

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ СССР
АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ПРОБЛЕМАМ ПРИМЕНЕНИЯ
КОРРЕЛЯЦИОННЫХ УРАВНЕНИЙ В
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

11—15 сентября 1962 года. г. Тарту

ТАРТУ 1962

АРН МА-7910

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ СССР
АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ПРОБЛЕМАМ ПРИМЕНЕНИЯ
КОРРЕЛЯЦИОННЫХ УРАВНЕНИЙ В
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

11—15 сентября 1962 года. г. Тарту

ТАРТУ 1962

Arh.

Tartu Ülikooli
RAAMATUKOGU

ARHIIVKOGU

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАДИКАЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОСТИ

Х. С. Багдасарьян

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

Установление связи между эмпирическими корреляционными соотношениями и понятиями квантовой химии представляет одну из интересных задач современной теоретической химии. Радикальные реакции как простейший класс химических реакций наиболее удобны для этой цели. Для радикальных реакций с участием только углеводородов ранее была сформулирована квантово-химическая теория химической реакционности. Из теории следует существование универсальных рядов реакционности для радикалов, и соответственно, молекул, антибатность этих рядов и правило Поляни. Ряды реакционности для радикалов и молекул определяются величиной энергии локализации.

Если реагирующие молекулы и атомы содержат гетероатомы, то, в тех случаях, когда описание переходного состояния требует учета ионных структур, не имеющих аналогов среди структур начального и конечного состояний (акцепторно-донорный эффект в переходном состоянии), следует ожидать отклонений от правила Поляни в сторону меньших значений энергий активации.

Для реакций присоединения радикалов к двойной связи и реакций отщепления атома водорода радикалами вклад акцепторно-донорного эффекта в величину энергии активации может быть представлен в виде $-(x_1 - x_2)^2$, где x_1 и x_2 — некоторые инкрименты типа электроотрицательностей Полинга, характеризующие заместители в реагирующих частицах. Получено общее выражение для константы скорости реакции указанных типов. Это уравнение может быть преобразовано к виду эмпирического уравнения Алфрея и Прайса для констант скоростей совместной полимеризации. Это позволяет раскрыть физический смысл параметров Q и e уравнения Алфрея и Прайса.

Для частного случая, когда заместитель имеет структуру

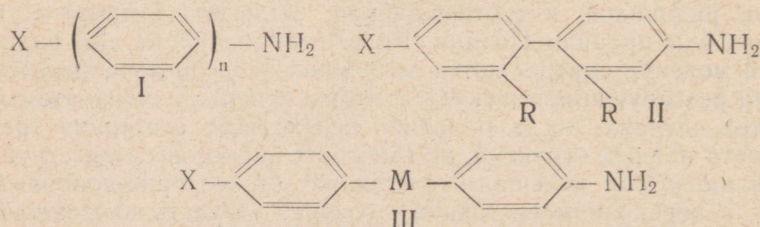
замещенного фенильного кольца (заместитель в смысле Тафта) константа χ пропорциональна константе σ° Гаммета-Тафта. Реакции присоединения радикала к двойной связи с заместителями указанного типа не подчиняются правилу Гаммета-Тафта, но подчиняются общему уравнению для радикальных реакций. Реакции отщепления радикалами атома водорода от замещенных толуолов обычно подчиняются правилу Гаммета-Тафта. Можно показать при каких условиях общее уравнение может быть преобразовано к уравнению типа Гаммета.

О ХАРАКТЕРЕ ПЕРЕДАЧИ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЯ К РЕАКЦИОННОМУ ЦЕНТРУ В ПРОСТРАНСТВЕННО ПРОТЯЖЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

Л. М. Литвиненко, Р. С. Чешко

Харьковский государственный университет имени А. М. Горького

В настоящем сообщении обсуждены результаты исследования реакционной способности полиядерных ароматических аминов вида I—III при их ацилировании хлорангидридами органических кислот



На широком материале установлено, что при трактовке экспериментальных данных с точки зрения влияния структурных факторов на реакционную способность наиболее универсальной характеристикой рассматриваемого ряда соединений является константа скорости, которая весьма чувствительно отзывается на электронные эффекты заместителя X, передающиеся в направлении функциональной группы NH_2 . Интенсивность передачи этих эффектов для каждой из молекулярных систем оценивалась отношением констант скорости ацилирования двух аминов с заместителями X, равными соответственно H и NO_2 т. е. величиной $\frac{K_{\text{H}}}{K_{\text{NO}_2}}$ (фактор f). Фактор f представляет собою

характеристику, однотипную с хамметовской постоянной ρ . Указанные величины связаны между собой соотношением $\lg f = -\rho \text{const}$ (для случая названных выше заместителей).

Для протяженных в пространстве молекулярных систем величина f является более удобной. Еще более универсальную характеристику представляет собой фактор $f_{\text{отн.}}$, представляющий собою отношение факторов f для данной молекулярной системы и для стандартной системы. В качестве последней была принята молекулярная система бифенила. Величина $f_{\text{отн.}}$, как и аналогичная ей $\rho_{\text{отн.}}$, мало зависит от природы реакционного центра, характера и условий реакции.

Сравнение значений $f_{\text{отн.}}$ для различных молекулярных систем показывает, что с увеличением числа n в I влияние X на NH_2 резко затухает. Если $n=2$, то введение вместо атома H заместителей в орто-положения по отношению к межъядерной связи (соединения вида II), вследствие конформационных изменений ведет к ослаблению взаимодействия X и NH_2 . В полиядерных молекулярных системах типа I влияние заместителя передается к реакционному центру благодаря однонаправленному сочетанию двух эффектов: индукционного и эффекта п,п — сопряжения.

То же самое имеет место в системах вида III, если M представляет собою мостик, содержащий кратные связи. Однако, несмотря на то, что наличие таких мостиков не прерывает цепи п,п-сопряжения от заместителя к функциональному центру, тем не менее наличие мостика всегда ведет к ослаблению взаимодействия X и NH_2 . В случае мостиков в виде насыщенных углеводородных звеньев передача эффекта заместителя X в направлении к группе NH_2 передается в основном по индукционному механизму. Роль индукционного механизма в случае молекулярной системы с двумя выше рассмотренными сериями мостиков более значительна, чем механизма п,п-сопряжения.

Введение одного гетероатома с неподеленными p -электронами между бензольными ядрами в III благодаря включению валентных оболочек этих атомов в общую цепь p , п-сопряжения с п-электронами бензольных ядер ведет к резкому усилению передачи влияния X на NH_2 , в результате чего для каждой из таких систем $f_{\text{отн.}}$ имеет большую величину, чем в том случае, когда бензольные ядра связаны между собою непосредственно (положительный мостиковый эффект). Для гетероатомов с главным квантовым числом, равным 3, возможно участие в сопряжении не только p -, но и d -электронов, что в еще большей степени благоприятствует проявлению положительного мостикового эффекта.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ АТОМА ЖЕЛЕЗА В ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

Э. Г. Перевалова, С. П. Губин

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

Эффект поля (1) и индукционный эффект часто считают качественно неразличимыми и обычно не рассматривают их как два эффекта. Первые попытки разделить общее полярное влияние заместителя на эффект поля и индукционный эффект были предприняты Робертсом и Карбони (2). Они утверждают, что эти два эффекта следует рассматривать как фундаментально различные, т. к. действие прямого электростатического эффекта дипольных заместителей должно зависеть от ориентации диполя и его расстояния по прямой от реакционного центра, в то время как индукционное влияние заместителя на реакционный центр зависит от числа и природы атомов в цепи или цепях, связующих заместителя с реакционным центром. Эффект поля начинает играть существенную роль в общем полярном эффекте заместителя, когда реакционный центр и заместитель не лежат в одной плоскости и приближены друг к другу.

Мы предполагаем, что эффект поля заместителя оказывает заметное влияние на реакционную способность замещенных ферроценов, когда реакционным центром является атом железа.

Нами были определены формальные окислительно-восстановительные потенциалы монозамещенных ферроценов методом потенциометрического титрования (3), от которых мы легко перешли к соответствующим константам равновесия реакций окисления монозамещенных ферроценов. Оказалось, что с константами σ_p Хаммета (по Мак-Даниелю и Брауну (4)) разности логарифмов констант равновесия замещенного и незамещенного ферроценов коррелируются, но не очень хорошо (коэффициент корреляции, определенный по методу Джаффе (5), равен 0,942). Однако при детальном рассмотрении получившегося набора точек мы обнаружили, что ферроцены с заместителями — OCH_3 , — CH_3 , — C_2H_5 , — i — C_3H_7 , — OSOCCH_3 почти точно ложатся на одну прямую линию с $\rho = -4,23$, на которой расположен и ферроцен (коэффициент корреляции 0,985). Другую прямую линию с $\rho = -7,94$ дают ферроцены с заместителями — C_6H_5 , — $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ — H , — I , — Cl , — Br , — COOH , — COOCH_3 (коэффициент корреляции 0,982). Мы предполагаем, что такое распределение точек на две прямые линии не является случайным, хотя изменение величины ρ для одной и той же реакционной серии в одних и тех же строго соблюдаемых условиях является необычным. Такое изменение величины ρ заставляет предполагать раз-

личный механизм взаимодействия двух групп заместителей с реакционным центром.

Известно (6), что эффект поля составляет некоторую часть от величины σ_p Хаммета. Но в ряду производных бензола разделить влияние эффекта поля и индукционного эффекта до сих пор не удавалось, так как и заместитель и реакционный центр лежат в одной плоскости — плоскости бензольного кольца, и все три типа взаимодействия заместителя с реакционным центром (индукционный, сопряжения и поля) осуществляются в одной плоскости почти на одном и том же расстоянии, причем это расстояние редко бывает меньше 5 Å (мета- и пара-положения).

В случае же производных ферrocена, когда в качестве реакционного центра выступает атом железа, заместитель взаимодействует с ним по механизму эффекта сопряжения и индукционного эффекта через ароматическое кольцо, а по механизму эффекта поля взаимодействие с реакционным центром происходит по прямой через пространство минуя кольцо (расстояние не превышает 3,5 Å). Таким образом, на реакционную способность атома железа в ферrocене эффект поля заместителя будет оказывать гораздо большее влияние, чем, например, эффект поля того же заместителя в пара-замещенной бензойной кислоте. Поэтому при корреляции полученных разностей логарифмов констант равновесия с константами σ_p Хаммета, если принять указанное выше распределение на две прямые линии, обнаруживается, что одни заместители ($-\text{OCH}_3$ и т. п.) взаимодействуют с атомом железа по механизму индукционного эффекта, эффекта сопряжения и, вероятно, и по механизму эффекта поля, но лишь в той мере, в какой этот эффект отражен в величинах σ_p Хаммета, в то время как другие заместители наряду с указанным выше взаимодействием, взаимодействуют с атомом железа по механизму эффекта поля значительно сильнее, чем это отражено в величинах σ_p Хаммета. Это частично согласуется с имеющимися в литературе сведениями (6) о том, что водород и алкильные заместители не способны взаимодействовать по механизму эффекта поля с реакционным центром. Взаимодействие по механизму эффекта поля происходит по более короткому расстоянию, что приводит к увеличению абсолютного значения σ , которое, как предполагают (5, 7), обратно пропорционально квадрату расстояния между заместителем и реакционным центром.

1. J. G. Kirkwood, J. N. Westheimer, J. Chem. Phys., **6**, 506 (1938).
2. J. D. Roberts, R. A. Carboni, I. Am. Chem. Soc., **77**, 5554 (1955)
3. С. П. Губин, Э. Г. Перевалова (в печати) ДАН, **143**, № 6.
4. D. N. McDaniel, N. C. Brown, J. Org. Chem., **23**, 420 (1958).
5. H. H. Jaffe, Chem. Revs., **53**, 191 (1953).
6. В. А. Пальм, Усп. хим., **30**, № 9, 1069 (1961).
7. L. P. Hammett, J. Am. Chem. Soc., **59**, 96 (1937).

ОЦЕНКА СЛАГАЕМЫХ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ЗАМЕСТИТЕЛЯ ПО ДАННЫМ КИСЛОТНОСТИ ГОМОЛОГИЧЕСКИХ α , ω -ДИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Л. А. Май

Институт химии Академии Наук Латв. ССР

Литературные данные о возможностях количественного разграничения индукционного эффекта и эффекта поля в суммарном электростатическом эффекте весьма скудны.

Разложение суммарного изменения свободной энтальпии кислотной диссоциации α , ω -дифункциональных соединений $X(CH_2)_nY$ в функциональный ряд $\Delta G = F(n)$ (по эмпирическому уравнению $pK_n(n)$) позволяет в простых случаях, не осложненных стерическим фактором, образованием внутримолекулярной водородной связи и т. п., оценить отдельные слагаемые, соответствующие индукционному эффекту и эффекту поля.

Для ω -моногоалоидзамещенных алифатических n -карбоновых кислот найдена строго линейная зависимость констант эмпирического уравнения $pK_n(n)$ ($\Delta G = F(n)$) от электронного сродства, поляризуемости галоида и дипольного момента связи галоид-углерод. Для моногоалоидуксусных кислот отношение изменения энтальпии незамещенной и замещенной кислот к напряженности поля линейно зависит от дипольного момента связи галоид-углерод. Для полярно монозамещенных уксусных кислот, при наличии чисто индукционного эффекта, работа отрыва протона (диссоциации $COOH$ -групп) обратно пропорциональна электронному сродству заместителя.

Закономерности изменения кислотности в гомологических рядах α , ω -дифункциональных соединений совершенно отличны для индукционной (в широком смысле) передачи взаимного влияния и для передачи последнего π — электронной системой (σ , π -сопряжением).

СТЕРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ И ВЫСОКОЕ ДАВЛЕНИЕ

М. Г. Гоникберг

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР

1. Можно предположить, что в активированном комплексе при пространственно затрудненных реакциях имеет место некоторое перекрывание сфер, описываемых ван-дер-ваальсовыми радиусами валентно не связывающихся атомов реагирующих мо-

лекул; в этом случае пространственная затрудненность реакций могла бы быть оценена по величине объемного эффекта активации. Указанное предположение подтверждено сопоставлением экспериментальных значений «пространственной свободной энергии активации» и величин соответствующих объемных эффектов активации, вычисленных по модели активированного комплекса, для ряда пространственно затрудненных реакций Меншуткина.

2. Зависимость константы скорости реакции от давления дает возможность найти по уравнению Эванса-Поляни экспериментальную величину объемного эффекта активации. В реакциях Меншуткина изменение объема при образовании активированного комплекса, обусловленное введением объемистых заместителей вблизи реакционных центров и определенное путем кинетических измерений при высоких давлениях, оказалось несколько меньшим, чем вычисленное по модели этого комплекса. Чем более пространственно затруднена химическая реакция, тем в большей мере она ускоряется с повышением давления.

3. Таким образом, при высоких давлениях оказывается возможным осуществление ряда пространственно затрудненных реакций, практически не протекающих в обычных условиях. По мере повышения давления скорость некоторых пространственно затрудненных реакций становится столь высокой, что обуславливает почти мгновенное протекание реакции, сопровождающееся значительным саморазогревом. Подобное явление наблюдается, в частности, при взаимодействии триэтилфосфита с иодистым изопропилом при давлении 12 000 атм и начальной температуре 85—90°; при обычном давлении эта реакция А. Е. Арбузова протекает чрезвычайно медленно.

4. Вывод, сформулированный в п. 2, справедлив не только для жидкофазных реакций. Исследование термической полимеризации пентенов различного строения при 260—270° (т. е. выше их критической температуры) показало, что с повышением давления эта реакция в случае пентена-1 и 3-метилбутена-1 ускоряется в меньшей степени, чем более пространственно затрудненная полимеризация двух других изомеров — 2-метилбутена-1 и 2-метилбутена-2.

5. Результаты исследования реакций гомолитической сополимеризации приводят к выводу, что давление может оказывать влияние не только на скорость этого процесса, но и на состав образующихся продуктов. Так, повышение давления приводит к увеличению содержания хлора в сополимерах винилацетата с тетрахлорэтиленом, но практически не влияет на содержание хлора в сополимерах винилацетата с трихлорэтиленом. Это, по-видимому, объясняется большей пространственной затрудненностью присоединения «винилацетатного» радикала к молекуле тетрахлорэтилена, чем к молекулам трихлорэтилена и винилацетата.

6. Изложенные выше экспериментальные данные позволяют высказать предположение, что давление должно влиять на структурную и пространственную направленность химических реакций, способствуя образованию наиболее «затрудненных» изомеров. Представляется вероятным, что давление будет оказывать «симметризирующее» действие на реакции оптически активных соединений.

Возможно, что это новое направление исследований откроет перспективы применения высокого давления для целей тонкого органического синтеза.

КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ КОНСТАНТАМИ СКОРОСТИ И МЕЖДУ КОНСТАНТАМИ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Б. С. Эльянов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР

1. На основе рассмотрения значительного числа (свыше тридцати) реакций найдено, что между константами скорости (а также между константами равновесия) реакций в растворах под давлением существует корреляционная зависимость:

$$\lg \left(\frac{K_p}{K_o} \right)_A = \beta \lg \left(\frac{K_p}{K_o} \right)_B \quad (1)$$

Здесь K_p и K_o — константы скорости (или константы равновесия) соответственно при давлении P и атмосферном давлении; индексы A и B относятся к двум сравниваемым реакциям, β не зависит от давления.

Указанная корреляционная связь существует между константами равновесия диссоциации органических кислот и метилзамещенных аммониевых оснований, константами скорости сольволиза различных галоидалкилов, присоединения галоида по двойной связи и изомеризации диэтилмалеата. Хорошо коррелируются между собой реакции Меншуткина. Зависимость (1) соблюдается во всем изученном интервале давлений (до 3–15 тысяч атмосфер).

2. Найденная зависимость (1) имеет место не только для реакций, проводимых в одинаковых условиях, но также и для

реакций, сравниваемых при различных температурах и в разных растворителях.

3. Величина β в уравнении (1) определяется равенством

$$\beta = \frac{\Delta V_A}{\Delta V_B} \quad (2)$$

где ΔV_A и ΔV_B — изменение объема при образовании активированного комплекса (продукта реакции) из исходных веществ при реакциях А и В. Зависимость (2) соблюдается в широком интервале изменения величин ΔV под давлением.

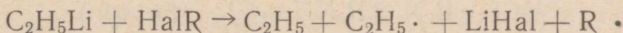
4. В докладе рассматриваются некоторые общие свойства функции свободной энергии реакций, подчиняющихся коррелятивным зависимостям.

ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ С—СІ И ПРИРОДЫ АТОМА ГАЛОИДА НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ЭТИЛЛИТИЯ С ГАЛОИДАЛКИЛАМИ

Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов

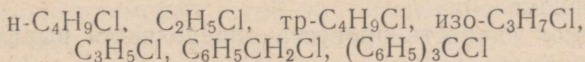
Институт химической физики АН СССР, Москва

1. Реакции этиллития с галоидаклинами протекают, в основном, по радикальному механизму с первичным зарождением свободных радикалов:



В реакции этиллития с трифенилхлорметаном первичное образование радикалов показано методом ЭПР. В остальных случаях применялись известные химические методы идентификации свободных радикалов.

2. При изучении кинетики реакции этиллития с хлоралкилами:



было показано, что энергия активации линейно уменьшается с уменьшением энергии связи С — СІ. Изменение Φ (С — СІ) для этой серии реакций соответствует изменению теплового эффекта реакции. Из этого следует, что изменение энергии активации изученных реакций подчиняется правилу Поляни-Семенова: $\epsilon = A - a|q|$.

3. При изучении кинетики реакций этиллития с иодистым, бромистым и хлористым этилом обнаружена линейная зависимость между энергией активации реакций и энергии связи $C-Hal$ несмотря на то, что тепловой эффект этих реакций примерно одинаков. Для C_2H_5Cl , C_2H_5Br и C_2H_5I энергии активации соответственно равны 19, 16,3 и 13,6 ккал/моль.

Такое явление объясняется большой крутизной потенциальных кривых более прочных связей. Большая крутизна потенциальных кривых приводит к увеличению значения A в уравнении $E = A - \alpha q$, следовательно к увеличению активационного барьера при одинаковом тепловом эффекте реакций.

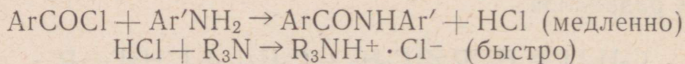
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ ПРИ БЕНЗОИЛИРОВАНИИ ПРОИЗВОДНЫХ АНИЛИНА

Л. М. Литвиненко, А. И. Кириченко

Харьковский государственный университет имени А. М. Горького

Исследована кинетика взаимодействия производных анилина с бензоилхлоридом в смесях бензола с пиридином, пиколинами, 2,6-лутидином, триэтиламинном, N-диметиланилином. Добавки третичных аминов в бензоле не превышали 0,1 моль/л.

В смеси бензола с третичными аминами реакция бензоилирования протекает по следующей схеме:



Незначительные количества третичных аминов оказывают положительное каталитическое действие на скорость реакции. Образующийся по ходу процесса хлоргидрат третичного амина также ускоряет бензоилирование. Об автокаталитическом характере реакции свидетельствует s-образная форма кинетических кривых в координатах «выход — время» и рост во времени «констант» скорости, рассчитанных по уравнению для реакций второго порядка.

Суммарная скорость процесса определяется выражением

$$\frac{dx}{dt} = k_o(a-x)(b-x) + k_B(a-x)(b-x)m + k_C(a-x)(b-x)x$$

где k_o — константа скорости некаталитической реакции,
 k_B — константа скорости реакции, катализируемой третичным амином,
 k_C — константа скорости реакции, катализируемой хлоргидратом третичного амина,

- a — начальная концентрация бензоилхлорида,
- b — начальная концентрация первичного амина,
- m — концентрация третичного амина,
- x — количество прореагировавшего вещества, равное концентрации образовавшегося по реакции хлоргидрата третичного амина.

Произведен расчет констант k_o , k_B и k_C , что позволяет количественно оценить каталитические свойства исследуемых третичных аминов. Каталитический эффект этих аминов обусловлен как их силой, так и пространственной доступностью нуклеофильного центра.

Влияние заместителей в ароматическом ядре анилина на скорость рассматриваемых реакций подчиняется уравнению Хаммета как при наличии катализа (пиридин), так и в условиях некаталитического процесса.

Каталитический эффект третичного амина объяснен участием в определяющей скорости стадии реакции N-ациламиний-катиона, обладающего высокой реакционной способностью.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ БЕНЗОИЛХЛОРИДОМ В НИТРОБЕНЗОЛЕ И ЕГО СМЕСЯХ С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Л. М. Литвиненко, Н. М. Олейник

Харьковский государственный университет имени А. М. Горького

1. Изучена кинетика ацилирования ароматических аминов бензоилхлоридом в нитробензоле. Определены константы скорости, энергии активации, энтропии активации и факторы частоты для реакций ряда замещенных производных анилина. Скорость ацилирования ароматических аминов в нитробензоле в 20—30 раз выше, чем в бензоле. Влияние заместителей в направлении реакционного центра в молекуле анилина передается в нитробензоле примерно с той же интенсивностью, что и в бензоле (значения хамметовских констант ρ равны в обоих растворителях). Ускорение реакции ацилирования при переходе от бензола к нитробензолу обусловлено главным образом снижением энергии активации.

2. Исследовано влияние добавок уксусной, хлоруксусной и трихлоруксусной кислот на указанные выше реакции. Каталитическое действие карбоновых кислот в нитробензоле проявляется менее ярко, чем в бензоле. В присутствии карбоновых кислот

имеет место параллельное протекание некаталитической и каталитической реакций. Каталитической эффективностью обладает только мономолекулярная форма карбоновой кислоты.

3. Изучена кинетика ацилирования ароматических аминов ангидридами карбоновых кислот как в чистом нитробензоле, так и в его смесях с карбоновыми кислотами. В растворителе без кислотных добавок для указанных реакций характерен автокатализ, который при внесении в среду кислоты подавляется, и скорость при этом заметно возрастает. Разработаны методы вычисления констант скорости некаталитических и каталитических реакций как при автокатализе, так и в условиях его подавления добавками карбоновых кислот. Скорость некаталитических реакций изменяется мало при переходе от бензола к нитробензолу, тогда как в случае каталитических реакций указанный переход сопровождается существенным понижением скорости.

4. Предложены методы расчета констант димеризации карбоновых кислот, исходя из кинетических данных.

5. Обсужден механизм некаталитической и каталитической реакций ацилирования, согласно которому при некаталитическом процессе имеет место образование промежуточного орто-соединения путем присоединения амина к карбонильной группе ацилирующего агента. Роль карбоновой кислоты при каталитическом процессе состоит в том, что она как бифункциональный агент способствует распаду орто-соединения на продукты реакции.

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГИДРАЗИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

А. П. Греков, М. С. Марахова

Институт химии полимеров и мономеров АН УССР, Киев

В течение ряда лет нами ведется систематическое исследование реакции ацилирования гидразидов карбоновых кислот жирного и ароматического ряда бензоилхлоридом и пикрилхлоридом в бензоле с целью изучения связи между строением и их реакционной способностью.

В процессе работы были разработаны методика количественного определения гидразидов алифатических кислот потенциометрическим титрованием нитритом натрия, аналитический метод контроля за кинетикой ацилирования гидразидов, найдены соотношения реагентов в реакционной смеси, необходимые для количественного выхода продуктов реакции, установлены порядок реакции и другие кинетические параметры.

Изучение кинетики ацилирования о-, м- и п-производных бензгидразида бензоилхлоридом и пикрилхлоридом в бензоле показало, что их реакционная способность в большей степени зависит от электронной природы заместителя и гораздо меньше от положения в бензольном кольце. Это подтверждается хорошей зависимостью между $\lg K$ и величиной σ в уравнении Хаммета, учитывающее совместное влияние индукционного и полярного эффектов. Величина ρ для реакций с пикрилхлоридом, равная $-1,40$, показывает, что эта реакция более чувствительна к структурным изменениям в молекуле производных бензгидразида по сравнению с реакцией ацилирования бензоилхлоридом, где ρ равно $-0,91$.

Реакция между алифатическими гидразидами и бензоилхлоридом и пикрилхлоридом протекает с такими же скоростями, как у бензгидразида и его производных. Полученное значение ρ , равное $-1,20$, показывает, что чувствительность этой реакции к структурным изменениям того же порядка, как и в случае производных бензгидразида. Количественная оценка индукционного влияния алифатического радикала на реакционную способность гидразидной группировки дается при помощи уравнения Тафта для алифатических соединений.

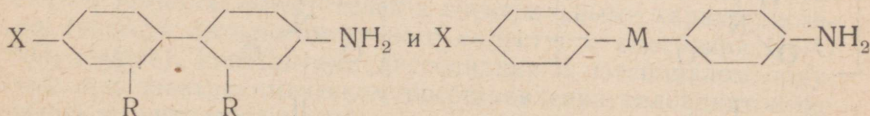
Предложены вероятные механизмы реакций ацилирования гидразидов бензоилхлоридом и пикрилхлоридом.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АМИНОГРУППЫ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

Е. В. Титов

Харьковский государственный университет имени А. М. Горького

Изучались полосы поглощения групп NH_2 ряда ароматических аминов (более 30) в инфракрасной области спектра. Амины (исключая одноядерные) имели вид:



где $\text{X} = \text{H}$ или NO_2 , $\text{R} = \text{H}$ или $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{COOC}_8\text{H}_7$ и другие, M — одинарная связь или звенья $-\text{CH}_2-$, $-\text{S}-$ и другие.

Строение аминов позволяло проследить, какое действие оказывают стерические факторы и мостиковые звенья на передачу влияния находящегося в пара- положении (по отношению к группе NH_2) электрофильного заместителя (нитрогруппы).

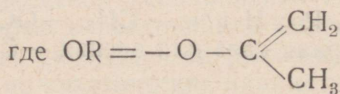
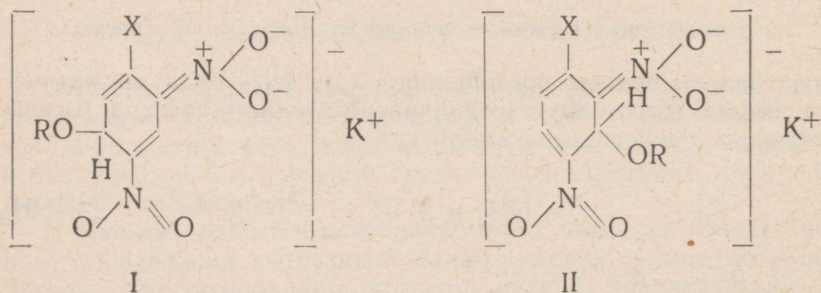
Измеренные частоты валентных колебаний (симметрических и антисимметричных) N—H сопоставлены с величинами: 1) логарифмов констант основности, 2) σ — постоянных Гаммета и 3) логарифмов констант скоростей реакций ацилирования соответствующих аминов пикрил- и паранитробензоилхлоридом. Установлено, что во всех случаях между частотами валентных колебаний N—H и указанными величинами существует линейная зависимость. Однако чувствительность частот валентных колебаний аминогруппы к структурным изменениям молекул аминов оказалось значительно меньшей, чем чувствительность кинетических характеристик. Для ряда аминов были рассчитаны абсолютные интегральные интенсивности симметричных и антисимметричных валентных колебаний N—H аминогрупп и сопоставлены с теми же величинами, с которыми сравнивались частоты. И в этом случае установлены определенные закономерности.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ЯНОВСКОГО

С. С. Гитис, А. Я. Каминский

Новомосковский филиал ГИАП

1. Ранее нами было показано, что полинитросоединения с ацетоном в щелочной среде (реакция Яновского) образует два комплекса с характерными максимумами поглощения:



2. Установлено, что для производных м-динитробензола, содержащих в орто- и пара-положении к нитрогруппам различные заместители, наблюдается сдвиг максимума поглощения, который зависит от электронной характеристики заместителя.

3. Для моносоли I положение максимума определяется, главным образом, индукционным эффектом, что подтверждается линейной зависимостью между сдвигом $\lambda_{\max}$ и тафтовскими индукционными константами σ^* .

4. Некоторые заместители (F , $-\text{OC}_6\text{H}_5$), для которых возможно сопряжение с ароматическим ядром, не подчиняются указанной зависимости. Однако при корреляции сдвигов максимума поглощения с гамметовскими величинами σ_p соблюдается линейная зависимость.

5. Для моносоли II влияние заместителя на сдвиг $\lambda_{\max}$ обусловлено его эффектом сопряжения, что также подтверждается линейной зависимостью между $\Delta\lambda_{\max}$ и величиной $\sigma_p - \sigma'$.

6. На основании полученных закономерностей вычислены σ величины для ряда новых заместителей.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ СВЯЗЬ ИНДУКЦИОННЫХ КОНСТАНТ РАДИКАЛОВ-ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ С ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

С. С. Новиков, А. А. Файнзильберг, В. И. Словецкий

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Изучена зависимость между индукционными константами заместителей σ^* Тафта и некоторыми физико-химическими свойствами в ряду нитросоединений.

Найдена количественная связь между изменением индукционного эффекта заместителей и спектральными характеристиками (частота антисимметричного валентного колебания $\text{N}-\text{O}$ в NO_2 группе), константами диссоциации и потенциалом полуволны при электрохимическом восстановлении галоиднитросоединений до нитросоединений.

На основании найденной связи оценены индукционные константы заместителей σ^* некоторых радикалов, для которых σ^* ранее не были известны.

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНОСИЛАНОВ

В. О. Рейхсфельд

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

1. Органосиланы $X_mR_nSiH_{4-n-m}$ представляют большой интерес в связи со способностью к разнообразным реакциям по связям Si—H. Эти реакции находят все возрастающее применение в химии высокомолекулярных соединений для синтеза мономеров и полимеров. Поэтому изучение реакционной способности связей Si—H в зависимости от строения органосилана и реакционной среды представляется актуальным.

2. Нами изучена реакционная способность ряда моно-, ди- и триорганосиланов, содержащих различные заместители.

Для этого использовались найденные нами реакции моноорганосиланов с соединениями, содержащими легко протонирующиеся атомы водорода (спирты, фенолы, кислоты, амины). Эти реакции энергично протекают в две-три стадии, причем в качестве промежуточных продуктов получаются ди- и триорганосиланы. Кинетическое исследование таких параллельно-последовательных реакций позволило установить некоторые ряды реакционной способности связей Si—H в зависимости от строения молекул органосиланов.

Одновременно оказалось возможным определять относительную реакционную способность атакующих реактантов.

3. Параллельно с кинетическими исследованиями для характеристики реакционной способности изучаемых органосиланов был применен метод высокоразрешающего ядерного магнитного резонанса. Измерениями при постоянной частоте 40 мгц и с применением внутреннего эталона (тетраметилсилан) были установлены зависимости величин экранирования (τ , ппм) от строения органосиланов и среды. Установлена связь между величинами τ и реакционной способностью, выраженной кинетическими параметрами. Найдено, что величина экранирования зависит от природы растворителя; это находится в известном соответствии с наблюдениями относительно роли растворителей при кинетических исследованиях.

ПРИРОДА СВЯЗИ Si—C В НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ и ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Е. А. Чернышев, Н. Г. Толстикова

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР

1. Существенные различия в химическом поведении кремнийорганических соединений и их углеродных аналогов во многих случаях объясняются наличием в электронной оболочке атома кремния вакантных d-орбит, которых нет у атома углерода. Именно благодаря этим орбиталям между атомом кремния и атомом углерода в sp^2 -состоянии возможно образование не только σ -связи, но и $d\pi-p\pi$ связи за счет перекрывания d-орбиты атома кремния и p-орбиты атома углерода.

Триалкилсилильные группы R_3Si^- вследствие большей электроположительности кремния по сравнению с таковой углерода имеют значительный положительный индуктивный эффект. Например, константа диссоциации триметилсилилуксусной кислоты почти в три раза меньше константы диссоциации уксусной кислоты; константа ионизации метиламина $K_b \cdot 10^4 = 5,1$; триметилсилилметиламина $(CH_3)_3SiCH_2NH_2$ $K_b \cdot 10^4 = 9,1$. Электроноакцепторный эффект $d\pi-p\pi$ связывания в соединениях со связью Si—C $_{sp}^2$ в некоторых случаях полностью компенсирует электронодонорный индуктивный эффект силильной группы. Например, константа диссоциации бензойной кислоты $K_a \cdot 10^6 = 1,12$; п-триметилсилилбензойной $K_a \cdot 10^6 = 1,17$.

2. Сравнение влияния силильных групп $(CH_3)_3SiSi(CH_3)_2-$ и $(CH_3)_3Si^-$ на остальную часть молекулы показывает, что первая из этих групп имеет значительно больший положительный индуктивный эффект. Это следует из сопоставления скоростей роданирования непредельных соединений рядов $(CH_3)_3SiSi(CH_3)_2(CH_2)_nCH=CH_2$ и $(CH_3)_3Si(CH_2)_nCH=CH_2$ и констант диссоциации замещенных уксусных кислот. Константы диссоциации (определены в 50%-ном водном эталоне при 25°) триметилсилилуксусной $K_a \cdot 10^6 = 0,25$; пентаметилдисиликсусной $K_a \cdot 10^6 = 0,106$. Сравнение констант диссоциации соответствующих пара-замещенных бензойных кислот показывает, что для п-пентаметилдисиликсбензойной кислоты, также как и для п-триметилсилилбензойной, электроакцепторный эффект $d\pi-p\pi$ связи превалирует над электронодонорным индуктивным эффектом. Константы диссоциации бензойной и п-триметилсилилбензойной кислот приведены выше; п-пентаметилдисиликсбензойной $K_a \cdot 10^6 = 1,20$. Этот факт объясняется возможно тем, что происходит перекрывание двух d-орбит соседних атомов кремния и образуется общая орбита трех рядом стоящих атомов

(двух атомов кремния и углерода), которую можно назвать $d_{\pi}^1 - d_{\pi} - p_{\pi}$ связью.

3. При изучении относительных скоростей электрофильных реакций замещения (нитрование, бромирование, ацилирование) для соединений $R_3Si(CH_2)_n C_6H_5$ оказалось, что реакционная способность их уменьшается в ряду $n = 1 > n = 2 > n = 0$. Такой же порядок распределения реакционной способности наблюдается и для некоторых других рядов соединений $R_3Si(CH_2)_n \Phi$, где Φ — функциональная группа. Это привело некоторых исследователей к выводу, что соединения с $n = 1$ занимают в гомологических рядах особое исключительное положение по отношению к соседним членам. По нашему мнению соединения указанных рядов с $n = 0$ не могут считаться гомологами остальных соединений ряда, т. к. именно в этих соединениях передача влияния силильной группы осуществляется отличным от остальных соединений ряда путем (I-эффект и эффект $d_{\pi} - p_{\pi}$ связи).

Таким образом, соединения с $n = 1$ являются первыми членами гомологических рядов, и в них индуктивное влияние силильной группы на функциональную имеет наибольшую величину. Действительно, константа диссоциации кислоты

$$p-(CH_3)_3SiCH_2C_6H_4COOH \quad K_a \cdot 10^6 = 0,447;$$

$n-(CH_3)_3SiCH_2CH_2C_6H_4COOH \quad K_a \cdot 10^6 = 0,59$; константы ионизации HCl-солей кремний содержащих анилинов: $p-(CH_3)_3SiC_6H_4NH_2$

$$K_b \cdot 10^4 = 0,229; \quad n-(CH_3)_3SiCH_2C_6H_4NH_2 \quad K_b \cdot 10^4 = 0,0815;$$

$$n-(CH_3)_3SiCH_2CH_2C_6H_4NH_2 \quad K_b \cdot 10^4 = 0,132;$$

$$n-(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2C_6H_4NH_2 \quad K_b \cdot 10^4 = 0,166;$$

$$n-(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2CH_2C_6H_5NH \quad K_b \cdot 10^4 = 0,195.$$

В рядах $R_3Si(CH_2)_n \Phi$ особое исключительное положение занимают соединения не с $n = 1$, а с $n = 0$.

Приведенные выше соображения о различной природе влияния силильных групп в соединениях с $n = 0$ и с $n \geq 1$ для $R_3Si(CH_2)_n C_6H_5$ и $R_3SiSiR_2(CH_2)_n C_6H_5$ подтверждаются спектрами ЭПР ион-радикалов этих соединений.

О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫМИ СВОЙСТВАМИ ТРИАРИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

О. Ф. Гинзбург, П. М. Завалин, Э. И. Квят

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

1. Уравнение Гаммета применимо для описания влияния заместителей на кислотно-основные свойства красителей триарилметанового ряда.
2. Значения σ -Гаммета для аминогрупп в ряду антипириновых красителей соответственно равны для $p\text{-NH}_2$ — 0.94, $p\text{-N(CH}_3)_2$ — 1.25, $p\text{-N(C}_2\text{H}_5)_2$ — 1.42.
3. В случае гидролиза однозарядных катионов аминотрифенилметановых красителей значение ρ оказалось меньше, чем соответствующие значения ρ для реакций гидролиза двухзарядных катионов аминотрифенилметановых красителей и красителей антипиринового ряда.

СООТНОШЕНИЕ БРЕНШТЕДА ПРИ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОМ ИЗУЧЕНИИ СКОРОСТЕЙ ДИССОЦИАЦИИ И РЕКОМБИНАЦИИ СВЯЗИ С—Н В АЛИФАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЯХ

В. М. Беликов, С. Г. Майрановский, Ц. Б. Корчемная, В. П. Гулятья

Институт элементарганических соединений АН СССР

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Применение полярографии для определения изменений концентраций алифатических нитросоединений в ходе реакций диссоциации, рекомбинации и изомеризации аци-формы в нитроформу позволило разработать общий метод изучения скоростей диссоциации и рекомбинации связи С—Н у α -углеродного атома под действием самых различных оснований и, соответственно, кислот. Полярографический метод, в отличие от применявшихся ранее, позволил произвести измерения скоростей в широком диапазоне концентраций водородных ионов в буферных растворах, что в свою очередь дало возможность сделать заключение о механизме таутомерных превращений нитросоединений.

Применение в качестве действующих агентов для диссоциации и рекомбинации широкого набора оснований и кислот (в

том число H_2O , H_3O^+ и OH^-) позволило применить соотношение Бренстеда в таких широких пределах ($pK = 1,8-18$), которые ранее не применялись. В получающихся таким образом линейных закономерностях, по-видимому, нивелируются индивидуальные и групповые структурные особенности оснований и кислот, имеющие различные значения α .

Экспериментальное и независимое друг от друга определение скоростей диссоциации и рекомбинации каждого нитросоединения позволяет провести независимо две прямые, у которых в полном соответствии с теорией оказывается, что $\alpha + \beta = 1$ и $-\lg G_B/G_{BH} + = pK_N$. Эти результаты изложены в нашей статье опубликованной в Изв. АН СССР ОХН, 1962, 605.

Использование описанной в этой работе методики позволяет изучать процессы с константами первого порядка не выше 10^{-2} сек $^{-1}$. При наличии двух электроотрицательных групп, активирующих связь C—N, скорости ее-диссоциации становятся существенно выше этой величины. В некоторых случаях для изучения скоростей быстрых процессов (с константами до 10^{10} сек $^{-1}$) оказывается пригодной полярографическая методика изучения предельных кинетических токов, разработанная чешскими учеными и у нас С. Г. Майрановским. Кинетические токи позволяют определить константы скорости протонизации аниона изучаемой кислоты. В случае обычных кислот строение продукта протонизации соответствует недиссоциированной кислоте, в случае же анионов с двойственной реакционной способностью строение продукта протонизации не очевидно.

Мы изучили с помощью указанной методики скорость протонизации аниона этилового эфира нитроуксусной кислоты. Этот анион при рекомбинации в принципе может дать три кислоты: $\text{O}_2\text{NCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ (I), $\text{HOON}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ (II) и $\text{O}_2\text{NCH}=\text{C}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$ (III), причем следует ожидать высоких скоростей образования II и III и значительно меньшей скорости образования I. Скорость диссоциации I была ранее изучена Беллом. Пересчет данных Белла на скорости рекомбинации дает величины практических совпадающие с нашими. Из этого следует, что в изучаемых нами условиях стадией, определяющей скорость процесса протонизации является реакция $(\text{O}_2\text{NCHCOOC}_2\text{H}_5)^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{I} + \text{V}$.

Можно рпредавить себе два механизма реакции, соответствующих этому факту: 1) Протонизации аниона идет только в направлении I, 2) Протонизация аниона идет сначала в направлении II или III, которые в данных условиях полярографически не активны и изомеризуются в I, причем медленной стадией является образование I из аниона.

Полученные нами данные для трех нитросоединений позволяют сделать обратную корреляцию, при которой нитросоединения являются источником протона для какого-либо стандарт-

ного основания. В этом направлении имеется пока только качественное соотношение, а именно, чем больше K_N , тем выше скорость протонизации этого основания под действием нитросоединения. Однако строго линейной зависимости пока наблюдать не удалось.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОКИСИ ЭТИЛЕНА С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Н. Н. Лебедев, К. А. Гуськов

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Изучена кинетика реакции окиси этилена с уксусной, монохлоруксусной и рядом других карбоновых кислот. Найдено, что при этом протекают следующие процессы: реакция, катализируемая недиссоциированной кислотой, с молекулой кислоты и анионом кислоты, и реакция, катализируемая сопряженной кислотой.

Изучение реакционной способности различных карбоновых кислот показало, что она зависит от силы кислоты и соответствует уравнению Бренстеда. Ароматические и алифатические карбоновые кислоты дали отдельные линейные зависимости, почти параллельные друг другу.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОКИСИ ЭТИЛЕНА С АМИНАМИ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Н. Н. Лебедев, М. М. Смирнов

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Реакция окиси этилена с аминами имеет автокаталитический характер и ускоряется в присутствии кислот, в том числе фенолов, воды и спиртов. Наличие автокатализа объяснено влиянием образующегося аминспирта.

Каталитическое действие различных веществ кислотного характера изучено для реакции окиси этилена с анилином. Найдено соответствие каталитического эффекта уравнения Бренстеда, причем фенолы и карбоновые кислоты дают различные прямые линии, а орто-изомеры выпадают из этих зависимостей.

Исследование реакционной способности аминов показало, что в некаталитической реакции скорость процесса увеличивается с основностью амина. Для реакции, катализируемой пикриновой кислотой, скорость увеличивается с понижением основности амина (вплоть до п-хлоранилина), а затем резко падает (для нитроанилинов). Этот необычный характер влияния строения на реакционную способность обоснован механизмом процесса, в котором в качестве катализатора служат различного типа соединения кислоты с амином, кислотность которых уменьшается с повышением основности амина, в то время как нуклеофильная активность амина возрастает. Взаимодействие этих факторов и приводит к максимуму на кривой реакционных способностей аминов при кислотном катализе.

ВЛИЯНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИЗОМЕРНЫЙ СОСТАВ ЦИМОЛОВ

Е. П. Бабин, Н. З. Руденко

Донецкое отделение института органической химии АН УССР

Спектральный анализ цимольных фракций, полученных алкилированием толуола пропиленом при 60° в присутствии 13 различных катализаторов методом комбинационного рассеяния света на трехпризменном стеклянном спектрографе ИСП-51 позволил выявить изомерный состав цимолов.

Алкилирование толуола пропиленом проводилось в стационарных условиях при молярном соотношении поглощенного пропилена к толуолу, близкому к единице. В этих условиях образуется максимальное количество цимолов и их изомерный состав близок к равновесному. Из алкилата выделяли фракцию 170—182°, соответствующую смеси трех изомеров цимола.

Установление факторов парциальной скорости замещения атомов водорода в ароматическом кольце f_o , f_m и f_p на основе изомерного состава цимолов, а также фактора селективности F_s позволило выявить «активности» катализаторов в реакциях пропилирования толуола с различными катализаторами. «Активности» катализаторов располагаются в следующий ряд: $AlCl_3 > AlCl_2H_2PO_4 > BF_3 \cdot H_3PO_4$ (90%) $> AlCl_3 \cdot CH_3NO_2 > GaCl_3 > TiCl_4 > BF_3H_3PO_4$ (82%) $> BF_3H_3PO_4; CH_3NO_2 > BF_3H_3PO_4$ (60%) $> AlCl_2HSO_4CH_3N > BF_3H_3PO_4Cu_3COOH > FeCl_3 > AlCl_2HSO_4CH_3NO_2$.

Было показано, что чем «активнее» катализатор, тем далее отстоит изомерный состав от статистически равновероятного,

что обуславливается, по-видимому, протеканием вторичного процесса изомеризации изомеров цимола.

Неодинаковая ориентация изопропильных групп объясняется разной полярностью комплексов, возникающих в тройной системе: ароматический углеводород — катализатор — хлористый водород.

МЕТОД РАСЧЕТА КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИИ ПО СТРУКТУРЕ РЕАГИРУЮЩИХ МОЛЕКУЛ

С. С. Юфит, В. Ф. Кучеров

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Всякое изменение в структуре молекулы сводится к введению новых атомов и новых связей. Таким образом, всякий «заместитель» можно разложить на составляющие его атомы и связи. Поскольку Гамметом и Тафтом показана аддитивность влияния заместителей на реакционную способность молекулы, то можно было ожидать аддитивности и для составляющих «заместитель» элементов — атомов и связей.

Действительно, оказалось, что, если учитывать не только типы и подтипы связей, но и их положение по отношению к реакционному центру, а также количество атомов, находящихся вблизи реакционного центра, то можно подобрать формулу, которая связывает реакционную способность (точнее — константу скорости реакции) со строением молекул, причем для этого необходимо знать только структурную формулу и положение реакционного центра. Следовательно, это зависимость такого вида:

$$\lg k/k_0 = f(Y) \quad (1),$$

где Y — есть некоторое число, характеризующее структуру молекулы.

Если принять

$$\lg k/k_0 = a + bY \quad (2),$$

то Y можно вычислить по следующей эмпирической формуле:

$$Y = \sum (2H_5 + C_5 + 2H_6 + 2C_6) + \sum_{\substack{i=4 \\ j=2 \\ j=1}}^{i=4} c_{\alpha\beta}^{ij} \cdot \sum_{\substack{i=4 \\ j=2 \\ j=1}}^{i=4} c_{\beta\gamma}^{ij} + \sum (c_{\beta\gamma}^{\pi a} + c_{\beta\gamma}^{\pi b}) +$$

$$+ \sum_{j=1}^{j=4} (C_{\alpha\beta}^{\pi j} + C_{\beta\gamma}^{\pi j}) + \dots, \quad (3)$$

где H_5 , C_5 , H_6 , C_6 — есть сумма пятых и шестых (считая от реакционного центра) углеродных и водородных атомов,

$C_{\alpha\beta}$ и $C_{\beta\gamma}$ — углерод — углеродные связи, находящиеся в α , β и β , γ -положении по отношению к реакционному центру,

c^{ij} — типы и подтипы связей, т. е. связи между разными типами атомов, например, между вторичным и третичным — (c^{23}), между четвертичным и первичным (c^{41}) и т. д.,

$c^{\pi\pi}$ — двойная связь,

$c^{\pi\alpha}$ — связь между двойной связью и фенильной группой,

$c^{\pi\pi\pi}$ — связь между двумя двойными связями.

При выведении этой формулы было сделано два упрощающих допущения. Во-первых, что главную роль в экранировании реакционного центра играют пятые и шестые атомы, причем тип их не учитывался. Во-вторых, что α , β и β , γ -связи, как наиболее близкие к реакционному центру, оказывают на скорость реакции наибольшее влияние.

Инкременты связей, приведенные в таблице 1 были проверены на следующих реакциях:

диссоциация алифатических кислот,

кислотная этерификация предельных кислот,

кислотная этерификация α , β -непредельных кислот,

щелочной гидролиз алкилацетатов,

энолизация (K_t) замещенных ацетоуксусных эфиров,

кислотный гидролиз ацеталей,

кислотная циклизация замещенных цитронеллалей.

Из рис. 1, где приведены некоторые рассчитанные величины Y сопоставленные с $\lg k/k_0$ видно, что формула (2) удовлетворительно описывает зависимость между константой скорости реакции и структурой молекулы, выраженной через Y .

Это означает, что инкременты, соответствующие связям и вычисленные на основе нескольких реакционных серий, пригодны для использования в других реакциях и других соединениях, т. е. инкременты связей столь же аддитивны, как и величины σ Гаммета или σ^* Тафта.

Хотя предлагаемый метод, в отличие от уравнения Тафта, не учитывает механизма действия вводимых заместителей на реакционную способность, однако для расчетных целей у него есть то преимущество, что он имеет дело с ограниченным набором типов связей, а не с беспредельно большим количеством заместителей.

Выводы

Предложены эмпирическая формула и метод расчета константы скорости реакции на основе структурной формулы и положения реакционного центра в реагирующей молекуле.

Показано, что инкременты связей, вычисленные по этому методу, аддитивны по отношению к константе скорости реакции.

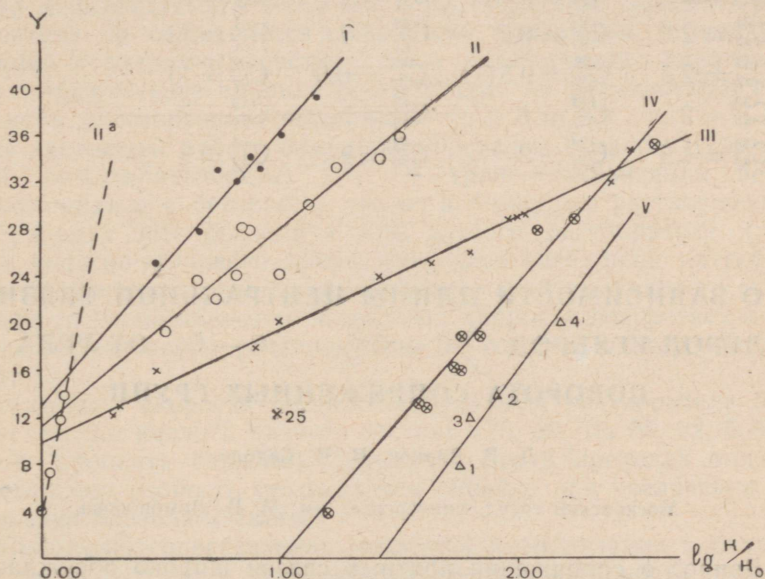


Рис. 1.

Зависимость между структурой молекулы, выраженной через константой скорости реакции.

- I ● Диссоциация кислот,
 - II ○ Гидролиз алкилацетатов,
 - III × Этерификация алифатических кислот,
 - IV ⊕ Этерификация непредельных кислот,
 - V △ K_T для замещенных ацетоуксусных эфиров
- $\text{CH}_3\text{COCH(R)COOC}_2\text{H}_5$ (1. $\text{R} = \text{CH}_3$, 2. $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, 3. $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$, 4. $\text{R} = \text{изо-C}_3\text{H}_7$.)

ТАБЛИЦА I

Инкременты связей.

$C_{\alpha\beta}^{21} = 4$	$C_{\alpha\beta}^{41} = 2$	$C_{\beta\gamma}^{31} = 1$	$C_{\alpha\beta}^{\pi 1} = 9$	$C_{\beta\gamma}^{\pi\alpha} = 14$
$C_{\alpha\beta}^{22} = 1$	$C_{\alpha\beta}^{42} = 2$	$C_{\beta\gamma}^{32} = 1$	$C_{\alpha\beta}^{\pi 2} = ?$	$C_{\beta\gamma}^{\pi 6\pi} = 17$
$C_{\alpha\beta}^{23} = 1$	$C_{\alpha\beta}^{43} = ?$	$C_{\beta\gamma}^{33} = 0,5$	$C_{\alpha\beta}^{\pi 3} = ?$	$C_{\beta\gamma}^{2\pi} = 4$
$C_{\alpha\beta}^{24} = 2$	$C_{\alpha\beta}^{44} = 6$	$C_{\beta\gamma}^{34} = 1$	$C_{\alpha\beta}^{\pi 4} = ?$	
$C_{\alpha\beta}^{31} = 2$	$C_{\beta\gamma}^{21} = 0,7$	$C_{\beta\gamma}^{42} = 0,6$	$C_{\beta\gamma}^{\pi 1} = 11$	
$C_{\alpha\beta}^{32} = 2,5$	$C_{\beta\gamma}^{22} = 0,5(7)$	$C_{\beta\gamma}^{42} = 0,5$	$C_{\beta\gamma}^{\pi 2} = 11$	
$C_{\alpha\beta}^{33} = 2$	$C_{\beta\gamma}^{23} = 1$	$C_{\beta\gamma}^{43} = ?$	$C_{\beta\gamma}^{\pi 3} = ?$	
$C_{\alpha\beta}^{34} = 4,5$	$C_{\beta\gamma}^{24} = 2$	$C_{\beta\gamma}^{44} = ?$	$C_{\beta\gamma}^{\pi 4} = ?$	

**О ЗАВИСИМОСТИ ДЛИНЫ ЦЕНТРАЛЬНОЙ СВЯЗИ
УГЛЕРОД-УГЛЕРОД $\text{>C}-\text{C}<$, $\text{>C}-\text{C}<$ ОТ УГЛА
ПОВОРОТА СОПРЯЖЕННЫХ ГРУПП**

Л. В. Вилков, Н. И. Садова

Московский госуд. университет им. М. В. Ломоносова

Вопрос о сопряжении кратных связей широко обсуждается в настоящее время на основе сопоставления различных физических и химических свойств соединений. Анализ σ , π -приближения показывает, что должна существовать функциональная связь между межатомным расстоянием центральной связи $\text{>C}-\text{C}<$, $\text{>C}-\text{C}<$ и углом поворота сопряженных групп. Обработка всех имеющихся рентгеноструктурных и электронографических данных для указанного типа соединений на основе математической статистики приводит к следующим выводам:

1. Экспериментально существует функциональная связь между длиной центральной связи и углом поворота сопряженных групп.

2. Особое положение занимает циклооктатетраен, т. к. в группе наиболее точных данных и в случае неравноточной общей статистики данные циклотетратетраена приводят к отсутствию указанной функциональной связи.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ ЦИС-ТРАНС-ИЗОМЕРИЗАЦИЮ ПЕРИНАФТТИОИНДИГО

М. А. Мостославский, М. М. Шапкина

Рубежанский филиал НИОПиК

Реакция цис-транс-изомеризации обычно является мономолекулярной. В реакционной массе нет иных молекул, кроме молекул изомеризируемого вещества и растворителя. Действие растворителя не осложняется побочными влияниями, и скорость реакции в различных растворителях количественно характеризует относительное влияние растворителя на реакционную способность растворенного вещества.

В настоящей работе измерены константы скорости термической (некаталитической) цис $\rightarrow$ транс-изомеризации перинафттиоиндиго в бензоле, а также в бинарных растворителях, содержащих 50% бензола и 50% другого растворителя (гексана, уксусно-этилового эфира, уксусного ангидрида, нитробензола, изоамилового спирта, пропилового спирта, этилового спирта или уксусной кислоты). Константа скорости возрастает в порядке перечисления растворителей от гексана к уксусной кислоте.

Измерена скорость реакции в бинарном растворителе бензол-уксусная кислота разного состава (25, 50, 70, 85, 92, 5 объемных процента бензола). Показано, что в пределах ошибки определения скорость уменьшается линейно при увеличении содержания бензола в смеси.

Проведено сопоставление скоростей изомеризации в различных растворителях с эмпирической мерой полярности растворителей (Грунвальд, Вайнштейн, Козовер).

ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИКИ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ ОТ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЯ

Ю. А. Ершов

Институт химической физики АН СССР

На основе модели раствора электролита, предложенной Берналом и Фаулером можно показать, что зависимость $\lg k$ от $1/D$ имеет в общем случае сложный характер (D — диэлектрическая постоянная). Отклонение от линейной зависимости $\lg k$ от $1/D$

обуславливается такими молекулярными параметрами, как диполь, поляризуемость, размер молекулы и т. п. Делается попытка найти количественную взаимосвязь между скоростью реакции и указанными параметрами и объяснить некоторые экспериментальные данные.

КИНЕТИКА СУЛЬФИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА В РАСТВОРИТЕЛЯХ

О. И. Качурин, А. А. Спрысков

Химико-технологический институт, Иваново.

Было предпринято изучение кинетики сульфирования бензола в растворе нитробензола серной кислотой крепостью около 100% кондуктометрическим методом.

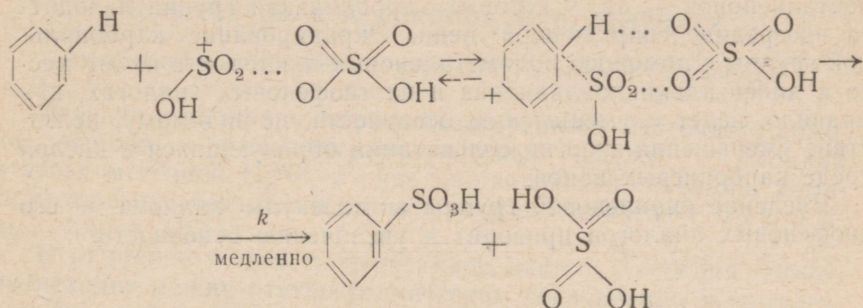
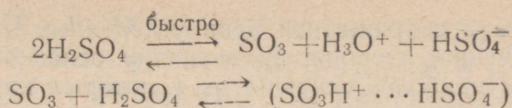
С этой целью предварительно изучалась электропроводность тройной системы нитробензол — серная кислота — вода в пределах концентраций серной кислоты 0,9—4,0 мол/кг и соответственно воды — от 0—0,03 до 0—0,170 (мол/кг) при температурах 10,25 и 50°. Были найдены полуэмпирические уравнения, связывающие электропроводность с составом смеси. Показано, что серная кислота взаимодействует с нитробензолом с образованием комплекса 1:1. Вычислены концентрации свободной серной кислоты в нитробензольных растворах различного состава при трех указанных температурах.

Кинетическое изучение реакции сульфирования бензола при тех же температурах показало, что реакция следует первому порядку по органическому компоненту.

Скорость реакции обратно пропорциональна произведению концентраций гидроксоний- и бисульфат-ионов и прямо пропорциональна высокой (~7) степени аналитической концентрации серной кислоты, но точно третьей степени концентрации серной кислоты, не связанной в комплекс с нитробензолом, т. е.

$$\frac{dx}{dt} = k' \frac{[ArH][H_2SO_4]_{\text{свободн.}}^3}{[H_3O^+][HSO_4^-]}$$

Указанные отчетливые кинетические закономерности позволяют предложить следующий механизм сульфирования 100%-ной серной кислотой:



С этой схемой сопряжена схема десульфирования — «сульфолиз».

ОСНОВНОСТЬ И СТРОЕНИЕ ТИОФЕНОВЫХ АНАЛОГОВ ХАЛКОНА И ИХ ВИНИЛОГОВ

С. В. Цукерман, Л. А. Кутуля, В. М. Никитченко, В. Ф. Лаврушин

Харьковский государственный университет имени А. М. Горького

Спектрофотометрическим методом в кислом растворителе с использованием функции кислотности Гаммета H_0 определены основности халкона, 1-тиенил-3-фенилпропенона-1, 1-тиенил-3-фенилпропенона-3, 1,3-дитиенилпропенона-1, 1,5-дифенилпентадиенона-1, 1,5-дифенилпентадиенона-3, 1-тиенил-5-фенилпентадиенона-1, 1-тиенил-5-фенилпентадиенона-3, 1-тиенил-5-фенилпентадиенона-5, 1,5-дитиенилпентадиенона-1, 1,5-дитиенилпентадиенона-3, 2,5-добензилиденциклопентанона, 2-бензилиден-5-тиенилиденциклопентанона, 2,5-дитиенилиденциклопентанона, 2,6-добензилиденциклогексанона, 2-бензилиден-6-тиенилиденциклогексанона, 2,6-дитиенилиденциклогексанона, 2,7-добензилиденциклогептанона, 2-бензилиден-7-тиенилиденциклогептанона и 2,7-дитиенилиденциклогептанона.

Полученные данные об основности сопоставлены со строением изученных соединений и их спектральными характеристиками в области инфракрасных спектров. Установлено, что в ряду изученных ненасыщенных кетонов замена бензольных ядер на тиофеновые ведет к увеличению основности. Положение карбо-

нильной группы в сопряженной цепи углеродных атомов оказывает существенное влияние на величину основности: в случае пропенонов наиболее основны те, у которых карбонильная группа расположена рядом с бензольным кольцом, в случае пентадиенонов — те, у которых карбонильная группа находится посередине сопряженной цепи. Экранирование карбонильной группы с помощью полиметиленовых циклов, что имеет место в дибензальциклоалканах и их тиофеновых аналогах, как правило, ведет к уменьшению основности, по-видимому, вследствие уменьшения энергии сольватации образующихся в кислой среде карбониевых ионов.

Введение вициленовой группы в молекулы халкона и его тиофеновых аналогов приводит к увеличению основности.

ПРЕВРАЩЕНИЯ АМИНОТРИФЕНИЛКАРБИНОЛОВ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Н. Г. Белоцерковская, О. Ф. Гинзбург

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

1. С увеличением кислотности среды равновесие между бесцветными аммониевыми ионами, образующимися в результате присоединения протонов ко всем аминогруппам аминотрифенилкарбинолов и сопряженно-карбониевыми ионами, обладающими таким же по величине зарядом, сдвигается в сторону образования последних. Смещение это происходит в средах, обладающих меньшей кислотностью, чем кислотность сред, в которых сопряженно-карбониевые ионы возникают из трифенилкарбинола. В тоже время, из рассмотрения строения трифенилкарбинола и его производных, содержащих в пара-положении к центральному углеродному атому аммониевые группы следует, что из числа этих соединений наиболее подвижной гидроксильной группой обладает сам трифенилкарбинол.

2. Сопряженно-карбониевые ионы, в которых все аминогруппы превращены в аммониевые, возникают лишь в средах еще более кислых чем те, в которых устойчив катион трифенилметила.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ АЛКИЛМЕРКУРИБРОМИДОМ И БРОМНОЙ РТУТЬЮ, МЕЧЕННОЙ РТУТЬЮ-203

О. А. РЕУТОВ, В. А. СОКОЛОВ, И. П. БЕЛЕЦКАЯ

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Изучена кинетика электрофильной реакции изотопного обмена эфиров α -броммеркурилукусных кислот с бромной ртутью, меченой Hg^{203} , в ряде растворителей: пиридин, диметилфодмамид, бензол, нитрометан, водный диоксан (70%), водный этанол (80%).

В пиридине и диметилформамиде идет $\text{S}_{\text{E}}2$ -реакция. Обмен происходит между ртутноорганическим соединением и комплексом бромной ртути с растворителем. Энергия активации 16,1 и 16,3 ккал/мол, энтропия активации — 15,5 и — 19,0 э. е. соответственно.

В водном диоксане (70% по обмену) реакция имеет общий первый порядок (первый по ртутноорганическому соединению и нулевой по бромной ртути). По-видимому это первый пример мономолекулярной реакции электрофильного замещения у насыщенного атома углерода. Влияние заместителей в бензольном ядре на скорость реакции согласуется $\text{S}_{\text{E}}1$ -механизмом. Энергия активации 26,7 ккал/мол, энтропия активации + 6,6 э. е.

Исследовано ускоряющее действие добавок нитрометана к бензолу на скорость изотопного обмена.

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ У ОЛЕФИНОГО АТОМА УГЛЕРОДА (ЗАМЕНА РТУТНОГО ОСТАТКА НА ГАЛОИД)

И. П. Белецкая, В. И. Карпов, О. А. Реутов

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Изучена кинетика и стереохимия реакции цис- и транс- β -хлорвинилртутихлоридов с иодом в присутствии иодистого кадмия в полярных растворителях (метанол, водный диоксан, диметилформамид). Показано, что реакция бимолекулярна и протекает со строгим сохранением конфигурации.

Изучена кинетика и стереохимия этих же реакций в неполярных растворителях (четырёххлористый углерод, бензол). Показано, что реакция является фотохимической и имеет суммарный первый порядок (первый по иоду и нулевой по ртутноорга-

ническому соединению). Как из цис-, так и из транс-изомера образуется одинаковая (приблизительно эквимолекулярная) смесь цис- и транс-хлоридэтиленов.

Найдены условия для изменения механизма рассматриваемой реакции от S_E2 к S_E1 : в диметилсульфоксиде как растворителе реакция имеет суммарный первый порядок (первый по ртутно-органическому соединению и нулевой по иоду).

Предложены механизмы электрофильной и гомолитической реакции замещения у олефинового атома углерода.

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ТЕОРИИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. А. Пальм

Тартуский государственный университет

В настоящее время общеизвестны очень широкие границы применимости принципа линейной зависимости между изменениями свободных энергий (ЛСЭ). На этой базе получен целый ряд количественных соотношений, связывающих реакционную способность органических соединений с их строением или с характером растворителя. Можно считать установленным, что в принципе ЛСЭ может быть применимо в случае соединений самых различных классов строения, в случае самых различных реакций и условий их проведения. Такое расширение границ применимости ЛСЭ стало возможным главным образом после того, как ЛСЭ стали использовать для каждого фактора строения по отдельности.

Маловероятно, что такая универсальная закономерность, как ЛСЭ, явилась бы результатом различных случайностей. Поэтому исследование возможностей общего теоретического обоснования ЛСЭ является актуальной проблемой.

Можно доказать, что все конкретные примеры проявления ЛСЭ могут быть выведены исходя из некоторых весьма элементарных положений. Нами исследовались общие закономерности взаимодействия между двумя сериями связанных объектов: A_i и B_j . Введено понятие однородного взаимодействия, в случае которого механизм взаимодействия между любой парой A_i и B_j не зависит от значений индексов i и j . Способность каждого A_i (или B_j) к взаимодействию с любым B_j (или A_j) определяется в случае однородности взаимодействия неким свойством A_i (или B_j), которое не зависит от природы партнера B_j (или A_i).

Интенсивности этих свойств A_i и B_j могут быть количественно представлены некоторыми параметрами x_i и y_j . Таким образом, интенсивность F_{ij} взаимодействия зависит только от значений величины x_i и y_j .

Путем разложения функции F_{ij} в ряды Маклорена в точках $x_i = x_n$ и $y_j = y_m$ и выбора в качестве параметров x_i и y_j величин F_{im} и F_{nj} соответственно, можно показать, что по меньшей мере приближенно соблюдается соотношение:

$$F_{ij} = \frac{F_{im} F_{nj}}{F_{nm}} \quad (1)$$

Обозначив $1/F_{nm} = \alpha$, формуле (1) можно придать форму:

$$F_{ij} = \alpha x_i y_j \quad (2)$$

Если под A_i и B_j подразумеваются две связанные друг с другом структурные единицы, а под F_{ij} — свободная энергия их взаимодействия, то из (2) могут быть выведены все частные случаи ЛСЭ: уравнения Хаммета, Тафта, Свена и т. д.

Исследованы общие закономерности зависимости величин типа x_i и y_j от аналогичных параметров для более простых структурных единиц, на которые могут быть расчленены A_j и B_j , и выведены соответствующие формулы. Исследованы также некоторые возможные схемы неоднородного взаимодействия между A_i и B_j , как наложение однородных взаимодействий различного типа. Рассматривается вопрос о критериях однородности и неоднородности взаимодействия.

Свободная энергия может служить мерой однородного взаимодействия лишь при условии, если между энергетическим и энтропийным членами существует пропорциональная зависимость. Осуществлен более подробный анализ этой проблемы.

Исследована сущность полярных констант σ^* Тафта. Показано, что величины σ^* для водорода и углеводородных заместителей с одной стороны, и электроотрицательных заместителей — с другой стороны, должны быть рассмотрены, как два качественно различных набора констант заместителей, которые обе подчиняются закономерностям однородного взаимодействия, за исключением величин σ^* для замещенных циклов. Показано, что передача полярных влияний через циклические системы является намного более интенсивным, чем это следует исходя из схемы передачи влияния через σ -связи. Между ароматическими и насыщенными циклами нет существенной разницы в смысле передачи так называемого индукционного влияния.

Из всего этого следует, что величины σ^* , являясь количественной мерой эффективной электроотрицательности соответ-

вующих структурных единиц, тем не менее не могут считаться полностью мерой способности последних к однородному взаимодействию. Это, по-видимому, связано с тем, что упомянутое свойство структурных единиц может порождать несколько качественно различных видов взаимодействия.

Обсуждена природа стерических констант заместителей. Уточнена новая шкала этих величин, введенная Хенкоком, путем учета участия в гиперконъюгации атомов углерода. Полученные величины E_s° , как и E_s Тафта, не подчиняются закономерностям однородного взаимодействия. Уточнен метод Бекера для расчета стерических эффектов исходя из статистических сумм по всем конформациям и приведен метод расчета E_s° , дающий удовлетворительное согласие с экспериментом.

В связи с неоднородностью стерического взаимодействия формула Тафта, устанавливающая пропорциональность относительных стерических свободных энергий для разных реакций, является в принципе приближенной.

Таким образом общий теоретический анализ проблемы приводит к выводу, что ЛСЭ должна являться общей закономерностью для любых видов однородного взаимодействия и что она может в известных пределах приближенно соблюдаться также и в случае неоднородного взаимодействия.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДУКЦИОННОГО ЭФФЕКТА

О. Экснер

Полярнографический институт Чехословацкой Академии Наук, Прага

Количественное исследование индукционного эффекта было осуществлено путем использования удобных для этой цели модельных соединений. Были измерены кажущиеся константы диссоциации для серии α -замещенных пара-толуиловых кислот. Полученные значения индукционных постоянных заместителей находятся в полном согласии с теми, которые были определены ранее Тафтом, Робертсом и Мореландом. Наш метод отличается тем, что используются легкодоступные соединения и что он позволяет изучать также и такие заместители, которые гидролизуются или протонируются в кислой или щелочной средах. Поэтому он является удобным дополнением к ранее известным методам. Согласованность результатов, полученных тремя независимыми методами, показывает, что индукционный эффект имеет общее значение и что его относительные значения для данных заместителей одни и те же в различных системах.

Введение метиленовой группы между заместителем и остальной частью молекулы в указанных кислотах уменьшает влияние заместителя только на фактор 0,59, что равно аналогичной величине, найденной для замещенных фенилуксусных кислот. Этот результат не согласуется с электростатической природой индукционного эффекта, как это предполагается в теории Кирквуда-Уестгеймера. Некоторые другие данные, взятые из литературы, подтверждают эту точку зрения. Делается вывод, что индукционное влияние передается по σ -связям.

Путем сравнения констант диссоциации одинаково замещенных мета- и пара-толуиловых кислот, в случае которых имеет место влияние только индукционного эффекта заместителя, исследовалась передача индукционного влияния через бензольное кольцо. Оказалось, что влияние из пара-положения сильнее, чем из мета-положения, примерно в 1,13 раза. Из этого следует, что π -электронная система должна принимать участие в передаче индукционного эффекта. В свете этого факта простая разность в реакционной способности мета- и пара-замещенных соединений не может быть принята в качестве меры мезомерного эффекта заместителя, как это обычно делается, в том числе и Тафтом. Если ввести поправку на фактор 1,13, то мезомерные эффекты для групп NO_2 , CN , COOH (и, вероятно, для всех заместителей типа —M) в замещенных бензойных кислотах практически равны нулю. Эти заместители, видимо, не сопряжены заметным образом с бензольным ядром в монозамещенных производных. Поэтому, в то время, как все индукционные постоянные σ_I и мезомерные постоянные σ_R для +M заместителей верны, остальные σ_R постоянные не имеют реального значения и необходимо подобрать новую модельную реакцию.

КОРРЕЛЯЦИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОЯДЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Р. Заградник, Я. Коутецкий

Институт физической химии Чехословацкой Академии Наук, Прага

Исследовано эмпирическое уравнение, позволяющее коррелировать константы скорости и равновесия и различные физико-химические постоянные: $E_i - E_r = \kappa A_i$, где E_i и E_r — свободные энергии активации для i -го и стандартного соединений данной серии; κ — постоянная для данной реакционной серии и A_i — одна из теоретически вычисленных постоянных, характеризующих заместитель.

Это уравнение формально аналогично общеизвестным соотношениям, основанным на правиле линейной зависимости между изменениями свободных энергий. Однако значение A_j в принципе отличается от обычных постоянных для заместителей, являясь теоретической величиной, полученной путем квантово-химических расчетов. В качестве A_j избрана атомная энергия локализации Уеланда.

Экспериментальные данные, отложенные относительно A_i , часто не укладываются на одну прямую. Обычно получается три отдельных линейных зависимости: для бензолоподобных, α -нафталиноподобных и мезо-антраценоподобных положений (производных) соответственно.

О НУКЛЕОФИЛЬНОСТИ АНИОНОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В РЕАКЦИИ С НИТРОМЕТАНОМ

А. И. Тальвик, В. О. Пихл, А. Е. Мей

Тартуский государственный университет

Изучена кинетика реакции анионов ряда алифатических карбоновых кислот с нитрометаном. Исследована корреляция величин $\lg k$ с σ^* константами Тафта. Эта зависимость является различной для водорода и углеводородных радикалов с одной стороны и электроотрицательных заместителей с другой стороны. В случае первой группы заместителей необходимо учитывать гиперконъюгацию, в случае второй группы — нет.

Для указанных двух групп заместителей имеют место две разные прямые зависимости между $\lg k$, измеренными при двух разных температурах. Из этого следует, что в обоих случаях существует линейная зависимость между активационными параметрами $\lg A$ и E . В случае электроотрицательных заместителей определяющими являются изменения в величине энергии активации E . В случае водорода и углеводородных радикалов изменения в величине $\lg A$ также существенны.

ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ГАММЕТА-БРАУНА-ТАФТА К РЕАКЦИЯМ ВОДОРОДНОВА ОБМЕНА В АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ С КИСЛОТАМИ И ОСНОВАНИЯМИ

Ф. И. Раннева, А. И. Шатенштейн

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

К реакциям гомогенного кислотного водородного обмена в алкилбензолах применимо соотношение селективности Брауна и уравнение Гаммета с константами σ^* , выведенными Брауном и Окамото.

К реакциям основного водородного обмена в ортоположении приложено уравнение Гаммета-Тафта с индуктивными константами σ_I .

Одни и те же заместители различным образом ориентируют реакции кислотного и основного водородного обмена в ароматических соединениях (электрофильное и протофильное замещение) вследствие различия в механизме названных реакций.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПРОБЛЕМА РАСЧЕТА ЭФФЕКТОВ СРЕДЫ

Е. С. Рудаков

Новосибирский Институт Органической Химии СО АН СССР

Полная мера сродства межмолекулярного взаимодействия в жидкости может быть вычислена исходя из экспериментальных данных, если за стандартное состояние принимается идеальный газ, сжатый до объема жидкости. В случае растворов за стандартное состояние нужно принять смесь идеальных газов. В качестве меры ϵ сродства межмолекулярного взаимодействия принимается свободная энергия Гельмгольца. Величина ϵ равна работе гипотетического обратимого процесса исчезновения межмолекулярного взаимодействия при постоянных температуре и объеме. ϵ может быть вычислена без использования каких либо модельных представлений относительно механизма межмолекулярного взаимодействия.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ МЕЖДУ АЛИФАТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ И HCl ОТ СОСТАВА СРЕДЫ

А. О. Кыргесаар, В. Г. Тимотеус, В. А. Пальм

Тартуский государственный университет

Исследована кинетика реакции между некоторыми алифатическими спиртами и HCl в смесях данного спирта с бензолом. В тех же средах измерена скорость сольволиза трет. хлористого бутила.

Уравнение Уинштейна-Грюнвальда выполняется удовлетворительно только в случае смесей изобутилового и изопропилового спиртов с бензолом. В случае нормальных спиртов этого нет, но имеется линейная зависимость между величинами $\lg k$ для реакции спиртов с HCl и сольволиза трет. хлористого бутила, если молярное отношение спирта к бензолу остается постоянным (переменным является строение спирта). Существует линейная зависимость между $\lg k$ для любого исследованного спирта и $\lg k$ для метанола, если сравниваются точки с одинаковым молярным соотношением спирта и бензола.

Из обнаруженных закономерностей следует, что, наряду с полярностью среды, существует другой фактор, определяющий скорость реакции между спиртами и HCl. Этот фактор является однозначной функцией от молярного соотношения спирта к бензолу.

ОСОБЕННОСТИ ПРОТОНИЗАЦИИ КАРБОНИЛЬНЫХ ОСНОВАНИЙ И МЕХАНИЗМ НЕКОТОРЫХ КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Ю. Л. Халдна, А. И. Тальвик

Тартуский государственный университет

Исходя из имеющихся в литературе и полученных нами экспериментальных данных предложена новая схема протонизации карбональных соединений. Согласно этой схеме в водных растворах кислот сначала образуются стабильные гидраты протонизованных форм последних. В этих комплексах сохраняется электронная структура карбонильной группы, однако связь между протоном и карбонильной группой является более сильной, чем в случае обычной водородной связи. Последнее предположение является существенным для объяснения увели-

чения реакционной способности в результате кислотного катализа.

В концентрированной серной кислоте, вследствие резкого падения активности воды, протонизованные карбонильные соединения теряют по мере увеличения кислотности постепенно всю воду. Этот процесс является причиной исчезновения ультрафиолетового максимума поглощения, соответствующего карбонильной группе.

Согласно новой схеме протонизации карбонильных соединений, скорость реакции галогенирования ацетона лимитируется реакцией между гидратированной протонизованной формой ацетона и основанием. Вычисленные исходя из этой схемы величины константы скорости находятся в очень хорошем согласии с экспериментом в очень широких пределах изменения концентрации HCl .

Можно также показать, что новая схема протонизации позволяет преодолеть имеющиеся трудности в понимании механизма кислотного гидролиза сложных эфиров. Экспериментальные данные и точки зрения различных авторов, которые, казалось, противоречат друг другу, могут быть легко интерпретированы с этой точки зрения.

ИОНИЗАЦИЯ СТИРОЛА В СИСТЕМЕ $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

С. Г. Энтелис, К. С. Казанский, Г. А. Коган

Институт химической физики АН СССР, Москва

В работе спектрофотометрически изучены закономерности ионизации стирола в водной серной кислоте, причем показано, что они не соответствуют простой схеме. Учёт всех возможных протолитических равновесий позволяет описать наблюдаемые закономерности, вычислить константы основности и теплоты протонизации олефина и соответствующего арилкарбинола.

К ВОПРОСУ О СДВИГЕ ТАУТОМЕРНОГО РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ

Ю. П. Каминский, И. Я. Берштейн

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Смещение таутомерного равновесия однозарядных катионов п-аминоазобензола и его производных с изменением концентрации кислоты вызывается неодинаковым изменением коэффициентов активности таутомеров, принадлежащих к различным химическим типам. Логарифмы констант таутомерного равновесия линейно зависят от нормальности кислоты.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ТАУТОМЕРНОГО РАВНОВЕСИЯ ОДНОЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ П-ДИМЕТИЛАМИНОАЗОБЕНЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Ю. П. Каминский, И. Я. Берштейн

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Вычислены константы таутомерного равновесия однозарядных катионов для двенадцати 3'- и 4'-производных п-диметиламиноазобензола. Среднее значение K_t в 1,2 N растворе соляной кислоты в 50%-ном спирте равно $1,2 \pm 0,18$. Эти данные подтверждают вывод о постоянстве K_t , сделанный ранее другими авторами на основании анализа зависимости $pK_{a1} = f(\sigma)$ для этих соединений.

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ГИДРОЛИЗА АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОХЛОРИДОВ И ЭФИРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ ОТ ИХ СТРОЕНИЯ

Р. В. Визгерт, В. А. Пальм

Львовский политехнический институт, Тартуский госуд. университет.

Исследована кинетика гидролиза ряда замещенных бензолсульfoxлоридов (4-NO_2 , 4-Cl , 4-CH_3 , $4\text{-CH}_3\text{O}$, $2,4\text{-(CH}_3)_2$, $2,4,6\text{-(CH}_3)_3$) в 70, 60, 50 и 40% диоксано-водных растворах при 30 и 50°. По влиянию на скорость гидролиза рассматриваемые заместители располагаются в последовательности: $4\text{-NO}_2 > 2,4,6\text{-(CH}_3)_3 > \text{H} > 2,4\text{-(CH}_3)_2 > 4\text{-CH}_3 > 4\text{-CH}_3\text{O}$ в 70% д.в. растворе и в последовательности $2,4,6\text{-(CH}_3)_3 > 4\text{-NO}_2 > \text{H} > 2,4\text{-(CH}_3)_2 > 4\text{-CH}_3\text{O} > 4\text{-CH}_3$ в 40% д.в. растворе. Переход от 70% к 40% д.в. раствору увеличивает скорость гидролиза бензолсульfoxлоридов — у 4-NO_2 в 2,6 раза, у всех остальных от 10 до 15 раз. Реакция следует первому порядку по сульфохлориду, порядок реакции по воде зависит как от природы заместителя, так и от концентрации диоксана. У 4-NO_2 в 70—40% д.в. растворах реакции следует первому порядку по воде, у остальных в 70—50% д.в. растворах реакция третьего порядка по воде, в 50—40% д.в. растворах реакция 4—5 порядка. Показана применимость уравнений Уинштейна-Грюнвальда, Тафта и Томмилы к гидролизу замещенных бензолсульfoxлоридов. Величина ρ в уравнении Гаммета положительна и уменьшается с увеличением количества воды; для $2,4\text{-(CH}_3)_2$ и $2,4,6\text{-(CH}_3)_3$ постоянная реакция отрицательна. Зависимость $\lg k$ от ионизирующей силы растворителя U в уравнении Уинштейна-Грюнвальда линейная, наименьший наклон прямой для 4-NO_2 .

Высказано предположение, что при переходе от 4-NO_2 к 4-CH_3 , $2,4\text{-(CH}_3)_2$ и $2,4,6\text{-(CH}_3)_3$ заместителям и при увеличении количества воды в растворителе механизм меняется от S_N2 к S_N1 .

Показана применимость уравнений Гаммета, Тафта к щелочному гидролизу эфиров бензолсульfoxислоты. Произведена количественная корреляция реакционной способности указанных веществ в зависимости от строения, основываясь на экспериментальных данных для констант скоростей щелочного гидролиза следующих реакционных серий: 1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OAr}$, 2. $\text{ArSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, 3. $\text{ArSO}_2\text{OAr}'$, 4. $\text{ArSO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, где Ar и Ar' моно- или полизамещенные фенолы. Вычислены постоянные реакции: 1 серия $q_0 = +2,747$, 2 серия $q_0 = +2,24$ и $q_c = +0,546$, 4 серия $q_0 = +1,425$. Вычислено значение перекрестного члена $q^* = -0,61$ для 3 серии и выведено уравнение для вычисления кон-

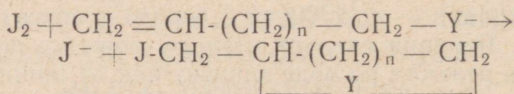
стант скоростей при любом заместителе в Ag или Ag' для данной серии. Расчитаны новые значения σ^0 (серии $C_6H_5SO_2OAg$) для 2-CH₃, 2-NO₂, 4-C₆H₅SO₂ и 4-(п-НОС₆H₄SO₂) заместителей.

О СВЯЗИ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИОДЦИКЛИЗАЦИИ С НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬЮ АНИОНОЙДНОЙ ФУНКЦИИ В МОЛЕКУЛЕ

Е. А. Шилов

Институт органической химии Академии Наук УССР.

Изучена кинетика некоторых реакций иодциклизации, протекающих по схеме:



Скорость реакции пропорциональна концентрации свободного I₂ и при вычислении константы скорости необходимо учитывать образование комплексов Yз⁻.

В случае образования 5, 6 и 7-членных циклов, различия в константах скорости обусловлены изменениями энтропии активации при практическом постоянстве энергии активации. В случае образования 5-членных гетероциклов — тетрагидрофурана, тетрагидротиофена и пирролидина, константы скорости различаются во много раз и зависят от нуклеофильности группы Y⁻.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРЕ ИЗОТОПНЫМ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

И. П. Грагеров, М. Я. Туркина

Институт физической химии АН УССР

На примере фотолиза C₆H₅J, разложения перекиси бензола, разложения C₆H₅N₂Cl водной щелочью, реакции C₆H₅J с магнием, окисления бензола хлористым хромилем и др. показано, что реакции, идущие с участием свободных радикалов C₆H₅· в сре-

де бензола C_6D_6 или циклогексана $C_6D_{12} + C_6H_{12}$ ведут к появлению в растворителе бензолов C_6H_5D и C_6H_6 . Эти бензолы получаются при отрыве радикалами $C_6H_5\cdot$ водорода и дейтерия от циклогексана или от радикалов типа гидрофенила, образующихся присоединением $C_6H_5\cdot$ к бензолу, C_6H_5J , перекиси бензоила и др.

Несвободнорадикальные реакции (разложение $C_6H_5N_2Cl$, $C_6H_5N_2BF_4$, окисление бензола $KMnO_4$ в кислой среде и $K_2S_2O_8$ в присутствии ионов Ag^+) — не ведут к появлению в растворителе бензолов C_6H_3D и C_6H_6 .

Дифенилы при свободнорадикальных реакциях образуются в результате дегидрирования радикалов гидрофенила, их диспропорционирования друг с другом и с радикалами замещенных гидродифенилов, а также в результате отрыва водорода и дейтерия из среды радикалами $C_6H_5-C_6H_4\cdot$ и $C_6H_5-C_6H_3D\cdot$ (образовавшимися разложением в условиях опыта молекул $C_6H_5-C_6H_4J$, $C_6H_5-C_6H_4-CO-OO-CO-C_6H_5$ и др.) Их изотопный состав существенно отличается от состава дифенилов, образующихся при несвободнорадикальных реакциях.

На примере фотолиза CH_3J , C_2H_5J и окисления бензола реактивом Фентона показана глубокая аналогия в поведении радикалов $CH_3\cdot$, $C_2H_5\cdot$ и $OH\cdot$ и радикала $C_6H_5\cdot$: первые, так же как $C_6H_5\cdot$ не отрывают водорода от бензола, а присоединяются

к нему. Получающиеся радикальные продукты типа $R-\text{C}_6\text{H}_5$ дегидрируются и диспропорционируются аналогично замещенным гидрофенилам, что и объясняет изотопный состав продуктов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
Х. С. Багдасарьян. Корреляционные соотношения и квантовохимические характеристики радикальной реакционности	3
Л. М. Литвиненко, Р. С. Чешко. О характере передачи влияния заместителя к реакционному центру в пространственно протяженных молекулярных системах	4
Э. Г. Перевалова, С. П. Губин. Влияние заместителей на реакционную способность атома железа в производных ферроцена	6
Л. А. Май. Оценка слагаемых электростатического эффекта заместителя по данным кислотности гомологических α , ω -дифункциональных соединений	8
М. Г. Гоникберг. Стерические эффекты в химических реакциях и высокое давление	8
Б. С. Эльянов. Корреляция между константами скорости и между константами равновесия реакций в растворах под давлением	10
Ф. С. Дьяковский, А. Е. Шилов. Влияние энергии связи C-Cl и природы атома галоида на скорость реакции этиллития с галоидалкилами	11
Л. М. Литвиненко, А. И. Кириченко. Каталитические свойства третичных аминов при бензоилировании производных анилина	12
Л. М. Литвиненко, Н. М. Олейник. Кинетика реакции ацилирования ароматических аминов бензоилхлоридом в нитробензоле и его смесях с карбоновыми кислотами	13
А. П. Греков, М. С. Марахова. О реакционной способности гидразидов карбоновых кислот	14
Е. В. Титов. Спектроскопические параметры аминогруппы и реакционная способность ароматических аминов	15
С. С. Гитис, А. Я. Каминский. Влияние заместителей на спектры поглощения продуктов реакции Яновского	16
С. С. Новиков, А. А. Файнзильберг, В. И. Словецкий. Количественная связь индукционных констант радикалов-заместителей с физико-химическими свойствами нитро-соединений	17
В. О. Рейхсфельд. О реакционной способности органосиланов	18
Е. А. Чернышев, Н. Г. Толстикова. Природа связи Si-C в некоторых ароматических и жирноароматических соединениях	19
О. Ф. Гинзбург, П. М. Завлин, Э. И. Квят. О зависимости между строением и кислотно-основными свойствами триарилметановых красителей	21
В. М. Беликов, С. Г. Майрановский, Ц. Б. Корчемная, В. П. Гультия. Соотношение Бренштеда при полярографическом изучении скоростей диссоциации и рекомбинации связи C-H в алифатических нитросоединениях	21
Н. Н. Лебедев, К. А. Гуськов. Кинетика реакции окиси этилена с карбоновыми кислотами	23

Н. Н. Лебедев, М. М. Смирнов. Кинетик реакции окиси этилена с аминами в неводных растворителях	23
Е. П. Бабин, Н. З. Руденко. Влияние активности катализаторов на изомерный состав цимолов	24
С. С. Юфит, В. Ф. Кучеров. Метод расчета констант скоростей реакций по структуре реагирующих молекул	25
Л. В. Вилков, Н. И. Садова. О зависимости длины центральной связи углерод — углерод $\gg C-C\ll$, $\gg C-C\ll$ от угла поворота сопряженных групп	28
М. А. Мостославский, М. М. Шапкина. Влияние растворителей на термическую цис-транс-изомеризацию перинафтиинидиго	29
Ю. А. Ершов. Зависимость кинетики ионно-молекулярных реакций от диэлектрических свойств растворителя	29
О. И. Качурин, А. А. Спрысков. Кинетика сульфирования бензола в растворителях	30
С. В. Цукерман, Л. А. Кутуля, В. М. Никитченко, В. Ф. Лаврушин. Основность и строение тиофеновых аналогов халкона и их винилов	31
Н. Г. Белоцерковская, О. Ф. Гинзбург. Превращения аминотрифенилкарбинолов в кислых средах	32
О. А. Реутов, В. А. Соколов, И. П. Белецкая. Кинетика и механизм изотопного обмена между алкилртутибромидом и бромной ртутью, меченой ртутью-203	33
И. П. Белецкая, В. И. Карпов, О. А. Реутов. Электрофильное азмещение у олефинового атома углерода (замена ртутного остатка на галоид)	33
В. А. Пальм. Некоторые проблемы количественной теории реакционной способности органических соединений	34
О. Экснер. Количественное исследование индукционного эффекта	36
Р. Заградник, Я. Коутецкий. Корреляция реакционной способности и физико-химических свойств многоядерных ароматических углеводородов	37
А. И. Тальвик, В. О. Пихл, А. Е. Мей. О нуклеофильности анионов карбоновых кислот в реакции с нитрометаном	38
Ф. И. Раннева, А. И. Шатенштейн. Применение уравнения Гаммета-Браунта-Тафта к реакциям водородного обмена в ароматических соединениях с кислотами и основаниями	39
Е. С. Рудаков. Термодинамическая теория межмолекулярного взаимодействия и проблема расчета эффектов среды	39
А. О. Кыргесаар, В. Г. Тимотеус, В. А. Пальм. Зависимость скорости между алифатическими спиртами и HCl от состава среды	40
Ю. Л. Халдна, А. И. Тальвик. Особенности протонизации крабонильных оснований и механизм некоторых кислотно-каталитических реакций	40
С. Г. Энтелис, К. С. Казанский, Г. А. Коган. Ионизация стирола в системе $H_2SO_4 \cdot H_2O$	41
Ю. П. Каминский, И. Я. Берштейн. К вопросу о сдвиге таутомерного равновесия в растворах сильных кислот	42
Ю. П. Каминский, И. Я. Берштейн. Определение констант таутомерного равновесия однозарядных катионов п-диметиламиноазобензола и его производных	42
Р. В. Визгерт, В. А. Пальм. Зависимость констант скоростей гидролиза ароматических сульфохлоридов и эфиров ароматических сульфокислот от их строения	43
Е. А. Шилов. О связи кинетических параметров и одциклизации с нуклеофильностью анионидной функции в молекуле	44
И. П. Грагеров, М. Я. Туркина. Исследование радикальных реакций в растворе изотопным и масс-спектрометрическим методом	44

Конференция по проблемам
применения корреляционных
уравнений в органической химии

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Тартуский госуд. университет
Тарту, ул. Юликооли, 18

Редактор В. А. Пальм.

Сдано в набор 9. VII 1962. Подписано к печати
21. VIII 1962. Бумага 60×90, 1/16. Печатных листов
3. Тираж 300. Заказ 6111. МВ 05380. Типография
имени Ханса Хейдеманна, г. Тарту,
ул. Юликооли, 17/19, I.

Бесплатно.

Бесплатно