Константы скорости k_3 для реакции бромирования
хлорацетона в водных растворах серной кислоты
при $15,0 \pm 0,1$ °C

вес. %H ₂ SO ₄	H ₀ при 25°C ^{12,13}	a _{H₂O} ¹⁰	lg k ₃
0,031	+2,24	1,00	-7,008
0,094	+1,80	1,00	-6,906
0,265	+1,40	1,00	-6,720
0,81	+0,90	1,00	-6,518
1,71	+0,63	0,994	-6,357
3,43	+0,21	0,987	-6,070
7,06	-0,21	0,972	-5,700
12,74	-0,64	0,941	-5,390
23,2	-1,34	0,845	-5,040
32,3	-1,99	0,714	-4,691
40,33	-2,57	0,557	-4,498
50,48	-3,46	0,339	-4,174
54,69	-3,88	0,255	-4,024
63,91	-5,05	0,135	-3,624
70,13	-5,94	0,043	-3,258
75,40	-6,79	0,017	-3,036

серной кислоты хлороформом (трижды по 3 мл на 25 мл раствора кислоты). Объединенные вытяжки, содержащие до 4,5% хлорацетона и продуктов его бромирования, анализировались на приборе "Хром-2" при 95°C (длина колонок 0,85 м, носитель К-2 + 10% трикрезилфосфата). Продукты реакции анализировались в случае растворов, содержащих соответственно 3,25, 50, 75 и 95% H_2SO_4 по весу. Анализ показал, что в условиях настоящей работы в продуктах реакции отношение $[CH_2ClCOCH_2] / [CH_2ClCOCH_2Br] \geq 10$.

Путем прибавления чистого препарата I-бром-I-хлорацетона (см. выше) к водным растворам серной кислоты было установлено, что в растворах, содержащих более 80% H_2SO_4 , I-бром-I-хлорацетон быстро разлагается с выделением свободного брома. Поэтому кинетика бромирования хлорацетона изучалась только в растворах, содержащих до 75,4% H_2SO_4 .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Л.Э.-И.Эррелине. Реакционная способность органических соединений, 4, вып.3(13),678(1967).
2. H.V.Watson, E.D.Yates, J.Chem.Soc.1932.1207.
3. Х.И.Куура, Л.Э.-И.Эррелине, Ю.Л.Халдна. Реакционная способность органических соединений, 5 вып. 1 (15), (1968).
4. С.Раппе, Arkiv för Kemi, 24, 321, (1965).
5. С.Раппе, Acta Universitatis Upsaliensis, Abstracts of Uppsala Dissertations in Science, 58, 13, (1965).
6. Z.Bankowska, Roczniki Chem. 33, 1319, (1959).
7. Л.М.Батунер, М.Е.Позин, Математические методы в химической технике, Госхимздат, Ленинград, 241, (1955).

8. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Л.Э.-И.Эррелине, В.А.Пальм, Реакционная способность органических соединений, 2, вып.2(4), 194,(1965).
9. А.И.Тальвик, Реакционная способность органических соединений, 1, вып.2, 214, (1964).
10. E.V.Robertson, H.V.Dunford, J.Am.Chem.Soc.,86, 5080, (1964).
11. В.В.Налимов, Применение математической статистики при анализе вещества, Физматгиз,Москва (1959).
12. И.М.Винник, Усп.химии, 35, 1897 (1966).
13. K.N.Bascombe, R.P.Bell, J.Chem.Soc., 1959, 1096.

УДК 547.28

Kinetics of the Bromination of Chloroacetone

Ü.L.Haldna, L.E.-J.Errelaine, H.J.Kuura
Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R.

Received March 1, 1968.

S u m m a r y

The kinetics of the bromination of chloroacetone have been studied spectrophotometrically in aqueous sulphuric acid (0.03 - 75.4% H_2SO_4 by weight) at $15.0 \pm 0.1^\circ C$. The reaction has been followed spectrophotometrically measuring the absorption due to bromine ($\lambda = 390 m\mu$). The ratio $[ketone] : [Br_2]$ was 3 - 55 and plots of bromine concentration vs. time were linear. It was concluded, that the enolization of ketone is rate - determining in the case of the bromination of chloroacetone (see Eq.3 in Russian text). The rate of the enolization of ketone is determined by the nucleophilic attacks to the protonated ketone. It has been suggested¹ that chloroacetone is protonated mainly on the chlorine atom. So in the transition state the nucleophile has to deliver a proton to oxygen and simultaneously abstract another proton from chloromethyl group. In region 40-75% H_2SO_4 the only effective nucleophile is probably HSO_4^- because water molecule is too small to form a ring. (see Eq.29 in Russian text). The Eq.28 based on this assumption allows to calculate the rate constant values, close to respective experimental ones.

ИНГИБИТОРНАЯ СПЕЦИФИЧНОСТЬ ХОЛИНЭСТЕРАЗЫ ЗРИТЕЛЬ-
НЫХ ГАНГЛИЕВ КАЛЬМАРА. П. АНТИХОЛИНЭСТЕРАЗНАЯ
ЭФФЕКТИВНОСТЬ О-ЭТИЛ-S -АЛКИЛ-МЕТИЛТИОФОСФОНАТОВ

Е.В.Розенгарт

Институт эволюционной физиологии и биохимии
им. И.М.Сеченова Академии наук СССР, Ленинград.

Поступило 14 марта 1968 г.

В предыдущем сообщении ¹ была показана способность О-этил-S -норм.алкил-метилтиофосфонатов тормозить активность КХЭ^{х)}. Сопоставление полученных данных с ранее изученным² действием этих ФОИ^{х)} на АХЭ^{х)} и ХЭ^{х)} привело к выводу об особенностях структуры активной поверхности КХЭ, в частности, гидрофобных областей ее каталитического центра. Исследование каталитической активности, субстратной и ингибиторной специфичности КХЭ ³ показало ее своеобразие по сравнению с АХЭ и ХЭ. Для получения дополнительной информации о структуре гидрофобного окружения функциональных групп активного центра КХЭ представляло интерес изучить антихолинэстеразные свойства О-этил-S -алкил-метилтиофосфонатов, тиаалкильный радикал которых содержал трет.-бутильную и изопропильную группы. Эти ФОИ выражено тормозили ХЭ и АХЭ, и с их помощью были изучены гидрофобные области каталитической поверхности холинэстераз^{4,5,6}.

х) Сокращения:

АХЭ - ацетилхолинэстераза бычьих эритроцитов (КФ З.І.І.7)

КХЭ - холинэстераза зрительных ганглиев кальмара

ФОИ - фосфорорганический ингибитор

ХЭ - холинэстераза лошадиной сыворотки (КФ З.І.І.8)

МЕТОДЫ

Фермент. Источником фермента служили зрительные ганглии кальмара, добытые на рыбокомбинате острова Попова (Владивосток), доставленные в охлажденном виде в Ленинград и здесь лиофильно высушенные.

Холинэстеразную активность определяли методом непрерывного потенциометрического титрования ⁷ при рН 7,5 и 25⁰. Реакционная смесь состояла из 0,3 мл гомогената (10 мг лиофилизированной мозговой ткани в 1 мл), 0,1 мл 0,07 М фосфатного буфера рН 7,6, 0,5 мл 0,02 М ацетилхолинхлорида и 9,1 мл воды.

Антихолинэстеразную эффективность ФОИ измеряли и рассчитывали по разработанному в нашей лаборатории методу ⁸. ФОИ инкубировали со смесью КХЭ, фосфатного буфера и воды в термостатированной кювете при 25⁰ и рН 7,5 в течение 1,5 и 2-х минут. Реакцию останавливали добавлением ацетилхолинхлорида, и измеряли остаточную активность КХЭ. Мерой эффективности служила бимолекулярная константа К, равная k_{II} при нулевом времени ⁸.

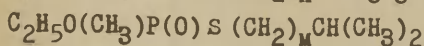
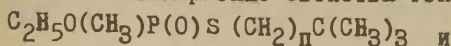
Ингибиторы. Все исследованные ФОИ синтезированы Е.И.Годыной и Н.Н.Годовиковым в лаборатории академика М.И.Кабачника в Институте элементоорганических соединений Академии наук СССР ⁵.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Антиферментные характеристики исследованных ФОИ приведены в таблице I. Наряду с данными по КХЭ показана также чувствительность АХЭ к этим ФОИ (эти величины были получены ранее ⁶ методом, описанным в ²). Из таблицы видно, что способность изученных ФОИ тормозить КХЭ и АХЭ существенно зависела от их структуры. Для более детального обсуждения полученных результатов обратимся к рисунку, где наглядно дана зависимость антиферментных свойств ФОИ (ло-

Таблица I

Антихолинэстеразные свойства ФОИ типа



Шифр	п	m	K, M ⁻¹ мин ⁻¹	
			КХЭ	АХЭ
ЛГ-56	2		(2,6 ± 0,2) · 10 ⁶	(1,6 ± 0,1) · 10 ³
ЛГ-69	3		(1,2 ± 0,1) · 10 ⁵	(2,2 ± 0,1) · 10 ³
ЛГ-67	4		(1,3 ± 0,1) · 10 ⁵	(7,2 ± 0,3) · 10 ³
ЛГ-78	5		(3,2 ± 0,2) · 10 ⁴	(1,0 ± 0,1) · 10 ⁴
ЛГ-87	6		(3,3 ± 0,1) · 10 ⁴	(1,9 ± 0,1) · 10 ⁴
ЛГ-62	2		(4,0 ± 0,2) · 10 ⁵	(1,3 ± 0,1) · 10 ³
ЛГ-73	4		(1,3 ± 0,1) · 10 ⁵	(9,0 ± 0,3) · 10 ³

гарифм К) от структуры отщепляющегося тиоалкильного радикала (п — количество метиленовых групп, отделяющих трет.-бутильную группировку от атома серы). Во-первых, как уже отмечалось ранее^{1,3}, обращает на себя внимание исключительно высокая чувствительность КХЭ к ЛГ-56 (п=2), которая в 1700 раз выше, чем у АХЭ, и в 570 раз выше, чем у ХЭ. Этот ФОИ можно рассматривать как высоко специфичный ингибитор КХЭ. Во-вторых, своеобразие КХЭ заключается в том, что дальнейшее увеличение числа СН₂-групп привело, в конечном итоге, к существенному (в 80 раз) понижению эффективности ФОИ. Для АХЭ и ХЭ, наоборот, наблюдался подъем, соответственно, в 10 и 20 раз. Следует отметить, что в

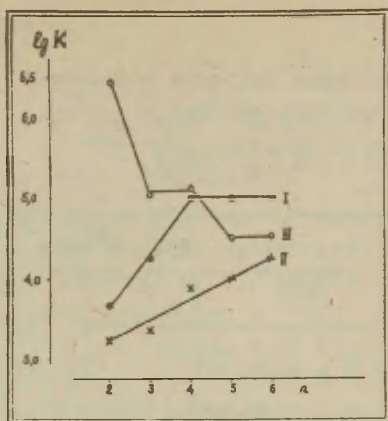


Рис. Зависимость логарифма константы скорости ($\lg K$) торможения ферментативной активности под действием ФОИ типа $C_2H_5O(CH_2)_pP(O)S(CH_2)_pC(CH_3)_3$ от числа метиленовых групп (p).

I - XЭ, II - АХЭ, III - КХЭ

отличии от монотонного возрастания в случае АХЭ, у XЭ отмечалась точка перегиба при $p = 4$ (ЛГ-67), после которой дальнейшее увеличение числа CH_2 -групп не влияло на антихолинэстеразные свойства ФОИ. Эти факты можно предположительно объяснить различными размером и конфигурацией гидрофобных областей каталитических центров ферментов.

В связи с отмеченными особенностями возникает вопрос: насколько специфична та или иная структура ФОИ для проявления антиферментного действия? В таблице 2 рассмотрен эффект от "конструирования" трет.-бутильной группы на разном расстоянии от сложноэфирной связи. Выбрано два примера: $p=2$ (наиболее эффективно для КХЭ) и $p=4$ (точка перегиба для XЭ). Для наглядности значения бимолекуляр-

Таблица 2

Зависимость антихолинэстеразных свойств ФОИ типа $C_2H_5O(CH_2)_pR$ от структуры алкильного радикала.

Идифр	п	R	к _П (относительные величины)		
			КХЭ	ХЭ	АХЭ
ЛГ-61	2	H	1	1	1
ЛГ-57	2	CH ₃	2	2	2
ЛГ-58	2	CH ₂ CH ₃	35	13	5
ЛГ-62	2	CH(CH ₃) ₂	125	36	6
ЛГ-56	2	C(CH ₃) ₃	830	74	7
ЛГ-63	2	C ₄ H ₉	63	600	72
ЛГ-58	4	H	1	1	1
ЛГ-64	4	CH ₃	1	3	2
ЛГ-63	4	CH ₂ CH ₃	1	46	13
ЛГ-73	4	CH(CH ₃) ₂	1	72	8
ЛГ-67	4	C(CH ₃) ₃	1	110	6
ЛГ-66	4	C ₄ H ₉	1	50	27

ных констант приведены в виде относительных величин (за "1" в каждом случае принято R=H). Из таблицы видно, что в случае КХЭ образование трет.-бутильной группировки при п=2 сопровождалось возрастанием эффективности в 830 раз. Специфичность этой структуры становится очевидной из сравнения с изомерным норм.-гексильным производным (ЛГ-63), которое оказалось в 13 раз слабее своего диметилбутильного

изолага (ЛГ-56). В случае ХЭ и АХЭ подобной специфичности не наблюдается: здесь ЛГ-63 было в 10 раз сильнее, чем ЛГ-56. Иную картину представляет собой "конструирование" трет.-бутильной группировки при $p=4$. Эта 4,4-диметилгексильная структура оказалась специфичной только для ХЭ. В случае КХЭ изменение конфигурации алкила было неэффективным, а чувствительность АХЭ к разветвленным ФОИ была даже ниже, чем к неразветвленным.

Таким образом, и этот анализ подтверждает различия в конфигурации гидрофобных участков каталитических центров исследованных холинэстераз. Вероятно, на активной поверхности КХЭ есть гидрофобная область, выражено комплексментарная диметилбутильному радикалу.

Автор выражает глубокую благодарность В.М.Сысоевой за техническую помощь в выполнении этого исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розенгарт Е.В., этот сборник, 1967, 4, 954.
2. Розенгарт Е.В., Годына Е.И., Годовиков Н.Н., Известия АН СССР, серия хим., 1965, №8, 1370.
3. Турпаев Т.М., Абашкина Л.И., Бресткин А.П., Брик И.Л., Григорьева Г.М., Карташева Н.В., Панюков А.Н., Певанер Д.Л., Розенгарт В.И., Розенгарт Е.В., Сахаров Д.А., в сб. "Физиология и биохимия беспозвоночных", Наука, Л., 1968.
4. Годовиков Н.Н., Годына Е.И., Кабачник М.И., Михельсон М.Я., Розенгарт Е.В., Яковлев В.А., Докл.АН СССР, 1963, 151, 1104.
5. 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.

6. Розенгарт Е.В., Автореферат диссерт., Л., 1964.
7. Яковлев В.А., "Кинетика ферментативного катализа", Наука, М., 1965.
8. Бресткин А.П., Розенгарт Е.В., этот сборник, 1966, 3, 231.

УДК 541.128.5

THE INHIBITORY SPECIFICITY OF CHOLINESTERASE FROM THE
SQUID OPTICAL GANGLIA. II. ANTICHOLINESTERASE ACTIVITY
OF THE O-ETHYL-S-ALKYL-METHYLTHIOPHOSPHONATES.

E.V. ROZENGART

Sechenov Institute of Evolutionary Physiology and Bio-
chemistry, Leningrad.

Received March 14, 1968.

The inhibition activity of the O-ethyl-S-alkyl-methyl-
thiophosphonates $[C_2H_5O(CH_3)P(O)SR$ where R are $(CH_2)_n C(CH_3)_3$
($n=2-6$) and $(CH_2)_m CH(CH_3)_2$ ($m=2$ and 4)] on the Squid cho-
linesterase [1,3] has been estimated as K (it is equal to
the bimolecular rate constant k_{II} at $t=0$) [8]. All data are
obtained at 25° and pH 7.5 and are listed in Table 1 (see
Russian text). The results for squid ChE represented in
this paper are compared with those ones for serum ChE and
erythrocyte acetyl-ChE [4,5,6] (see Fig in Russian text:
lg K plotted against the number of CH_2 -groups "n"; I, ChE;
II, acetyl-ChE; III, squid ChE). There is essentially dif-
ference between squid ChE and ChE & acetyl-ChE. The results
of "designing" the $C(CH_3)_3$ -group on the different distances
from the ester bond are listed in Table 2 (see Russian text).
The "designing" this group at $n=2$ is high specificity for
squid ChE only. (The compounds with $C(CH_3)_3$ -containing alkyl
are compared with isomeric norm.alkyl derivatives).

All these data are discussed in connection with the
different configuration of the hydrophobic area at the
active sites of ChE's.

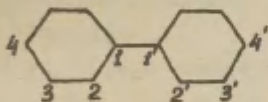
О ВЛИЯНИИ НИТРОЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИОННУЮ
СПОСОБНОСТЬ ФЕНИЛБЕНЗОЛЬНЫХ СИСТЕМ

В.В.Зверев, Г.П.Шарнин, И.Д.Морозова

Казанский химико-технологический институт им.С.М.Кирова и Институт органической и физической химии им.А.Е.Арбузова АН СССР
г.Казани

Поступило 25 января 1968 г.

Ароматические молекулы, содержащие несколько конденсированных ядер, являются интересным объектом для изучения механизма влияния заместителей и зависимости реакционной способности от структуры соединения. Введение фенильного заместителя в молекулу бензола увеличивает его реакционную способность, в то время как введение нитрофенильного заместителя понижает её [1]. Теоретическое изучение проблемы относительной реакционной способности фенилбензолевых систем и их производных усложняется из-за малой затрудненности поворота колец в случае дифенила [2], но облегчается тем, что единственным фактором, отличающим молекулу бензола от фенилбензолевой системы, является мостиковая связь типа I-I'



Именно поэтому к данной проблеме может быть применена хорошо разработанная теория возмущений [3].

Основная часть нашей работы посвящена изучению влияния нитрозаместителей на константу скорости электрофильного замещения в положении 4' дифенила. Вычисления сопоставляются с данными конкурирующего нитрования нитродифенилов [1], а результаты относятся к общей проблеме влияния заместителей на реакционную способность фенилбензолевых систем в реакциях, идущих через образование переходного состояния, близкого к σ -комплексу [4,5].

Для расчета реакционной способности углеводов с конденсированными ядрами Дьюар ввел индексы N_r [4]. Для фенилбензолных молекул можно найти лучшее приближение к истинной величине энергии лаколизации, рассмотрев зависимость индексов N_r от коэффициента сопряжения колец γ , определяемого отношением соответствующих резонансных интегралов:

$$\beta_{11'} = \gamma \beta \quad (1)$$

и пропорционального косинусу угла между плоскостями колец [6]. Факторы парциальной скорости электрофильного замещения можно рассматривать по уравнению

$$\lg \frac{k_r}{k_s} = (N_r(\gamma) - N_s) \cdot \rho \quad (2)$$

где ρ - константа реакции, разности $N_r(\gamma) - N_s$ можно считать арильными константами фенилбензолных систем.

Зависимость индексов N_r от γ находится из алгебраических вычислений атомных коэффициентов несвязывающих молекулярных орбит остаточных молекул, например, для n -положения в дифениле [3,7]

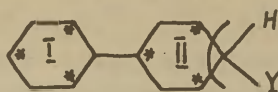
$$N_4 = \frac{8}{\sqrt{12 + 3\gamma^2}} \quad (3)$$

Используя разложение $N_4(\gamma)$ в ряд, уравнение (2) можно переписать в виде

$$\lg \frac{k_r}{k_s} = -\alpha \cdot \gamma^2 \cdot \rho \quad (4)$$

Для n -положения дифенила $\alpha = 0,2885$. Для полифенильных молекул α будет включать в себя коэффициенты сопряжения всех колец [7].

Активация электрофильного замещения в фенилбензолных молекулах достигается за счет того, что в переходном состоянии положительный электронный заряд атакующего кольца частично смещается на нереагирующие кольца. В приближении простого метода молекулярных орбит для каждого из помеченных звездочкой положений первого кольца дифенила



изменение заряда Δq_s равно [7]

$$\Delta q_s = \frac{x^2}{12 + 3x^2} \quad (5)$$

Как будет показано ниже, такая делокализация заряда играет существенную роль в передаче влияния заместителей.

Молекулы с гетероатомами и заместителями являются более сложными системами для изучения их методом молекулярных орбит. Чтобы найти подходящий квантово-химический вариант рассмотрения нитрогруппы и яснее представить ее влияние на реакционную способность фенилбензольной системы, это влияние можно разделить на отдельные составляющие. Проблеме разложения влияния заместителя на мезомерную и индукционную составляющие посвящено несколько работ [8, 9]. Мы будем придерживаться определений Джаффе [8] считая, что M_π - чисто мезомерное влияние, J_π - π - кулоновское влияние, J - индукционный эффект, который представляет собой сумму влияния последовательной поляризации σ - связей и эффекта поля. Все величины (в единицах β) рассматриваются как разности энергии локализации соответствующей возмущенной и невозмущенной структуры при использовании теории возмущений.

Индукционный эффект заместителя представляется как

$$J = (L_r)_{\text{инд.}} - L_r = \sum_s \Delta q_s \Delta \alpha_s + k \Delta \alpha_r \quad (6)$$

где Δq_s - изменение электронной плотности положения s в первоначальном и в переходном состоянии молекулы, определяемое по формулам вида (5); $\Delta \alpha_s$ - изменение кулоновского интеграла атома углерода s под воздействием последовательной поляризации σ - связей и эффекта поля. При определении $\Delta \alpha_s$ Джаффе учитывает лишь последовательную поляризацию σ - связей.

$$\Delta\alpha_s = \varepsilon^{n_s} \Delta\alpha_N \quad (7)$$

Дьюар, наоборот, рассматривает только эффект поля, считая его функцией расстояния от заместителя до реакционного центра [9]. По формуле (6) индуктивное влияние заместителя проявляется через взаимодействие его как с центром реакции, так и со всеми атомами, на которых в переходном состоянии изменяется плотность π - электронного заряда, и может быть рассмотрено как суммарный эффект поляризации σ - связей и эффекта поля.

Подробный анализ влияния π - нитрозаместителя проводится в таблице I. За счет вклада M_π нитрогруппа активирует молекулу, поскольку введение группы, изосопряженной с NO_2 увеличивает сопряженную систему.

Таблица I.

Влияние нитрозаместителя на энергию локализации дифенила и бензола

Положение	M_π	J_π	J
4 бензол	$\frac{-1}{3\sqrt{3}} \gamma_N^2$	$\frac{\Delta\alpha_0}{6} \gamma_N^2$	$\frac{1}{3} (1 - \frac{\gamma_N^2}{6}) \sum^{I+} \Delta\alpha_s + k\Delta\alpha_r$
4' дифенил	$\frac{-1}{12\sqrt{3}} \gamma_N^2 \gamma^2$	$\frac{\Delta\alpha_0}{24} \gamma_N^2 \gamma^2$	$\frac{1}{12} (\underbrace{\sum^I \Delta\alpha_s - \sum^{II+} \Delta\alpha_s}_{\alpha}) \gamma^2 + \frac{1}{3} \underbrace{\sum^{II} \Delta\alpha_s + k\Delta\alpha_r}_{\sigma}$

* Суммирование по помеченным звездочкой положениям I или II кольца.

Составляющая влияния нитрогруппы J_π дезактивирует молекулу, причем, величина вклада определяется кулонов - оким интегралом атома кислорода. M_π и J_π составляют вместе мезомерный эффект нитрогруппы. Его абсолютное значение зависит от степени сопряжения нитрогруппы с кольцом т.е. от величины резонансного интеграла β_{N-C} , точнее,

от $\gamma_N = \frac{P_N - c}{P_N - o}$ Если обозначить величину мезомерного влияния нитрогруппы в n - положении бензола через 4ω , то для положения 4' дифенила оно выразится как $\omega\gamma^2$, где

$$\omega = \frac{1}{12} \gamma_N^2 \left(\frac{\Delta\alpha_o}{2} - \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \quad (8)$$

Трансмиссионный фактор эффекта равен $\delta^2/4$.

Индукционное влияние нитрогруппы в n - положении дифенила представляется в виде

$$J = \alpha\gamma^2 + c \quad (9)$$

Слагаемое c определяется прямым воздействием заместителя на атакуемое кольцо, а величина $\alpha\gamma^2$ представляет собой взаимодействие π - электронных зарядов I кольца и индукционного потенциала заместителя.

Величина $\alpha\gamma^2$ составляет часть индукционного эффекта, поскольку она почти не зависит от степени сопряжения нитрогруппы с кольцом, и обращается в нуль при отсутствии сопряжения колец. Поскольку индукционное воздействие заместителя на первое кольцо значительно, то величина $\alpha\gamma^2$ может составлять основную часть дезактивирующего влияния нитрогруппы. Если в σ - комплексе дифенила смещение π - электронного заряда неатакуемого кольца активирует замещение, то при наличии нитрозаместителя или другого электроноакцепторного заместителя оно одновременно дезактивирует замещение.

Суммарный эффект нитрогруппы на реакционную способность n - положения дифенила представляется в виде

$$S = b\gamma^2 + c, \quad b = \omega + \alpha \quad (10)$$

Для o -, m - и p - заместителей величины b и c имеют разные значения, причем для m - заместителя мезомерный вклад ω вообще отсутствует.

Влияние заместителей на реакционную способность o - положения описывается тем же самым уравнением (10). Неактивное в дифениле, m - положение в нитродифенилах дезактивировано за счет прямого индукционного влияния c .

Суммируя сказанное выше, для положения 4' в дифениле и его замещенных имеем систему уравнений

$$\lg k_4/k_5 = -a\gamma^2\rho \quad - \text{ для дифенила} \quad (II)$$

$$\lg k_4'/k_5 = [(b-a)\gamma^2 + c]\rho \quad - \text{ для 4-нитродифенила} \quad (I2)$$

$$\lg k_4''/k_5 = [(b'-a)\gamma'^2 + c']\rho \quad - \text{ для 2-нитродифенила} \quad (I3)$$

$$\lg k_4'''/k_5 = [(b+b'-a)\gamma'^2 + c + c']\rho \quad - \text{ для 2-4-динитродифенила} \quad (I4)$$

Уравнения вида (I2) могут отражать влияние широкого класса заместителей в реакциях, идущих через образование переходного состояния, близкого к σ - комплексу. Поскольку введение σ - заместителя изменяет величину коэффициента сопряжения колец γ , то влияние нескольких заместителей на реакционную способность фенилбензольной системы будет, очевидно, отступать от принципа аддитивности [10].

Дальнейший анализ системы (II-I4) проведен при использовании данных конкурирующего нитрования нитродифенилов. Правые части уравнений были приравнены экспериментальным значениям логарифмов парциальных факторов скоростей замещения [I].

$$\begin{aligned} -a\gamma^2\rho &= 1,248 \\ [(b-a)\gamma^2 + c]\rho &= 0,058 \\ [(b'-a)\gamma'^2 + c']\rho &= -0,062 \\ [(b+b'-a)\gamma'^2 + c + c']\rho &= -1,091 \end{aligned} \quad (I5)$$

Легко видеть, что независимо от величины c, c', b' , всегда

$$(\gamma^2 - \gamma'^2) \cdot b \cdot \rho = -0,154 \quad (I6)$$

т.е. коэффициент сопряжения колец в σ - нитродифениле меньше, чем в дифениле. При переходе от монозамещенных

структур к 2-4-динитродифенилу нарушается принцип аддитивного влияния заместителей. В дизамещенной молекуле влияние π -заместителя осуществляется уже при другом значении γ .

Поскольку величина c всегда больше нуля, суммарное влияние как π -, так и o -нитрофенильного заместителя ($b-a$), передаваемое по π -системе, активирует молекулу. Окончательное суждение о величинах b и c можно сделать, лишь приняв определенную степень затухания индуктивного воздействия на кулоновские интегралы атомов.

Обычно для выбора параметров в теории молекулярных орбит используют какие-либо эмпирические величины. В данном случае постоянные b и c связываются со значением констант заместителя b^+ и b_I в бензоле [10]:

$$4\omega = b^+ - b_I \quad (17)$$

$$\frac{1}{3} \left(1 - \frac{\gamma_N^2}{6}\right) \sum \Delta\alpha_s + k\Delta\alpha_r = b_I \quad (18)$$

Затухание индукционного эффекта с удалением от заместителя рассмотрено в нескольких вариантах

$$\Delta\alpha'_s = \epsilon^{n_s} \Delta\alpha_N \quad (19)$$

$$\Delta\alpha_s^2 = \Phi \frac{\cos \theta}{r_{Ns}^2} \quad (20)$$

$$\Delta\alpha_s^3 = F \frac{1}{r_{Ns}} \quad (21)$$

Поскольку атомы дипольной группы сольватированы и она несет некоторый эффективный заряд [9], потенциал поля дипольного заместителя содержит составляющую, пропорциональную расстоянию от заместителя в первой степени (21).

(Следуя Дьюару [9], расстояние отсчитывалось от атома азота). Экранизация такого рода не может быть полной, поэтому должна остаться дипольная составляющая $\cos \theta / r$ потенциала поля.

Константы $\Delta\alpha_N$, Φ , F находятся из уравнения (18). Оцененное таким образом значение $\Delta\alpha_N$ лежит в пределах обычно используемых добавок к кулоновскому интегралу атома

азота [6] (при $\epsilon = 1/3$ $\Delta\alpha_N = -37,6$ ккал/моль). В каждом варианте расчета индукционного влияния его составляющая, передаваемая через мостик по π -механизму, $\sim \chi^2$ превосходит прямое влияние С.

По уравнениям (II-I4) проведены вычисления $eq R_v^*/R_5$ при $\rho = -6,22$ [10] и $k = 0$ (Таблица 2). Выбор величины k и ρ обсуждается ниже.

Таблица 2

1	2	3	4	5	6	7	8
Соединение	χ^2	$\epsilon=0,1$	$\epsilon=1/3$	$\epsilon=0,426$	$\frac{\cos \theta}{r^2}$	$\frac{1}{r}$	Эксперимент. значения [I]
o-НДФ ^{а)}	0,57	0,268	-0,090	-0,321	0,152	-2,158	-0,062
m-НДФ	0,70	1,186	0,721	0,507	0,565	-0,832	0,489
p-НДФ	0,70	0,367	0,351	0,224	0,018	-0,814	0,058
o-p-ДНДФ ^{б)}	0,57	-0,436	-0,844	-1,200	-0,934	-4,036	-1,091

^{а)} НДФ - нитродифенил, ^{б)} ДНДФ - динитродифенил.

В отдельных вариантах расчета при единственном параметре $\chi^2 = 0,57$ описываются четыре экспериментальные точки. Совпадение вычисленных и опытных значений $eq R_v^*/R_5$ посредственное и трудно отдать предпочтение определенному механизму. Однако, из сопоставления столбцов 6, 7 и 8 таблицы 2 видно, что вклад дипольной составляющей представляет собой большую часть истинного значения потенциала поля. Далее, как порционные составляющие наилучшего приближения были рассмотрены эффект поля и последовательная поляризация σ -связей при $\epsilon = 1/3$ и

$$\Delta\alpha_3 = c_1 \Delta\alpha_1 + c_2 \Delta\alpha_2 + c_3 \Delta\alpha_3$$

$$c_1 + c_2 + c_3 = 1$$

Методом наименьших квадратов найдено, что при среднем квадратичном отклонении 0,01

$$c_1 = 0,26 ; c_2 = 0,68 ; c_3 = 0,06,$$

т.е. вклад эффекта поля является доминирующим. В последнем случае, описывая затухание индуктивного влияния, мы ввели

три константы, имея четыре экспериментальные точки. Так что наш вывод не имеет общего значения. Обсуждаемая проблема содержит много противоречивых данных [11], и вопрос влияния нитрогруппы в фенилбензольных системах требует дальнейшего изучения.

Обсудим теперь справедливость некоторых приближений. Коэффициент k в уравнении (6) представляет собой разность электронной плотности у атакующего атома в первоначальном и в переходном состоянии [5]. Кроме того, $k \Delta \alpha_r$ можно рассматривать как величину, косвенно учитывающую индукционное влияние на энергию σ -связей. Однако, при варьировании k (0,25; 0; -0,25) принципиальных изменений в соотношении столбцов таблицы 2 и в степени затухания индукционного эффекта не наблюдается.

При определении мезомерной составляющей влияния нитрогруппы по формуле (17) кроме электрофильной константы $\sigma^+ = 0,79$ была использована также константа Гаммета $\sigma = 0,778$, что дает лишь незначительный сдвиг рассчитанных величин. Выбор величины ρ в уравнении (II) строго не обоснован, поэтому предлагаемые в таблице 2 значения χ , вероятно, несколько завышены.

При выводе уравнений (II-14) дробные выражения для $N_r(\chi)$ и $\Delta q_r(\chi)$ были разложены в ряды. Отброшенные члены малы по величине, кроме того все зависимости, найденные с исходными выражениями, в принципе остаются теми же.

В ы в о д ы

1. В фенилбензольных системах смещение π -электронного заряда с неатакуемого кольца, сопровождающее образование переходного состояния в реакциях электрофильного замещения, является существенным эффектом в передаче влияния заместителей.

2. В приближении простого метода молекулярных орбит индукционное влияние нитрогруппы в дифениле описывается через электростатическое возмущение кулоновских интегралов и последовательную поляризацию σ -связей, причем

дипольная составляющая поля представляет собой большую часть потенциала поля.

Л и т е р а т у р а

- I. И.Ф.Фаляхов, Г.П.Шарнин, И.В.Мойсак, Е.Е.Грязин. Труды КХТИ им.С.М.Кирова, 35, 565 (1967)
- 2 F.J. Adrian, J. Chem. Phys. 28,608 (1958)
- 3 H.C. Longuet-Higgins, J. Chem. Phys. 18,283 (1950)
- 4 M.J.S. Dewar, T. Mole, J. Chem. Soc., 1956, 3576,3581
- 5 G.W. Wheland, J. Am. Chem. Soc. 64,900 (1942)
- 6 Э.Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, "Мир", Москва, 1965.
- 7 В.В.Зверев, Г.П.Шарнин, И.Д.Морозова, Изв.АН СССР, Сер.хим. 404 (1968).
- 8 H.H. Jaffe, J.Am. Chem. Soc. 77,274 (1955)
- 9 M.J.S. Dewar, P.J. Grisdale, J.Amer. Chem. Soc.84,3539(1962)
- IO Ю.А.Еданов, В.И.Минкин. Корреляционный анализ в органической химии. Изд.Ростовского университета, 1966.
- II В.А.Пальм. Основы количественной теории органических реакций "Химия" 1967 .

УДК 547.546+543.878

The Effects of Nitrosubstituents
on the Reactivity of Phenylbenzene Systems.

V.V.Zverev, H.P.Sharnin, I.D.Morosova

Kazan Institute of Chemical Engineering and
Institute of Organic and Physical Chemistry of
the Academy of Science of the USSR, Kazan

Received January 25, 1968

Summary

The MO treatment of inductive and mesomeric effects of nitrogroup has been carried on for the biphenyl system. Some equations for the reactivity of substituted and unsubstituted phenylbenzene systems have been derived. It is shown that in some cases the effects of several substituents violate the additivity rule.

The calculated values of the relative rates of nitration are compared with the experimental ones. They are close to each other, when the inductive effect of NO_2 group is taken to consist of the field effect and the successive polarization of intervening σ -bonds, the main part of field potential being the component $\cos\theta/r$. But the last result has been obtained using three adjustable empirical parameters to correlate four experimental data.

О ПРОБЛЕМЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО УЧЕТА ПОЛЯРНОГО СОПРЯЖЕНИЯ В РЯДУ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Л. Е. Х о л о д о в

Всесоюзный научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт, Москва

Поступило 29 февраля 1968 г.

Количественный учёт полярного сопряжения для замещённых производных бензола разрабатывался за последние годы весьма плодотворно многими учёными в разных странах, и в этой области имеются значительные успехи как в плане практической (успешные корреляции), так и в плане теоретических обоснований, что особенно важно^{1,2)}. Что касается ароматических гетероциклических систем, то здесь проблема находится в самой начальной стадии развития^{2,3)}. Решение этой проблемы важно не только в связи с бурным развитием этой области химии, но и в связи с тем, что переходя от бензола к другим ароматическим системам можно в какой-то мере проверить основные теоретические посылки для количественного учёта сопряжения, а это может способствовать созданию стройной и единой теории проводимости эффектов сопряжения.

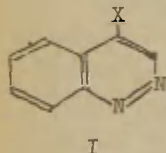
Разумеется, настоящая работа не ставит своей целью решение проблемы количественного учёта полярного сопряжения для гетероциклических систем, мы лишь сделали попытку наметить основные, с нашей точки зрения, вопросы, обобщить и критически рассмотреть имеющиеся к настоящему времени данные.

В литературе имеется довольно обширный материал по успешному применению уравнения Гаммета в классическом виде для разнообразных гетероциклических систем^{2,3)}. Однако, даже в этом случае возникает ряд проблем. Какими константами пользоваться - $\sigma_{\text{пара}}$ или $\sigma_{\text{мета}}$?

Для выбора в случае моноциклов предложено⁴⁾ проводить мысленную изоэлектронную замену гетероатомов в кольце так, чтобы кольцо превратилось в бензольное. Для этого гетеро-

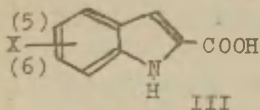
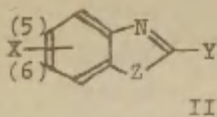
атомы с $2p_z$ электронами (такие как $-O-$, $-S-$, $-NR-$, $-Se-$) заменяют на $-CH=CH-$ группу, а с одним $2p_z$ электроном ($-N=$, $-N=$ и др.) — $-CH=$ группой. После такой замены смотрят в каком положении относительно друг друга оказались меняющийся заместитель и реакционный центр. Сложнее обстоит дело, если реакционным центром оказывается сам атом с двумя $2p_z$ электронами или группа, присоединённая к этому атому. В таких случаях тип константы определяют подбором, например, в реакции гидролиза ацетильной группы $4-X^{*})-I-$ -ацетилпирезолах оказалась приемлемой $\sigma_{пара}$ -константа⁵⁾.

В ряде случаев, когда реакционным центром оказывается один из атомов гетероцикла для выбора типа константы необходимо точно знать какой именно атом. Часто это самой собой разумеется, например, в реакции протонирования замещённых пиридинов⁶⁻⁸⁾ или в реакции нуклеофильного замещения хлора в 2-Cl-4-X-хинолинах⁹⁾. Иногда же требуется дополнительное исследование. Например, в зависимости от того, какой атом азота протонируется в 4-X-циннолинах (I) нужно использовать либо $\sigma_{пара}$, либо $\sigma_{мета}$ (по аналогии с 4-X-замещёнными хинолинами и изохинолинами). Применение $\sigma_{мета}$ -констант (если H^+ идёт к $N(2)$) даёт неудовлетворительную корреляцию, а $\sigma_{пара}$ — удовлетворительную¹⁰⁾, при этом величина ρ близка к таковой в ряду 4-X-хинолинов⁷⁾.



Более сложная проблема в выборе констант возникает в случае конденсированных систем, когда реакционный центр и заместитель находятся в разных кольцах. Если одно из колец бензольное, речь может идти о преобладающем пути передачи электронных эффектов. Так было показано^{3, 11-15)}, что в бензазолах типа II основной электронный эффект передаётся через $-N-$ атом, а не через атом с двумя $2p_z$ электронами, так что для пятого положения можно использовать $\sigma_{мета}$, а для шестого $\sigma_{пара}$ -константы.

*Здесь и далее "X" — меняющийся заместитель, а "Y" — реакционный центр.



лов^{3,16}). В последнем случае для 5-(или 6)-X-индолкарбоновых-3 кислот (III) было показано, что передача эффектов осуществляется в основном через =C-атом, а для 5-(или 6)-X-индолкарбоновых-2 кислот - примерно одинаково и через =CH- и через-NH-группу. Это согласуется с использованием для оценки влияния заместителей на pK_a индол-3-карбоновых к¹⁷) слот в случае 5-X-замещённых $\sigma_{\text{мета}}$, 6-X - $\sigma_{\text{пара}}$ -констант. Когда реакционным центром является атом азота в индолах, то наоборот для 5-X использовались $\sigma_{\text{пара}}$, а для 6-X - $\sigma_{\text{мета}}$ - константа¹⁸). Для заместителей в положении 4 и 7 бензазолов(II) и индолов (III) константы $\sigma_{\text{пара}}$ и $\sigma_{\text{мета}}$ оказались не пригодными. Для этих заместителей в ряду бензтиазолов был определён на примере одной из реакционных серий набор специальных констант¹⁹), которые были использованы в некоторых других сериях в ряду бензтиазола, например^{19,20}) Аналогично возникла необходимость в новом наборе специальных констант для 6 (или 7)-X-хинолинов.³⁾

Таким образом, при переходе от бензола к гетероциклической системе возникает ряд проблем, связанных с взаимным расположением заместителя и реакционного центра.

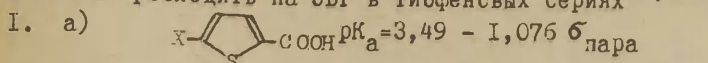
Кроме того, важным дополнительным фактором в оценке реакционной способности гетероциклических систем является эффект взаимодействия с гетероатомом (ЭВГ). Если имеет место специфическое взаимодействие данного заместителя с гетероатомом, то оно выразится в отклонении от уравнения Гаммета²²). Если с гетероатомом взаимодействует реакционный центр, то можно ожидать, что такое взаимодействие будет примерно постоянным во всех членах серии (при любых X) и

Джаффе предложил уравнение, позволяющее учитывать передачу по обоим путям.

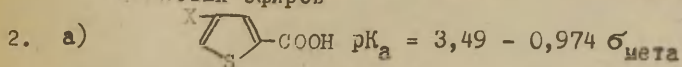
$$\lg k/k_0 = \rho_1 \sigma_{\text{мета}} + \rho_2 \sigma_{\text{пара}} \quad (I)$$

С помощью этого уравнения были подвергнуты анализу системы бензазолов типа II и система индо-

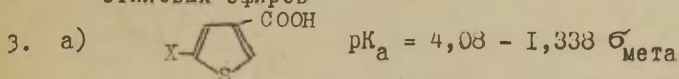
птому уравнение Гаммета будет соблюдаться, но и в этом случае взаимодействие легко обнаруживается, поскольку оно войдет в величину Igk_0 и отразится на величине ρ . Это можно проследить на ЭВГ в тиофенских сериях^{23,24}):



б) щелочное омыление этиловых эфиров $Igk = 3,213 + 3,05 \sigma_{пара}$



б) щелочное омыление этиловых эфиров $Igk = 3,213 + 2,602 \sigma_{мета}$



б) щелочное омыление этиловых эфиров $Igk = 3,206 + 1,656 \sigma_{мета}$

И в серии 2а и в серии 3а применимы $\sigma_{мета}$ -константы, но в серии 2а величина ρ по сравнению с таковой в серии 1а почти не изменилась - в обоих случаях имеет место одинаковый ЭВГ - а при переходе от 1а к 3а - когда ЭВГ изменяется - изменение величин ρ существенное. В случае гидролиза соответствующих этиловых эфиров влияние ЭВГ так велико, что проводимость из положения 5 и 4 различна: в сериях 1б и 2б ρ значительно разнятся между собой, однако изменения величин ρ при переходе к серии 3б (когда ЭВГ меняется) значительно больше.

Во всех приведённых выше примерах авторы исходили из приложимости к гетероциклам уравнения Гаммета в его первоначальном виде, таким образом предполагалось, что влияние заместителей в гетероциклическом ряду, также как и в ряду бензола, "спределяется суммарным действием по индукционному эффекту и по эффекту сопряжения и что соотношение этих эффектов таково же, что и в ряду бензола. Последнее в общем случае с необходимостью ниоткуда не вытекает. Вот несколько примеров неправомерности "бензольных аналогий" в гетероциклическом ряду.

Брисон в 1960 году²⁵) применил уравнение

$$pK_a = pK_a^0 + \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R \quad (2)$$

- 249 -

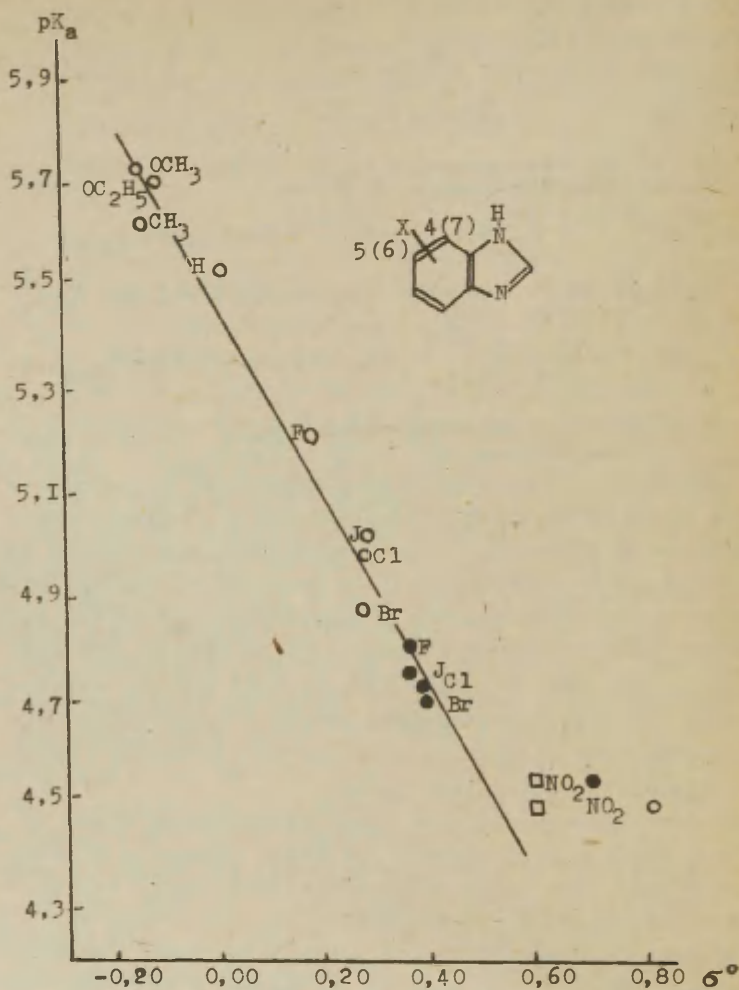


Рис. 1. Корреляция величин pK_a бензимидазолов^{27,28)} с σ_{para}^o (○) и σ_{meta}^o -константами (●) для заместителей в 5(6)- и 4(7)-положениях соответственно. (□) - корреляция σ_I -константами. (30°, 0,1н. NaCl, 5%-ный спирт).

для оценки влияния заместителей на основность "мета"-замещённых пиридинов, хинолинов и изохинолинов. Отклонения экспериментальных величин pK_a от вычисленных по этому уравнению сказались значительно меньше, чем по уравнению Гаммета. Неточность уравнения с использованием $\sigma_{\text{мета}}^-$ -констант в том, что при этом негласно принимается соотношение между ρ^R ("резонансным") и ρ^I ("индукционным") как у бензола: $\rho^R/\rho^I=0,3$. Опыт Брисона показал, что это не так: это отношение - не такое же как в карбоциклических системах.

Фишер с сотрудниками в 1965 году²⁶⁾ убедительно показал, что для некоторых электрофильных реакций по азоту в ряду 4-замещённого пиридина в случае электроноакцепторных заместителей (-M-типа: NO_2 , COCH_3 , CN и т.д.) не наблюдается эффект сопряжения с электронами реакционного центра - N-атом. Для этих заместителей $\rho^R=0$, а практически для корреляции были использованы σ_I^R -константы.

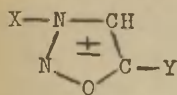
Отсутствие передачи эффекта сопряжения в случае -M-заместителя наблюдалось также нами на примере оценки влияния заместителей в 5(6)- и 4(7)-положениях на основность бензимидазола (Величины pK_a из работ^{27,28)}). Для всех 10 заместителей типа +M, а также водорода и метила наблюдалась хорошая корреляция $\sigma_{\text{пара}}^-$ [для 5(6)-положения] и $\sigma_{\text{мета}}^0$ [для 4(7)-положения] константами:

$$\lg K_a = -5,65 + 1,38 \sigma^0.$$

Однако точки для соединений с нитро-группой и в 4(7)- и в 5(6)-положениях очень сильно отклоняются от прямой (рис.1). Предположить прямое полярное сопряжение с NO_2 -группой нельзя - отклонение в эксперименте противоположно по знаку: величины pK_a завышены, а при наличии прямого сопряжения они должны были уменьшиться. Если же использовать для NO_2 -группы σ_I^- -константу, то отклонения становятся значительно меньше.

Нами на целом ряде примеров²⁹⁻³¹⁾ было показано, что в ряду своеобразных ароматических систем - сиднониминов (IУ) из третьего положения кольца в пятое передаётся иск-

лучительнос индукционный эффект, следовательно, полярное сопряжение не наблюдается, однако неполярное сопряжение, ψ (когда $\chi = C_{6H_5}$), в ряде случаев имело место (см. пример на рис. 2).



IV

В ряду азотсодержащих гетероциклов очень интересной оказалась проблема электронного влияния заместителей, находящихся в α -положении к азоту - реакционному центру. Рассмотрим этот случай подробнее. В бензольном ряду передача эффектов заместителей из орто-положения подобна в электронном отношении передаче из пара-положения, это общеизвестно. Чартону⁷⁾ удалось на многочисленных примерах подтвердить это корреляционными уравнениями - влияние орто-заместителей весьма успешно можно учесть, используя $\sigma_{\text{пара}}$ -константы; применение же других констант даёт гораздо меньшую точность. Следовательно, как и для пара положения $\rho_R / \rho_I = 1$. Этот же автор показал⁷⁾, что указанный принцип соблюдается при переходе к гетероциклической системе, если реакционный центр лежит вне кольца, как например, при протонировании N-окиси пиридина, где, как известно, протон присоединяется к C-атому, и в этом случае наиболее точно влияние α -заместителя удаётся учесть $\sigma_{\text{пара}}$ -константами. Однако во всех случаях, когда реакционным центром является N-атом, влияние заместителей в α -положении плохо описывается $\sigma_{\text{пара}}$ -константами, гораздо выше точность при применении σ_I -констант в случае пиридина и $\sigma_{\text{мета}}$ -констант в случае 2-X-хинсолина и I-X-изохинолина⁷⁾. Это свидетельствует о том, что изменилось соотношение индукционного и резонансного эффектов по сравнению с бензолом, а именно увеличился удельный вес индукционного эффекта: для перечисленных гетероциклов $\rho_R / \rho_I = C + 3$. Аналогичную закономерность наблюдал Чартон³²⁾ в ряду имидазолов и бензимидазолов - для этих гетероциклов заместители во 2- и в 4-положении являются альфа-заместителями по отношению к протонируемому N-атому в положении 3 - и в этих сериях

корреляция $\sigma_{\text{мета}}$ -константами значительно лучше.

Большое значение имеет оценка эффектов прямого полярного сопряжения в гетероциклическом ряду. В бензольном ряду эта проблема весьма удовлетворительно решается уравнением Окава-Цуно. Для гетероциклов это уравнение, насколько нам известно, применено ещё не было. В некоторых случаях было с успехом использовано менее точное уравнение Брауна-Окамото. Например, использование σ^+ и σ^- -констант для +M и -M заместителей соответственно позволило Джаффе³³⁾ гораздо точнее ($r=0,992$) описать влияние заместителей на величину pK_a N-окисей 4-(или 3-)-X-пиридинов, чем при использовании только σ -констант ($r=0,967$). Обнаружен эффект прямого сопряжения +M-заместителей в четвёртом положении пиридина в реакции протонирования атома азота (pK_a 4-X-пиридинов)²⁶⁾. Однако было найдено, что в серии кватернизации пиридинов в нитробензоле этот эффект либо вообще отсутствует, либо очень мал; авторы объясняют это тем, что в отличие от воды нитробензол не способствует разделению зарядов, которое необходимо для осуществления прямого сопряжения.

Тем более кажется удивительным предположение Иллуминати с сотрудниками³⁴⁾ о том, что в хинолинах из второго положения в четвёртое (т.е. в случае "мета"-позиции) возможна передача эффекта прямого сопряжения.

При исследовании метоксидехлорирования 2-замещённых 4-хлорхинолинов эти авторы получили³⁴⁾ разброс точек в координатах $\lg k - \sigma_{\text{мета}}$ (рис.3). На основании полученных данных была проведена прямая через точки, соответствующие заместителям CH_3 , H и CN на том основании, что эти заместители не могут участвовать в прямом сопряжении с реакционным центром - с $\text{C}_{(4)}$ -атомом хинолинового ядра. Выпадение остальных констант (рис.3) рассматривалось авторами как свидетельство прямого сопряжения реакционного центра -M-типа с заместителями +M-типа в мета-положении, были вычислены особые мета-константы, характеризующие это сопряжение. Однако, когда мы дополнили эту серию кинетичес-

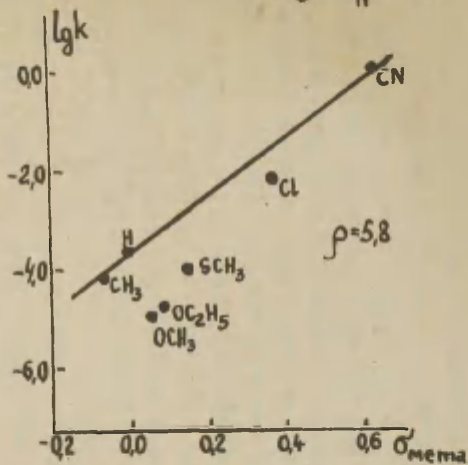
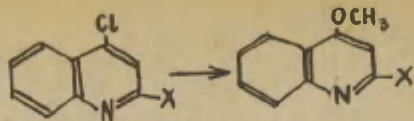


Рис. 3³⁴⁾

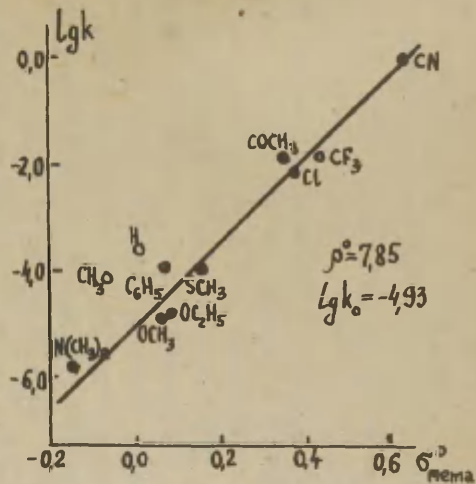


Рис. 4

Влияние заместителей во втором положении хинолинового ядра на скорость реакции метоксиدهлорирования 4-хлорхинолинов (CH_3ONa , метанол, 75°).

кими данными для других заместителей различного типа (COCH_3 , NMe_2 , CF_3)³⁵, то получили удовлетворительную корреляцию $\sigma_{\text{мета}}$ -константами, (рис.4) из которой выпадают лишь данные для водорода и метила как заместителей. Таким образом, эффект прямого сопряжения здесь не обнаруживается.

Все приведённые выше примеры свидетельствуют об изменении относительной доли эффекта сопряжения для гетероциклов по сравнению с соединениями бензольного ряда, как правило это изменение в сторону уменьшения доли сопряжения.

Это позволяет считать, что в общем случае применение уравнения Гаммета в основном виде для гетероциклических соединений очень не строго и факт его соблюдения скорее можно считать исключением, чем закономерностью. Можно принять, что в гетероциклических сериях влияние заместителя в общем случае (при отсутствии ЭГГ) проводится к реакционному центру суммарно по двум механизмам, - по индукционному эффекту и по эффекту сопряжения, и более верно было бы прилжить уравнение типа 2 (или $\lg k/k_0 = \rho^* \sigma^* + \rho_R \sigma_R$).

Путь определения для каждого гетероцикла и каждого местоположения заместителя и реакционного центра нового набора σ -параметров необычайно трудоёмок, и в общем сводит на нет практический смысл подобных корреляций.

Уравнение типа I исходит из принципиально неверной предпосылки, - нельзя в ароматической системе разделять эффект заместителя (особенно эффект сопряжения) по двум направлениям. Сравнительно высокая точность уравнения I, по нашему мнению, связана с тем, что в $\sigma_{\text{мета}}$ и $\sigma_{\text{пара}}$ -константах разный удельный вес индукционного эффекта и эффекта сопряжения и поэтому их линейная комбинация может гибко реагировать на изменение соотношений этих эффектов в той или иной серии.

Для использования уравнения типа 2 также имеются препятствия практического характера: если имеется набор достаточно универсальных индукционных констант заместителей, то проблема резонансных констант (σ_R) окончательно не решена, хотя имеются убедительные доводы¹⁾ в пользу примене-

ния величин $\sigma_R = \sigma^0 - \sigma^+$ (для +M заместителей) и $\sigma = \sigma^0 - \sigma^-$ (для -M заместителей), а также в пользу величин $\sigma_R = \sigma^0$ пара - 0,116*.

Были предприняты попытки сравнить проводимости эффекта заместителей в гетероциклическом и бензольном рядах. Для этого сравнивали³⁵⁾ величины ρ в сериях А и Б с одинаковым реакционным центром У и вычисляли "коэффициент проводимости"

$$(A) \quad \gamma = \rho_{\text{het}} / \rho_{\text{Ph}} \quad I_{gk}/k_0 = \rho_{\text{het}} \cdot \sigma$$

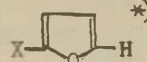
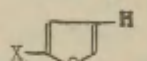
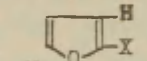
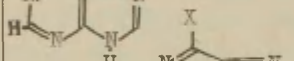
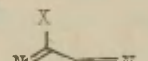
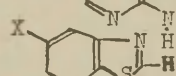
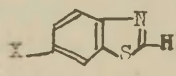
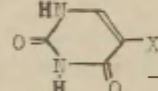
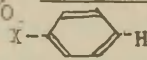
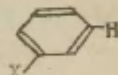
$$(B) \quad X-C_6H_4-Y \quad I_{gk}/k_0 = \rho_{\text{Ph}} \cdot \sigma$$

Для тиофена на примере литературных данных по 4 реакционным сериям и для фурана, на примере 3 реакционных серий, нами было показано относительное постоянство величины γ : 1,07(+0,07) и 1,12(+0,10), соответственно³⁷⁾. Однако такой подход к оценке проводимости также не строг, поскольку, по-видимому, надо рассматривать по отдельности относительную проводимость индукционного эффекта и эффекта сопряжения. Эти эффекты при переходе от бензольной к гетероциклической системе будут меняться по разному и даже иногда в разных направлениях. Несколько примеров, основанных на оценке влияния заместителей на химсдвиги протонов в спектрах ПМР, приведено в таблице 2.

Обращает на себя внимание увеличение, по сравнению с бензолом, удельного веса индукционного эффекта в случае передачи влияния из второго в четвёртое положение в фуране. В случае пурина имеет место обратное явление: из шестого положения во второе передаётся практически только эффект сопряжения, $\rho_I \approx 0,0$.

Если величины γ_I и γ_K окажутся постоянными, характерными для каждого гетероцикла независимо от реакционной серии, это приведёт к важному практическому результату: зная корреляционное уравнение для бензольной серии и эти константы, можно будет вычислить параметры корреляционного уравнения для аналогичной гетероциклической серии. Однако если можно предположить постоянство величины γ_I - она определяется сравнительной проводимостью индукционного

Таблица 2. Коэффициенты в уравнении $\Delta\delta_H = \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R$, описывающем влияние заместителя (X) на величину химсдвига протона в некоторых гетероциклических системах.

Гетероциклическая система	ρ_I , м. д.	ρ_R , м. д.	Литер. ссылка
 *)	$\sim 6,2 \rho^* = 0,44$	-0,48	39
	$\sim 6,2 \rho^* = 0,06$	-0,20	39
	$\sim 6,2 \rho^* = 0,37$	-1,57	39
	$\sim 0,0$	$\sim 0,9$	40
	$\sim 0,4$	$\sim 0,7$	40
	$\sim \rho = 0,53$	$\sim 0,3 \rho = 0,16$	41**)
	$\sim \rho = 0,53$	$\sim \rho = 0,53$	41**)
	$\sim \rho = 1,18$	$\sim 0,3 \rho = 0,35$	42**)
	-0,34	-1,20	43
	-0,15	-0,43	43

*) Плохая корреляция ($r=0,76$).

***) Приведена прямая в координатах $\delta_{II} + \sigma$, величина ρ вычислена нами.

эффекта по σ -связям,^{*} то ожидать постоянства величины γ_R а priori не приходится. Больше того, при наличии эффектов прямого сопряжения гетероатома и реакционного центра или гетероатома и заместителя, даже в том случае если будет соблюдаться уравнение Гаммета, величина γ_R должна меняться от серии к серии. В отсутствие этих эффектов (и при условии что заместитель и реакционный центр не присоединены к гетероатому) не исключено, что величина γ_R может быть в какой-то мере постоянной. В настоящее время нами изучается возможность теоретического (на основании расчётов методом МО ЛКАО) предсказания направления, в котором для данного гетероцикла будет изменяться величина относительной проводимости эффекта сопряжения при переходе от бензольной системы к гетероциклической.

* В.А.Пальм³³⁾ показал, что проводимость даже индукционного эффекта через циклические системы не остается постоянной в различных сериях, и что индукционный эффект передается, по видимому, не только по σ -связям.

Л и т е р а т у р а

1. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических соединений, Л.1967, 191.
2. Ю.А.Мданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, изд-во Ростов. ун-та, 1966, 256-269, 169.
3. Н.Н. Jaffe, *Advances in Heter.Chem.*, v.3, 209 (1964-).
4. Y. Otsuji, E. Imoto, *J.Chem.Soc., Japan*, 80, 1297 (1959).
5. R. Hüttel, I. Kratzer, *Chem.Ber.*, 92, 2014 (1959).
6. Н.Н. Jaffe, *J.Am.Chem.Soc.*, 77, 4441 (1955).
7. M. Charton, *J.Am.Chem.Soc.*, 86, 2033 (1964).
8. D. Wegmann, W. Simon, *Helv.chim.acta*, 45, 962 (1962).
9. E. Baciocchi, G. Illuminati, *Gazz.chim.Ital.*, 87, 981 (1957).
10. M. Charton, *J.Chem.Soc.*, 1964, I Suppl., 5584.
11. G. Di Modica, E. Barni, F. Delle Monache, *Gazz.chim.Ital.*, 95, 433 (1965).
12. P. E. Todesco, P. Vivarelli, *Boll.Sci.Fac.Chim.Ind.Bologna*, 20, 125 (1962); *C.A.*, 59, 8563 (1963).
13. P. E. Todesco, P. Vivarelli, *Gazz.chim.Ital.*, 94, 372 (1964).
14. *Ibid.*, 92, 1221 (1962).
15. G. Di Modica, E. Barni, B. M. Magrassi, *Ann.Chimica*, 53, 733 (1963).
16. K. Bowden, D. C. Parkin, *Canad.J.Chem.*, 14, 1493 (1966).
17. M. S. Melzer, *J.Org.Chem.*, 27, 496 (1962).
18. A. N. Hall, J. A. Geeson, H. N. Rydon, I. C. Twedle, *Biochem.J.*, 74, 209 (1960).
19. P. E. Todesco, P. Vivarelli, *Gazz.chim.Ital.*, 94, 374 (1964-).
20. P. E. Todesco, P. Vivarelli, *C.A.*, 59, 8563 (1963).
21. E. Baciocchi, G. Illuminati, G. Marino, *J.Am.Chem.Soc.*, 80, 2270 (1958).
22. P. Zuman, *Collect.Czech.Chem.Comm.*, 27, 630 (1962).
23. E. Imoto, I. Otsumi, T. Hirai, *J.Chem.Soc.Japan*, 77, 804, 812 (1956); *C.A.*, 52, 9066, 9067 (1958).
24. Y. Otsuji, T. Kimura, Y. Sugimoto, E. Imoto, Y. Omori, T. Okawa, *J.Chem.Soc.Japan*, 80, 1021 (1959); *РЖХим*, 1960, 77222.

25. A. Bryson, J. Am. Chem. Soc., 82, 4871 (1960).
26. A. Fischer, W. I. Galloway, I. Vaughan, J. Chem. Soc.,
1964, 3591, 3596.
27. D. J. Rabiger, M. M. Joulié, J. Org. Chem., 29, 476 (1964).
28. D. J. Rabiger, M. M. Joulié, J. Chem. Soc., 1964, 915.
29. Л. Е. Холодов, В. Г. Лшунский, Хим. гетероцикл. соед., 1,
323 (1965).
30. Л. Е. Холодов, В. Г. Лшунский, Этот сборник, 1, 11, 67, 77 (1964)
31. В. Г. Лшунский, О. И. Самойлова, Л. Е. Холодов, Докл. АН, 34, 2050 (1964)
32. M. Charton, J. Org. Chem., 30, 3346 (1965)
33. H. H. Jaffe, J. Org. Chem., 23, 1790 (1958).
34. M. T. Belli, G. Illuminati, G. Marino, Tetrahedron, 19,
345 (1963).
35. G. Illuminati, P. Ginda, G. Marino, E. Zinnato, Ric. Sci.,
Rend., Sez. A3, 533, 535 (1963); C. A. 59, 9752-3 (1963).
36. E. Imoto, Y. Otsuji, Bull. Osaka Prefect., Ser. A, 6, 115
(1958); C. A., 53, 3027 (1959).
37. Л. Е. Холодов, Синтез, свойства и реакционная способность
сиднонимичев, канд. дисс., 1965, стр. 26.
38. Ссылка 1, стр. 132-143.
39. Р. А. Гавар, И. П. Страдинь, ХГС, 1, 15 (1965).
40. W. C. Coburn et al., J. Org. Chem., 30, 1110, 1114 (1965).
41. F. Taddei, E. Todesco, P. Vivarelli, Gazz. chim. Ital., 95,
499 (1965).
42. J. P. Kokko, L. Mandell, J. H. Goldstein, J. Am. Chem. Soc.,
84, 1042 (1962).
43. Ссылка 2, стр. 412.

УДК 547.0+547.7+547.8

ON THE PROBLEM OF QUANTITATIVE
ESTIMATION OF POLAR RESONANCE IN A SERIES OF
HETEROCYCLIC AROMATIC COMPOUNDS

L.E. Kholodov

S. Ordzonikidze All-Union Institute for
Scientific Chemical and Pharmaceutical
Research

Received February 29, 1968

S u m m a r y

While employing the Hammett equation in the simplest form ($\lg k/k_0 = \rho \sigma$) to describe the effect of substituents on the reactivity of heterocyclic compounds it is suggested that the transmission ratio by resonance and inductive effect in all reaction series is the same and equivalent to that ratio in benzene series. There have been given examples in pyridine, quinoline, benzimidazole, sydnimine and other series demonstrating that this postulation is not correct. Therefore, the employing of the Hammett equation in heterocyclic series is not strict. The equation $\lg k/k_0 = \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R$ is more true. This is supported by a number of examples. The attempt to assign the constant transmission coefficient of electric effect from substituents to the reaction centre to each given heterocycle is criticized.

СТЕРЕОХИМИЯ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ. XXI.
ОТНОСИТЕЛЬНО ПРОВОДИМОСТИ ВЛИЯНИЯ ВОДОРО-
ДА В ШЕСТИЧЛЕННОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОЙ СИ-
СТЕМЕ

Г.С.Литвиненко, В.И.Артюхин, А.А.Андрущенко,
Д.В.Соколов, К.И.Хлуднева

Институт химических наук АН КазССР.
Лаборатория органического синтеза.
г.Алма-Ата, КазССР

Поступило 4 марта 1968 г.

За последние три десятилетия плодотворно развивались исследования по количественной оценке влияния заместителей на реакционную способность. Изучались мера влияния заместителей – константы Гаммета, Тафта и др. – и проводимость групп, стоящих между реакционным центром и заместителем. Особенно много исследований проводилось в ряду замещенных бензола и алифатических адиклических соединений, а также бицикло-2,2,2-октана.

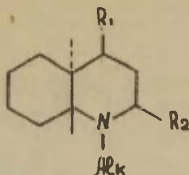
Однако подобные закономерности в ряду изомерных соединений (цис-транс-изомерия при двойной связи и в циклических соединениях) до сих пор остаются почти не изученными. В числе немногих работ можно указать, например, на исследование проводимости транс- и цис-изомеров производных коричной и арилциклопропанкарбоновой кислот /1,2,3/. В ряду шестичленных циклических соединений можно отметить работу Холла /4/, изучавшего основность α -метилзамещенных пиперидина и показавшего, что с увеличением общего числа метильных групп основность увеличивается, и работу Соколовой с сотрудниками /5/, исследовавших проводимость пиперидинового цикла на примере конформационно подвижных 4,4-дизамещенных пиперидина и 2,5-диметилпиперидина.

Нами /6/ на конформационно жесткой модели изомерных 2,4-замещенных транс-декагидрохинолина было показано, что основность этих соединений сильно зависит от полярности заместителя в положении 4 (с увеличением полярности падает) и от его пространственной направленности (экваториальный заместитель в большей степени понижает основность, чем аксиальный); изомеры с аксиальным метилом в положении 2 имеют большую основность, чем их экваториальные эпимеры. Эти правила, найденные на изомерных производных конформационно жесткой системы транс-декагидрохинолина, оказались полезными для определения пространственного строения способных к конверсии производных цис-декагидрохинолина и даже еще более подвижных 2,4,5-замещенных пиперидина. К аналогичному выводу пришел Мистрюков /7/ в результате исследования основности конформационно лабильных 2,3,4,5-производных I-метилпиперидина.

Холлом /8/ была исследована корреляция основности аминов (преимущественно алифатических) с индукционными константами Тафта заместителей и было показано, что в случае вторичных аминов замещение вызывает двоякое действие: с одной стороны, меняется индукционное влияние на реакционный центр, с другой стороны, меняются пространственные затруднения сольватации, от которых сильно зависит основность вторичных аминов; в случае третичных аминов основность очень хорошо коррелирует с индукционными константами Тафта заместителей и, следовательно, вследствие слабой сольватируемости практически не зависит от пространственных затруднений, вносимых заместителями.

В связи с этим, продолжая начатое нами ранее исследование, мы изучили зависимость основности от полярности и пространственной направленности заместителей на конформационно жесткой модели с третичной аминогруппой - на 2,4-производных I-алкил-транс-декагидрохинолина общей фор-

муды



имея в виду дать количественную оценку влияния полярности и пространственной ориентации заместителей.

Строение пространственных изомеров этих соединений было доказано ранее /9,10,11,12/; синтезы изомеров с алкилами у азота от C_2 до C_5 будут описаны особо.

Измерения pK_a были проведены в воде при 25° по описанной методике /13/ потенциометрическим титрованием $O, OIn.$ растворов гидрохлоридов $O, In.$ раствором едкого кали в атмосфере аргона. Титрование проводилось со стеклянным электродом ННТ-5579, калиброванным по двум буферным растворам - насыщенному раствору битартрата калия - pH 3,56 и $0,05 M$ - раствору буры - pH 9,18 при 25° . В качестве электрода сравнения использовался насыщенный каломельный электрод. pK_a рассчитывалось по уравнению

$$pK_a = pH - \lg \frac{[R_3N]}{[R_3NH^+]}$$

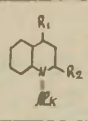
как среднее для 6-8 точек каждого титрования. При вычислении значение pK_a учитывалась поправка на концентрацию ионов гидроксила. Каждое соединение титровалось не менее трех раз. Воспроизводимость результатов на независимо приготовленных растворах составляла $\pm 0,04$ ед. pK . В качестве эталона было определено pK_a пиперидина - II,01. По литературным данным pK_a пиперидина при 25° II,123 /14/.

Результаты измерений представлены в таблице I. Конфигурации изомеров изображены на схеме I.

На графике отложены pK_a аминов в зависимости от индукционных констант Тафта σ^* алкилов у азота.

Таблица I

Основность 2,4-замещенных I-алкил-транс-декагидрохинолина в воде при 25°C

№№: пп:		R ₁	R ₂	Alk.	Т.пл. °С		рКа
					гидрохло- рид	основание	
I	I	H	H	CH ₃	191-192	жидк.	10,08
2	IIa	"	CH ₃	CH ₃ -	162-163	жидк.	10,61
3	IIIa	"	"	n-C ₃ H ₇	133-134	жидк.	11,01
4	IIIa	"	"	CH ₃	140-141	жидк.	10,40
5	IIIb	"	"	n-C ₃ H ₇	125-126	жидк.	10,76
6	IVa	OH	"	CH ₃	257-258	148-149	9,88
7	IVb	"	"	C ₂ H ₅	201-202	125-126	10,32
8	IVb	"	"	n-C ₃ H ₇	247-248	88-89	10,32
9	IVг	"	"	-CH ₂ -CH=CH ₂	203-204	102-103	9,52
10	IVд	"	"	n-C ₄ H ₉	195-196	86-87	10,44
11	IVe	"	"	n-C ₅ H ₁₁	140-141	81-81,5	10,45
12	Va	"	"	CH ₃	152-153	130-131	9,63
13	Vb	"	"	C ₂ H ₅	177-179	125-127	10,01
14	Vb	"	"	n-C ₃ H ₇	не крист.	131-132	10,01
15	Vг	"	"	-CH ₂ -CH=CH ₂	"	114-115	9,16
16	VIa	"	"	CH ₃	238-239	116-117	9,45
17	VIb	"	"	C ₂ H ₅	224-225	97-98	9,86
18	VIb	"	"	n-C ₃ H ₇	219-220	жидк.	9,91
19	VIг	"	"	CH ₂ -CH=CH ₂	235-236	92,5-93	9,08
20	VIд	"	"	n-C ₄ H ₉	214-215	56-57	9,88
21	VIe	"	"	n-C ₅ H ₁₁	225-226	43-44	10,06
22	VIIa	"	"	CH ₃	173-175	87-88	9,26
23	VIIb	"	"	C ₂ H ₅	237-238	132-134	9,67
24	VIIb	"	"	n-C ₃ H ₇	211-213	109-110	9,56
25	VIIг	"	"	CH ₂ -CH=CH ₂	153-154	121,5-123	8,82
26	VIIд	"	"	n-C ₄ H ₉	203-204	113-114	9,65

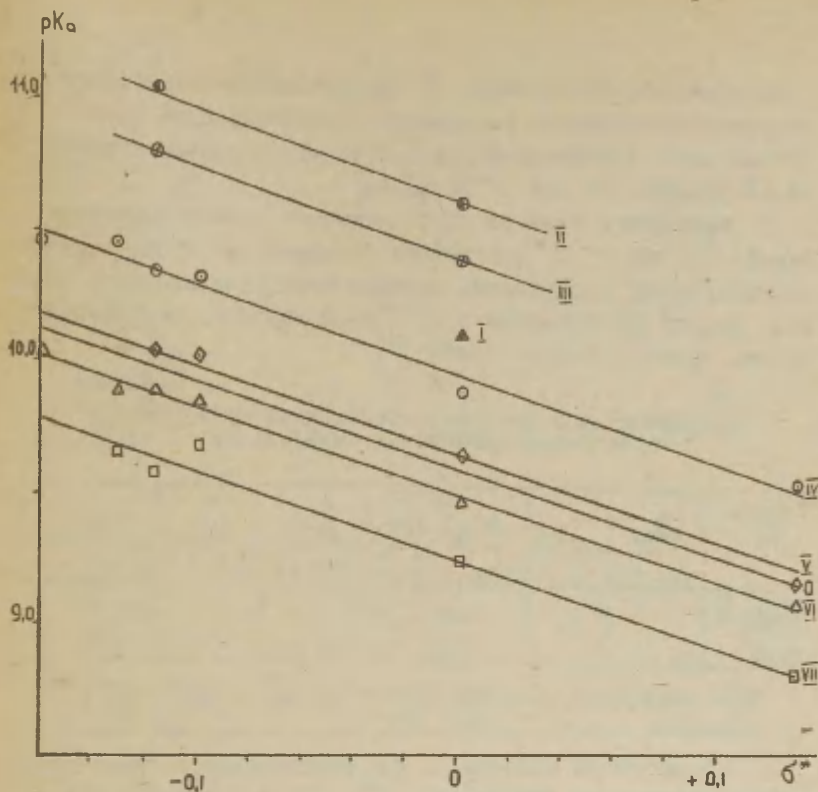


График I

Из графика видно, что все изомерные производные I-алкил-транс-декагидрохинолина, независимо от строения и степени замещения, образуют прямые, параллельные (в пределах ошибок) прямой корреляции третичных аминов Холла /8/ (обозначенной на графике цифрой 0), уравнение которой

$$pK_a = -3,30 \sum \sigma^* + 9,61,$$

где $\sum \sigma^*$ - сумма σ^* заместителей у азота.

Поскольку с этой прямой хорошо коррелирует практически все третичные амины, есть основание считать, что полученные нами корреляционные прямые тоже должны совпасть

с этой прямой, если учесть σ^* замещенного безазотистого декагидрохинолинового бирадикала. Различные сдвиги от прямой Холла свидетельствуют о том, что в случае каждого из стереоизомеров эти σ^* различны.

Определив сдвиги от корреляционной прямой третичных аминов, мы нашли σ^* замещенных безазотистых транс-декагидрохинолиновых бирадикалов, подобно тому, как это было сделано Холлом для пиперидина ($\sigma^* = -0,14$) /8/. Полученные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2

Индукционные константы замещенных безазотистых декагидрохинолиновых бирадикалов

Радикалы:							
Индексы структуры:	I	III	II	IV	V	VI	VII
σ^*	-0,14	-0,23	-0,30	-0,16	-0,01	+0,03	+0,11

Как видно из таблицы 2, для незамещенного транс-декагидрохинолинового бирадикала $\sigma^* = -0,14$. Введение метила в экваториальное α -положение к азоту приводит к уменьшению σ^* до $-0,23$ ($\Delta\sigma_{\text{CH}_3(\text{экв})}^* = -0,09$). Введению аксиального метила в α -положение соответствует сдвиг σ^* на $-0,16$ ($\Delta\sigma_{\text{CH}_3(\text{акс})}^* = -0,16$). Сравнение изомеров 2-метил-декагидрохинолина с изомерами 2-метил-4-оксидекагидрохинолина дает для аксиального гидроксила $\Delta\sigma_{\text{OH}(\text{акс})}^* = +0,21$ и для экваториального гидроксила $\Delta\sigma_{\text{OH}(\text{экв})}^* = +0,34$.

На основании этих данных построена схема I, которая по найденным выше вкладам отдельных заместителей, учитывающих их пространственную ориентацию, позволяет рассчитать ρ_{Ka} каждого изомерного соединения и в том числе не исследованных нами изомеров I-алкил-4-окси-транс-декагидрохинолина.

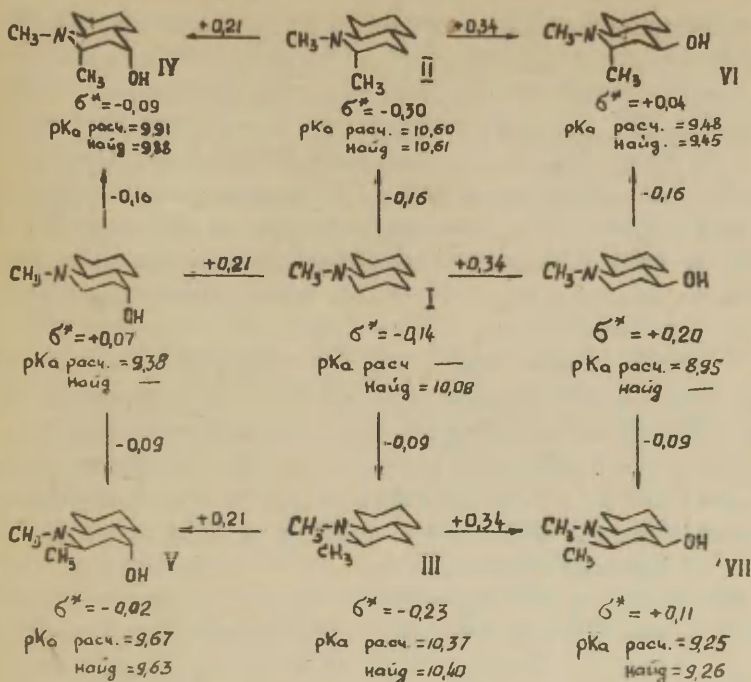


Схема I

Эта схема отражает два факта:

1) вклад каждого заместителя постоянен и зависит от его полярности и пространственной ориентации относительно цикла,

2) действие заместителей разного рода (полярных и алкильных) аддитивно, т.е. не зависит от того, действуют ли они совместно или порознь.

Остановимся на этих фактах.

В литературе σ^* радикала $(\text{CH}_2)_n\text{X}$ обычно вычисляют по формуле $\sigma^*_{(\text{CH}_2)_n\text{X}} = Z^n \sigma^*_x$, где Z - проводимость влияния электроотрицательных заместителей через CH_2 -групп-

пу. Это значит, что при наличии электроотрицательных заместителей алкильные заместители не учитываются - их σ^* принимаются равными нулю /15,16/. Некорректность этого уравнения, особенно в случае больших заместителей, показана Пальмом, который считает, что при расчете σ^* подобных радикалов следует учитывать σ^* как электроотрицательных заместителей, так и σ^* промежуточной алифатической цепи /17/. Как показывают полученные нами данные, по крайней мере в исследуемых соединениях, действие электроотрицательных и алкильных заместителей складывается аддитивно.

Второй аспект - различие σ^* замещенных безазотистых декагидрохинолиновых бирадикалов в зависимости от пространственной ориентации заместителей относительно цикла и, следовательно, реакционного центра. Рассмотрим влияние метила в α -положении к азоту. Замещение экваториального или аксиального водорода на метил дает разницу σ^* соответственно $-0,09$ и $-0,16$. Поскольку метил по условиям нормировки Тафта имеет $\sigma_{\text{CH}_3}^* = 0$, то отсюда вытекает, что действие на реакционный центр (n -пара азота) экваториального водорода составляет $+0,09$, а аксиального водорода $+0,16$.

Известно, что проводимость действия алкилов и водорода через углерод в ациклических соединениях равна $0,204$. Таким образом действие водорода через углеродный атом в ряду алифатических ациклических соединений составляет $+0,49 \cdot 0,204 = +0,10$. Экспериментально найденное нами влияние экваториального α -водорода на азот через один углеродный атом равно практически такой же величине ($+0,09$). Следовательно, экваториальный водород по своим свойствам практически равноценен водороду в алифатических ациклических соединениях.

Иное дело аксиальный водород. Его вклад в действие на реакционный центр оказывается значительно большим $+0,16$.

Электроотрицательность атомов - величины строго оп-

ределение и зависят только от сорта атомов. В соединениях заряд атомов зависит от характера и положения партнера (а также от среды – растворителя) и отражает их взаимное влияние друг на друга. На этих положениях – постоянстве электроотрицательности заместителей по отношению к какому-либо выбранному партнеру – эталону и различной проводимости взаимного влияния атомов в молекуле – и построена вся система количественной оценки влияния заместителей на реакционную способность.

Поэтому нет оснований найденную разницу между аксиальным и экваториальным водородом приписывать различным ζ^* . Естественно считать, что эта разница является результатом различного взаимодействия азота (его свободной пары электронов) с аксиальным и экваториальным водородом, т.е., что в циклической системе проводимость влияния водорода по аксиальным и экваториальным связям различна.

Из найденных значений видно, что влияние водорода на n -пару азота по аксиальной связи сильнее, чем по экваториальной, причем последнее оказывается практически таким же, как и в алифатических соединениях с открытой цепью.

Причина этого, по-видимому, общего явления, состоит в том, что в жесткой циклогексановой или гетероатомциклогексановой системе экваториальные и аксиальные атомы водорода пространственно различно расположены относительно цикла, а, следовательно, и реакционного центра, что и обуславливает их различное взаимодействие.

В исследуемом случае аксиальное расположение водорода приводит к более сильному взаимодействию с n -парой азота, занимающей вследствие больших размеров радикалов у азота, аксиальное положение /18,19/. Таким образом, более сильное влияние на n -пару азота аксиального водорода (трансмиссионный коэффициент $Z = 0,16:0,49 = 0,33$) по сравнению с экваториальным ($Z = 0,09:0,49 = 0,18 \approx 0,2$) обусловлено антикопланарным положением аксиального водорода

и аксиальной n -пары азота.

Различие химических свойств аксиального и экваториального водородов в циклических системах известно уже давно (например, легкость отщепления аксиальных антикопланарных α -протонов при дегидратации, дегидрогалогенировании и т.д.). Различны и их физические свойства (например большие частоты экваториальных связей по сравнению с аксиальными в ИК-спектрах, большие сдвиги экваториальных протонов по сравнению с аксиальными в спектрах ЯМР и т.д.) Рассмотрев большое количество реакций, А.Н.Несмеянов еще в 1950 г. /20/ выдвинул положение о сопряжении простых связей, необходимым условием которого является параллельность двух простых связей четырехатомного фрагмента и, по крайней мере, для гетеролитического сопряжения, их трансположение, т.е. антикопланарность. Эта идея получила дальнейшее развитие на основе преимущественно химических данных В.И.Максимовым /21/ и физических данных О.В.Агашкиным /22/. Последним, в частности, было отмечено, что роль партнера в таком сопряжении может играть n -орбиталь гетероатома.

На основе наших исследований реакционной способности мы также приходим к выводу о существовании особого взаимодействия аксиального водорода с антикопланарной σ n -парой азота, которое и обуславливает различие влияния аксиального и экваториального водородов.

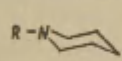
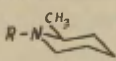
Тот факт, что свойства экваториального α -водорода в циклической системе декагидрохинолина и в алифатических соединениях с открытой цепью весьма близки, свидетельствует в пользу того, что в соединениях с открытой цепью такого рода сопряжения практически отсутствуют: по-видимому, требование антикопланарности является очень жестким и в условиях свободного вращения у соединений с открытой цепью при обычной температуре не осуществляется или осуществляется лишь в незначительной степени. Возможно, что сопряжение антикопланарных аксиальных С-Н-связей являет-

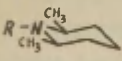
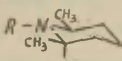
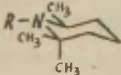
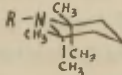
ся причиной повышенной проводимости влияния заместителей, в частности водорода, в шестичленной циклической системе.

Сравнение имеющихся в литературе данных по основности α -замещенных пиперидина позволяет получить некоторый дополнительный материал относительно влияния аксиального и экваториального водородов на азот. Эти данные приведены в таблице 3.

Таблица 3

Влияние экваториального и аксиального α -водородов на основность пиперидина

R	pK _a (вода, 25°)		Δ pK _a	$\sigma^*(C_2)_{H_{экв}}$
				
CH ₃	10,08 /23/	10,26 /24/	0,18	+0,06
C ₂ H ₅	10,40 /25/	10,70 /24/ 10,68 /25/	0,30	+0,09
n-C ₄ H ₉	10,42 /25/	10,72 /25/	0,30	+0,09
	Среднее			+0,08

R	pK _a (вода, 30°) /4/		Δ pK _a	$\sigma^*(C_2)_{H_{акс}}$
CH ₃	 10,21	 10,76	0,55	+0,17
CH ₃	 10,76	 11,25	0,49	+0,15
	Среднее			+0,16

Разность pK_a двух сравниваемых производных пиперидина (ΔpK_a) пересчитывается в единицы σ^* , используя угловой коэффициент уравнения Холла (3,30).

Считая, что в I-алкил-2-метилпиперидине α -метил занимает преимущественно экваториальное положение, находим (по разности с соответствующим I-алкилпиперидином) влияние экваториального водорода на азот. В среднем оно составляет +0,08 ед. σ^* , что близко к найденному нами значению (+0,09).

Сравнением pK_a I,2,6-триметилпиперидина и I,2,2,6-тетраметилпиперидина и соответственно I,2,2,6,6-пентаметилпиперидина и I,2,2,6-тетраметилпиперидина получаем для влияния аксиального водорода на азот в среднем +0,16, что также соответствует найденному нами значению.

Как уже отмечено, аксиальный и экваториальный гидроксил также аддитивно вносят совершенно определенный вклад в суммарную σ^* замещенного безазотистого трансдекагидрохинолинового бирадикала, причем экваториальный гидроксил оказывается значительно более сильным акцептором ($\Delta\sigma_{OH(\beta)}^* = +0,34$), чем аксиальный ($\Delta\sigma_{OH(\alpha)}^* = +0,21$) (см. схему I). Поскольку считается, что индукционный эффект зависит только от числа промежуточных углерод-углеродных связей и не зависит от пространственного положения радикалов, ранее, при исследовании основности аналогичных вторичных оксаминов /6/, различие в действии аксиального и экваториального гидроксильных групп мы приписали эффекту поля. В связи с проведенными исследованиями мы думаем, что это различие обусловлено не только (и даже, может быть, не столько) эффектом поля, но по крайней мере еще двумя факторами -

1) различной проводимостью влияния гидроксила из аксиального и экваториального положений, и тем, что

2) гидроксил заменяет неэквивалентные по своей эффективности атомы водорода в положении 4.

Для выяснения роли первого фактора изучается корреляция основности от электроотрицательности заместителей в положении 4 при их аксиальной и экваториальной ориентации относительно декагидрохинолинового цикла.

Для количественной оценки эффективности действия на азот аксиальных и экваториальных водородов в положении 4 проводится замена их на метильную группу (σ^* которой по условиям нормировки равно нулю), аналогично тому, как это было сделано для водородов в положении 2.

Результаты этих исследований будут опубликованы в одном из следующих сообщений.

В ы в о д ы

Изучена корреляция основности от индукционных констант Тафта на конформационно жестких стереоизомерах 2-метил- и 2-метил-4-окси-транс-декагидрохинолина. При этом показано:

1. Действие метила в положении 2 и гидроксила в положении 4 декагидрохинолинового цикла аддитивно;

2. Проводимость действия аксиального α -водорода на азот значительно больше ($\rho = 0,33$), чем экваториального, проводимость которого близка к проводимости в алифатических нециклических соединениях ($\rho = 0,2$). Предполагается, что это различие связано с транс-копланарным взаимодействием аксиального водорода с аксиальной n -парой азота.

3. Введение в положение 4 экваториального гидроксила приводит к большему увеличению σ^* безазотистого декагидрохинолинового бирадикала (+0,34), чем аксиального (+0,21). Высказано предположение, что причиной этого является различная проводимость влияния на реакционный центр (азот) аксиального и экваториального гидроксила и водорода в положении 4. Предполагается, что повышенная проводимость шестичленных циклов связана с сопряжением антикопланарных аксиальных C-H-связей.

Л и т е р а т у р а

1. R.Fuchs, C.A.Kaplan, J.J.Bloomfield, L.F.Hatch.
J,Org.Chem.,, 1962, 27, 733
2. R.Fuchs, J.J.Bloomfield, J.Am.Chem.Soc.,1959,81,3158
3. J.J.Bloomfield, R.Fuchs, J.Org.Chem.,1961,26,2991
4. H.K.Hall, J.Am.Chem.Soc., 1957, 79, 5444
5. Т.Д.Соколова, С.В.Богатков, Ю.Ф.Малина, Б.В.Унниковский,
Е.М.Черкасова, Реакционная способность органических
соединений, Тарту, 1967, 4, в.1,68; 1967, 4, в.3,445
6. Д.В.Соколов, Г.С.Литвиненко, В.И.Артюхин, А.А.Андру-
сенко. Изв.АН КазССР, сер.хим., 1965, в.4, 73
7. Э.А.Мистряков, Н.И.Аронова, Изв.АН СССР, сер.хим.,
1967, 789
8. H.K.Hall, J.Am.Chem.Soc., 1957, 79, 5441
9. В.И.Артюхин, Д.В.Соколов, Л.К.Оразбаева, Г.С.Литви-
ненко, Изв.АН КазССР, сер.хим., 1967, в.5, 57
10. Д.В.Соколов, Г.С.Литвиненко, К.И.Хлуднева, Журн.общ.
химии, 1959, 29, в.10, 3204; 1959, 29, в.11, 3556
11. О.В.Агашкин, Г.С.Литвиненко, Д.В.Соколов, С.С.Часни-
кова. Журн.общ.химии, 1961, 31, в.3, 862
12. Д.В.Соколов, Г.С.Литвиненко, М.Н.Акимова, Изв.АН
КазССР, сер.хим., 1962, в.1, 59
13. А.Альберт, Е.Сергент, Константы ионизации кислот и
оснований, М.-Л., Изд. "Химия", 1964, стр.21
14. R.G.Bates, V.E.Bower, J.Res.Natl.Bur.Stand, 1956,57,153
15. К.Д.Риче, У.Ф.Сэджер, в кн. Современные проблемы фи-
зической органической химии, М.,Изд."Мир", 1967,
стр.516
16. Ю.А.Хданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в орга-
нической химии. Изд.Ростовок.ун-та, 1966,317
17. В.А.Палъм, Основы количественной теории органических
реакций, Лен-д, Изд."Химия", 1967, стр.116
18. J.V.Lambert, R.G.Keske, J.Am.Chem.Soc., 1966, 88, 620

19. N.L.Allinger, J.G.D.Carpenter, F.M.Karkowsky, Tetra-
hedron Letters, 1964, N°45, 3345; J.Am.Chem.Soc.,
1965, 87, 1232
20. А.Н.Несмеянов, Уч.зап.МГУ, 1950, в.132, 5
21. В.И.Максимов, Журн.общ.химии, 1966, 36, в.8, 1512
22. О.В.Агашкин, Изв.АН КазССР, 1967, сер.хим., в.1, 92
23. S.Searles, M.Tamres, F.Block, L.A.Quarterman, J.Am.
Chem.Soc., 1956, 78, 4920
24. R.Adams, J.E.Mahan, J.Am.Chem.Soc., 1942, 64, 2588
25. N.F.Hall, M.R.Sprinkl, J.Am.Chem.Soc., 1932, 54, 3469

УДК 541.634+541.127+547.831

STEREOCHEMISTRY OF NITROGEN HETEROCYCLES. XXI.
ON THE TRANSMISSION OF THE INFLUENCE OF HYDROGEN
IN 6-MEMBER HETEROCYCLIC SYSTEM

G.S.Litvinenko, V.T.Artjukhin, A.A.Andrusenko,
D.V.Sokolov, K.J.Khludneva

Chemistry Institute of the Acad.Sci.of Kazakh SSR,
The Laboratory of Organic Synthesis

Received March 4, 1968

S U M M A R Y

The dependence of the basicity of the conformationally rigid 2,4-substituted 1-alkyl-trans-decahydroquinolines (see the structure on Scheme 1) on the character and orientation of the substituents has been studied. The determination of the pK_a values has been accomplished in water at 25° C. The results are summarized in Table 1. Figure 1 shows that the values of pK_a for trans-decahydroquinoline derivatives correlate well with Taft's induction constants σ^* for alkyl groups connected with the nitrogen atom. The values of σ^* for stereoisomeric substituted desaza-decahydroquinoline biradicals have been determined from the shifts between obtained in this paper and the Hall's correlation line for tertiary amines in coordinates $pK_a - \sum \sigma^*$. Comparison of these σ^* values shows that the influence of each substituent on the reaction center (nitrogen atom) results in definite σ^* values, which depend on the character and orientation of this substituents: 0,09 corresponds to equatorial methyl at C₂, +0,16 - to the axial, +0,34 - to the equatorial and +0,21 - to the axial hydroxyl at C₄. The influence of these substituents is additive. Hence, one can calculate the pK_a values for respective compounds (see Scheme 1). If we accept according to Taft $\sigma^* = 0$ for methyl radicals then we shall conclude that the

influence of α -hydrogens on the nitrogen atom is different: influence of the equatorial α -hydrogen in $\sigma_{(C_2)H_{eq}}^{\alpha} = +0,09$, axial $\sigma_{(C_2)H_{ax}}^{\alpha} = +0,16$ and this corresponds to transmission coefficients through one carbon atom for the equatorial α -hydrogen $\Sigma = 0,18$, for the axial $\Sigma = 0,33$.

The data from the literature concerning of pK_a for piperidine derivatives lead to the same difference of transmission coefficients for axial and equatorial α -hydrogens. The difference between transmission coefficients of axial and equatorial α -hydrogens is connected with the interaction of anticoplanar axial α -hydrogen and the lone-pair of nitrogen, which is axial due to the large volume of substituents at nitrogen. The transmission of the equatorial α -hydrogen in the cyclic system and that of the hydrogens in aliphatic acyclic compounds ($\Sigma = 0,20$) are practically equal. It means that the conditions to be fulfilled to obtain the anticoplanarity are very strict and they either can not be met when the free rotation is possible, or it could be done in an insignificant degree.

The same difference in the influence on the nitrogen of the axial and the equatorial hydroxyls at C_4 can be explained assuming the difference in the transmission of the influence of axial and equatorial hydroxyl and hydrogen at C_4 to the nitrogen. The authors suggest that the high transmission of six member cycles is due to conjugation of anticoplanar C-H bonds.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Том V. Вып. I(15)

март 1968

На русском языке
Резюме на английском языке

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

Ответственный редактор В.А. Палы

=====

Ротапринт ТГУ 1968. Слано в печать 25/ III 1968 г.

Печ. листов 17,5 (условных 15,93) Учетн-издат.

листов 15,2. Тираж 800 экз. Бумага 30x42/4

МВ 02519. Заказ № 175.

Цена I руб.

Цена 1 руб.