



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XV

ВЫП. 3(55)

Ноябрь 1978

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

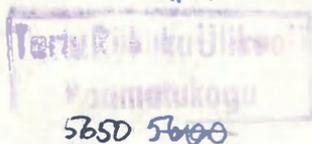
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XV  
ВЫП. 3(55)  
Ноябрь 1978

ТАРТУ

Редакционная коллегия:  
В.Пальм (отв. редактор)  
Ю. Халдна  
И. Кошель

Am.



РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.  
Том XV. Вып. 3(55). Ноябрь 1978. На русском языке.  
Тартуский государственный университет. ЭССР,  
г. Тарту, ул. Кликсоли, 18. Ответственный редактор  
В.Пальм. Сдано в печать 07.12.78. Бумага писчая  
30x42 1/4. Печ. листов 8,75 (условных 8,13).  
Учетно-издат. листов 6,75. Тираж 400. МВ 09719.  
Типография ТГУ, ЭССР, г. Тарту, ул. Пялсона, 14.  
Зак. № 1623. Цена 1 руб.

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

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

7. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Abstracts".
8. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящего сборника, вышедшие до 1975 года, название сборника следует писать в виде "Reaktivn. sposobn. organ. soedin", после 1975 года - "Organic Reactivity".
9. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

Б.И. И с т о м и н, В.А. Б а р а н с к и й, ППД и взаи- мосвязь свойств со со строением в ряду фосфорорга- нических соединений. 7. Неаддитивное влияние замес- тителей на щелочной гидролиз фторангидридов $X_1X_2P(O)F$ .....	299
М.С. С а л а х о в, Н.Ф. М у с а е в а, А.К. К а р а е- в а, С.Н. С у л е й м а н о в, Кинетика и механизм реакции диеновой конденсации гексахлорциклопентади- ена с циклическими диенофилами. XII. Количественная оценка влияния эндо-метиленового мостика на реакци- онную способность ангидрида и имидов эндо-бицикло /2.2.1/-5-гептен-2,3-дикарбоновой кислоты с гекса- хлорциклопентадиеном.....	305
А.Г. Ш о с т е н к о, В.Е. М ы ш к и н, Н.П. Т а р а с о- в а, В. К и м, Реакционная способность олефинов и радикалов в процессе гомолитического присоединения.	316
Е.С. Р у д а к о в, В.В. З а м а щ и к о в, С.Л. Л и т- в и н е н к о, Комплексы $RX...Ag^+$ как предшествен- ники переходных состояний реакций алкилгалогенидов с ионами серебра.....	323
Л.Л. Р о д и н а, Й. К у р у ц, В.А. Г и н д и н, И.К. К о р о б и ц ы н а, Кинетика Z,E-изомеризации $\alpha$ -кето-N-метилнитронов.....	330
В.В. Я с т р е б о в, А.В. К р ы л о в, Л.Л. М к р т ч я н Термодинамика обмена фрагментов между кремниевыми и германиевыми центрами. II.....	342
Р.Г. М а к и т р а, Я.Н. П и р и г, Влияние растворите- лей на реакцию ацетилирования аминов хлорангидрида- ми.....	352
А.П. Ш к у м а т, В.К. П о л я к о в, С.В. Ц у к е р - м а н, Реакционная способность ароматических и ге- тероциклических альдегидов и метилкетонов в реак- ции Кляйзена-Шмидта.....	369

М.П. Павлова, В.В. Синев, Изучение влияния ионной силы на кинетику образования $\Pi$ -диметиламинотрифенилкарбинола.....	385
М.П. Павлова, В.В. Синев, О.Ф. Гинзбург, Исследование влияния структурных факторов на кинетику образования производных $\Pi$ -диметиламинотрифенилкарбинола.....	389
В.В. Синев, М.П. Павлова, О.Ф. Гинзбург, Изучение влияния температуры на кинетику образования триагилкарбинолов.....	395
Ю.Л. Халдна, Х.Я. Куус, Протонирование молекул воды, электрофильно гидратирующих органические соединения.....	403
А.А. Аавиксаар, М.Ю. Паберит, Р.А. Пяллин, Обращение стереоселективности химотрипсина в реакции с $O$ -алкил- $p$ -нитрофенил-метилфосфонатами.....	418
В.М. Нуммерт, Некоторые закономерности для солевых эффектов по данным $pK_a$ карбоновых кислот, фенолов и аминов в присутствии добавок $Bu_4NBr$	423

ПЛЛ И ВЗАИМОСВЯЗЬ СВОЙСТВ СО СТРОЕНИЕМ  
В РЯДУ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

7. Неаддитивное влияние заместителей на  
щелочной гидролиз фторангидридов  $X_1X_2P(O)F$

Б.И.Истомин, В.А.Баранский

Институт нефте- и углехимического синтеза  
при Иркутском государственном университете,  
664033, Иркутск, а/я 1665

Поступило 6 июня 1978 г.

Реакционная способность фторангидридов  $X_1X_2P(O)F$  с алкильными и алкоксильными заместителями в реакции щелочного гидролиза ( $H_2O$ ,  $25^\circ C$ ) адекватно описывается неаддитивным многомерным регрессионным уравнением (2), учитывающим индукционный, стерический и резонансный эффекты заместителей на скорость данной реакции.

В предыдущих статьях<sup>I-3</sup> этой серии показано, что эффект заместителей на  $pK_a(25^\circ C, H_2O)$  кислот  $X_1X_2P(O)OH$  является неаддитивным и хорошо описывается уравнением:

$$pK_a(X_1X_2P(O)OH) = pK_a^0 + a_1 \sum G_i^* + a_2 \sum G_i^* G_2^* + a_3 \sum E_{s,i} + a_4 \sum R_i \quad (I)$$

где  $G^*$  и  $E_s$  - индукционные и стерические постоянные заместителей,  $a_1 + a_4$  - коэффициенты,  $R_i$  - резонансные вклады заместителей, постоянные для заместителей одного структурного типа.

Если подобное соотношение отражает объективную картину влияния заместителей на реакционную способность фосфорильных соединений, то любые реакционные серии с участием таких соединений должны, в принципе, описываться аналогичными (I) зависимостями. Для проверки этой гипотезы ниже

предпринята попытка применения уравнения типа (I) для описания влияния заместителей на нуклеофильное замещение при фторфосфорильной группе на примере щелочного гидролиза<sup>4,5</sup> фторангидридов  $X_1X_2P(O)F$ . Предполагалось также выяснить: является ли влияние заместителей в данной серии значимо неаддитивным. Выбор серии обусловлен:

1) самосогласованность экспериментальных данных<sup>4,5</sup>, полученных преимущественно в одной лаборатории;

2) неприменимость<sup>4,6</sup> констант  $G^{\ddagger}$  для их описания.

Величины<sup>4,5</sup>  $lgk$  (25°C,  $H_2O$ ) щелочного гидролиза соединений  $X_1X_2P(O)F$ , где  $X_1, X_2$  - различные алкильные или алкоксильные заместители<sup>†</sup>, обрабатывались по уравнению

$$lgk = a_0 + a_1 \sum G_1^{\ddagger} + a_2 G_1^{\ddagger} G_2^{\ddagger} + a_3 \sum E_{s,1} + a_4 n_{RO} \quad (2)$$

где  $a_0 + a_3$  - искомые коэффициенты,  $a_4$  - резонансный вклад заместителей  $RO$ ,  $n_{RO}$  - число таких заместителей в молекуле ( $n = 0, I, \text{ или } 2$ ). В соответствии с результатами<sup>I,2</sup> и ур. (I) предполагалась независимость резонансного вклада заместителей  $R_1O$  от алкильной группы  $R_1$ . Полученные результаты сведены в табл. I.

Из табл. I очевидно, что:

I. Уравнение (2) со значимыми коэффициентами  $a_0 + a_4$  адекватно описывает щелочной гидролиз<sup>4,5</sup> фторангидридов  $X_1X_2P(O)F$ . При этом алкильные и алкоксильные заместители составляют единую совокупность. Исключение вкладов  $a_2 G_1^{\ddagger} G_2^{\ddagger}$  и  $a_3 \sum E_{s,1}$  ухудшает качество описания;

2. Неаддитивность эффекта строения на реакционную способность в этой серии определяется значимым перекрестным членом  $a_2 G_1^{\ddagger} G_2^{\ddagger}$ . Этот вклад мал, когда  $X_1$  и  $X_2$  - алкильные группы, и составляет около  $0.3 \div 0.4$  лог. ед., когда  $X_1$  и  $X_2$  алкоксильные заместители<sup>††</sup>. Появление этого члена свя-

<sup>†</sup>Соединение<sup>4,5</sup>  $i-Pr(Ph)P(O)F$  исключено из-за отсутствия степеней свободы для резонансного вклада заместителя  $Ph$ .

<sup>††</sup>Неаддитивность эффектов двух алкоксильных групп в этой серии отмечена в работе<sup>5</sup>.

зано с различием вкладов индукционного взаимодействия между заместителями в свободные энергии исходного и переходного состояний в этой серии.

Таблица I

Коэффициенты<sup>a, б</sup> и статистики уравнения (2)

коэф-ты и статистики	Рег.1	Рег.2	Рег.3	Рег.4
$a_0$	$3.317 \pm 0.072$	$3.037 \pm 0.098$	$3.372 \pm 0.082$	$3.055 \pm 0.097$
$a_1$	$2.131 \pm 0.218$	$2.355 \pm 0.442$	$2.549 \pm 0.172$	$2.701 \pm 0.313$
$a_2$	$0.196 \pm 0.032$	—	$0.211 \pm 0.037$	—
$a_3$	$0.175 \pm 0.069$	$0.160 \pm 0.143$	—	—
$a_4$	$-5.085 \pm 0.394$	$-5.100 \pm 0.761$	$-5.868 \pm 0.295$	$-5.732 \pm 0.516$
$n$	18	19	18 <sup>в</sup>	19
$r$	0.9972	0.9866	0.9957	0.9854
$s_0$	0.069	0.155	0.083	0.156

<sup>a</sup>Рассмотрены соединения с использованием заместителей  $X_1/X_2$ : 1. Me/MeO, 2. Me/EtO, 3. Me/PrO, 4. Me/i-PrO, 5. Me/Bu, 6. Me/i-Bu, 7. Et/Bt, 8. Et/MeO, 9. Et/BtO, 10. Et/PrO, 11. MeO/MeO, 12. EtO/BtO, 13. PrO/PrO, 14. i-PrO/i-PrO, 15. BuO/BuO, 16. i-BuO/i-BuO, 17. i-AmO/i-AmO, 18. Et/i-PrO, 19. i-Pr/i-PrO. <sup>б</sup>Исключена из-за значимого отклонения точка для  $(i-AmO)_2P(O)F$ . <sup>в</sup>Константы  $G^*$  алкильных заместителей взяты из справочника<sup>7</sup>; алкоксильных - из обзора<sup>6</sup>. Стерические постоянные алкилов взяты из компиляции<sup>8</sup> Тальвик и Пальма; для алкоксилос  $E_s$  оценены по принципу изостерности.

3. В согласии с заключением авторов<sup>4</sup> использованных данных, на реакционную способность в этой серии оказывают влияние пространственные факторы: стерические эффекты заместителей  $X_1$  и  $X_2$  затрудняют реакцию, дестабилизируя переходное состояние. Несмотря на небольшую величину коэффициента  $a_3$  (см. табл. I) в модели (2), стерический вклад в

$\lg k$  может быть значительным. Так, для соединения  $(1-\text{PrO})_2\text{P}(0)\text{F}$  он составляет 0.33 лог.ед., и составит 0.61 лог.ед. при  $X_1 = X_2 = t\text{-BuO}$ .

4. Реакция сильно затрудняется резонансным эффектом алкоксильных групп, который стабилизирует исходное состояние и в первом приближении не зависит от алкильного фрагмента в алкоксиле. Любопытно отметить, что, в согласии с моделью (2), резонансный эффект алкоксильных заместителей в значительной степени компенсируется их индукционным эффектом.

Подтверждение неаддитивного характера влияния заместителей  $X_1$  и  $X_2$  на скорость замещения фтора в соединениях  $X_1X_2\text{P}(0)\text{F}$  вытекает также из применения ППЛ<sup>9</sup> (см. табл.2). Если влияние заместителей  $X_1$  и  $X_2$  на  $\lg k$  ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) щелочного гидролиза этих соединений квазиоднородно<sup>9</sup>, то, согласно ППЛ, должно соблюдаться соотношение<sup>9,10</sup>,

$$\lg k(X_1X_2\text{P}(0)\text{F}) = a_0 + a_1 \sum X_1' + a_2 X_1' X_2' \quad (3)$$

если меру влияния фактора строения определить операционно

$$X_1' = \lg k(X_1X_0\text{P}(0)\text{F}) - \lg k(X_0X_0\text{P}(0)\text{F}) \quad (4)$$

где  $\lg k(X_0X_0\text{P}(0)\text{F})$  - величина  $\lg k$  для фторангидрида с заместителями  $X_0$ , выбранными за стандартные. При этом ППЛ налагает на коэффициенты ур.(3) следующие ограничения:  $a_0 = \lg k(X_0X_0\text{P}(0)\text{F})$  и  $a_1 = 1.00$ .

Если влияние  $X_1$  и  $X_2$  на гидролиз  $X_1X_2\text{P}(0)\text{F}$  аддитивно, в ур.(3) должны выполняться ограничения ППЛ для коэффициентов  $a_0$  и  $a_1$  при незначимости  $a_2$ . При этом исключение перекрестного члена не должно приводить к смещению оценок коэффициентов  $a_0$  и  $a_1$  относительно их математических ожиданий. И, наоборот, смещение оценок  $a_0$  и/или  $a_1$  при исключении из ур.(3) перекрестного члена является критерием<sup>10</sup> на фактическую неаддитивность влияния факторов  $X_1$  и  $X_2$  на функцию отклика  $\lg k(X_1X_2\text{P}(0)\text{F})$ .

Выбрав за  $X_0$  заместитель  $\text{Et}$ , т.е. приняв  $\lg k(X_0X_0\text{P}(0)\text{F}) = \lg k(\text{Et}_2\text{P}(0)\text{F}) = 2.86$ , и вычислив по ур.(4) меры  $X'$  влияния различных заместителей  $X$ , мы нашли, что

Таблица 2

Коэффициенты<sup>a</sup> и статистики ур.<sup>(3)</sup> для щелочного гидролиза  $X_1X_2P(O)F$  в воде при 25°C.

$a_0$	$a_1$	$a_2$	n	R	$S_0$
2.857 ±0.063	0.936 ±0.043	0.119 ±0.037	13 <sup>b</sup>	0.9956	0.098
2.742 ±0.067	0.821 ±0.034	—	13 <sup>b</sup>	0.9909	0.134

<sup>a</sup>Для заместителей  $X_1/X_2$ : 1. Et/Et, 2. Et/MeO, 3. Et/EtO, 4. Et/PrO, 5. MeO/MeO, 6. EtO/EtO, 7. PrO/PrO, 8. i-PrO/i-PrO, 9. Me/MeO, 10. Me/EtO, 11. Me/PrO, 12. Me/i-PrO, 13. Et/i-PrO, Me/Et. Для последнего соединения величина  $lgk$  вычислена по ур.<sup>(2)</sup>. Это значение использовано для расчета величины  $X'$  для Me. <sup>b</sup>Исключена значимо отклоняющаяся точка для  $X_1 = X_2 = MeO$ .

экспериментальные данные<sup>4,5</sup> хорошо описываются ур.<sup>(3)</sup> (см. табл.2) со значимым коэффициентом  $a_2$ . При этом  $a_0$  и  $a_1$  хорошо согласуются с их ожиданиями. Исключение  $a_2X_1X_2$  ухудшает качество описания и приводит к оценке  $a_1 \neq 1$ . Следовательно, влияние заместителей  $X_1$  и  $X_2$  на реакционную способность соединений  $X_1X_2P(O)F$  в реакции щелочного гидролиза неаддитивно, т.е. влияние заместителя  $X_1$  (или  $X_2$ ) определяется природой заместителя  $X_2$  (или  $X_1$ ).

## Литература

1. Истомин Б.И., Баранский В.А., Лобанов А.Д., Гречкин Е.Ф., этот журнал, 12, 69 (1975)
2. Баранский В.А., Истомин Б.И., Калабина А.В., этот журнал, 13, 263 (1976)
3. Истомин Б.И., Баранский В.А., Калабина А.В., этот журнал, 15, 284 (1978)
4. Лошадкин Н.А., Марков С.М., Полехин А.М., Неймышева А.А., Макляев Ф.Л., Кнунянц И.Л., ЖОХ, 36, 1105 (1966)
5. Кнунянц И.Л., Лошадкин Н.А., Неймышева А.А., Марков С.М., Полехин А.М., этот журнал, 2, 236 (1969)

6. Мастрюкова Т.А., Кабачник М.И., Усп.хим., 38, 1751 (1969)
7. Справочник химика, т.3, "Химия", Л., 1967
8. Тальвик И.В., Палы В.А., этот журнал, 8, 445, (1971)
9. Палы В.А., Основы количественной теории органических реакций, 2 изд., "Химия", Л., 1977
10. Истомин Б.И., Баранский В.А., этот журнал, 15, 215 (1978)

УДК(547.398.3+547.46.054)+541.127.3+543.253.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ДИЕНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ ГЕКСАХЛОРИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИЕНОФИЛАМИ.

XII. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ЭНДО-МЕТИЛЕНОВОГО МОСТИКА НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ АНГИДРИДА И ИМИДОВ ЭНДО-БИЦИКЛО/2.2.1/-5-ГЕПТЕН-2, 3-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ГЕКСАХЛОРИЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ.

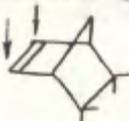
М. С. Салахов, Н. Ф. Мусаева, А. К. Кареева,  
С. Н. Сулейманов

Институт хлорорганического синтеза  
АН Азербайджанской ССР, г. Сумгаит,  
ул. Самеда Вургуня, 124.

Поступило 20 июня 1978 г.

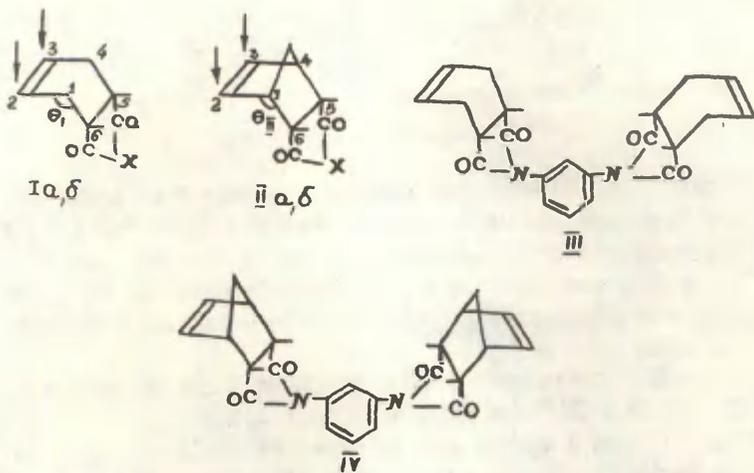
Полярнографически исследована кинетика реакции диеновой конденсации гексахлорциклопентадиена (ГХЦПД) с ангидридом, N-фенил-имидом и N,N'(m-фенилен)бис-имидом эндо-бицикло/2.2.1/-5-гептен-2, 3-дикарбоновой кислоты (эндо-БГДК) в среде нитробензола при различных температурах. Расчитаны кинетические и термодинамические параметры активации реакций. На основе сравнительного анализа результатов эксперимента соответствующих ангидридов, имидов и бис-имидов ряда эндо-БГДК и бис-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (бис-4-ЦГДК) сделан вывод, что эндо-метиленовый мостик ускоряет данную реакцию в 1,6-1,9 раза.

Известно, что реакции присоединения в ряду бицикло/2.2.1/-гептена-2 происходят стереоселективно, со стороны эндо-метиленового мостика<sup>1-4</sup>.



Аналогичным образом протекает реакция Дильса-Альдера, приводящая к атаке экзо-стороны бициклогептенового кольца<sup>5-7</sup>. В литературе отсутствуют количественные данные о роли эндо-метиленового мостика бициклогептеновых соединений в их диенофильной активности. В работе<sup>8</sup> была предпринята попытка проследить реакционную способность ангидрида эндо-бицикло /2.2.1/-5-гептен-2,2-дикарбоновой кислоты (эндо-БГДК) в реакции диеновой конденсации с гексахлорциклопентадиеном (ГХЦД) в диоксане и показать его большую активность по сравнению с ангидридом цис-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (цис-4-ЦГДК). Исходя из этого и на основе нижеследующих общих принципов ожидалось, что соединения с бициклогептеновым кольцом будут более реакционноспособными, чем диенофилы с циклогексеновым кольцом: а) мостиковая  $\text{CH}_2$ -группа оказывает электронодонорное индукционное влияние на двойную связь через эквивалентные 1-2 и 3-4 углероды остова молекулы, усиливая нуклеофильность реакционного центра; б) наличие эндо метиленового мостика обеспечивает жесткую структуру шестичленного кольца и тем самым увеличивает напряжение двойной связи<sup>9-11</sup>, способствуя при этом склонности её к молекулярным циклоприсоединениям<sup>12,13</sup>; в) исходя из большей складчатости шестичленного кольца в ангидриде (IIa), по сравнению с ангидридом (Ia) (угол между плоскостями, проходящими через 1-2-3-4 и 4-5-6-1-углеродные атомы  $-\theta_I = 132^\circ$ ;  $\theta_{II} = 113,2^\circ$ <sup>14-15</sup>) можно ожидать большую активизирующую роль эффекта поля<sup>8</sup> в случае бициклического соединения (II).

Для количественной оценки влияния эндо-метиленовой группы на диенофильную активность в данной реакции приводятся результаты изучения кинетики реакции Дильса-Альдера ГХЦД с ангидридом (IIa), N-фенилимидом (IIб) и бис-N,N'-м-фенилен)имидом (IV) эндо-БГДК. Для сопоставления диенофильной активности в качестве модельных соединений были выбраны соответствующие ангидрид (Ia), N-фениламид (Iб) и бис-N,N'-м-фенилен)имид (III) цис-4-ЦГДК, которые вступают в эту реакцию с ГХЦД в своей синванна конформационной форме с атакой диена "экзо"-стороны диенофила<sup>16-18</sup>.



X = а или б,

где а=0, б-N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Допускалось, что относительная реакционная способность ангидридов -  $k_{IIa}/k_{Ia}$ , N-фенилимидов -  $k_{IIb}/k_{Ib}$  и бис-ими-дов -  $k_{IV}/k_{III}$ , будут равны, если вышеупомянутые эффекты сум-марно действуют в одном направлении и обусловлены вкладом эндо-метиленового мостика.

#### Результаты исследования и их обсуждение.

Кинетику диеновой конденсации изучали при температурах 120, 130, 140, 150, 160 в нитробензоле, при молярном соотноше-нии диена к диенофилу равном 2:1 и продолжительности 6 ча-сов. За ходом реакции следили, отбирая пробы реакционной сме-си через каждый час и полярографическим определением изме-нения концентрации ГХЩД в ходе реакции.

Предварительная проверка порядка исследованных реакций по методу<sup>19</sup> говорит о том, что реакция диеновой конденса-ции ГХЩД с ангидридами (Ia, IIa) и имидами (Iб, IIб) описы-вается кинетическим уравнением второго, а бис-имидами (III) и (IV), третьего порядка, соответственно.

Так, константы скорости рассчитывались согласно уравне-ниям второго (1), третьего (2) порядка (если а=2в):

$$k_2 = \frac{4.606}{a \cdot \tau} \lg \frac{a-x}{a-2x} \quad (1), \quad k_3 = \frac{x(2a-x)}{8v^2 \tau (a-x)^2} \quad (2)$$

к методу <sup>19</sup> по уравнению

$$k = \frac{K}{a^{n-1}} \quad (3),$$

где  $k_2, k_3$  — константы скорости с размерностью л/моль·сек и л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·сек, соответственно;  $\tau$  — время в секундах; а и в — начальные концентрации ГХЩД и диенофилов, соответственно, в молях; x — количество ГХЩД, прореагировавшего ко времени  $\tau$ , в молях; K — отрезок по оси ординат, в секундах; n — порядок реакции.

Результаты кинетических измерений при температурах 130, 140 и 150° приведены в таблице 1.

Второй и третий порядок реакций ГХЩД с ангидридом, моноимидом (Па, Пб) и био-имидом (Iv) эндо-БГДК, соответственно, подтверждается также постоянством констант скоростей реакций, вычисленных при различных степенях превращения исходных веществ, о чем свидетельствуют данные табл. 1.

Реакции подчиняются уравнению Аррениуса (рис. ). Обработкой экспериментальных данных методом наименьших квадратов (МНК) согласно этому уравнению в соответствии с <sup>9</sup>, получены значения параметров активации, которые приведены в таблице 2.

Данные таблиц 1 и 2 свидетельствуют о том, что ангидрид БГДК (Па), в согласии нашим ранним наблюдениям <sup>16</sup>, является менее активным диенофилом, чем N-фенилиимид БГДК (Пб), в данной реакции, и, что они проявляют большую реакционную способность, чем соответствующие ангидрид цис-4-ЦГДК (Ia), а также её N-фенилиимид (Iб) (табл. 3). Это, с одной стороны, подтверждает большую активизирующую роль имидного кольца по сравнению с ангидридным <sup>16</sup> в пределах одной реакционной серии, а с другой, показывает на положительный вклад мостиковой СН<sub>2</sub>-группы в реакционной способности соединений/2.2.1/ бициклогептенового ряда.

Таблица I.

Результаты кинетических измерений реакции диевой конденсации ГХИИД с ангидридом (Па) и имидом (Пб, IY).

Растворитель—нитробензол, объём смеси 10мл. Взято: ГХИИД—0,009моля, диевой кислоты—0,0045моля. Нумерация соединений соответствует тексту.

№№	Время час	130		140		150	
		Выход, %	$k \cdot 10^6$	Выход, %	$k \cdot 10^6$	Выход, %	$k \cdot 10^6$
1	2	3	4	5	6	7	8
Па	1	2,8	8,97	5,6	18,56	9,4	33,51
	2	5,6	9,18	10,0	17,56	17,6	33,48
	3	8,4	9,51	14,2	17,40	25,6	34,78
	4	11,0	9,73	18,2	17,49	31,0	33,36
	5	13,0	9,29	22,6	17,69	36,4	33,22
	6	15,8	10,78	25,4	17,12	—	—
		$k_{ср.} (9,58 \pm 0,66) \cdot 10^{-6}$		$(17,63 \pm 0,51) \cdot 10^{-6}$		$(33,67 \pm 0,36) \cdot 10^{-6}$	
Пб	1	5,8	19,63	11,8	42,41	19,8	77,01
	2	11,4	20,23	21,2	41,33	34,8	78,18
	3	16,2	19,94	30,0	42,45	45,6	77,04
	4	20,2	19,24	36,6	41,52	54,6	77,67
	5	24,2	19,22	42,6	41,25	61,8	77,46
	6	27,6	18,87	47,4	40,51	67,0	76,96
		$k_{ср.} (19,52 \pm 0,22) 10^{-6}$		$(41,57 \pm 0,31) 10^{-6}$		$(77,39 \pm 0,21) 10^{-6}$	
IY	1	9,9	43,64	16,7	87,64	24,7	150,31
	2	16,8	42,11	27,3	86,84	37,3	152,64
	3	22,3	41,33	34,9	86,93	44,5	148,29
	4	27,5	42,41	40,2	86,28	50,0	147,00
	5	31,3	42,48	44,0	85,41	54,8	151,99
	6	34,4	42,31	47,2	85,53	58,0	154,18
		$k_{ср.} (42,37 \pm 0,33) 10^{-6}$		$(86,43 \pm 0,37) 10^{-6}$		$(150,73 \pm 1,16) 10^{-6}$	

\* Размерность  $k$  для ангидрида (Па) и моноимидов (Пб) — л/моль · сек, а для бис-имидов (IY) — л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup> · сек.

Таблица 2.

Параметры активации реакции идиеновой конденсации ГХИИД с ангидридом (Ia) и имидом (Iб, Iу) в среде нитробензола.

Параметры активации	Ia	Iб	Iу
I	2	3	4
$E_a$ , ккал/моль	20,70±0,56	20,38±0,22	18,95±0,18
$\ln A$	6,21±1,35	6,40±0,54	5,95±0,44
$\rho$	0,996	0,997	0,997
$S$	0,048	0,043	0,035
$\Delta H^\ddagger$ , ккал/моль	20,02±0,29	19,65±0,83	18,19±0,72
$\Delta S^\ddagger$ , э.е.	-32,44±2,3	-31,72±2,02	-33,81±1,75
$\rho$	0,999	0,997	0,998
$S$	0,078	0,159	0,136
$\Delta F^\ddagger(413^\circ K)$ , ккал/моль	33,42	32,75	32,16

Кроме того, из приведенных результатов следует, что при прочих равных условиях реакционная способность диенофила N-фенилимида БГДК (Iб) увеличивается вдвое замещением атома водорода фенильной группы на фрагмент  $-N \langle \overset{OC}{\parallel} \rangle R$ , где R является циклогексеновой или эндо-метиленциклогексеновой группировкой.

Для количественной оценки вклада эндо-метиленового мостика на реакционную способность ангидрида и имидов эндо-БГДК с ГХИИД на основе анализа кинетических данных, в табл. 3 мы приводим относительные значения констант скоростей ( $k_{CH_2}/k_0$ ) и разности свободных энергий активаций ( $\Delta \Delta F^\ddagger$ ). Соответствующие величины кинетических параметров для ангидрида (Ia), моноимида (Iб) и бис-имида (III) цис-4-ЦГДК взяты из наших предыдущих работ<sup>16-18</sup>.

Из этих данных следует, что отношения констант скоростей ( $k_{CH_2}/k_0$ ) почти не зависят от температуры и природы заместителей, и составляет в среднем для ангидридов 1,56±0,23, моноимидов 1,89±0,03, а для бис-имида 1,79±0,04; разность

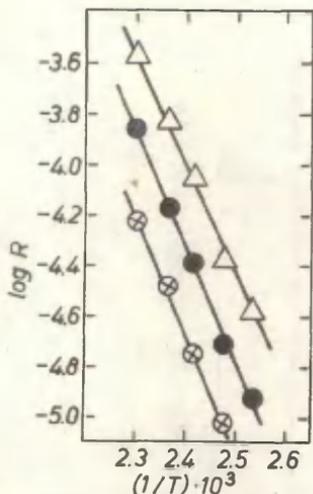


Рис. Зависимость логарифмов констант скоростей от обратной температуры для реакции диевой конденсации ГХЩД с соединениями (Ia, Ib, Ic). ⊗ - (Ia), ● - (Ib), △ - (Ic).

конденсации ГХЩД с ангидридами (Ia) и (Ib), моноимидами (Ic) и (Ic) эндо-БГДЖ и цис-4-ЦГДЖ.

Данные таблицы 4 свидетельствуют о том, что между величинами  $\lg k$  (при различных температурах) ангидридов (Ia) и (Ib), иминов (Ic) и (Ic), (Ic) и (Ic) имеет место линейная зависимость с наклоном, практически не отличающимся от единицы.

Из этого можно заключить, что реакции указанных ангидридов и иминов с ГХЩД протекают по единому механизму.

же свободной энергии активации в случае иминов имеет несколько большее значение, чем для ангидридов. Из этих данных также вытекает, что скорость реакции ангидрида (Ia), моно- (Ib) и бис-иминов (Ic) с ГХЩД увеличивается примерно одинаково (1,6-1,9 раза) с введением эндометиленового мостика, хотя абсолютное значение скорости аддуктообразования бис-иминов (Ic) и (Ic), как и следовало ожидать<sup>18</sup> в два раза больше соответствующих моноиминов (Ib) и (Ib).

В табл. 4 приведены параметры корреляционного уравнения  $\lg k_{CH_2} = a + b \lg k_o$ , полученные обработкой экспериментальных данных по МНК;  $\lg k_{CH_2}$  и  $\lg k_o$  соответствующие константы скорости реакции диевой

Таблица 3.

Константы скорости, отношения их и разности свободных энергий активаций реакции ГХЩД с ангидридами (Ia, IIa) и И имидами (Iб, IIб, Ш, IV) цис-4-ЩДК и андо-ЫДК. Нумерация соединений соответствует тексту.

№№ сое- дине- ний	к · 10 <sup>6</sup>						k <sub>OH</sub> / k <sub>o</sub>						-ΔΔF <sup>‡</sup> (413°K) ккал/моль
	I20	I30	I40	I50	I60		I20	I30	I40	I50	I60		
Ia	3,32	6,61	12,27	19,24	-		-	1,48	1,44	1,75	-		0,19
IIa	-	9,58	17,63	33,67	62,09								
Iб	6,62	10,35	20,99	41,07	74,33		1,89	1,88	1,98	1,86	1,85		0,53
IIб	12,49	19,52	41,57	77,39	137,28								
III	15,44	24,40	45,51	82,25	148,10		1,78	1,74	1,90	1,79	1,73		0,66
IV	27,49	42,37	86,43	150,73	256,56								

\* Размерность для ангидридов (Ia) (IIa) и моноимидов (Iб, IIб), л/моль·сек, а для бис-имидов (Ш, IV) - л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·сек.

Таблица 4.

Параметры корреляционного уравнения  $\lg k_{\text{сн}_2} = a + b \lg k_0$   
для реакции лиевовой конденсации ГХЩД с ангидридами  
Iа, Па и Iб, Пб, Ш, Гудис-4-ЩДК и эндо-БГДК.

$\lg k_0$	$\lg k_{\text{сн}_2}$	a	b	r	S	n
$\lg Iа$	$\lg Па$	1,10	0,68	0,949	0,12	3
$\lg Iб$	$\lg Пб$	0,98	0,17	0,957	0,14	4
$\lg IV$	$\lg Ш$	1,00	0,25	1,000	0,000	4

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Исходные ангидриды цис-4-ЩДК (Iа) и эндо-БГДК (Па) получали по описанным в литературе методам: (Iа), т.пл. 103<sup>о</sup> (Па). т.пл. 264<sup>о</sup><sup>21-22</sup>. N-фенилимид (Iб) синтезировали по<sup>23</sup>, т.пл. 94<sup>о</sup>; N, N'(м-фенилен)бис-имида цис-4-ЩДК (Ш) по<sup>24</sup>, т.пл. 192<sup>о</sup>, R<sub>f</sub> - 0,41 (растворитель - бензол: дихлорэтан - уксусная кислота = 40:15:5; адсорбент - "Силикагель Л5/40 м"), ИК-спектр ( $\Delta\nu$ , см<sup>-1</sup>) 1692, 1715 (C=O).

N-фенилимид (Пб) эндо-БГДК получали согласно<sup>25, 26</sup> т.пл. 135<sup>о</sup>, R<sub>f</sub> - 0,49 (растворитель - бензол: дихлорэтан: уксусная кислота - 40:15:1,5, адсорбент - активированный Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

N, N'(м-фенилен) бис-имида эндо-БГДК (IV) синтезировали по<sup>24</sup>, т.пл. 225<sup>о</sup>, R<sub>f</sub> - 0,56 (растворитель - бензол: дихлорэтан: уксусная кислота - 8:3:1, адсорбент - "Силикагель" Л5/40 м"). ИК-спектр ( $\Delta\nu$ , см<sup>-1</sup>): 1718, 1790 (C=O), 1615 (C=C).

Характеристика ГХЩД, методика кинетических измерений, расчет активационных параметров аналогичны с<sup>8, 17</sup>.

N-фенилимид-1,2,3,4, II, II-гексахлортетрапико (6.2, I. I. O<sup>5, 10</sup>)-2-додецен-7,8-дикарбоновой (У) и N, N'(м-фенилен) бис-имида-1,2,3,4, II, II-гексахлортетрапико (6.2, I. I. O<sup>5, 10</sup>)-2-додецен-7,8-дикарбоновой (VI) кислоты.

Для получения аддукта (У) в стеклянную ампулу погружали 3,00 г (0,125 моль) N-фенилимида (Пб) эндо-БГДК и 6,86 г (0,025 моль) ГХЩД. Ампулу нагревали в масляной бане при тем-

пературе  $140^{\circ}$  в течение 10 часов. После охлаждения в реакционную смесь добавляли 25 мл н-гептана, чтобы извлечь непрореагировавший ГХЩД. Целевой продукт трижды перекристаллизовывали из ацетона. Получали 6,36 г (99%) аддукта (У), т.пл.  $242-243^{\circ}$ ,  $R_f - 0,64$ .

Для синтеза аддукта (VI) смесь 4,00г (0,01 моль) N, N'-(m-фенилен) бис-имида (IV) эндо-БГДК и 16,4 г (0,06 моль) ГХЩД в круглодонной колбе с обратным холодильником нагревали при кипении смеси в течение 1,5 часов. Затем избыток ГХЩД отгоняли с водяным паром и выделяли 9,46 г 199,9% аддукта (VI), т.пл.  $275^{\circ}$ ,  $R_f - 0,46$ . Найдено, %: N 3.02, Cl 45.40,  $C_{34}H_{20}O_4N_2Cl_{12}$ . Вычислено, %: N 2.95, Cl 45.03. ИК-спектр ( $\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$ ): 1610 (C=C), 1720, 1780 (C=O), 620, 730 (C-Cl).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. K.Alder, G.Stein, Ann., 485, 211, 223 (1931); I (1933)
2. И.И.Назаров, В.Ф.Кучеров, В.Г.Бухаров, Изв.АН СССР, ОХН, 1957, 91.
3. H.M.Walborsky, D.F.Loncrini, J.Amer.Chem.Soc., 76, 5396 (1954).
4. K.Alder, H.Wirtz, Ann., 601, 138 (1956).
5. K.Alder, G.Stein, Angew.Chem., 47, 837 (1934).
6. S.B.Soloway, J.Amer.Chem.Soc., 74, 1027 (1952).
7. L.de Vries, R.Heck, R.Piccolini, S.Winstein 1959, 1416.
8. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, М.М.Гусейнов, С.Н.Сүлейманов, ЖОРХ, 13, 561 (1977).
9. K.Alder, W.Gunzl, K.Wolff, Ber., 93, 809 (1960).
10. Д.К.Дрьев, Н.С.Зефирова, ЖОХ, 29, 2954 (1959).
11. Д.К.Дрьев, Н.С.Зефирова, Р.А.Иванова, ЖОХ, 33, 3512 (1963).
12. Н.С.Зефирова, В.И.Соколов. Успехи химии, 36, 243 (1967).
13. K.Ziegler, H.Sauer, L.Brunn, H.Froitzheim-Kuhlhorn, Lieb. Ann., 589, 122, 157 (2954).
14. А.Н.Верещагина, А.П.Анастасьева, Б.А.Арбузов, Изв.АН СССР, сер.хим., 5, 995 (1970).

15. Tables of International Distances and Configuration, ed. L.E.Sutton, London, 1958.
16. Н.Ф.Мусаева, С.Н.Сулейманов, А.А.Алескеров, М.С.Салахов, доложено на IV Всесоюзной Совецании по динамической стереохимии и реакционной способности ;24-26 ноября 1977г.
17. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, Р.С.Салахов, А.А.Алескеров, С.Н. Сулейманов, Реакцион.способн.орг.соедин., 14, 307, 313 (1974)
18. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, А.К.Караева, С.Н.Сулейманов, ЖОрХ, ( в печати).
19. R.W.Wilkinson, Chem.Ind., 2, 1395 (1961).
20. И.Н.Назаров, В.Ф.Кучеров, Изв.АН СССР, ОХН, 1954, 329.
21. D.Craig, J.Amer.Chem.Soc., 73, 4889 (1951).
22. P.D.Barttlet, A.Schneider, J.Am.Chem.Soc. 68, 6 (1946).
23. М.С.Салахов, А.К.Караева, В.А.Багчиев, Азерб.хим.ж., №6, 85 (1976).
24. А.Н.Солнцев, И.И.Майстров, Э.Т.Крутько, А.И.Воложин, Я.М.Паушкин, Вестник АН БССР, сер.хим., №1, 87 (1974).
25. А.Е.Кретов, Н.Е.Кульчицкая, ЖОХ, 26, 1, 208 (1956).
26. А.И.Коновалов, В.Д.Киселев, О.А.Видгорович, ЖОрХ, 3, 12 (2085) 1967.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОЛЕФИНОВ И РАДИКАЛОВ В  
ПРОЦЕССЕ ГОМОЛИТИЧЕСКОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

А.Г.Шостенко, В.Е.Мышкин, Н.П.Тарасова, В.Ким

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

Поступило 25 июня 1978 г.

Применение метода лимитирующей стадии позволило определить константы скорости гомолитического присоединения радикалов  $\dot{C}_2H_5$ ,  $(CH_3)_2\dot{C}COOH$ ,  $\dot{FCI}_2$  и  $\dot{CCI}_3$  к олефинам в интервале температур 0–200°C. Рассчитаны параметры уравнения Аррениуса. Показано, что между последними наблюдается линейная корреляция, известная как компенсационный эффект. Значения изокINETических температур для приведенных выше радикалов составили соответственно (°K): 235±15, 300±30, 340±20, 180±20. Оценена реакционная способность олефинов в процессе свободнорадикального присоединения. Установлено, что реакционная способность радикалов при гомолитическом присоединении по двойной связи изменяется в ряду:  $\dot{FCI}_2 < (CH_3)_2\dot{C}COOH < \dot{C}_2H_5 < \dot{CCI}_3$ . Показано, что энергии активации хорошо коррелируют с энергиями локализации олефинов.

Одной из важнейших проблем теоретической органической химии является установление связи между строением веществ и их реакционной способностью. Благоприятные возможности для изучения гомолитических процессов предоставляет метод радиационного стимулирования этих реакций. С одной стороны, он позволяет варьировать в широких пределах температуру эксперимента (энергия активации стадии иницирования равна нулю), а с другой стороны, — сравнительно просто определять скорость иницирования.

В настоящей работе предпринята попытка обработать экспериментальные результаты по гомолитическому присоединению ряда радикалов к олефинам (среда-жидкий олефин) с целью выявления компенсационного эффекта. При этом были использованы ранее полученные данные по присоединению к олефинам  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ <sup>2</sup> и  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ <sup>2</sup>. Результаты по присоединению  $\text{CCl}_4$  к олефинам приводятся впервые.

Методика проведения эксперимента, анализа и идентификации продуктов реакции изложена в работах<sup>1,3,4</sup>.

Анализ состава продуктов показал, что в изученных процессах иницирующими являются радикалы  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}\dot{\text{C}}\text{OOH}$ ,  $\text{PCl}_2$  и  $\text{CCl}_3$ . Известно<sup>5</sup>, что при проведении радикальных процессов теломеризации и присоединения в области небольших концентраций олефинов лимитирующей является стадия присоединения иницирующих радикалов по двойной связи. В этом случае скорость накопления продуктов реакции ( $W$ ) при постоянной скорости иницирования ( $W_{\text{и}}$ ) прямо пропорциональна концентрации олефина ( $[M]$ ) и описывается следующим уравнением<sup>6</sup>:

$$W = K_{\text{po}} \cdot W_{\text{и}}^{0,5} \cdot (2K_0)^{-0,5} \cdot [M] \quad /1/,$$

где  $K_{\text{po}}$  и  $K_0$  - соответственно константы скорости присоединения иницирующих радикалов по двойной связи и обрыва на этих же радикалах. Скорость иницирования при постоянной мощности поглощенной дозы излучения ( $P$ , рад/сек) определяли по формуле:

$$W_{\text{и}} = 1,04 \cdot 10^{-9} \cdot \rho \cdot P \cdot G_s \quad (\text{моль/л} \cdot \text{сек}) \quad /2/,$$

где  $\rho$  - плотность реакционной смеси, г/см<sup>3</sup>;  $G_s$  - радиационно-химический выход иницирующих радикалов, радик/100эВ. Последняя величина равна: для бромэтана - 3,6<sup>7</sup>, для треххлористого фосфора - 2,8<sup>8</sup>, для изомаасляной кислоты - 4<sup>9</sup>, для четыреххлористого углерода - 3,5<sup>10</sup>.

Константа скорости обрыва на этильных радикалах в жидкой фазе определена методом вращающегося сектора в работе<sup>11</sup> и составляет  $\sim 10^{11}$  л/моль сек. Константа скорости обрыва на трихлорметильных радикалах равна  $10^8$  л/моль сек<sup>12</sup>. Данные по константам скорости обрыва в жидкой фазе для ос-

тальных радикалов в литературе отсутствуют. Однако, исходя из значений констант скорости обрыва для подобных радикалов<sup>13</sup>, их можно принять равными  $\sim 10^9$  л/моль·сек, что не отразится на дальнейших рассуждениях.

Таким образом, по уравнению /I/ были рассчитаны константы скорости присоединения радикалов  $\dot{C}_2H_5$ ,  $(CH_3)_2\dot{C}COOH$ ,  $\dot{P}Cl_2$  и  $\dot{C}Cl_3$  к олефинам в интервале температур 0–200°C. Температурная зависимость позволила определить для указанных констант скорости параметры уравнения Аррениуса (таблица).

Таблица

Значения параметров уравнения Аррениуса (A, л/моль сек; E, ккал/моль) для констант скорости свободнорадикального присоединения.<sup>x)</sup>

№ п/п	Олефин	$\dot{C}_2H_5$		$(CH_3)_2\dot{C}COOH$		$\dot{P}Cl_2$		$\dot{C}Cl_3$	
		$lgA^I$	$E^I$	$lgA^{II}$	$E^{II}$	$lgA^{III}$	$E^{III}$	$lgA^{IV}$	$E^{IV}$
I.	этилен	5,6	5,5	6,0	7,0	7,2	7,3	5,9	3,2
2.	пропилен	3,3	3,0	5,1	5,2	4,8	4,6	5,1	2,7
3.	изобутилен	2,1	1,6	2,8	2,5	3,5	1,2	4,6	2,1
4.	цис-2-бутен	4,6	4,4	-	-	-	-	-	-
5.	транс-2-бутен	4,9	4,6	-	-	-	-	-	-
6.	триметил-этилен	3,1	2,8	-	-	4,7	3,8	-	-
7.	I-гексен	4,1	3,8	5,6	6,3	6,1	6,4	5,4	3,0
8.	2-гексен	-	-	-	-	5,7	5,3	-	-
9.	I-гептен	-	-	-	-	6,6	6,7	-	-
10.	2-гептен	-	-	-	-	5,6	5,1	-	-
11.	I-октен	3,6	3,2	-	-	6,5	6,3	-	-
12.	2-октен	-	-	-	-	5,8	5,3	-	-

x) ошибка в определении  $lgA$  не превышает 0,1, а в определении  $E$  - 10% от указанной величины.

Как следует из рис. I между логарифмами предэкспонент и энергиями активации для каждой реакционной серии наблюдаются линейные корреляции, описываемые уравнениями ( $r$  - коэффициент корреляции):

$$\lg A^I = (0,61 \pm 0,01) + (0,93 \pm 0,06) \cdot E^I \quad (r = 0,99) \quad /3/,$$

$$\lg A^{II} = (1,1 \pm 0,2) + (0,72 \pm 0,06) \cdot E^{II} \quad (r = 0,98) \quad /4/,$$

$$\lg A^{III} = (2,3 \pm 0,3) + (0,65 \pm 0,05) \cdot E^{III} \quad (r = 0,99) \quad /5/,$$

$$\lg A^{IV} = (1,9 \pm 0,2) + (1,2 \pm 0,1) \cdot E^{IV} \quad (r = 0,97) \quad /6/,$$

т.е. имеет место компенсационный эффект.

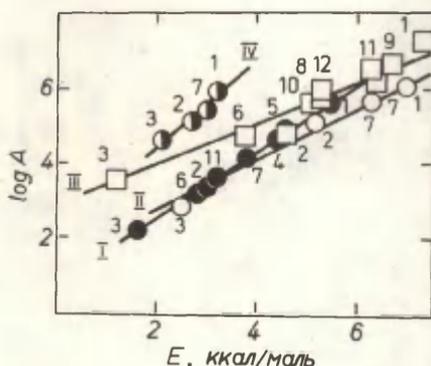


Рис. I Компенсационный эффект в реакциях свободнорадикального присоединения (обозначения реакционных серий и точек аналогичны приведенным в таблице).

Значения изокINETических температур ( $T_{и}$ ) для каждой реакционной серии составляют:  $T_{и}^I = 235 \pm 15^\circ K$ ,  $T_{и}^{II} = 300 \pm 30^\circ K$ ,  $T_{и}^{III} = 340 \pm 20^\circ K$ ,  $T_{и}^{IV} = 180 \pm 20^\circ K$ .

При температурах, больших  $T_{и}$ , реакционная способность олефинов по отношению к радикалам  $C_2H_5$  изменяется в ряду: изобутилен < триметилэтилен < пропилен < I-октен  $\approx$  I-гексен < цис-2-бутен  $\approx$  транс-2-бутен < этилен; по отношению к

радикалам  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{COOH}$  и  $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$  - в ряду: изобутилен < пропилен < I-гексен < этилен; по отношению к радикалам  $\dot{\text{P}}\text{Cl}_2$  - в ряду: изобутилен < триметилен < пропилен < 2-октен  $\approx$  2-гептен  $\approx$  2-гексен < I-октен  $\approx$  I-гептен  $\approx$  I-гексен < этилен. Очевидно, что при температурах, меньших  $T_{\text{и}}$ , реакционная способность олефинов в указанных сериях реакций должна измениться на прямо противоположную, что и наблюдается для радикалов  $\dot{\text{P}}\text{Cl}_2$  (рис.2).

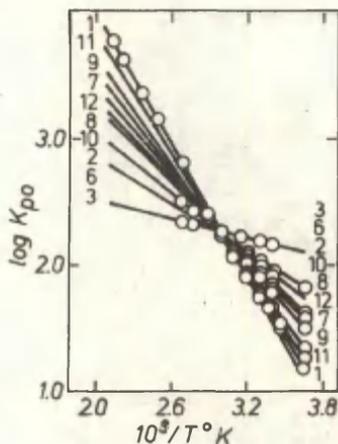


Рис.2 Температурная зависимость констант скорости присоединения радикалов  $\dot{\text{P}}\text{Cl}_2$  к олефинам (обозначения аналогичны приведенным в таблице).

Реакционную способность радикалов по отношению к олефинам можно оценить по методу, предложенному в работе<sup>I4</sup>. С этой целью строят зависимость энергий активации от энергий локализации олефинов ( $L$ ). Наклон получаемых кривых характеризует реакционную способность радикалов. Чем больше наклон, тем менее активен радикал в однотипных реакциях присоединения<sup>I4</sup>. Из рис.3 видно, что энергии активации изученных процессов удовлетворительно коррелируют с энергиями локализации<sup>I5</sup>:

$$E^{\text{I}} = (-54 \pm 3) + (38 \pm 2) \cdot L \quad (r = 0,96) \quad /7/,$$

$$E^{\text{II}} = (-64 \pm 9) + (43 \pm 5) \cdot L \quad (r = 0,89) \quad /8/,$$

$$E^{\text{III}} = (-60 \pm 10) + (51 \pm 8) \cdot L \quad (r=0,80) \quad /9/,$$

$$E^{\text{IV}} = (-14 \pm 4) + (11 \pm 3) \cdot L \quad (r=0,92) \quad /10/.$$

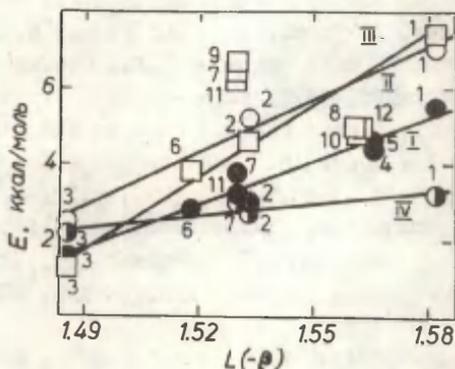


Рис.3 Корреляционные зависимости между энергиями активации и энергиями локализации олефинов (обозначения реакционных серий и точек аналогичны приведенным в таблице).

Таким образом, реакционная способность радикалов в процессе присоединения к олефинам (уравнения /7-10/) изменяется в ряду:  $\text{FCI}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{SSOON} < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{CCI}_3$ . Интересно отметить, что значения изокинетических температур (наклоны прямых на рис.1) для исследованных реакционных серий изменяются антибатно (симбатно) с изменением реакционной способности радикалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Загорец П.А., Шостенко А.Г., Додонов А.М. *Ж. общ. химии*, 1971, т.41, с.2171; 1975, т.45, с.2365.
2. Шостенко А.Г., Мышкин В.Е., Шаповалов П.А. *Кинетика и катализ*, 1977, т.18, с.1358.
3. Мышкин В.Е., Шостенко А.Г., Загорец П.А., Пчелкин А.И. *Ж. орган. химии*, 1977, т.13, с.696; Мышкин В.Е., Шостенко А.Г., Загорец П.А., Маркова К.Г., Пчелкин А.И. *Теор. и эксперим. химия*, 1977, т.13, с.266.
4. Гриневич И.А., Шостенко А.Г., Загорец П.А., Додонов А.М., Тарасова Н.П., Мышкин В.Е., Кудрявцев А.Б., Брянцев И.П., Шаповалов Н.А. *Ж. орган. химии*, 1976, т.12, с.1655.
5. Lewis F.M., Mayo F.R. *J.Amer.Chem.Soc.*, 1954, v.76, p.457.
6. Загорец П.А., Шостенко А.Г., Додонов А.М., Тарасова Н.П. *Изв. высш. учеб. завед., химия и хим. технол.*, 1975, т.18, с.1410.
7. Мышкин В.Е., Шостенко А.Г., Маркова К.Г., Малков А.В. *Рукопись деп. ВИНТИ, № 3197-77 Дел.*
8. Шостенко А.Г., Загорец П.А., Додонов А.М., Грейш А.А. *Химия высок. энерг.*, 1970, т.4, с.357.
9. Тальрозе В.Л. В сб. "Радиационная химия", М., Атомиздат, 1972, с.11.
10. Shulte J.W. *J.Amer.Chem.Soc.*, 1957, v.79, p.4643.
11. Кацобашвили В.Я., Афанасьев И.Б. *Высокомоле. соед.*, 1969, т.11, с.1483.
12. Melvill H.W., Robb J.C., Tutton R.C. *Disc. Faraday Soc.*, 1951, v.10, p.154.
13. Денисов Е.Т. *Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций*. М., "Наука", 1972, 712 с.
14. Шварц М., Бинкс Д. В сб. "Теоретическая органическая химия", М., Изд-во ИЛ, 1963, с.327.
15. Sato S., Svetanovic R.J. *J.Amer.Chem.Soc.*, 1959, v.81, p.3223.

КОМПЛЕКСЫ  $RX \dots Ag^+$  КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ РЕАКЦИЙ АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ С ИОНАМИ СЕРЕБРА

Е.С.Рудаков, В.В.Замашиков, С.Л.Литвиненко

Институт физико-органической химии и углеродной химии АН УССР

Поступило 28 июня 1978 г.

Определены константы устойчивости  $K_{II}$  комплексов  $Ag^+$  с  $MeCl$  ( $K_{II} = 0,18 M^{-1}$ ),  $MeBr$  (0,94),  $EtCl$  (0,26) и  $i-PrCl$  (0,69) в водных растворах при 25°C. Эти величины, а также найденные ранее значения  $K_{II}$  для  $MeI$ ,  $EtI$ ,  $EtBr$  и  $i-Pr-Br$ , удовлетворяют уравнению

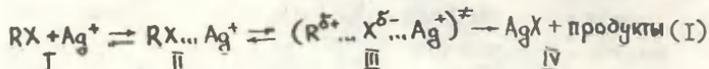
где  $K_{IV} = [AgX]/[Ag^+][X^-]$ ;  $P_A, P_X$  и  $P_{Ag}$  - параметры, зависящие от свойств  $R$ ,  $X$  и  $Ag^+$ , соответственно.

Обнаружено линейное соотношение

$$\Delta F_{III} = (1-\gamma)\Delta F_{II} + \gamma\Delta F_{IV}$$

( $\gamma = 0,6-0,7$ ) между свободными энергиями  $\Delta F_i$  образования комплексов  $RX \dots Ag^+$ ,  $R^{\delta+} \dots X^{\delta-} \dots Ag^+$  и  $XAg$  соответственно в начальном ( $\Delta F_{II}$ ), переходном ( $\Delta F_{III}$ ) и конечном ( $\Delta F_{IV}$ ) состояниях реакций гидролиза алкилгалогенидов.

Акво-ионы металлов, в том числе  $Ag^+$ , ускоряют гидролиз алкилгалогенидов  $RX$  за счет электрофильного содействия гетеролизу связи углерод-галоген. Механизм реакций включает /1,2/ образование внутрисферных комплексов  $RX \dots Ag^+$ , которые затем распадаются мономолекулярно (механизм  $M^+ - S_N1$ ) или при нуклеофильном участии растворителя (механизм  $M^+ - S_N2$ ):



В рамках этой схемы частица II является непосредственным предшественником переходного состояния III. Поэтому представляет интерес сопоставить влияние структурных факторов

на термодинамические характеристики состояний II, III и IV.

В табл. I суммированы значения  $k_1$ ,  $K_{II}$ ,  $K_{III}$  и  $K_{IV}$  :

$$k_1 = \left( \frac{RT}{h} \right) \frac{[R^{\delta+} \dots X^{\delta-} \dots Ag^+]}{[RX][Ag^+]}, \quad K_{II} = \frac{[RX \dots Ag^+]}{[RX][Ag^+]}$$

$$K_{III} = \frac{[R^{\delta+} \dots X^{\delta-} \dots Ag^+]}{[R^{\delta+} \dots X^{\delta-}][Ag^+]} = \frac{k_1}{k_0}, \quad K_{IV} = \frac{[AgX]}{[Ag^+][X^-]}$$

Здесь  $k_1$  - константа скорости реакции RX с ионами серебра;  $K_{II}$  - константа устойчивости комплекса  $RX \dots Ag^+$ ;  $K_{IV}$  - константа устойчивости комплекса  $AgX$ . Поясним далее смысл  $K_{III}$ . Эту величину можно рассматривать /I/ как константу устойчивости комплекса между  $Ag^+$  и переходным состоянием  $R^{\delta+} \dots X^{\delta-}$  реакции RX с растворителем. Показано /3/, что численное значение  $K_{III}$  равно отношению  $k_1/k_0$ , где  $k_0$  - константа скорости реакции RX с растворителем.

Таблица I

Значения  $\lg k_1$  ( $k_1$  в  $M^{-1} \text{сек}^{-1}$ ),  $\lg K_{II}$ ,  $\lg K_{III}$  и  $\lg K_{IV}$  ( $K_i$  в  $M^{-1}$ ), вода,  $25^\circ C$ ,  $K_{II}^p$  - расчет по уравнению (3)

N <sup>o</sup>	R	X	$\lg k_1$	$\lg K_{II}$	$\lg K_{II}^p$	$\lg K_{III}$	$\lg K_{IV} / 4/$
1		Cl	-5,9 <sup>a</sup>	-0,75	-0,79	1,70 <sup>c</sup>	3,3
2	Me	Br	-3,7 <sup>a</sup>	-0,03	-0,10	2,65 <sup>c</sup>	4,5
3		I	-2,6	+1,18	+1,17	4,53	6,6
4		Cl	-5,8 <sup>a</sup>	-0,59	-0,65	1,91 <sup>c</sup>	3,3
5	Et	Br	-3,8 <sup>a</sup>	+0,15	-0,06	2,88 <sup>c</sup>	4,5
6		I	-1,8	+1,50	+1,36	5,05	6,6
7		Cl	-4,3	-0,16	-0,18	2,36 <sup>c</sup>	3,3
8	i-Pr	Br	-2,2	+0,62	+0,59	3,22	4,5
9		I	-	+2,00 <sup>b</sup>	+1,99	5,36 <sup>e</sup>	6,6

<sup>a</sup> Расчет из соотношения  $k_1 = K_{III} k_0$  с использованием известных /4/ величин  $k_0$ .

<sup>b</sup> Оценка по корреляции (2).

<sup>c</sup> Расчет по уравнению (4).

Обратим внимание на следующие закономерности. Имеет место симбатное изменение  $K_I$  и  $K_{II}$  при вариации R и X: величины констант растут в ряду  $Me < Et < i-Pr$  и при переходе от хлоридов к иодидам. Более глубокое сходство проявляется в изменении  $K_{II}$  и  $K_{III}$ : величины  $\lg K_{II}$  и  $\lg K_{III}$  связаны между собой линейной корреляцией (рис. I):

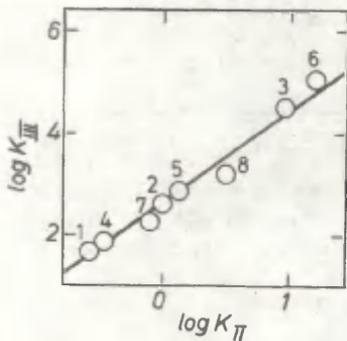


Рис. I. Корреляция между величинами  $\lg K_{III}$  и  $\lg K_{II}$ . Нумерация как в табл. I

$$\lg K_{III} = 1,41 \lg K_{II} + 2,68 \quad (2)$$

(коэффициент корреляции  $r = -0,991$ ). Мы нашли также, что значения  $K_{II}$  и  $K_{IV}$  связаны (см. табл. I) уравнением:

$$\lg K_{II} = \lg K_{IV} - P'_R \cdot P'_X \cdot P'_{Ag} \quad (3)$$

где  $P'_R$ ,  $P'_X$  и  $P'_{Ag}$  — параметры, зависящие от свойств R, X и  $Ag^+$ , соответственно. Это уравнение по своей форме совпадает с предложенным ранее [4] соотношением для  $K_{II}$ :

$$\lg K_{III} = \lg K_{IV} - P_R \cdot P_X \cdot P_M \quad (4)$$

которое выполняется для широкого круга систем ( $M = Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Tl^{3+}$ ,  $R = Me$ ,  $Et$ ,  $i-Pr$ ,  $X = Cl$ ,  $Br$ ,  $J$ ).

Однако произведение параметров  $P'_R \cdot P'_X \cdot P'_{Ag}$  примерно в 3 раза больше произведения параметров  $P_R \cdot P_X \cdot P_{Ag}$  (ср. вели-

чины  $\lg(K_{II}/K_{IV})$  и  $\lg(K_{III}/K_{IV})$ )

Значения  $P'$ , найденные при условиях  $P'_{Et} \equiv P'_{Pr} = 1$  и  $P'_{Et} \equiv P'_{Et} = 0,386$  приведены в табл. 2.

Как величины  $P'_X$  и  $P'_R$ , так и величины  $P'_R$  и  $P'_R$  близки между собой. В то же время при выбранных условиях стандартизации  $P'_{Ag} = 2,7 P_{Ag}$ . Можно полагать, что образование комплекса II из  $RX$  и  $Ag^+$  и образование комплекса III из  $R^{\delta+} \dots X^{\delta-}$  и  $Ag^+$  сопровождается небольшими изменениями

Таблица 2

Значения  $P'$  и  $P$  в уравнениях (3) и (4)

R	Me	Et	i-Pr
$P_R$	0,440	0,386	0,261
$P'_R$	0,40	(0,386)	0,34
X	Cl	Br	J
$P_X$	0,862	(I)	I, I3
$P'_X$	0,89	(I)	I, I8
$P_{Ag} = 4,2; P'_{Ag} = 11,5$			

степени разделения заряда в лигандах ( $RX$  или  $R^{\delta+} \dots X^{\delta-}$ ). Поэтому оба процесса комплексобразования энергетически подобны и корреляции (2), (3) и (4) отражают это подобие.

Из уравнений (3) и (4) далее следует соотношение:

$$\lg K_{III} = (1-\gamma) \lg K_{II} + \gamma \lg K_{IV} \quad (5)$$

где  $\gamma = \left[ 1 - \left( \frac{P_R}{P'_R} \right) \left( \frac{P_X}{P'_X} \right) \left( \frac{P_{Ag}}{P'_{Ag}} \right) \right]$ . В пределах относительно

небольших отклонений ( $\gamma = 0,73-0,60$ ), связанных с тонкими отличиями параметров  $P$  и  $P'$ , изменение свободной энергии при переходе от  $R^{\delta+} \dots X^{\delta-}$  к  $R^{\delta+} \dots X^{\delta-} \dots Ag^+$  составляет постоянную долю от соответствующих изменений свободной энергии в переходном и конечном состояниях. Рис. 2 иллюстрирует промежуточное по критерию электрофильной сольватации положение переходного состояния индуцированного гидролиза  $EtJ$  между начальным и конечным состояниями. При этом в соответствии с постулатом Хэммонда структура переходного состояния ближе ( $\gamma > 0,5$ ) к структуре конечного продукта  $IV$ , чем к структуре комплекса  $II$ .

Уравнение (3) по своему физическому смыслу и по широте приложения является, по-видимому, более общим, чем корреляция (2), что можно проиллюстрировать следующим примером. В случае ионов  $Hg^{2+}$  и  $Tl^{3+}$  значения  $K_{III}$  ( $10^{3-10^7} M^{-1}$ ) и особенно  $K_{IV}$  ( $10^7-10^{13} M^{-1}$ ) высоки /1,4/, в то время как величины  $K_{II}$  не удалось измерить /5,6/

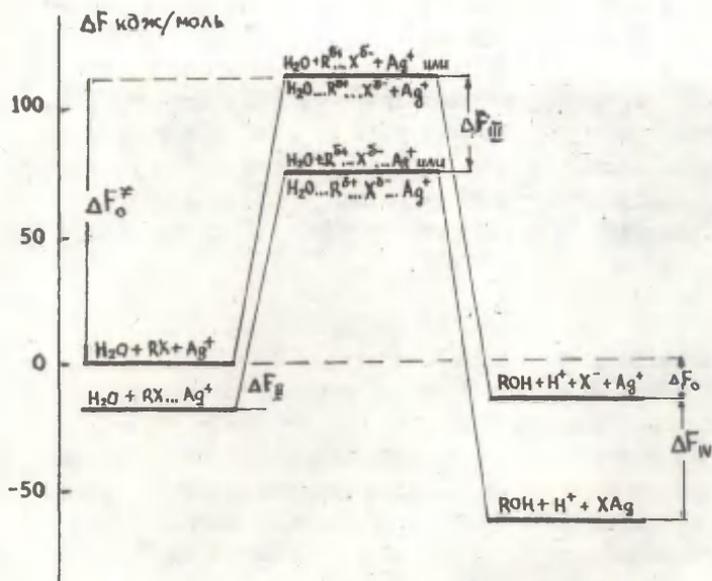


Рис.2. Энергетика электрофильной сольватации в начальном -  $\Delta F_{II}$ , переходном -  $\Delta F_{III}$  и конечном -  $\Delta F_{IV}$  состояниях реакции гидролиза  $EtJ$  под действием  $Ag^+$ ,  $25^\circ C$ . Иллюстрация соотношения  $\Delta F_{II} = (1-\gamma) \Delta F_{III} + \gamma \Delta F_{IV}$ ;  $\gamma = 0,70$ .  $\Delta F_{II} = -RT \ln (K_{II} [H_2O]) = 18,2$  кдж/моль,  $\Delta F_{III} = -RT \ln (K_{III} [H_2O]) = 38,4$  кдж/моль,  $\Delta F_{IV} = -RT \ln (K_{IV} [H_2O]) = 47,4$  кдж/моль. Концентрация  $H_2O$  введена для перехода к безразмерным величинам  $K_i$ .  $\Delta F_0 = -16,3$  кдж/моль - свободная энергия реакции  $EtJ + H_2O \rightleftharpoons EtOH + H^+ + J^-$ ,  $\Delta F_0^\ddagger = 112$  кдж/моль - свободная энергия активации этой реакции.

обычными методами, т.е.  $K_{II} \ll 10^{-1} M^{-1}$ . Этот интересный факт, кажущийся на первый взгляд парадоксальным, находится в противоречии с зависимостью (2), но качественно согласуется с оценкой на основании уравнения (5) при естественном допущении, что коэффициент  $\gamma$  в этом уравнении остается постоянным при переходе от  $Ag^+$  к другим ионам металлов. Поскольку для  $Hg^{2+}$  и  $Tl^{3+}$   $K_{IV} \gg K_{III}$ , соотношение (5) требует, чтобы значение  $K_{II}$  было достаточно мало (например, для системы  $i-PtBr - Tl^{3+}$  расчет при  $\gamma = 0,7$  дает  $K_{II} = 9 \cdot 10^{-7} M^{-1}$ ).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Константы устойчивости комплексов  $MeI$  /2/,  $EtI$  /7/,  $EtBr$  /8/ и  $i-PtBr$  /7/ с ионами серебра найдены ранее из кинетических данных. Значения  $K_{II}$  для  $MeCl$ ,  $MeBr$ ,  $EtCl$  и  $i-PtCl$  определены в настоящей работе на основании прямых измерений /9/ коэффициентов распределения  $\alpha$  между газом и раствором  $\alpha = [RX]_g / [RX]_p$  (табл.3) с последующим расчетом констант устойчивости из уравнения /2/:

$$\alpha = \frac{\alpha_c}{1 + K_{II} [Ag^+]} \quad (6)$$

Здесь  $\alpha_c$  - значения  $\alpha$  в растворе нейтрального электролита  $KNO_3$ , обеспечивающего такое же сеченовское высаливание, как и  $AgNO_3$  /8/. Убыль концентрации субстратов за счет реакции  $RX$  с ионами серебра для исследованных систем можно было пренебречь.

Константа устойчивости комплекса  $EtBr \dots Ag^+$ , измеренная в настоящей работе  $K_{II} = 1,4 \pm 0,5 M^{-1}$ , в пределах экспериментальных ошибок согласуется со значениями  $K_{II} = 1,6 \pm 0,2 M^{-1}$ , рассчитанными из серии опытов при различных концентрациях ионов серебра. Ранее показано /8/, что значения  $K_{II}$  не зависят от ионной силы растворов.

Таблица 3

Коэффициенты распределения  $RX$  между газом и раствором и константы устойчивости комплексов  $RX \dots Ag^+$ ;  $C$  - концентрация  $AgNO_3$  или  $KNO_3$ , вода,  $25^\circ C$

$RX$	$C, M$	$d^a$	$d_c^a$	$K_{\bar{n}}, M^{-1}$
$MeCl$	2,93	$0,40 \pm 0,02$	$0,61 \pm 0,03$	$0,18 \pm 0,05$
$MeBr$	0,98	$0,13 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,04$	$0,94 \pm 0,47$
$EtCl$	2,93	$0,35 \pm 0,02$	$0,62 \pm 0,03$	$0,26 \pm 0,06$
$i-PrCl$	2,93	$0,5 \pm 0,1$	$1,51 \pm 0,05$	$0,69 \pm 0,24$

a. среднее 4-5 измерений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е.С.Рудаков, И.В.Кожевников, В.В.Замашиков, Усп.химии, 43, 707(1974).
2. Е.С.Рудаков, В.В.Замашиков, В.Д.Беляев, Реакц. способн. орган. соед., 9, 31(1972).
3. Е.С.Рудаков, И.В.Кожевников, там же, 6, 560(1969).
4. Е.С.Рудаков, В.В.Замашиков, там же, 9, 301(1972).
5. Е.С.Рудаков, В.В.Замашиков, В.Д.Беляева, Е.Г.Гущина, там же, 8, 219(1971).
6. В.В.Замашиков, Е.С.Рудаков, там же, 9, 281(1972).
7. В.В.Замашиков, Е.С.Рудаков, там же, 9, 287(1972).
8. Е.С.Рудаков, В.В.Замашиков, Р.И.Рудакова, там же, 7, 804 (1970).
9. А.И.Луцки, Е.С.Рудаков, В.П.Третьяков, С.Д.Суйков, А.А.Галенин, ДАН УССР, сер.Б, № 6 (1978).

КИНЕТИКА Z,E-ИЗОМЕРИЗАЦИИ  $\alpha$ -КЕТО-N-МЕТИЛНИТРОНОВ

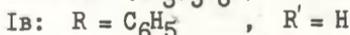
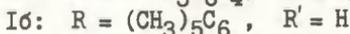
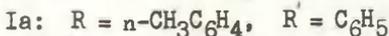
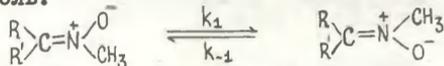
Й.Куруц, Л.Л.Родина, В.А.Гиндин, И.К.Коробицына

Ленинградский государственный университет им. А.А.Жданова, кафедра органической химии, г. Ленинград

Поступило 9 августа 1978 г.

Определены константы скорости термической Z,E-изомеризации пятичленных циклических  $\alpha$ -кето-N-метилнитронов в дейтерохлороформе (для одномолярных растворов). Показано, что особенности структуры пятичленного цикла влияют на величину свободной энергии активации. Для 4-N-метилнитроно-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-она определены термодинамические параметры активации.

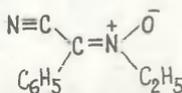
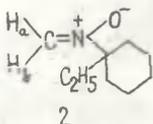
Исследование Z,E-изомеризации нитронов ограничивается очень небольшим числом примеров, а простейшим из них - N-метилнитроном - посвящены лишь три работы<sup>1-3</sup>. Показано, что свободная энергия активации Z,E-изомеризации N-метилнитронов с нитронной группой в открытой цепи составляет более 30 ккал/моль. Так, Е.Груббс с сотр.<sup>1</sup> определили энергетический барьер термической изомеризации C-(n-толил)-C-фенил-N-метилнитрона (Ia) в трет.бутиловом спирте:  $\Delta G_{144}^\ddagger = 35$  ккал/моль.



Для соединения (Iб) по данным других авторов<sup>2</sup>  $\Delta G_{147}^\ddagger = 34,6$  ккал/моль, а  $\Delta G_{147}^\ddagger = 33,1$  ккал/моль. Причем установлено,

что следы бензойной кислоты оказывают каталитическое действие на скорость превращения:  $\Delta G_{1(64)}^\ddagger = 25,4$  ккал/моль, а  $\Delta G_{1(64)}^\ddagger = 23,9$  ккал/моль.

Отметим, что для нитронов, получаемых из альдегидов, свободная энергия активации имеет меньшие значения. Так, для *С*-фенил-*N*-метилнитронов (Ia)  $\Delta G_{85}^\ddagger$  составляет 29 ккал/моль<sup>4</sup>. Для незамещенных при углеродном атоме нитронов, например для нитрона (2), значение  $\Delta G_{180}^\ddagger$ , определенное методом динамической ПМР спектроскопии, равняется 23,2 ккал/моль<sup>4</sup>.

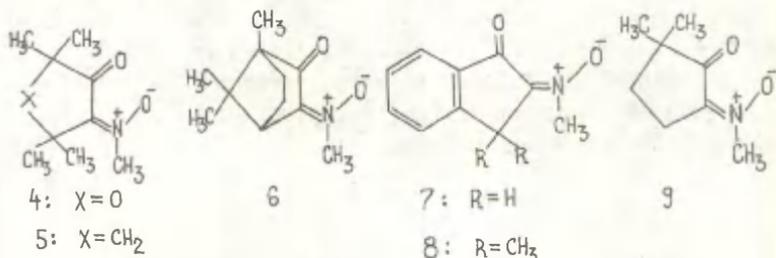


Величина энергетического барьера изомеризации также сильно снижается при наличии электроноакцепторных заместителей при атоме углерода. Так, для *С*-циано-*С*,*N*-дифенилнитрона (3)  $E_a = 24,6$  ккал/моль<sup>5</sup>.

Ранее двумя из нас было показано<sup>6</sup>, что при метилировании диазометаном изомерных (*E* и *Z*) монооксимов 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофурандиона-3,4 образуется лишь один *N*-метилнитрон, а именно *E*-изомер (4-*E*). На этом, а также на ряде других примеров мы установили<sup>7,8</sup>, что *Z*-изомеры нитронов могут быть получены при УФ-облучении *E*-изомеров. При нагревании или при длительном стоянии эти менее стабильные *Z*-изомеры способны превращаться в *E*-изомеры. Большую термодинамическую устойчивость *E*-изомеров можно объяснить взаимным отталкиванием близко расположенных отрицательно заряженных атомов кислорода в *Z*-нитронах.

Исследованию кинетики термической *Z*,*E*-изомеризации циклических  $\alpha$ -кето-*N*-метилнитронов с экзоциклической нитронной группировкой посвящена настоящая работа. Специфической особенностью избранных для исследования соединений является жесткая *s*-*cis*-конформация с максимальным сопряжением карбонильной и нитронной группировок. В качестве исследуемых объектов были выбраны следующие нитроны: 4-*N*-метилнитроно-2,2,5,5-тетраметилфуран-3-он (4), 2-*N*-метилнитроно-3,3,5,5-

тетраметилциклопентанон (5), 3-*N*-метилнитроно-1,7,7-триметилбицикло-[2,2,1]-гептан-2-он (6), 2-*N*-метилнитроноинданон (7), 2-*N*-метилнитроно-3,3-диметилннданон (8) и 2-*N*-метилнитроно-5,5-диметилциклопентанон (9).



В настоящем сообщении приводятся результаты измерений констант скорости ( $k$ ) термической *Z,E*-изомеризации перечисленных нитронов:



### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исходных *Z*-изомеров нитронов осуществляли фотохимическим путем: УФ облучением *E*-форм нитронов в растворе абсолютного пентана (в случае нитронов 4-6, 8, 9) или диэтилового эфира в случае нитрона 7)<sup>7,8</sup>

Все *E*-изомеры нитронов (4-9) получали метилированием монооксидов соответствующих  $\alpha$ -дикетонов диазотетаном. Нитроны 4, 6-8 были описаны ранее в соответствующих работах<sup>6, 9, 10</sup>.

Кинетические измерения проводили в растворе дейтерохлороформа. Для того, чтобы исключить каталитическое влияние кислоты на исследуемую изомеризацию, использовали только свежеперегнанный над поташом дейтерохлороформ. Выбор именно этого растворителя был обусловлен плохой растворимостью *Z*-изомеров нитронов в других органических растворителях, имеющих подходящую для осуществления термоллиза температуру кипения.

Методика А. (для нитронов 4,6). Изомеризацию проводили в стандартной 5 мм ЯМР-ампуле в термостате при различных температурах ( $\pm 0.10^\circ\text{C}$ ) в интервале  $32-58^\circ\text{C}$ <sup>ж</sup>. Каждую точку снимали 5-7 раз и вычисляли среднее значение. Точность определения концентрации изомеров  $\pm 2\%$ .

Методика Б. (для нитронов 5,7 и 8). Изомеризацию осуществляли в ячейке спектрометра, температуру измеряли до и после проведения реакции. Спектры снимали через 0.5-5 минут (46-56) измерений).

Концентрацию (соотношение) Е и Z-изомеров определяли по спектрам ПМР, которые снимали на приборе VARIAN EM-360. Площади пиков сигналов N-CH<sub>3</sub>-групп во всех случаях измеряли планиметрически<sup>жж</sup>. Возможность использования этого метода для определения количественных соотношений изомеров подтверждена спектрами ПМР заведомых смесей изомеров. Наклон прямых вычисляли по методу наименьших квадратов. Значения химических сдвигов N-CH<sub>3</sub>-групп исследуемых нитронов приведены в таблице I.

Таблица I

Значения хим.сдвигов N-CH<sub>3</sub>-групп в спектрах ПМР нитронов 4-9 ( $\delta$ , м.д.)

Нитрон	Е-N-CH <sub>3</sub>	Z-N-CH <sub>3</sub>
4	4,10	3,88
5	4,23	3,90
6	4,05	3,87
7	4,26	4,02
8	4,35	4,03
9	4,10	3,83

Определение концентраций Е- и Z-изомеров нитрона (7) было затруднено, так как в спектрах ПМР (см.рис.1) сигналы протонов Z-N-CH<sub>3</sub>; Z-CH<sub>2</sub>- и E-CH<sub>2</sub>-групп находились очень

<sup>ж</sup>В случаях, когда опыт приходилось прерывать, ампулу с реакционной смесью помещали в сосуд Дьюара с жидким азотом.

<sup>жж</sup>Выражаем благодарность Л.П.Мендалевой за помощь при планиметрических измерениях.

близко друг к другу (3,90; 3,90; 3,83 м.д. соответственно, хим.сдвиг сигнала E-M-CH<sub>2</sub> при 4,23 м.д.). Расчет проводили по уравнению (7), выведенному следующим образом. Обозначив площади сигналов E, E', Z и Z', имеем:

$$(1) E = E\text{-M-CH}_3 \quad Z = Z\text{-M-CH}_3$$

$$(2) E' = E\text{-CH}_2 \quad Z' = Z\text{-CH}_2$$

Следовательно:

$$(3) E/3 = E'/2$$

$$(4) Z/3 = Z'/2$$

Планиметрически измеряли E и Y, где

$$(5) Y = Z + Z' + E'$$

величину [Z] вычисляли по уравнению (6):

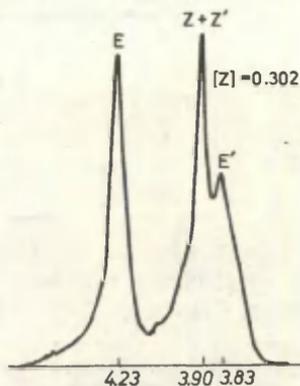
$$(6) [Z] = \frac{Z}{Z+E}$$

Площади пиков, соответствующие группам Z и E, определяли из уравнений (4) и (3) и полученные значения подставляли в уравнение (6). И так,

$$(7) [Z] = \frac{3Y - 2E}{3Y + 3E}$$

Необходимо отметить, что уравнение (7) применимо только для  $0,25 < [Z] < 0,87$ . Вне этих пределов резко возрастает ошибка определения [Z].

Рис. I. Спектр ПМР реакционной смеси термической изомеризации нитрона 7-Z.



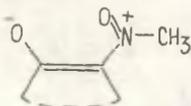
Константы скорости<sup>III</sup> реакции находили из наклона прямых зависимости изменения логарифма концентрации исходного вещества от времени (рис.2 и 3).  $\Delta G^\ddagger$  вычисляли по ур-ю (8) II.

$$\Delta G^\ddagger = 4,576 \cdot T(10,319 + \lg T - \lg k) \quad (8)$$

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты представлены в таблице 2, а также на рис.2 и 3.

В целом, значения величин свободной энергии активации Z,E-изомеризации, полученные для исследуемых нитронов, лежат в пределах 23-28 ккал/моль, т.е. несколько ниже тех, что приводятся в литературе для соединений, содержащих нитронную группировку в открытой цепи I-3. Меньшие значения свободной энергии активации термической Z,E-изомеризации исследуемых пятичленных циклических кетонитронов можно объяснить электроноакцептонными свойствами карбонильной группы в  $\alpha$ -положении к нитронной функции, понижающей электронную плотность связи C=N и вызывающей тем самым уменьшение величины  $\Delta G^\ddagger$ . Другими словами, это свидетельствует о существенном вкладе в электронную структуру  $\alpha$ -кетонитронов мезомерной формы.



Наши экспериментальные данные говорят о большей устойчивости Z-нитронов (4,5 и 8) по сравнению с их незамещенными гомологами (9 и 7). Наибольшая скорость изомеризации наблюдается для незамещенного в  $\alpha$ -положении к нитронной группировке нитрона (7).

Отметим, что при облучении E-изомера нитрона (9) при комнатной температуре нам не удалось выделить его Z-изомер, хотя первоначально наблюдалось появление осадка - характерного признака образования Z-изомеров в изучаемом ряду, обладаю-

<sup>III</sup>В условиях эксперимента (термолиз) равновесие настолько сильно сдвинуто в сторону образования E-изомера, что метод ПМР не позволяет зафиксировать наличие Z-изомера и поэтому мы не учитываем обратную реакцию.

Таблица 2. Результаты кинетических измерений Z, E-изомеризации нитронов

№ серии	концентрация (моль/л)	t, °C	t <sub>g</sub> · 10 <sup>4</sup>	k · 10 <sup>5</sup> сек <sup>-1</sup>	τ <sub>1/2</sub> (час)	ΔG‡ (ккал/моль)	η
4	1.00	32.5	-0.046 ± 0.001	1.06 ± 0.02	18.16	24.9	-0.990
"	"	35.6	-0.081 ± 0.001	1.75 ± 0.02	10.94	24.8	-0.9998
"	"	50.0	-0.378 ± 0.005	8.69 ± 0.12	2.21	25.0	-0.9997
"	"	50.0 <sup>a</sup>	-0.415 ± 0.003	9.57 ± 0.07	2.01	24.9	-0.9998
"	"	58.0	-1.01 ± 0.03	23.2 ± 0.7	0.82	25.0	-0.998
5	0.85	34.5 <sup>b</sup>	-0.502 ± 0.068	11.6 ± 0.2	1.66	23.6	-0.994
6	1.03	58.0	-0.100 ± 0.003	0.281 ± 0.008 <sup>в</sup>	83.49	28.0	-0.995
7	0.90	35.2 <sup>b</sup>	-2.37 ± 0.067	54.6 ± 0.9	0.35	22.7	-0.996
8	0.94	36.0 <sup>b</sup>	-0.706 ± 0.012	16.3 ± 0.3	1.18	23.5	-0.993

<sup>a</sup> Проводился непосредственно термодиз реакционной смеси, полученной после облучения нитрона в метаноле (в токе аргона).

<sup>b</sup> Указана температура, при которой снимались ПМР спектры (метод Б).

<sup>в</sup> При экстраполяции этой величины на температуру 35,6° получено значение для k = 0.010 · 10<sup>-5</sup> соответственно, τ<sub>1/2</sub> = 1930 час.

Г Оптика определения ± 0.1 (ккал/моль).

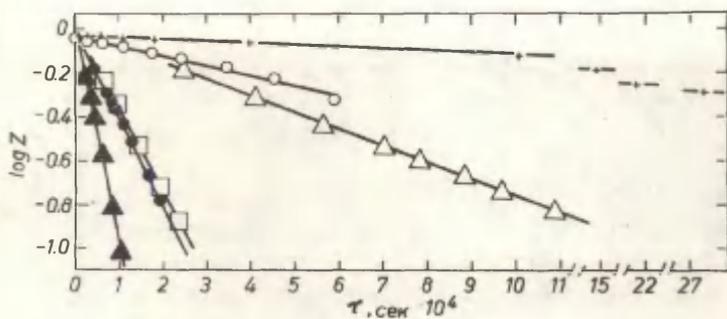


Рис.2. Результаты кинетических измерений Z,E-изомеризации Z-нитрона 4: ( $\blacktriangle$ ) - при  $58,0^{\circ}$ ; ( $\square$ ) - при  $50,0^{\circ}$ ; ( $\triangle$ ) - при  $35,6^{\circ}$ ; ( $\circ$ ) - при  $32,5^{\circ}$ ; Z-нитрона (6): ( $+$ ) - при  $58,0^{\circ}$ .

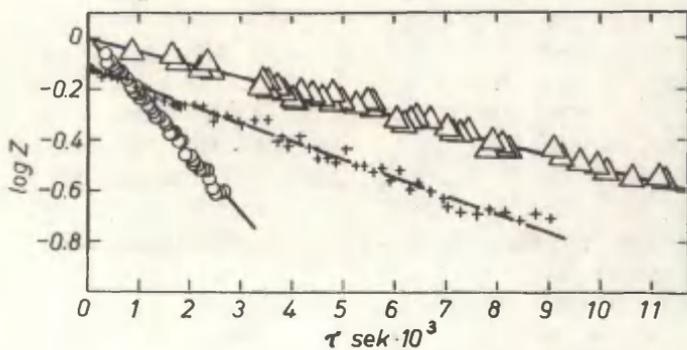


Рис.3. Результаты кинетических измерений Z,E-изомеризации ( $\circ$ ) - для нитрона (7) при  $35,5^{\circ}$ ; ( $+$ ) - для нитрона (8) при  $36^{\circ}$ ; ( $\triangle$ ) - для нитрона (5) при  $34,5^{\circ}$ .

щих меньшей растворимостью по сравнению с исходными Е-нитронами. Образование Z-изомера нитрона (9) нам удалось зафиксировать лишь при УФ облучении Е-нитрона (9) при отрицательных температурах:  $-23^{\circ}$  (4%) и  $-58^{\circ}$  (17%). Фотоизомеризацию вели в  $\text{CD}_3\text{OD}$  непосредственно в ампуле для съемки спектров ПМР\*. Указанный факт позволяет предполагать, что свободная энергия активации изомеризации Z-нитрона (9) меньше, чем 23 ккал/моль (см. табл. 2).

Более высокие значения  $\Delta G^{\ddagger}$  для нитронов, содержащих две метильные группы в  $\mathcal{L}$ -положении к нитронной группировке (4, 5 и 8), видимо, обусловлены стерическими взаимодействиями этих заместителей с N-метильной группой в переходном состоянии процесса изомеризации, что легко проследить на моделях Драйдинга: повороту заместителей при атоме азота препятствует сильное пространственное влияние со стороны  $\mathcal{L}$ -алкильных групп при нитронной группировке.

Несколько большее значение величины свободной энергии активации Z, E-изомеризации оксапятичленного Z-нитрона (4) по сравнению с его карбоциклическим аналогом (5), обусловлено, по видимому, наличием атома кислорода в цикле.

Наибольшее из всех полученных значений величин свободной энергии активации,  $\Delta G^{\ddagger} = 28,0$  ккал/моль, для нитрона (6) связано вероятно структурными особенностями норборнановой системы и присутствием метильных заместителей в цикле.

Сравнение значений величин  $\Delta G^{\ddagger}$  для нитронов, содержащих ароматическое ядро (7, 8), со значениями  $\Delta G^{\ddagger}$  карбоциклических аналогов (5, 6, 9) показывает, что присутствие ароматического кольца в соединениях 7 и 8 не имеет существенного влияния на эту величину.

Из температурной зависимости скорости изомеризации Z-нитрона (4) (см. таблицу 2) нами были вычислены термодинамические параметры активации Z, E-изомеризации.

Эта зависимость изображена на рис. 4.

---

\* Спектр ПМР снят на приборе VARIAN HA-100.

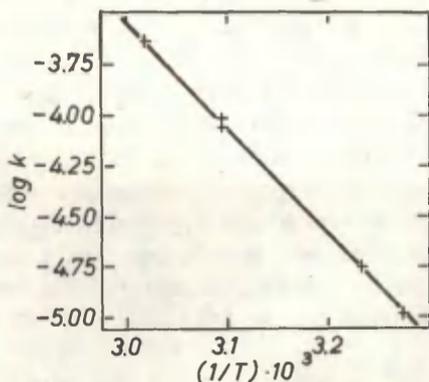


Рис.4. Температурная зависимость скорости изомеризации нитрона (4).

Полученные обычным путем  $I_2$  термодинамические параметры приведены в таблице 3.

Таблица 3

Термодинамические параметры активации Z,E-изомеризации нитрона (4)

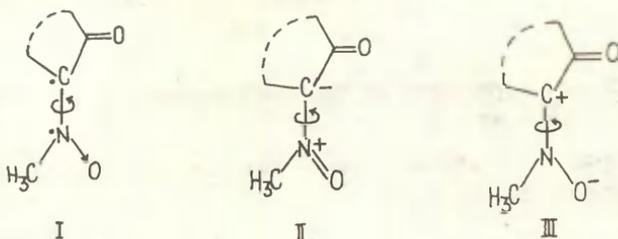
$\lg \alpha$	$\lg A$	A	$E_a$ (ккал/моль)	$\Delta H^\ddagger$ (ккал/моль)	$\Delta S^\ddagger$ (ккал/моль·град)
$-52.12 \pm 1.48$	$12.10 \pm 0.46$	$1.25 \cdot 10^{12}$	$23.9 \pm 0.7$	$23.2 \pm 0.6$	$-5.2 \pm 2.2$

Полученная нами величина энтропии активации близка к нулю, что характерно и для других примеров термической Z,E-изомеризации по связи C=N. Известно, что для реакций термической Z,E-изомеризации первого порядка, включающих вращение в переходном состоянии, энтропия активации также близка к нулю  $I_3$ .

Небольшое отрицательное значение энтропии может свидетельствовать о том, что движущей силой изомеризации должна быть энтальпия процесса. Следовательно, в переходном состоя-

нии рассматриваемой изомеризации наибольшее влияние должны оказывать электронные факторы, в первую очередь – электронохимическая природа заместителей при С- и N-атомах нитронной группировки. Этот момент играет особенно существенную роль в случае торсионного (вращательного) механизма с гетерополярным переходным состоянием<sup>14,15</sup>.

Отметим, что для нитронов инверсионный механизм изомеризации исключается (вследствие отсутствия свободной электронной пары при гетероатоме) и возможен лишь торсионный механизм с гомополярным (бирадикальным) /I/ или гетерополярным /II или III/ переходным состоянием:



По-видимому, для изучаемых нами нитронов наиболее вероятным следует признать переходное состояние II с частичным положительным зарядом на атоме азота и повышенной электронной плотностью на атоме углерода, стабилизации которого способствуют соответственно метильный заместитель при азоте и карбонильная группа, находящаяся в  $\alpha$ -положении к углеродному атому.

Кроме того, известно, что стерические факторы (увеличение стерического объема заместителей при двойной связи) увеличивают свободную энергию активации ( $\Delta G^\ddagger$ ) в случае, когда речь идет хотя бы о частичном вкладе вращательного механизма<sup>15</sup>. На приведенных нами примерах нитронов (4,5,8) как раз и наблюдается возрастание величин  $\Delta G^\ddagger$  при наличии геминальных метильных групп в  $\alpha$ -положении к нитронной группировке.

Небольшое отрицательное значение энтропии также согласуется с торсионным (вращательным) механизмом изомеризации<sup>15</sup>.

## Литература

- (1) T.S.Dobashi, M.N.Goodrow, E.J.Grubbs, *J.Org.Chem.*, 38, 4440 (1973).
- (2) J.Björge, D.R.Boyd, D.C.Neill, *J.O.S. Chem. Comm.*, 1974, 478.
- (3) N.B.Jennings, D.R.Boyd, L.C.Waring, *J.C.S. Perkin II*, 1976, 610.
- (4) L.W.Boyle, M.J.Peagram, G.H.Whitham, *J.Chem.Soc. (B)* 1971, 1728.
- (5) K.Koyano, I.Tanaka, *J.Phys.Chem.*, 69, 2545 (1965).
- (6) Л.Л.Родина, Л.В.Королева, И.К.Коробицна, *ЖОрХ*, 6, 2336 (1970).
- (7) Л.Л.Родина, И.Куруц, И.К.Коробицна, Тезиси доклада на Ш-ем Всесоюзном Совецании по фотохимии, Ростов-на-Дону, 1977 г., с.119.
- (8) Л.Л.Родина, И.Куруц, А.И.Щербань, И.К.Коробицна, *ЖОрХ*, 14, 889 (1978).
- (9) M.O.Forster, H.Holmes, *J.Chem.Soc. (London)* 93, 242 (1908).
- (10) B.Eistert, R.Müller, H.Selzer, E.-A.Hackmann, *Chem.Ber.*, 97, 2469 (1964).
- (11) А.Гордон, Р.Форд, Спутник химика, Москва "Мир", 1976, с.158.
- (12) G.Wettermark, Y.Weinstein, J.Sousa, L.Doglioti, *J.Phys.Chem.*, 69, 1584 (1965).
- (13) H.Kessler, *Tetrahedron*, 30, 1861 (1974).
- (14) J.Björge, D.R.Boyd, *J.C.S. Perkin II*, 1973, 1575.
- (15) H.Kessler, P.F.Bley, D.Leibfritz, *Tetrahedron*, 27, 1687 (1971).

ТЕРМОДИНАМИКА ОБМЕНА ФРАГМЕНТОВ МЕЖДУ  
КРЕМНИЕВЫМИ И ГЕРМАНИЕВЫМИ ЦЕНТРАМИ. II.

В.В.Ястребов, А.В.Крылов, Л.Л.Мкртчян

Московский институт тонкой химической технологии  
имени М.В.Ломоносова, СССР

Поступило 17 июня 1978 г.

Термодинамические характеристики ( $K_c$ ,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) для двух серий жидкофазных реакций обмена метоксилов и атомов хлора между кремниевыми и германиевыми центрами определены экспериментально по спектрам ПМР (60 Мгц) реакционных смесей и частично рассчитаны с использованием ранее опубликованных данных. Теплоты реакций в каждой из серий линейно зависят от сумм констант Тафта необменивающихся заместителей при кремнии. Полученные корреляции свидетельствуют о большем упрочнении связей O-Si по сравнению с Cl-Si под влиянием электроотрицательных заместителей. Результаты обсуждены с учетом возможного (p-d) $\pi$ -связывания преимущественно в звеньях O-Si.

В предыдущих сообщениях<sup>1,2</sup> были приведены данные о жидкофазных реакциях расщепления органометоксисиланов тетрагидридом германия:



где  $R' = Me, Ph, Vin, CH_2CH_2CF_3, OMe$ ;

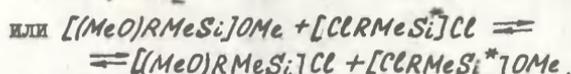
$R'' = H, Me, CH_2Cl, Ph, OMe, Cl$ .

Эти реакции протекают при обычных условиях с установлением равновесия, их константы равновесия уменьшаются с увеличением электроотрицательности необменивающихся заместителей.

В настоящем сообщении приведены термодинамические характеристики ( $\Delta H^{\circ}$  и  $\Delta S^{\circ}$ ) этих реакций, полученные из температурных зависимостей констант равновесия. Константы равновесия вычислялись по интенсивностям сигналов ПМР (60 Мгц) веществ, участвующих в реакции, по ранее описанной методике<sup>3</sup>. Приведены также термодинамические характеристики реакций серии В, линейно связанных с реакциями серии А:



Реакции серии В сопоставлены с описанными ранее<sup>3</sup> реакциями обмена заместителей Cl и OMe между другими кремниевыми центрами:



Результаты представлены в табл. I (серия А, реакции I–XIII) и в табл. 2 (серия В, реакции XIV–XXVI). Характеристики реакций I, III–IX, XV, XVI получены непосредственно из опытных констант равновесия, измеренных по интенсивностям сигналов ПМР реагирующих веществ в равновесных смесях. Константы равновесия реакции II и ее термодинамические параметры получены комбинированием соответствующих величин для реакций I и XV; поскольку реакция II получается суммированием реакций I и XV, то  $\Delta H_{II}^{\circ} = \Delta H_I^{\circ} + \Delta H_{XV}^{\circ}$ ,  $\Delta S_{II}^{\circ} = \Delta S_I^{\circ} + \Delta S_{XV}^{\circ}$  и  $K_{II} = K_I \cdot K_{XV}$ . Реакция XIV представляет собой обмен фрагментов без изменения состава смеси, поэтому, очевидно, что  $K_{XIV} = 1$ ,  $\Delta H_{XIV}^{\circ} = 0$ ,  $\Delta S_{XIV}^{\circ} = 0$ . Эта реакция включена в таблицу, так как дает дополнительную точку при корреляционном анализе всей совокупности результатов. Термодинамические параметры для реакций X–XIII были получены из данных по реакциям У–VIII и С аналогичным образом. Характеристики реакций XVII–XXVI получены комбинированием реакции I с реакциями IV–XIII.

Из данных табл. I видно, что изменение энтальпии реакций типа А возрастает с увеличением суммы констант Тафта

Таблица I

Термодинамические характеристики реакций серии А

# реакции	Исходный органометоксилан	$K_c \cdot 10^4$ (25°D)	$\Delta G^0$ ккал/моль	$\Delta H^0$ ккал/моль	$\Delta S^0$ э.е.	$\Sigma \sigma^*$
I	$Me_3Si^*SiOMe$	1410	1,17	1,79	2,1	0
II	$Me_2HSiOMe$	590	1,68	2,33	2,2	0,49
III	$Me_2CH_2ClSiOMe$	331	2,03	2,73	2,5	1,05
IV	$MePh_2SiOMe$	415	1,89	1,73	2,8	1,20
V	$Me_2Si(OMe)_2$	156	2,48	3,33	2,9	1,45
VI	$Me(CH_2CH_2CH_2)_2Si(OMe)_2^{**}$	121	2,63	-	-	1,77
VII	$MeVinSi(OMe)_2$	76	2,90	3,75	2,9	2,04
VIII	$MePhSi(OMe)_2$	94	2,78	3,88	3,7	2,05
IX	$MeSi(OMe)_3$	33	3,40	4,64	4,2	2,90
X	$Me_2Si(OMe)Cl$	0,86	5,59	4,92	-2,3	2,92
XI	$Me(CH_2CH_2CH_2)_2Si(OMe)Cl^{**}$	0,66	5,74	-	-	3,24
XII	$MeVinSi(OMe)Cl$	0,41	6,01	5,37	-2,1	3,51
XIII	$MePhSi(OMe)Cl$	0,52	5,89	5,48	-1,4	3,52

$$K_c = [MeR'R''SiCl]_x [MeOGeCl_3] / [MeR'R''SiOMe]_x [GeCl_4]$$
Измерено при  $t = 22,5^\circ$

Таблица 2

Термодинамические характеристики реакций серии В

№ ре- акции	Исходный органометоксисилан $MeR'R''SiOMe$	$K_c \cdot 10^4$ (25°)	$\Delta G^0$ ККАЛ МОЛЬ	$\Delta H^0$ ККАЛ МОЛЬ	$\Delta S^0$ э.е.	$\Delta S_{cr} =$ $\frac{R \ln K_{cr}}{э.е.}$	$\Delta(\Delta S)_{cr}$ $= \Delta S^0 - \Delta S_{cr}$ э.е.	$\Sigma \sigma^*$
XIV	$Me_3SiOMe$	10000	0	0	0	0	0	0
XV	$Me_2HSiOMe$	418	0,52	0,54	0,07	0	0,07	0,49
XVI	$Me_2CH_2ClSiOMe$	236	0,86	1,01	0,50	0	0,50	1,05
XVII	$MePh_2SiOMe$	294	0,72	0,94	0,74	0	0,74	1,20
XVIII	$Me_2Si(OMe)_2$	III	1,31	1,54	0,77	-1,38	-0,61	1,45
XIX	$Me(CF_3CH_2CH_2)_2Si(OMe)_2^{**}$	88,5	1,46	-	-	-1,38	-	1,77
XX	$MeVinSi(OMe)_2$	53,8	1,73	1,96	0,77	-1,08	-0,61	2,04
XXI	$MePhSi(OMe)_2$	66,7	1,61	2,09	1,61	-1,38	0,23	2,05
XXII	$MeSi(OMe)_3$	23,5	2,23	2,89	2,21	-2,19	0,02	2,90
XXIII	$Me_2Si(OMe)Cl$	6,06	4,42	3,13	-4,33	1,38	-2,95	2,92
XXIV	$Me(CF_3CH_2CH_2)_2Si(OMe)Cl^{**}$	4,8	4,57	-	-	1,38	-	3,24
XXV	$MeVinSi(OMe)Cl$	2,92	4,82	3,58	-4,23	1,38	-2,85	3,51
XXVI	$MePhSi(OMe)Cl$	3,68	4,72	3,69	-3,46	1,38	-2,08	3,52

 $K_c = [MeR'R''SiCl][Me_3SiOMe] / [MeR'R''SiOMe][Me_3SiCl]$ 
Измерено при  $t = 22,5^\circ$

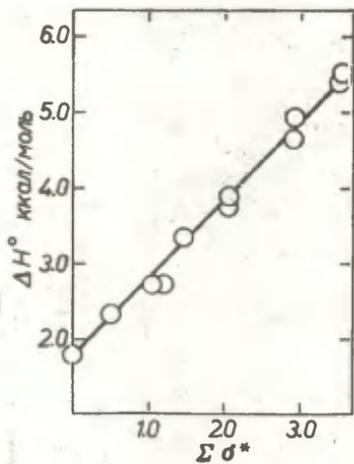


Рис.1. Зависимость  $\Delta H^\circ$  реакций серии А от  $\Sigma\sigma^*$  заместителей при кремнии

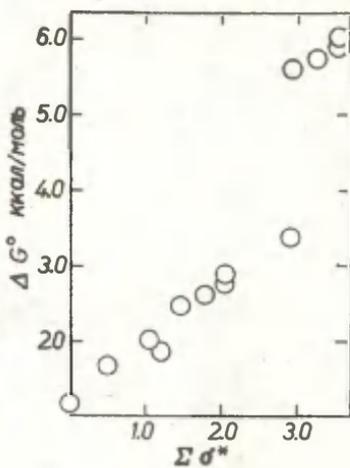


Рис.2. Зависимость  $\Delta G^\circ$  реакций серии А от  $\Sigma\sigma^*$  заместителей при кремнии

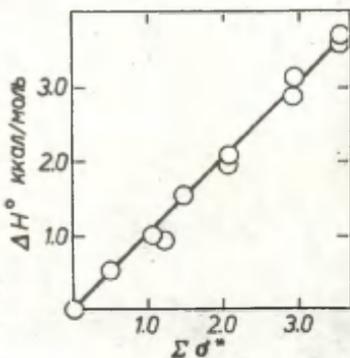


Рис.3. Зависимость  $\Delta H^\circ$  реакций серии В от  $\Sigma\sigma^*$  заместителей при кремнии

необменивающихся заместителей в  $MeR'R''SiOMe$  или  $MeR'R''SiCl$ . Эта зависимость показана на рис. I и передается уравнением:  $\Delta H^{\circ}(\text{ккал/моль}) = a + \rho \sum \sigma^*$ ,

где  $\sum \sigma^* = \sigma_{Me}^* + \sigma_{R'}^* + \sigma_{R''}^*$ ,  $a = 1,707 \pm 0,167$   
 $\rho = 1,050 \pm 0,075$ .

Коэффициент корреляции  $\gamma = 0,996$ , средняя ошибка

$\bar{S} = 0,125$ . Для реакций серии А:

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ} &= [\Delta H^{\circ}(MeOGeCl_2) - \Delta H^{\circ}(GeCl_4)] + \\ &+ [\Delta H^{\circ}(MeR'R''SiCl) - \Delta H^{\circ}(MeR'R''SiOMe)] = \\ &= \Delta H^{\circ}(MeR'R''SiCl) - \Delta H^{\circ}(MeR'R''SiOMe) + const. \end{aligned}$$

Таким образом, можно считать, что различия в  $\Delta H^{\circ}$  этих реакций обусловлены разницей в теплотах образования связей  $O-Si$  и  $Cl-Si$ . Наличие корреляции между  $\Delta H^{\circ}$  и  $\sum \sigma^*$  свидетельствует о том, что энергии этих двух связей зависят от индукционного влияния необменивающихся заместителей и что увеличение (-I)-эффекта заместителей у кремния приводит к упрочнению связей  $O-Si$  по сравнению с  $Cl-Si$ . Этот вывод согласуется с результатами, полученными ранее<sup>3</sup> при изучении реакций типа С. Для этих реакций  $\Delta H^{\circ}$  постоянно и не зависит от природы  $R$ , что было объяснено постоянством разности  $\Delta \sigma^* = \sum \sigma^*(Si^*) - \sum \sigma^*(Si)$  для всех исследованных реакций. Для реакций серии В значения  $\Delta H^{\circ}$  не постоянны, так как сумма констант Тафта заместителей у одного из центров ( $Me_3Si$ ) равна нулю и поэтому величина  $\Delta \sigma^*$  совпадает с величиной  $\sum \sigma^*$  для другого центра ( $MeR'R''Si$ ), различной для всех соединений.

Значения  $\Delta G^{\circ}$  реакций серии А также проявляют тенденцию к повышению с увеличением  $\sum \sigma^*$  необменивающихся заместителей (рис. 2), однако в этом случае нет четкой линейной корреляции, как для  $\Delta H^{\circ}$ . Это объясняется тем, что значения  $\Delta H^{\circ}$  в общем малы, поэтому член  $T \cdot \Delta S^{\circ}$  дает сравнительно большой вклад в  $\Delta G^{\circ}$  реакций. В то же время величины  $\Delta S^{\circ}$  не коррелируются с  $\sum \sigma^*$ , так как в  $\Delta S^{\circ}$  входят составляющие, не зависящие от индукционных эффектов заместителей и связанные, например, с особеннос-

тами геометрической структуры и с симметрией молекул. В табл. I и 2 наряду с  $\Delta S^{\circ}$  реакцией приведены исправленные значения  $\Delta S_{*}^{\circ} = \Delta S^{\circ} - \Delta S_{Gr}^{\circ}$ , где  $\Delta S_{Gr}^{\circ}$  — поправка, учитывающая увеличение термодинамической вероятности за счет возможности случайного распределения одинаковых заместителей между двумя эквивалентными положениями<sup>4</sup>. Значения  $\Delta S_{*}^{\circ}$  в общем малы, поэтому нет возможностей для выявления каких-либо тенденций. Следует отметить только, что  $\Delta S_{*}^{\circ}$  реакций с участием дихлорсиланов (X, XII, XIII и XXIII; XV, XXVI) заметно отличаются от других, однако причина этого остается не выясненной.

Реакции серии В представляют практический интерес, так как участвующие в них кремнийорганические соединения используются в технологических процессах синтеза и модифицирования различных мономеров, олигомеров и полимеров.

Реакции серии В, как уже было упомянуто, линейно связаны с реакциями серии А, и термодинамические характеристики, представленные в таблице 2, связаны с величинами, представленными в таблице I. Однако в таблицу 2 включены также величины, полученные непосредственно из опыта (для реакций XV и XVI); кроме того, точка начала координат в данном случае известна, так как она относится к реакции XIV обмена заместителей между одинаковыми центрами, протекающей без изменения состава смеси. Учет этой реакции дает одну вполне достоверную точку и только один корреляционный параметр — коэффициент наклона должен быть вычислен для этой реакционной серии. Для реакций серии В получено:

$$\Delta H^{\circ} = \rho \sum G^{*},$$

где  $\rho = 1,02 \pm 0,035$ , ( $r = 0,995$ ,  $S = 0,131$ )

Таким образом, значения  $\rho$  для серий А и В очень близки, что свидетельствует о хорошем внутреннем согласовании всех опытных данных. Полученные данные представляют интерес в связи с вопросом о возможной роли  $(P-d)_{gr}$  — связывания в звеньях  $O-Si$  и  $Cl-Si$  в рассмотренных соединениях.

Общая тенденция увеличения энтальпии в результате реакции В может быть объяснена в предположении повышенной способности фрагмента  $\text{O}^-\text{Me}$  к  $\pi$ -связыванию по сравнению с атомом хлора. Введение электроотрицательных заместителей должно увеличивать положительный заряд на кремнии и приводить поэтому к усилению  $\pi$ -связывания  $\text{O}^-\text{Me}$  и  $\text{Cl}$  с  $\text{Si}$ . Положительное значение угловых коэффициентов зависимости  $\Delta H^\circ$  от  $\sum \sigma^*$  свидетельствует о том, что  $\pi$ -связывание в звеньях  $\text{O}-\text{Si}$  под влиянием электроотрицательных заместителей усиливается больше, чем в звеньях  $\text{Cl}-\text{Si}$ . Необменивающиеся заместители, способные к  $\pi$ -связыванию с кремнием, к которым относятся  $\text{Cl}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{Vin}$  и необменивающиеся метоксилы в реакциях ХУШ-ХХП, не влияют в пределах точности опытных данных на установленную корреляцию. Таким образом, в рассмотренных закономерностях не проявляются заметным образом такие эффекты, как конкуренция между заместителями за участие в  $\pi$ -связывании или перенос значительного отрицательного заряда от необменивающихся заместителей к атому кремния в результате  $\pi$ -связывания. Если бы эти явления имели место, то они приводили бы к ослаблению  $\pi$ -связывания между обменивающимся метоксидом и атомом кремния и к отклонению от корреляции в сторону повышения опытных  $\Delta H^\circ$  реакций.

Отсутствие эффекта  $\pi$ -связывания необменивающихся заместителей можно объяснить, предполагая, что  $\pi$ -связывание метоксила с кремнием является сравнительно сильным и не ослабляется за счет конкуренции с другими метоксилами и тем более с заместителями другого типа ( $\text{Cl}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{Vin}$ ). В этом случае опытные  $\Delta H^\circ$  реакций относятся в основном к изменениям энергии  $\pi$ -связывания в звеньях  $\text{O}-\text{Si}$ . Невысокие значения  $\Delta H^\circ$  реакций (менее 5 ккал) показывают, что индукционное влияние заместителей на энергию  $\pi$ -связывания  $\text{O}-\text{Si}$  может быть лишь довольно слабым. Следует отметить, что данные о различиях энергетических вкладов  $\pi$ -связывания не дают возможности судить об абсолютных значениях этих вкладов. Можно лишь предполагать, что абсолютные значения

энергии  $\mathcal{N}$ -связывания соизмеримы с интервалом их изменения, то есть выражаются единицами килокалорий – около 5 ккал или несколько выше.

Полученные данные не дают информации о роли конкуренции между метоксилами за участие в  $\mathcal{N}$ -связывании с атомом кремния. Значения  $\Delta H^0$  реакций при наличии более одного метоксила у атома кремния укладываются в общую корреляцию; таким образом, необменивающиеся метоксилы проявляют здесь только индукционное влияние, как и заместители других типов. Возможно, что эффекты конкуренции лежат за пределами точности полученных опытных данных.

Результаты настоящей работы не согласуются с некоторыми ранее полученными данными о  $\mathcal{N}$ -связывании с участием атомов кремния. Так, А.Н.Егорочкин и др., изучая частоты и интенсивности линий в ИК-спектрах, относящихся к связям Si-H в замещенных силанах или к водородным связям различных протон-доноров с замещенными силоксанами и алкоксисиланами, пришли к выводу о более высокой способности атомов хлора к  $\mathcal{N}$ -связыванию по сравнению с алкоксилами, если в молекуле содержится более одного заместителя рассматриваемого типа, хотя в молекулах с одним заместителем алкоксила проявляют, наоборот, более высокую способность к  $\mathcal{N}$ -связыванию<sup>5,6</sup>. По их данным, кроме того,  $\mathcal{N}$ -связывание таких заместителей, как Cl и OAlk приводит к возвращению значительного отрицательного заряда на атом кремния и к соответствующей компенсации индукционных эффектов заместителей – на единицу и более в единицах  $\sigma^*$ . Данные настоящей работы не подтверждают существования столь больших компенсационных эффектов.

Возможно, что отмеченные противоречия связаны с различиями в методах исследования. Применявшиеся ранее методы (см., например, обзор<sup>6</sup>) используют изучение связей атома кремния или соседнего с ним кислорода с другими атомами, например, с водородом, и косвенные (не энергетические) характеристики этих связей. Эти методы не позволяют сравнивать непосредственно энергии связей O-Si и Cl-Si, как это позволяет сделать метод, использованный в настоящей

работе. В то же время именно энергетические характеристики связей атома кремния представляют наибольший практический интерес, так как они могут быть использованы при расчете констант равновесия и выходов продуктов. По-видимому, именно термодинамические методы исследования являются в настоящее время необходимым этапом в изучении связей кремния и только при накоплении достаточного количества термодинамических данных можно будет уточнить и расширить сложившиеся представления об особенностях химического поведения кремния и других элементов группы IV-B.

Замечание к табл. I.

В ранее опубликованной статье<sup>I</sup> были приведены ошибочные значения термодинамических параметров реакции XIV, так как при расчетах не учитывалось образование побочных продуктов реакции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В.В.Ястребов, А.В.Крылов и А.И.Чернышев, Ж. Общ.хим., 46, 150 (1976).
2. В.В.Ястребов и А.В.Крылов. Химия и хим.технология (Труды МИТХТ им.Ломоносова), 6, 39 (1976).
3. В.В.Ястребов, А.В.Крылов, Г.Я.Зуева и О.Н.Шумилов. Реакц. способн. орг. соед., 14, 332 (1977).
4. *A.G.Lee, Organometal. Chem. Revs.*, 46, 139 (1970).
5. А.Н.Егорочкин и Н.С.Вязанкин, ДАН СССР, 196, 345 (1971).
6. А.Н.Егорочкин, Н.С.Вязанкин и С.Я.Хоршев. Успехи химии, 41, 828 (1972).

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИЮ АЦИЛИРОВАНИЯ  
АМИНОВ ХЛОРАНГИДРИДАМИ.

Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг

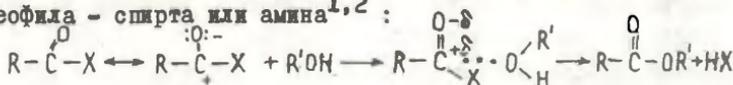
Институт геологии и геохимии горячих ископаемых  
АН УССР, г.Львов.

Поступило 6 июля 1978 г.

Проведено математическое исследование влияния растворителей на скорость реакции ацилирования алифатических хлорангидридами карбоновых кислот и сульфохлоридами. Во всех рассмотренных случаях зависимость скорости реакции от свойств растворителей хорошо описывается четырехпараметровым уравнением Коппеля-Пальма  $\lg k = A_0 + A_1 \frac{n^2-1}{n^2+2} + A_2 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} + A_3 \cdot B + A_4 E$ , причем основное влияние на величину  $\lg k$  оказывает параметр электрофильности  $E$ , в то время как параметр поляризуемости практически незначим. При ацилировании аминов отмечается как электрофильная так и нуклеофильная сольватация реакционного комплекса, что приводит к пуш-пульному механизму реакции. Вследствие большей основности аминов не происходит конкурентной нуклеофильной сольватации растворителем исходного хлорангидрида, что наблюдается в случае ацилирования спиртов. Найденные закономерности согласуются также в случае взаимодействия аминов с бромкетонами и хлористым бензолом.

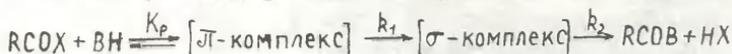
Реакция ацилирования спиртов и аминов галогенангидридами кислот является объектом многочисленных исследований. Общепринято, что она происходит по механизму  $S_N2$ ; благодаря влиянию электроотрицательного атома галоида происходит поляризация карбонильной группы и возникновение частичного положительного заряда на углеродном атоме, что облегчает

возникновение связи между ним и свободной электронной парой нуклеоида - спирта или амина<sup>1,2</sup>:



Тем не менее, подробности протекания этой реакции еще не выяснены окончательно и продолжают оставаться предметом исследования. Интересно, например, что в реакции Шоттен-Баумана бензоилхлорид селективно реагирует с амином или фенолом, несмотря на наличие более основных гидроксил-ионов. Исследования кинетики и особенностей механизма ацилирования аминов, в частности, каталитического влияния на эту реакцию аминов и амидов проводились в ряде работ академика Л.М. Литвиненко и сотрудников<sup>3-5</sup>. Согласно<sup>6</sup> лимитирующей стадией сольволиза ацилгалогенидов является первая стадия, т.е. образование промежуточного комплекса, однако, там же подчеркивается необходимость более детального изучения реакции.

Увеличение полярности среды уменьшает величину энергии активации и предэкспоненциальный множитель в реакции ацилирования аминов, что указывает на высокую полярность переходного состояния<sup>7</sup>; авторы обзорной работы<sup>8</sup> приходят к выводу, что эта реакция протекает через стадию образования комплекса с переносом заряда. В пользу такого предположения говорят, в частности, наличие линейной корреляции между  $\lg k$  и сродством к электрону ацилирующих агентов. По мнению авторов работы<sup>8</sup> реагенты образуют  $\pi$ -комплекс, переходящий затем с полным переносом заряда от амина к хлорангидриду в  $\sigma$ -комплекс, который в итоге распадается на продукты реакции; лимитирующими являются две последние стадии. Кроме кинетических данных в пользу этого предположения свидетельствует также факт образования устойчивых комплексов между хлорангидридами кислот и третичными аминами<sup>9</sup>. Такого же мнения придерживаются авторы работы<sup>10</sup> относительно реакции алкоголиза хлорангидридов кислот, и авторы<sup>11</sup> - относительно реакции их гидролиза. Таким образом, новейшие данные указывают на сложную схему реакции ацилирования:



соответственно, наблюдаемая экспериментально константа скорости является составной и зависит как от константы равновесия обратимого образования  $\pi$ -комплекса  $K_p$ , так и от скоростей превращения его в  $\sigma$ -комплекс  $k_1$  и распада последнего на продукты реакции  $k_2$ :

$$v = K_p \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot [RCOX] \cdot [BH]$$

К сожалению, кинетические данные не отличимы в случае сложной реакции от простой реакции  $S_{N2}$ , так как наблюдаемая константа скорости:

$$k_{набл} = K_p \cdot k_1 \cdot k_2$$

Определенную помощь в подтверждении сложного характера реакции могут оказать как установление факта образования реагентами комплексов, так и изучение влияния растворителей на скорость реакции.

В предыдущем сообщении<sup>12</sup> нами было показано, что тротилхлорид образует комплекс с аллиловым спиртом, а скорость их взаимодействия уменьшается с увеличением основности растворителей вследствие конкурентного образования ими комплексов с хлорангидридом и понижения, тем самым, его эффективной концентрации. Скорость реакции описывается уравнением:

$$\lg k = -2,082 + 1,574 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} - 0,0059 \cdot B$$

С коэффициентом множественной корреляции  $R = 0,908$  и среднеквадратичным отклонением  $S = 0,167$ . Такое же понижение скорости гидролиза фталойлхлорида в присутствии ацетонитрида вследствие образования ими "пассивного донорно-акцепторного комплекса" установлено в<sup>13</sup>.

В работе<sup>14</sup> путем изучения температур плавления в бинарных системах хлористого бензоила с метанолом, бутанолом и циклогексанолом установлены были значительные отклонения экспериментальных кривых температур плавления от идеальности, что указывает на образование компонентами комплексов; интересно, что более кислый м-крезол дает только крайне незначительное отклонение. Одновременно, путем применения методик Михаэлиса-Ментена и Росса-Кунца<sup>15,16</sup> к кинетическим данным по взаимодействию метанола с различными избытками бензойлхлорида установлено наличие в системе ассоциативно-

го равновесия и определены раздельно  $K_{\text{равн.}} = 1,09$  л/моль к  
 $k_{\text{скор.}} = 0,73 \cdot 10^{-4}$  л/моль сек<sup>14</sup>.

К системам первичных и вторичных аминов с хлорангидридами нельзя применить методов физико-химического анализа /определения температур плавления в реагирующих системах по методу "мгновенного замораживания"<sup>12-14</sup>/ вследствие значительно больших скоростей взаимодействия компонентов. Укажем, однако, что третичные амины, а также амиды, не содержащие атомов водорода при атоме азота, образуют довольно стабильные комплексы с рядом органических и неорганических хлорангидридов /обзор<sup>9,17</sup>/.

В литературе однако имеются довольно обширные данные, в первую очередь В.М.Курицына и соавт., по влиянию растворителей на скорость взаимодействия анилина с хлорангидридами. Часть этих данных была обобщена в работе<sup>18</sup> по уравнению Коппеля-Пальма, учитывающем влияние свойств растворителя на скорость реакции. Авторами установлена для скорости взаимодействия хлористого бензоила с анилином в 12 растворителях следующая зависимость:

$$\lg k = -3,27 + 3,70 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} + 6,47 \frac{n^2-1}{n^2+2} + 0,00813 \cdot B, R=0,928$$

Таким образом, здесь наряду с влиянием неспецифической сольватации проявляется также влияние основности "В", однако, ее влияние противоположно, чем в случае ацилирования спиртов.

Так как с того времени в литературе опубликовано значительно больше данных по влиянию растворителей на скорость реакции ацилирования аминов, нам казалось целесообразным провести их соответствующую математическую обработку и сопоставление результатов с данными по влиянию растворителей на ацилирование спиртов<sup>12</sup> и взаимодействие тиофенсульфохлорида с анилином<sup>19</sup>. Необходимо указать, что в недавно появившейся работе<sup>20</sup> показано на подчинение данных из работ Л.В.Курицына уравнению Коппеля-Пальма, однако там не проведен анализ влияния отдельных факторов.

В качестве исходных данных были взяты результаты работ по изучению скорости взаимодействия хлористого бензоила с анилином в 30 растворителях<sup>21,22</sup>, хлорангидрида кар-

боранкарбонной кислоты с анилином в 16 растворителях<sup>23</sup> и дихлорангидрида терефталевой кислоты с м-хлоранилином в 7 растворителях<sup>24</sup>. Соответствующие константы скоростей /в случае необходимости литературные данные пересчитывались в размерность л/моль сек /, приведены в таблице 1, характеристики растворителей по<sup>25</sup> приведены в таблице 2.

Таблица 1

Логарифмы констант скоростей реакций взаимодействия анилина с бензоилхлоридом / $k_1$ / и хлорангидридом м-карборанкарбонной кислоты / $k_2$ /, м-хлоранилина с терефталоилхлоридом / $k_3$  и  $k_4$  /

№	Растворитель	$\lg k_1+2$	$\lg k_2$	$\lg k_3+2$	$\lg k_4+2$
I	2	3	4	5	6
1	октан	-0,602I	-	-	-
2	декан	-0,4202	-	-	-
3	тетрахлорметан	-0,0953	-I,6320	-	-
4	бензол	0,8306	-0,7063	0,6542	0,2I48
5	толуол	0,6884	-	-	-
6	о-ксилол	0,7634	-	-	-
7	м-ксилол	0,6785	-	0,6702	0,204I
8	п-ксилол	0,6848	-0,69I8	-	-
9	мезитилен	0,6730	-	-	-
10	хлорбензол	0,8363	-	0,6637	0,0607
11	бромбензол	0,9074	-0,602I	-	-
12	дихлорметан	I,2788	-0,7I37	-	-
13	хлороформ	0,8633	-I,0792	-	-
14	$\alpha$ -хлорнафталин	I,1644	-	-	-
15	диэтиловый эфир	I,2430	-	-	-
16	дибутиловый эфир	0,9074	-I,2100	-	-
17	анизол	I,4683	-	I,4377	0,8488
18	фенетол	I,2810	-	-	-
19	диоксан	2,7634	I,0743	3,0253	2,403I
20	этилацетат	2,4624	0,823I	-	-
21	ацетонитрил	2,974I	I,5966	3,4393	2,6990
22	ацетон	2,6365	I,0946	-	-

1	2	3	4	5	6
23	нитробензол	2,0253	0,602I	2,4503	1,826I
24	нитрометан	2,6325	0,90I3	3,4393	2,6990
25	тетрагидрофуран	2,6609	-	-	-
26	метилэтилкетон	2,5I05	-	-	-
27	циклогексанон	2,6I07	-	-	-
28	ацетофенон	2,6803	I,3082	-	-
29	бензонитрил	2,3404	0,86I3	-	-
30	диметилацетамид	3,7305	-	-	-
3I	дихлорэтан	-	-0,3II3	-	-

Таблица 2  
Характеристики растворителей

И	Растворитель	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$	$\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$	B	E
1	2	3	4	5	6
I	октан	0,24I9	0,1960	0	0
2	декан	0,2482	0,1960	0	0
3	тетрахлорметан	0,2742	0,226I	0	0
4	бензол	0,2947	0,2306	48	2,1
5	толуол	0,2926	0,2395	58	1,3
6	о-ксилол	0,2968	0,2395	68	0
7	м-ксилол	0,292I	0,2390	68	0
8	п-ксилол	0,2920	0,2292	68	0
9	мезитилен	0,2938	0,230I	77	0,8
IO	хлорбензол	0,3064	0,3775	38	0
II	бромбензол	0,3232	0,3729	40	0
I2	дихлорметан	0,2556	0,42I7	23	2,7
I3	хлороформ	0,2667	0,3587	I4	3,3
I4	$\alpha$ -хлорнафталин	0,3565	0,3650	37	3,6
I5	диэтиловый эфир	0,2I67	0,3439	280	0
I6	дибутиловый эфир	0,242I	0,2893	285	0
I7	анизол	0,3030	0,3447	I55	1,4
I8	фенетол	0,2978	0,34II	I58	0,8
I9	диоксан	0,2543	0,223I	237	4,2

I	2	3	4	5	6
20	этилацетат	0,2275	0,3850	I8I	I,6
2I	ацетонитрил	0,2I06	0,4803	I60	5,2
22	ацетон	0,220I	0,4647	224	2,I
23	нитробензол	0,32I5	0,4788	67	0
24	нитрометан	0,2326	0,4808	65	5,I
25	тетрагидрофуран	0,2465	0,4049	287	0
26	метилэтилкетон	0,2309	0,4605	209	2,0
27	циклогексанон	0,2699	0,460I	242	0,5
28	ацетофенон	0,3I08	0,458I	202	0,7
29	бензонитрил	0,3084	0,4708	I55	0
30	диметилацетамид	0,2627	0,4804	343	2,4
3I	дихлоратан	0,226I	0,4309	40	3,0

Отсутствующие значения параметров электроотрицательности  $E$  были определены по соответствующим значениям параметров  $E_T$  Райхардта  $E = E_T - 25,10 - I4,84 Y - 9,59 P$ . Данные по некоторым растворителям не включены в расчет вследствие отсутствия для них в литературе характеристик  $B$  или  $E/E_T$ . Все три серии данных удовлетворительно описываются четырехпараметровым уравнением Коппеля-Пальма<sup>18</sup>.

Для оценки значимости отдельных параметров нами по<sup>27</sup> проведено поочередное их исключение с определением величин  $R$  и  $s$  для соответствующих трех- и "лучших" двухпараметровых уравнений. Уравнения регрессии приведены только для четырех- и "лучших" трех- и двухпараметровых уравнений; в остальных случаях приводятся только значения  $R$ .

Влияние растворителей на скорость реакции анилина с бензоилхлоридом  $/k_T/$  описывается уравнением:

$$\lg k = -2,261 + 3,502 \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + 4,883 \cdot \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} + 0,00611B + 0,233E$$

$$с R = 0,947 \text{ и } s = 0,376$$

Максимальные отклонения имеют точки № I6 /дибутиловый эфир/ и № I5 /диэтиловый эфир/; их последовательное исключение улучшает значения  $R$  и  $s$  соответственно до  $R = 0,960$  и  $s = 0,333$  и  $R = 0,974$  и  $s = 0,275$ , т.е. достигается "удовле-

творительная" корреляция<sup>25</sup>. Для 28 точек получено следующее уравнение:

$$\lg k = -1,502 + 1,566 \frac{n^2-1}{n^2+2} + 4,168 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} + 0,00739 \cdot B + 0,187E$$

с  $R = 0,974$ ,  $s = 0,275$  и парными коэффициентами корреляции  $\zeta_{01} = 0,306$ ;  $\zeta_{02} = 0,773$ ;  $\zeta_{03} = 0,854$ ;  $\zeta_{04} = 0,460$ .

Последовательное исключение отдельных параметров указывает на малый вклад фактора поляризуемости:

$$\lg k = -1,055 + 4,241 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} + 0,00721 \cdot B + 0,174 \cdot E$$

с  $R = 0,973$  и  $s = 0,280$

Исключение других параметров ухудшает корреляцию в значительно большей степени: при исключении  $\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$   $R = 0,920$  и  $s = 0,476$ ; при исключении  $B$   $R = 0,822$  и  $s = 0,690$ ; при исключении  $E$   $R = 0,943$  и  $s = 0,403$ ; при исключении  $\frac{n^2-1}{n^2+2}$  и  $\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$   $R = 0,916$  и  $s = 0,477$ ; при исключении  $\frac{n^2-1}{n^2+2}$  и  $B$   $R = 0,814$  и  $s = 0,690$ ; при исключении  $\frac{n^2-1}{n^2+2}$  и  $E$   $R = 0,942$  и  $s = 0,4$ .

Таким образом, влияние растворителей на скорость процесса бензоилирования анилина удовлетворительно описывается трехпараметровым уравнением, учитывающем полярность, основность и электрофильность растворителя, причем основную роль играет параметр основности. Положительные знаки коэффициентов регрессии указывают на наличие как неспецифической так и специфической сольватации, облегчающей разделение зарядов в комплексе и превращение его в продукты реакции. В качестве иллюстрации на рис. I приведена зависимость

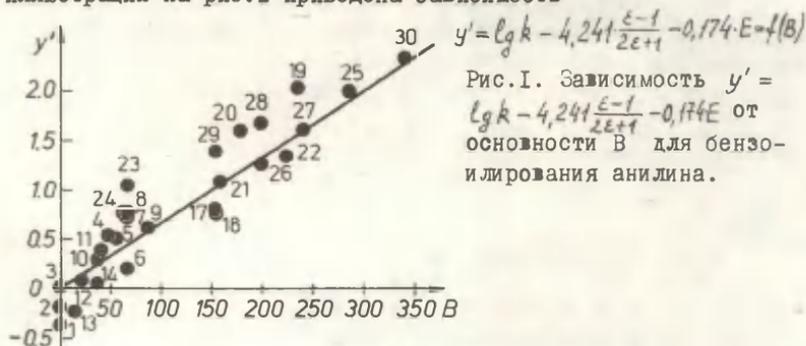
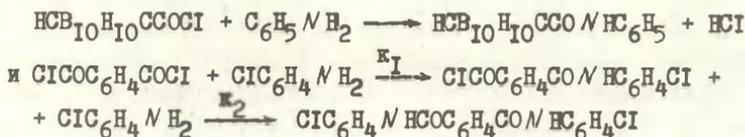


Рис. I. Зависимость  $y' = \lg k - 4,241 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - 0,174E$  от основности  $B$  для бензоилирования анилина.

К аналогичным выводам приводит и рассмотрение двух других реакций:



Для первого случая уравнение регрессии для 16 точек имеет вид:

$$\begin{aligned} \lg k &= -6,364 + 11,854 \frac{n^2-1}{n^2+2} + 5,057 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} + 0,00706\text{B} + 0,317\text{E} \\ \text{с } R &= 0,877 \text{ и } s = 0,585. \end{aligned}$$

При исключении наиболее отклоняющейся точки № 16 /дибутило-вый эфир/ корреляция существенно улучшается:

$$\begin{aligned} \lg k &= -4,114 + 5,517 \frac{n^2+1}{n^2+2} + 3,967 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} + 0,00951\text{B} + 0,164\text{E} \\ \text{с } R &= 0,964 \text{ и } s = 0,322 \text{ и парными коэффициентами корреляции } \zeta_{01} = 0,275 ; \zeta_{02} = 0,582 ; \zeta_{03} = 0,850 ; \zeta_{04} = 0,337 . \\ \text{Как и в предыдущем случае, параметр поляризуемости оказы-} \\ \text{вается достаточно малозначимым. Влияние растворителей на ско-} \\ \text{рость процесса удовлетворительно описывается трехпараметро-} \\ \text{вым уравнением:} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg k &= -2,414 + 3,906 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} + 0,00921\text{B} + 0,0799\text{E} \\ \text{с } R &= 0,954 \text{ и } s = 0,349 . \end{aligned}$$

Исключение других параметров существенно ухудшает корреляцию и наиболее значимым является параметр В. При исключении параметров:  $\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$  -  $R = 0,882$  и  $s = 0,568$  ; В -  $R = 0,628$  и  $s = 0,939$  ; Е -  $R = 0,943$  и  $s = 0,400$  ;  $\frac{n^2-1}{n^2+2}$  и Е -  $R = 0,943$  и  $s = 0,383$  .

При взаимодействии дихлорангидрида терефталевой кислоты с м-хлоранилином для 7 точек получено уравнение /для  $k_1$  /:

$$\begin{aligned} \lg k &= -1,679 + 0,893 \frac{n^2-1}{n^2+2} + 5,471 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} + 0,00902\text{B} + 0,183\text{E} \\ \text{с } R &= 0,932 \text{ и } s = 0,754 ; \end{aligned}$$

и после исключения наиболее отклоняющейся точки № 17 /анизол/:

$$\lg k = -4,919 + 10,216 \frac{n^2-1}{n^2+2} + 6,211 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} + 0,0137\text{B} + 0,191\text{E}$$

с  $R=0,985$ ,  $s=0,508$  и парными коэффициентами корреляции  $\zeta_{01}=0,675$ ;  $\zeta_{02}=0,465$ ;  $\zeta_{03}=0,800$ ;  $\zeta_{04}=0,730$ .

Исключение отдельных параметров показало, что параметр поляризуемости, как и в предыдущих случаях, а также параметр электрофильности малозначимы; при исключении  $\frac{n^2-1}{n^2+2}$  -  $R=0,978$  и  $s=0,613$ ;  $\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$  -  $R=0,812$  и  $s=0,7$ ; В -  $R=0,866$  и  $s=0,459$ ; Е -  $R=0,978$  и  $s=0,603$ . Процесс удовлетворительно описывается двухпараметровым уравнением, учитывающем полярность и основность растворителей:

$$\lg k = -1,672 + 5,954 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} + 0,0143B$$

с  $R=0,977$  и  $s=0,437$ .

Соответственно, для второй ступени реакции  $/k_2/$  получены уравнения:

$$\lg k = -2,153 + 1,603 \frac{n^2-1}{n^2+2} + 4,757 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} + 0,0828 \cdot B + 0,190 \cdot E$$

с  $R=0,920$ ,  $s=0,757$  и после исключения точки В I7 /анизол/

$$\lg k = -5,292 + 10,634 \frac{n^2-1}{n^2+2} + 5,473 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} + 0,0128 \cdot B + 0,199 \cdot E$$

с  $R=0,978$ ,  $s=0,565$  и парными коэффициентами корреляции  $\zeta_{01}=0,673$ ;  $\zeta_{02}=0,431$ ;  $\zeta_{03}=0,813$ ;  $\zeta_{04}=0,738$ .

В этом случае также применимо двухпараметровое уравнение:

$$\lg k = -1,911 + 5,205 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} + 0,0134 \cdot B$$

с  $R=0,969$  и  $s=0,476$ .

Таким образом, скорость процесса ацилирования увеличивается, в основном, при возрастании основности и полярности растворителей и, в меньшей мере, от электрофильности.

Для выяснения, как отразится замена хлорангидридной группы на сульфохлоридную была проведена обработка некоторых данных из работы<sup>19</sup> по взаимодействию 2-тиофенсульфохлорида с замещенными анилинами, а также из работ<sup>28, 29</sup> по взаимодействию безойлсульфохлорида с анилином. Логарифмы констант скоростей приведены в таблице 3, а характеристики растворителей, не вошедших в таблицу 2, в таблице 4.

Авторы работы<sup>19</sup> не располагали всеми необходимыми значениями В и, поэтому не смогли успешно применить для описания влияния растворителей четырехпараметровое уравнение Коппеля-Пальма.

Таблица 3

Логарифмы констант скоростей реакций взаимодействия тиофенилсульfoxлорида с анилином / $k_1$  /, п-хлоранилином / $k_2$  /, п-толуидином / $k_3$  /, м-хлоранилином / $k_4$  / и бензолсульfoxлорида с анилином / $k_5$  /.

№	Растворитель	$\lg k_1+3$	$\lg k_2+3$	$\lg k_3+3$	$\lg k_4+3$	$\lg k_5+2$
I	вода	2,8506	2,4533	3,0878	2,1303	-
2	метанол	0,7497	0,2529	1,1303	-0,0114	0,7694
3	этанол	0,4983	0,0086	0,8062	-0,2757	0,6201
4	пропанол	0,2718	-0,1379	0,6010	-0,4330	0,4814
5	изопропанол	0,2625	-0,1831	0,5775	-0,5638	-
6	бутанол	0,1987	-0,0615	0,7226	-0,4881	0,3802
7	фенилкарбинол	0,4216	0,0253	0,7396	-0,3915	-
8	метилцелозольво	0,2175	-	-	-	-
9	ацетонитрил	0,0792	-0,6021	0,6314	-1,0706	-
10	ацетон	-0,5850	-1,4437	-0,0395	-1,7212	-
11	бензонитрил	-0,6198	-1,4202	-0,1494	-1,9586	-
12	нитроэтан	-1,1024	-1,6968	-1,3893	-2,2218	-
13	нитробензол	-1,2076	-1,8861	-0,3958	-2,5229	-1,8665
14	ацетофенон	-0,1844	-	-	-	-
15	этилацетат	-	-	-	-	-1,1952

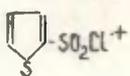
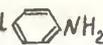
Они отмечают только наличие линейных зависимостей  $\lg k = 0,138 \varepsilon - 3,973$  с  $R = 0,902$  и двух линейных зависимостей между  $\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$  и  $\lg k$ , отдельно для спиртов /возрастание  $\lg k$  с ростом  $\varepsilon$  / и для прочих растворителей /уменьшение  $\lg k$  с ростом  $\varepsilon$  /.

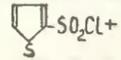
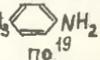
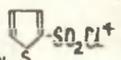
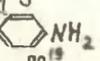
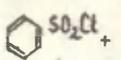
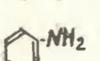
Применение четырехпараметрового уравнения позволяет удовлетворительно описать данные работ<sup>19, 28, 29</sup>. Коэффициенты регрессии полипараметровых уравнений, общие и парные коэффициенты корреляции и среднеквадратичные отклонения приведены в таблице 5.

Таблица 4  
Характеристики растворителей

№	Растворитель	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$	$\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$	B	E
1	вода	0,2051	0,491	156	21,8
2	метанол	0,2034	0,478	218	14,9
3	этанол	0,2214	0,469	235	11,6
4	пропанол	0,2344	0,455	237	10,6
5	изопропанол	0,2302	0,460	236	8,7
6	бутанол	0,2421	0,457	231	10,8
7	фенилкарбинол	0,3139	0,445	208	10,9
8	метилцелозоль	0,2437	0,454	238	12,5
12	нитроэтан	0,2380	0,474	66	2,8

Таблица 5  
Коэффициенты регрессии уравнения  $\lg k = A_0 +$   
 $A_1 \frac{n^2-1}{n^2+2} + A_2 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} + A_3 \cdot B + A_4 \cdot E$  для учета  
влияния растворителей на реакцию взаимодействия  
анилинов с оульфохлоридами и коэффициенты корр.

№	Реакция	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	R	s
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1		-17,55	4,407	31,23	4,33	0,141	0,958	0,355
		$\chi_{oi} = 0,490$	0,220	0,380	0,929	-	-	
		-11,22	-	20,94	2,17	0,137	0,951	0,385
		-0,675	-0,914	-	1,32	0,151	0,931	0,454
no <sup>19</sup>		-8,965	1,388	15,99	-	0,152	0,948	0,395
		-27,05	0,170	52,99	12,8	-	0,664	0,932
		-0,941	-	-	-12,1	0,154	0,931	0,429
		-7,987	-	14,71	-	0,147	0,947	0,376
2	То же + Cl 	-11,57	3,782	17,78	2,70	0,172	0,974	0,332
		$\chi_{oi} = 0,472$	0,164	0,411	0,967	-	-	
		-6,045	-	8,762	0,83	0,168	0,970	0,359
		-4,780	-	6,317	-	0,172	0,969	0,338

I	2	3	4	5	6	7	8	9
3		-27,64 $\chi_{oi}$	9,634 0,416	49,14 0,240	9,37 0,426	0,127 0,886	0,953	0,405
+	 по <sup>19</sup>	-13,57	-	26,18	4,61	0,119	0,917	0,497
4		-12,07 $\chi_{oi}$	2,751 0,512	18,04 0,140	3,81 0,463	0,175 0,972	0,979	0,317
+	 по <sup>19</sup>	-8,056	-	11,48	2,45	0,173	0,977	0,332
5		-5,667 $\chi_{oi}$	-2,229 0,725	8,263 0,334	10,1 0,907	0,057 0,981	0,999	0,044
+	 по <sup>28</sup>	-5,208 -2,261	-	5,657	9,43 5,24	0,081 0,134	0,999	0,062 0,143

Как видно из данных таблицы 5, в отличие от ацилирования аминов хлорангидридами карбоновых кислот и в соответствии с результатами работы<sup>19</sup>, при ацилировании сульфохлоридами основную роль играет электрофильность растворителей, т.е. происходит электрофильная сольватация реакционного комплекса. Однако, при применении полипараметрового уравнения корреляция существенно улучшается, причем фактор поляризуемости, как правило, не оказывает существенного влияния. В большинстве случаев влияние растворителей достаточно хорошо можно описать двухпараметровым уравнением, учитывающем только электрофильность и основность, т.е. влияние неспецифической сольватации здесь незначительное. Такое описание при помощи двух параметров находится в согласии с моделью предложенной Крыговским и Фоссетом<sup>30</sup>; однако, в случае ацилирования хлорангидридами необходим также учет факторов неспецифической сольватации. Такие различия в реакциях связаны, вероятно, с координационной ненасыщенностью атома серы и, следовательно, более сильной сольватацией реакционного комплекса. Сольватация атома серы происходит за счет нуклеофильных свойств растворителя, а сольватация уxo-



для проведения четырехпараметровой корреляции, однако парный коэффициент корреляции здесь максимален для параметра  $E$ :  $\zeta_{01}=0,018$ ;  $\zeta_{02}=0,691$ ;  $\zeta_{03}=0,489$ ;  $\zeta_{04}=0,836$ .  
Данные удовлетворительно описываются двухпараметровым уравнением:

$$\lg k = 2,549 - 6,862 \cdot B + 5,247 \cdot E$$

с  $R=0,981$  и  $S=0,259$ , однако, отрицательный коэффициент при основности указывает на преимущественную нуклеофильную сольватацию исходного бромкетона и электрофильную - промежуточного комплекса.

Влияние растворителей на реакцию анилина с бензилхлоридом, где вследствие влияния фенильного ядра наблюдается некоторое понижение электронной плотности на метильном углероде, описывается также удовлетворительно двухпараметровым уравнением, учитывающем влияние электрофильности и полярности растворителей. Положительные знаки при коэффициентах регрессии в этих уравнениях указывают на преобладающую сольватацию реакционного комплекса. Авторы<sup>34</sup> делают вывод, что реакция происходит по "пуш-пульному" механизму, где атом азота молекулы анилина взаимодействует с углеродом метиленовой группы и одновременно происходит образование  $H$ -связи между атомом хлора и растворителем /или второй молекулой амина/.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Alexander E.R. Podstawy jonowych reakcji organicznych. PWN, Warszawa 1959, s.95.
2. Реутов О.А., Теоретические проблемы органической химии, изд. Московского ун-та, М., 1956, с.300
3. Литвиненко Л.М., Тицкий Г.Д., Степко О.П., Кириченко И.Ф., ЖОХ, 43, 1794, /1973/
4. Литвиненко Л.М., Кириченко Л.И., Савченко О.С., Галушко Л.Я., Шумейко О.Е., Укр. хим. ж., 38, 1021, /1973/
5. Савелова В.А., Соломищенко Г.Н., Литвиненко Л.М., ЖорХ, 8, 1011 /1972/

6. Ингольд К., Теоретические основы органической химии, изд. "Мир", М., 1973, с. 964
7. Савелова В.А., Литвиненко Л.М., Реакц. способн. органич. соед., 5, вып. 3, 838 /1968/
8. Кардаш И.Е., Праведников А.П., Ж. ВХО им. Менделеева, 20, 14 /1975/
9. Leduc P., Chabrier P., Bull. Soc. Chim. France, 2271 (1963)
10. Энтелис С.Г., Тигер Р.П., Кинетика реакций в жидкой фазе, изд. "Химия", М., 1973, с. 332-342
11. Bunton C.A., Lewis T.A., Chem. and Ind., 180 (1956)
12. Барановская О.Е., Макитра Р.Г., Пириг Я.Н., Денис Г.А., Мурашко О.И., Сумик Л.М., Реакц. способн. органич. соед. 14, 51 /1977/
13. Энтелис С.Г., Тигер Р.П., Невельский Э.Я., Эпельбаум И.В., Изв. АН СССР. отд. хим. наук, 1963, № 2, 245
14. Макитра Р.Г., Циканчук Я.М., Туркевич О.Е., ДАН УССР, 1976, 435
15. Гаммет Л., Основы физической органической химии, изд. "Мир", М., 1971, с. 110
16. Ross S.D., Kuntz J., J. Am. Chem. Soc., 76, 3000 (1954)
17. Макитра Р.Г., Дидыч М.Н., Депон. ВИНТИ № 1732-75 /1975/
18. Koppel I.A., Palm V.A., in "Advances in Linear Free Energy Relationships", Plenum Press, London 1972, p.265
19. Arcoria A., Librando V., Maccarone E., Musumarra G., Tomaselli G.A., Tetrahedron 33, 105 (1977)
20. Истомин Б.И., Сухоруков Д.И., Сухорукова И.А., Финкельштейн Б.Л., Реакц. способн. органич. соед., 14, 476 /1977/
21. Курицын Л.В., Нечаева В.Б., Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, 17, 1143 /1974/
22. Курицын Л.В., Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, 18, 193 /1975/
23. Воробьев Н.К., Чижова Е.А., Коршак В.В., Бекасова Н.И., Комарова Л.Г., Кинетика и катализ, 17, 1420 /1976/
24. Курицын Л.В., Курицын В.М., Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, 19, 1535 /1976/
25. Пальм В.А., Основы количественной теории органических

- реакций, изд. "Химия", Л., 1972
26. Коппель И.А., Пав А.И., Реакц. способн. органич. соед., II, 139 /1974/
  27. Chapman N.B., Dack M.R.J., Newman D.J., Shorter J., Wilkinson R., J.Chem.Soc. 1974, Perkin Trans.p.II, 962.
  28. Курицын Л.В., Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, 12, 1037 /1969/
  29. Курицын Л.В., Воробьева Н.К., Изв. вузов СССР, Химия и хим. технология, 7, 400 /1964/
  30. Krygowski T.M., Fawcett W.R., J.Am.Chem.Soc. 97, 2143 (1975)
  31. Вейганд-Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, изд. "Химия", М., 1968, с. 434
  32. Макигра Р.Г., Яськовьяк А., Середницька М.М., Толопко Д.К., Хімія та технологія органічних речовин, Вісник Львівського політехнічного ін-ту, № 96, 1975, с. 59
  33. Тимофеева Л.А., Караван В.С., В кн. "Реакционная способность и механизмы органических реакций", изд. Ленингр. ун-та, Л., 1971, с.43.
  34. Ballistreri F.P., Maccarone E., Musumarra G., Tomasselli G.A., J.Org.Chem., 42, 1415 (1977)

УДК 541.127 + 547.57

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ И  
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ И МЕТИЛКЕТОНОВ  
В РЕАКЦИИ КЛЯЙЗЕНА-ШМИДА

I. Кинетика взаимодействия бензальацетона  
с пара-замещенными бензальдегидами

А.П.Шкумат, В.К.Поляков, С.В.Цукерман

Харьковский государственный университет им. А.М.Горького

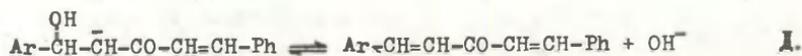
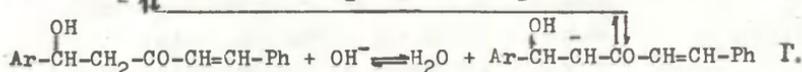
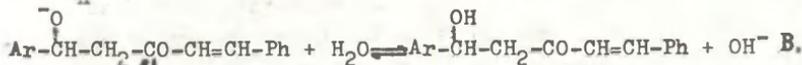
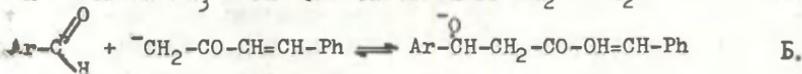
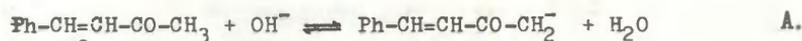
Поступило 7 июля 1978 г.

Изучена кинетика конденсации бензаль - ацетона с пара-замещенными бензальдегидами в присутствии  $O, I$  и раствора едкого натра в 90 объем. % водном метиловом спирте и с целью сравнения в аналогичных условиях взаимодействие бензальдегида с ацетофеноном. Определены константы скорости реакции при  $25^{\circ}$ ,  $32.5^{\circ}$  и  $40^{\circ} C$  и в рамках теории переходного состояния вычислены термодинамические параметры активации. Проведен корреляционный анализ с использованием одно-, двух- и трехпараметровых уравнений. Установлено наличие корреляционных зависимостей между логарифмами констант скоростей и различными  $\sigma$ -параметрами заместителей, частотами валентных колебаний карбонильных групп альдегидов и др. . Показано, что в изученной реакционной серии наблюдается компенсационный эффект, оценено значение изокINETической температуры и установлено, что изменение свободной энергии активации в основном обусловлено изменением энтропийной составляющей.

Ранее изучена кинетика конденсации замещенных бензальдегидов с ацетофеноном<sup>1-6</sup>, ацетоном и метилэтилкетон<sup>7-13</sup>; а также бензальдегида с замещенными ацетофенонами<sup>1, 14</sup> и некоторыми другими кетонами<sup>15-17</sup> в присутствии основных и кислотных катализаторов в различных растворителях.

Мы решили исследовать кинетику реакции пара-замещенных бензальдегидов с бензальацетоном в присутствии едкого натра в растворе 90 объем. % водного метилового спирта с целью выявить влияние строения метилкетонов и бензальдегидов на протекание конденсации Клайзена-Шмидте, а также для сравнения определить константы скорости взаимодействия бензальдегида с ацетофеноном.

Согласно современным воззрениям конденсация ароматических альдегидов с бензальацетоном под влиянием основного катализатора должна протекать, в основном, по следующей схеме:



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Замещенные бензальдегиды и бензальацетон непосредственно перед исследованием подвергали двухкратной фракционной перегонке в вакууме и для стабилизации первых добавляли

0,001 % гидрохинона\*. Метилловый спирт и едкий натр применяли квалификации "хч".

Конечные продукты конденсации Кляйзена-Шмидта - соответствующие I-арил-5-фенилпентадиеноны-3 синтезировали путем конденсации бензальацетона с замещенными бензальдегидами в растворе спирта при добавлении 20 % раствора едкого натра, очищали кристаллизацией из уксусной кислоты, а затем из метанола до постоянства температур плавления и молярных коэффициентов поглощения ( $\epsilon$ ). Молярные коэффициенты поглощения определяли по результатам 8-10 параллельных опытов с погрешностью не превышающей 3 %. Спектральные измерения проводили на спектрофотометре СФ-4А.

Кинетические измерения проводили в растворе водного метилового спирта (90 объем. %  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) при 25°, 32.5° и 40° С в термостате (погрешность термостатирования не превышала  $\pm 0,1^\circ$ ). При приготовлении растворов учитывали изменение объема растворителя с температурой. Перед смешением растворы бензальацетона, альдегида и едкого натра в 90 об. % водном метиловом спирте выдерживали в термостате при выбранной температуре в течение 30 минут. Затем в термостатированном реакционном сосуде смешивали равные объемы растворов бензальацетона (0,075 М), едкого натра (0,3 М) и через 5 минут добавляли раствор соответствующего бензальдегида (0,075 М). Таким образом начальные концентрации альдегида и бензальацетона были равны 0,025 М, а едкого натра - 0,1 М. Через равные промежутки времени (5-10 минут, а для нитрозамещенного бензальдегида через 2-3 минуты) отбирали пробы, которые разбавляли для остановки реакции и спектрофотометрировали. Время реакции отсчитывали от момента добавления альдегида до разбавления смеси реагирующих веществ.

Константы скорости реакции рассчитывали на основании

\* в отдельных опытах установлено, что добавление гидрохинона в такой концентрации не влияет на кинетику процесса.

измерения оптической плотности, образовавшихся в процессе конденсации I-арил-5-фенилпентадиенонов-3, в максимуме длинноволновой полосы поглощения и при выбранной нами аналитической длине волны 350 нм.

По методу, предложенному Никитиным<sup>18</sup>, основанном на уравнении Вант-Гоффа, установлено, что в указанных выше условиях реакция протекает по второму порядку. Константы скорости реакции определяли, применяя преобразованное нами уравнение для необратимой реакции второго порядка:

$$\frac{D \cdot R}{a(a\epsilon \ell - DR)} = k \cdot t$$

где  $D$  - оптическая плотность,  $R$  - кратность разбавления,  $a$  - начальная концентрация альдегида и бензальацетона,  $\epsilon$  - молярный коэффициент поглощения образующегося I-арил-5-фенилпентадиенона-3,  $\ell$  - толщина поглощающего слоя,  $k$  - константа скорости реакции и  $t$  - время.

В табл. I приведены значения констант скорости реакции, определенные из нескольких параллельных опытов с погрешностью, не превышающей 5 %, и термодинамические параметры активации, вычисленные в рамках теории переходного состояния.

Частоты валентных колебаний карбонильных групп ( $\nu_{C=O}$ ) измерены для растворов веществ в четыреххлористом углероде на инфракрасном спектрометре IR - 20 при скорости сканирования  $16 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$ , щелевой программе 3 и постоянной времени 2. Для измерения значений  $\nu_{C=O}$  с максимальной возможной точностью для каждого вещества сканировали полосу поглощения полистирола при  $1602 \text{ см}^{-1}$  и сразу же без выключения прибора снимали участок спектра альдегида в области  $1650-1750 \text{ см}^{-1}$ .

Параметры корреляционных уравнений рассчитывали по методу наименьших квадратов на ЭВМ М-222. Доверительные интервалы приведены для вероятности  $P=0,95$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно, стадией, определяющей скорость конденсации Кляйзена-Шмидта при основном катализе, может быть нуклеофильная атака бензальдегида карбанионом бензальацетона (Б) или дегидратация промежуточного продукта (Г-Д). Так, установлено, что при взаимодействии замещенных бензальдегидов с ацетофеноном в водно-спиртовых смесях вплоть до 60 объем. % спирта, стадия дегидратации определяет скорость реакции, а в среде, содержащей свыше 60 объем. % спирта - стадия конденсации<sup>19</sup>. Также имеются сведения, что акцепторные заместители способствуют стабилизации кетона, затрудняя дегидратацию<sup>20</sup>.

В исследуемой нами конденсации акцепторные заместители увеличивают скорость реакции (табл. I, ср. соед. I с У-VII), в то время как донорные ее уменьшают (табл. I, ср. соед. I с II-IV). Следовательно, стадией, определяющей скорость реакции, является нуклеофильная атака молекулы бензальдегида карбанионом бензальацетона, т.к. в противном случае наблюдалась бы обратная зависимость константы скорости реакции от электронной природы заместителя в ароматическом кольце альдегидной составляющей.

Подтверждением выше изложенного является и тот факт, что с увеличением электрофильности углерода карбонильной группы бензальдегидов растет скорость реакции, и это находит свое отражение в наличии корреляционной зависимости между величинами частот карбонильных групп и логарифмами констант скоростей (см. табл. II).

Представляло интерес сравнить, как отличаются константы скорости реакции с участием бензальацетона от аналогичных констант для ацетофенона. Как видно из табл. I (см. соед. I и IX), введение двойной углерод-углеродной связи между карбонильной группой и фенилом, т.е. замена фенила на стирил приводит к увеличению константы скорости реакции примерно в 2,5 раза, что, по-видимому, является следствием электро-

Таблица I  
 Коэффициенты скорости и параметры активации 4-R-бензальдегидов с  
 бензальцетоном

№ соед.	R	K · 10 <sup>5</sup> л/моль · сек			ΔH <sup>‡</sup> ккал/моль	-ΔS <sup>‡</sup> э.е.	ΔG <sup>‡</sup> ккал/моль
		25°C	32,5°C	40°C			
I	H	65,9	108	187	12,4	31,6	21,8
II	CH <sub>3</sub>	33,9	52,9	93,7	11,9	34,4	22,2
III	OCH <sub>3</sub>	11,9	24,2	38,7	13,6	30,7	22,8
IV	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,19	2,10	3,58	13,0	37,4	24,2
V	F	74,4	129	205	11,9	32,8	21,7
VI	Cl	156	303	500	13,8	25,1	21,3
VII	J	198	370	626	13,6	25,2	21,1
VIII	NO <sub>2</sub>	564	1180	2020	15,2	17,9	20,5
IX <sup>*</sup>	H	25,1	45,0	74,4	12,8	31,9	22,4

\* Приведены коэффициенты скорости и параметры активации для конденсации незамещенного бензальдегида с ацетофеноном.

Таблица II

Параметры зависимости  $\lg K = a^{\circ}C + b$

№ п/п	$t, ^\circ\text{C}$	a	b	$S_0$	$S_a$	$S_b$	Z	Количество точек
I	25	0,128	-222	0,106	0,0062	10,65	0,993	8
2	32,5	0,130	-225	0,138	0,0081	13,85	0,989	8
3	40	0,130	-225	0,130	0,0077	13,08	0,990	8

ноакцепторного влияния стирила и кроме того - более благоприятными в этом случае стерическими факторами. Сравнение констант скорости образования халкона в используемом нами растворителе и констант скорости, полученных другими авторами<sup>5,14</sup> в аналогичных условиях в растворе этилового спирта, показывает, что, как и следовало ожидать, такая замена растворителя приводит к уменьшению констант скорости вследствие увеличения полярности среды.

Для количественной оценки взаимосвязи между химическим строением и реакционной способностью для исследуемой реакционной серии нами проведен корреляционный анализ с использованием одно-, двух- и трехпараметровых уравнений, данные которого приведены в табл. III-VII.

Как видно из табл. III при переходе от уравнения I к 2 и к 3 наблюдается улучшение коэффициента корреляции, что является следствием увеличения вклада полярного сопряжения в  $\sigma$ -константы заместителей, которое имеет место в исследуемой реакционной серии. На значительность этого вклада указывает и проведенная корреляция по уравнению Джаво-Цуно (табл. IV, ур. I), т.к. коэффициент при члене, характеризующем полярное сопряжение заместителя с реакционным центром, довольно высок. Такой же результат получен при раздельном учете индукционного и резонансного влияния заместителей с учетом полярного сопряжения, причем коэффициенты при соответствующих константах заместителей мало отличаются от полученных при аналогичной корреляции констант диссоциации 4-замещенных бензойных кислот<sup>21</sup> (см. табл. V, ур. I).

Хорошие корреляционные зависимости с  $\sigma^+$ -параметрами заместителей<sup>25</sup> наблюдаются при всех исследованных температурах (см. табл. III, ур. 4-6). Относительно малое значение реакционной константы и ее весьма незначительное увеличение с ростом температуры указывает на сравнительно невысокую степень ионности переходного состояния ( $a = \rho$ ,  $v = \lg K_0$ ).

Из сопоставления литературных данных видно, что реакционная константа  $\rho$  в водном этиловом спирте для реакции

Таблица III

Параметры корреляционных уравнений  $\log K = aX + b$

№ п/п	$t, ^\circ\text{C}$	X	a	b	$S_0$	$S_a$	$S_b$	$r$	n
1	25	$\delta^H$	$2,1 \pm 1,6$	$-3,5 \pm 0,5$	0,55	0,67	0,21	0,79	8
2	25	$\delta$	$2,0 \pm 1,3$	$-3,5 \pm 0,4$	0,51	0,56	0,19	0,82	8
3	25	$\delta^+$	$1,48 \pm 0,52$	$-3,26 \pm 0,18$	0,167	0,201	0,071	0,965	6
4	25	$\delta^+$	$1,110 \pm 0,140$	$-3,045 \pm 0,102$	0,117	0,060	0,043	0,991	8
5	32,5	$\delta^+$	$1,126 \pm 0,167$	$-2,782 \pm 0,122$	0,139	0,071	0,052	0,988	8
6	40	$\delta^+$	$1,127 \pm 0,160$	$-2,556 \pm 0,116$	0,132	0,068	0,049	0,989	8

Примечание: В уравнении I использованы константы Ван Беккума, Веркаде и Венотера<sup>22</sup>, в 2 - Гаммета<sup>23</sup>, в 3 - Мак-Даннеля и Брауна<sup>24</sup>, а в 4-6 - Брауна и Окamoto<sup>25</sup>.

Таблица IV  
 Параметры корреляционных уравнений  $lg K_{25^{\circ}C} = aX_1 + bX_2 + c$

№ п/п	$X_1$	$X_2$	a	b	c	$S_0$	$S_a$	$S_b$	$S_c$	R	п
1	$\delta^{\circ}$	$\delta_R^+$	1,198	0,895	-3,097	0,127	0,187	0,147	0,084	0,992	8
2	F	R	0,774	1,659	-3,177	0,215	0,214	0,418	0,161	0,95	7
3	$\delta_J$	$\delta_R$	1,377	2,906	-3,128	0,207	0,338	0,337	0,154	0,977	8

Таблица V  
 Параметры корреляционных уравнений  $lg K_{25^{\circ}C} = aX_1 + bX_2 + cX_3 + d$

№ п/п	$X_1$	$X_2$	$X_3$	a	b	c	d	$S_0$	$S_a$	$S_b$	$S_c$	$S_d$	R
1	$\delta_J$	$\delta_R$	$\delta_R^+$	1,312	1,110	0,941	-3,124	0,124	0,204	0,605	0,299	0,092	0,994
2	F	R	F.R	0,711	3,189	-2,463	-3,067	0,154	0,156	0,760	1,125	0,126	0,980
3	$\delta_J$	$\delta_R$	$\delta_J \delta_R$	1,167	4,101	-4,515	-3,064	0,117	0,201	0,399	1,322	0,089	0,994

бензальдегидов с ацетоном и метилэтилкетонам<sup>13</sup> и ацетофеноном<sup>5,14</sup> при прочих одинаковых условиях увеличивается в приведенном ряду\*. Интересно, что в этом же ряду увеличивается поляризуемость метилкетона и стабилизация образующегося из него карбаниона. Можно было бы ожидать, что переход к бензальацетону должен привести к дальнейшему росту реакционной константы, но, по-видимому, замена растворителя на более полярный компенсирует этот эффект.

Как видно из табл. IV достаточно хорошие корреляционные зависимости наблюдаются между логарифмами констант скоростей и параметрами Свена и Лаптона<sup>26</sup> (табл. IV, ур. 2), а также  $\delta_{\text{H}}$  и  $\delta_{\text{R}}$ -параметрами в рамках двухпараметровых корреляционных уравнений (табл. IV, ур. 3), а также уравнений с перекрестным членом (табл. V, ур. 2-3). При этом вклад в электронное влияние заместителя индукционного эффекта значительно меньше, чем вклад эффекта сопряжения. Наблюдаемое улучшение коэффициента корреляции в случае уравнений с перекрестным членом связано с косвенным учетом полярного сопряжения, которое в рамках этих уравнений непосредственно не учитывается (ср. табл. IV и V). Вместе с тем необходимо отметить, что хотя в литературе в ряде подобных случаев<sup>27,28</sup> используют уравнения, аналогичные приведенным в табл. IV (ур. 2, 3) и V (ур. 2, 3), однако поскольку они не учитывают полярное сопряжение, играющее довольно значительную роль в ряде реакционных серий, то их применение к анализу соответствующих результатов по нашему мнению не является корректным.

\*Реакционная константа  $\rho$  для конденсации с участием ацетона, метилэтилкетона и ацетофенона соответственно равны 1,13, 1,27 и 1,44 (вычислено на основании приведенных в<sup>5,13,14</sup> констант скоростей реакций и  $\delta^+$ -констант заместителей<sup>25</sup>).

Выполнимость корреляционных уравнений типа Гаммета, как известно, обусловлена соблюдением принципа линейности свободных энергий. Действительно, в исследуемой нами реакционной серии имеет место корреляционная зависимость между  $\lg k/k_0$  и  $\Delta\Delta G^\ddagger$ . Коэффициент перед  $\Delta\Delta G^\ddagger$  в пределах доверительного интервала соответствует вычисленному  $(-0,7335)^*$  в рамках теории абсолютных скоростей<sup>29</sup>, а незначительная величина свободного члена указывает на то, что трансмиссионный коэффициент, характеризующий вероятность перехода через энергетический барьер, для замещенных бензальдегидов мало отличается от аналогичного для незамещенного.

С целью проверки существования для данной реакционной серии изокINETической температуры ( $\beta$ ) проведено несколько вариантов ее оценки (см. табл. VI). Из зависимости  $\Delta H^\ddagger$  от  $\Delta S^\ddagger$  с учетом данных для всех альдегидов  $\beta = 147 \pm 94^\circ\text{K}$ , в то время как при исключении точек для метокси- и диметиламино-производных, которые значительно отклоняются от прямой регрессии  $\beta = 205 \pm 19^\circ\text{K}$ . Вероятно, заметное отклонение этих двух последних точек связано с сольватацией указанных групп в используемом растворителе, что отражается на величине энтропийной составляющей.

Исследование зависимости между логарифмами констант скорости при двух разных температурах<sup>30,31</sup> показало наличие хороших корреляций между  $\lg k_{T_2}$  и  $\lg k_{T_1}$ . Как видно из табл. VII в доверительный интервал с вероятностью  $P=0,95$  попадает  $\bar{1}$  и не попадает отношение  $T_2/T_1$ . Из этого следует, что изменение свободной энергии активации в большей мере определяется изменением энтропийной составляющей и изокINETическая температура находится в интервале от  $0^\circ\text{K}$  до  $T_1^\circ\text{K}$ .

\*Вычислено из уравнения

$$\lg k/k_0 = - \frac{1}{2.303 \cdot RT} \Delta\Delta G^\ddagger - \lg \alpha_R / \alpha_H$$

где  $\alpha_R$  и  $\alpha_H$  — трансмиссионные коэффициенты для реакции с участием замещенного и незамещенного бензальдегидов соответственно.

Таблица УІ

Параметры уравнений  $Y = aX + b$

№ п/п	X	Y	a	b	$S_0$	$S_a$	$S_b$	Z	п
1	$\Delta \Delta G \neq$	$\lg K/K_H$	$-0,728 \pm 0,032$	$-0,012 \pm 0,035$	0,041	0,014	0,015	0,999	8
2	$\Delta S \neq$	$\Delta H \neq$	$147 \pm 94$	$17500 \pm 2800$	660	40	1190	0,83	8
3	$\Delta S \neq$	$\Delta H \neq$	$205 \pm 19$	$18900 \pm 545$	104	7,46	212	0,997	6

Таблица УІІ

Параметры зависимости  $\lg K_{T_2}^{O_K} = a \cdot \lg K_{T_1}^{O_K} + a$

№ п/п	$T_1$	$T_2$	$T_1/T_2$	$a$	$S_0$	$S_a$	Z	п
1	298,15	305,65	0,9755	$1,016 \pm 0,050$	0,314	$0,168$	0,071	0,999
2	298,15	313,15	0,9521	$1,017 \pm 0,043$	$0,540 \pm 0,146$	0,018	0,062	0,999
3	305,65	313,15	0,9760	$1,000 \pm 0,018$	$0,225 \pm 0,057$	0,017	0,024	0,9998

Большой вклад энтропийной составляющей и соответственно малое значение изокинетической температуры можно объяснить тем, что молекула бензальацетона гораздо большего размера, чем, например, ацетона, для аналогичной реакции которого с бензальдегидами изокинетическая температура равна  $400^{\circ}\text{K}$  <sup>13</sup>, и, естественно, вклад энтропийной составляющей в свободную энергию активации значительно меньше, чем в исследуемой нами конденсации.

#### ЛИТЕРАТУРА

- I. Coombs E., Evans D.P., J. Chem. Soc., 1940, I295-I300
2. Noyce D.S., Pryor W.A., J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 6, I397-I401
3. Noyce D.S., Pryor W.A., Bottini A.H., J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 6, I402-I405
4. Noyce D.S., Pryor W.A., J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 3, 618-620
5. Nayak P.L., Rout M.K., J. Indian Chem. Soc., 1970, 47, 8, 807-810
6. НИКИТИН Е.К., Ж. общ. хим., 1937, 7, I, I48-I50
7. НИКИТИН Е.К., Ж. общ. хим., 1937, 7, I, 71-79
8. Gettler J.D., Hammett L.P., J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 10, I824-I829
9. Noyce D.S., Snyder L.R., J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 15, 4033-4037
10. Noyce D.S., Snyder L.R., J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 16, 4324-4327
11. Noyce D.S., Snyder L.R., J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 3, 620-624

- I2. Noyce D.S., Reed W.L., J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 3, 624-628
- I3. Kandlikar S., Sethuram B., Rao T.N., J. Indian Chem. Soc., 1975, 52, I2, II26-II29
- I4. Nayak P.L., Rout M.K., J. Indian Chem. Soc., 1975, 52, 9, 809-811
- I5. Kresze G., Gnauck B., Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem., 1956, 60, 2, I74-I85
- I6. Barton D.H.R., Head A.J., May P.J., J. Chem. Soc., 1957, 3, 935-944
- I7. Kandlikar S., Sethuram B., Rao T.N., Z. Phys. Chem. (BHD), 1975, 95, I-3, 87-92
- I8. Никитин Е.К., Ж. общ. хим., 1937, 7, I7, 2264-2274
- I9. Kandlikar S., Sethuram B., Rao T.N., Current Science, 1974, 43, 7, 209-210
20. Walker E.A., Young J.R., J. Chem. Soc., 1957, 5, 2045-2049
21. Wells P.S., Ehrenson S., Taft R.W., Progr. Phys. J. Org. Chem., 1968, 6, I47-322
22. Van Bekkum H., Verkade P.E., Wepster B.M., Rec. Trav. Chim., 1959, 78, 815-850
23. Гаммет Л., Основы физической органической химии, М., "Мир", 1972, с. 458-459
24. Mc Daniel D.H., Brown H.C., J. Org. Chem., 1958, 23, 3, 420-427
25. Brown H.C., Okamoto Y., J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, I8, 4979-4987
26. Swain C.G., Lupton E.C., J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, I6, 4326-4337
27. Брень В.А., Стульнева Т.М., Минкин В.И., Реакц. способн. орган. соедин., 1974, II, 2(40), 485-494
28. Цхададзе К.А., Брень В.А., Минкин В.И., Реакц. способн. орган. соедин., 1974, II, 2(40), 495-507

29. Жданов Ю.А., Минкин В.И., Корреляционный анализ в органической химии, Ростов-на-Дону, Изд-во Ростовского ун-та, 1966, с. 22-23
30. Eigner O., Collect. Czech. Chem. Commun., 1964, 29, 5, 1094-1113
31. Пальм В.А., Основы количественной теории органических реакций, Изд. 2-е, Л., "Химия", 1977, с. 263-265

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОННОЙ СИЛЫ НА КИНЕТИКУ  
ОБРАЗОВАНИЯ П-ДИМЕТИЛАМИНОТРИФЕНИЛКАРБИНОЛА

М. П. Павлова, В. В. Синев

Ленинградский Технологический институт  
им. Ленсовета

Поступило 15 июля 1978 г.

На основании изучения кинетики образования п-диметиламинотрифенилкарбинола в присутствии нейтральных солей установлено, что влияние ионной силы на константу скорости указанного процесса подчиняется теории Бренстеда.

Продолжая исследование вопроса о применимости электростатической теории к кинетике реакций с участием сопряженно-карбониевых ионов, мы изучили влияние ионной силы на константу скорости образования п-диметиламинотрифенилкарбинола в водном растворе при температуре 25°C:



Изменение ионной силы достигалось путем прибавления нейтрального электролита —  $\text{KCl}$  или  $\text{NaNO}_3$ . Полученные результаты приведены в табл. I.

Анализ данных табл. I показал, что, как и следовало ожидать, увеличение ионной силы приводит к уменьшению константы скорости реакции между противоположно заряженными ионами, причем в полном соответствии с уравнением Бренстеда I, зависимость логарифма константы скорости ионной реакции от величины  $\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$  выражается уравнением прямой с угловым коэффициентом, близким к произведению зарядов реагирующих ионов:

Таблица I  
Влияние ионной силы на константу скорости образования  
п-диметиламинотрифенилкарбинола

Прибавляемый электродит	C соли, М	$\mu$	$k$ , $\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$
КСС (2,90 М)	0,0000	0,0000	(22,70)
	0,0000	0,0019	20,86 $\pm$ 0,48
	0,0087	0,0106	17,64 $\pm$ 0,72
	0,0531	0,0550	13,59 $\pm$ 0,36
	0,2110	0,2130	9,65 $\pm$ 0,11
	0,3180	0,3200	9,18 $\pm$ 0,24
NaNO <sub>3</sub> (0,788 М)	0,0000	0,0000	(23,17)
	0,0000	0,0019	20,86 $\pm$ 0,48
	0,0008	0,0027	19,90 $\pm$ 0,48
	0,0318	0,0327	15,49 $\pm$ 0,36
	0,0376	0,0395	14,90 $\pm$ 0,24
	0,1910	0,1930	10,13 $\pm$ 0,24
	0,3100	0,3120	8,70 $\pm$ 0,36

В скобках указаны значения констант скорости, полученные экстраполяцией данных к нулевой ионной силе.

$$\lg k = \lg k_0 + \frac{AZ_A Z_B \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

где  $Z_A$  и  $Z_B$  - зарядности реагирующих ионов,  $A$  - константа, равная 1,02 для воды при 25°C.

Следует подчеркнуть неспецифический характер наблюдаемого солевого эффекта: параметры прямых, полученных при использовании каждой из указанных выше солей, весьма близки между собой (табл.2), что соответствует существованию единой линейной зависимости в координатах

$$\lg k - \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (\text{рис. I}).$$

Таблица 2

Параметры уравнения Бренстеда для реакции образования *p*-диметиламинотрифенилкарбинола в присутствии нейтральных солей.

Соль	$\lg k_0$	$-AZAZB$	$n$	$\tau$	$S$
KCl	1,356 ± 0,012	1,133 ± 0,050	5	0,9968	0,015
NaNO <sub>3</sub>	1,365 ± 0,017	1,181 ± 0,004	6	0,9996	0,005
Общее	1,360 ± 0,006	1,152 ± 0,026	10	0,9979	0,008

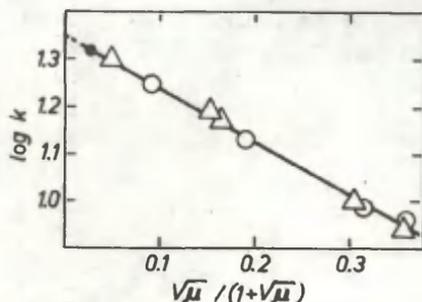


Рис. I. Влияние ионной силы на константу скорости образования *p*-диметиламинотрифенилкарбинола (H<sub>2</sub>O, 25°C)

- - без добавления соли.
- - KCl
- △ - NaNO<sub>3</sub>

Таким образом, как и в случае других изученных ранее триарилкарбокатионов<sup>3-5</sup>, влияние ионной силы на кинетику реакции образования *p*-диметиламинотрифенилкарбинола подчиняется предсказанию электростатической теории.

Полученные результаты были использованы для экстраполяции кинетических данных к нулевой ионной силе.

Методика эксперимента и расчета аналогична описан-

ной ранее.<sup>3</sup>

#### Л и т е р а т у р а

1. Б.А.Мелвин-Хьюз. Равновесие и кинетика реакций в растворах. "Химия", М., 1975, 155.
2. М.Х.Карапетьянц. Химическая термодинамика, ГХИ, М., 405 (1953).
3. В.В.Синев. В сб. "Реакционная способность органических соединений", 3, № 1, 191 (1966).
4. J.C.Turgeon, V.K.La Mer, J.Amer.Chem.Soc., 74, 5988 (1952).
5. В.В.Синев, М.М.Дившиц, Г.К.Семенова. В сб. "Реакц. способн. орг.соед.", 7, № 1, 191 (1970).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА  
КИНЕТИКУ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ П-ДИМЕТИЛ-  
АМИНОТРИФЕНИЛКАРБИНОЛА.

М.П.Павлова, В.В.Синев, О.Ф.Гинзбург

Ленинградский Технологический институт имени  
Ленсовета

Поступило 15 июля 1978 г.

Изучена кинетика образования ряда производных п-диметиламинотрифенилкарбинола в водном растворе при 25°C. На основании корреляционного анализа проведено сравнение полученных результатов с опубликованными ранее данными о реакционной способности сопряженно-карбониевых ионов триарилметанового ряда.

С целью дальнейшего развития количественного подхода к оценке вклада структурных факторов и сольватационных эффектов в реакционную способность сопряженно-карбониевых ионов нами была изучена кинетика взаимодействия солей п-диметиламинотрифенилкарбония и ряда его замещенных со щелочью, приводящего к образованию соответствующих триарилкарбинолов (табл. I):

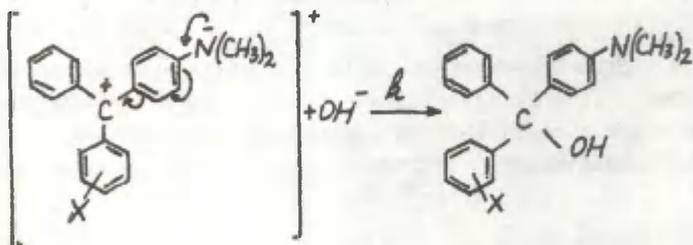


Таблица I

Значения констант скорости образования производных  
 п-диметиламинотрифенилкарбинола ( $H_2O$ ,  $25^{\circ}C$ ,  $M=0$ )

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8
X	п-CH <sub>3</sub>	м-CH <sub>3</sub>	H	п-Cl	п-Br	м-Cl	м-Br	м-NO <sub>2</sub>
k, д/моль.с	18,4	20,8	23,0	28,7	27,9	34,9	37,6	56,9

Погрешность в определении констант скорости не превышает  $\pm 2\%$ .

Нами установлено, что влияние заместителей на величину константы скорости исследуемого процесса описывается уравнением Гаммета (рис. I), принимающим для данной реакционной серии следующий вид:

$$\lg k = (1,349 \pm 0,008) + (0,548 \pm 0,024) \sigma$$

при  $n = 8$ ;  $r = 0,9942$ ;  $s = 0,018$ .

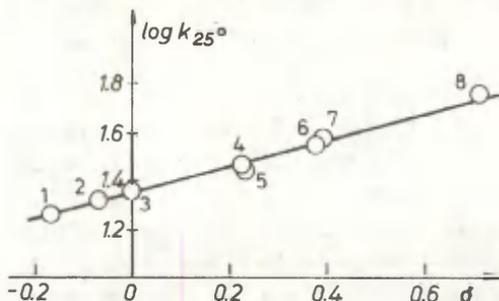


Рис. I. Зависимость констант скорости образования п-диметиламинотрифенилкарбинолов от констант  $\sigma$  Гаммета ( $t = 25^{\circ}C$ ).

В табл. 2 проведено сопоставление полученных результатов (серия I) с опубликованными ранее данными о реакционной способности и селективности сопряженно-карбониевых ионов группы малахитового зеленого (серия II) <sup>I</sup>, а также их

моно- 2 и диантипириновых 3 аналогов (Ш, IV).

Таблица 2

Параметры корреляционных уравнений, описывающих реакционную способность триарилкарбокатионов.

Серия	$\rho$	$\lg k_0$	$\Delta G_0^\ddagger$ , ккал/моль	$\alpha$
I	0,548 ± 0,024	1,349 ± 0,008	15,60	0,13
II	0,453 ± 0,025	0,319 ± 0,011	17,00	0,28
III	0,549 ± 0,040	0,283 ± 0,018	17,03	0,31
IV	0,961 ± 0,099	1,523 ± 0,043	15,25	0,40
V	-	-	-	0,67
VI	-	-	-	0,62

Из рассмотрения данных табл.2 следует, что по своей реакционной способности изученная серия приближается к группе антипиринового оранжевого, значительно превосходя серию малахитового зеленого и его моноантипириновых аналогов:

$$IV > I > II \approx III$$

Следует подчеркнуть, что указанный ряд убывания реакционной способности вполне согласуется с представлениями о степени участия системы сопряжения в стабилизации сравниваемых групп триарилкарбокатионов.<sup>4</sup>

Следует отметить, что в ряду сравниваемых реакционных серий величина  $\rho$ , трактуемая обычно как мера полярности активированного комплекса, не обнаруживает взаимосвязи со степенью локализации положительного заряда на центральном углеродном атоме карбокатиона.

Так, серии I-III характеризуются весьма близкими величинами реакционных констант, хотя, как уже было отмечено ранее, указанные серии значительно различаются по существующим в них возможностям внутренней делокализации положительного заряда карбокатиона.

Воспользовавшись полученными результатами, а также данными об основности замещенных *p*-диметиламинотрифенилкарбинола, опубликованными ранее <sup>5</sup>, мы получили зависимость значений логарифмов констант скорости исследуемого процесса от величин  $pK_z(pK_R)$  соответствующих триарилкарбокатионов (рис.2).

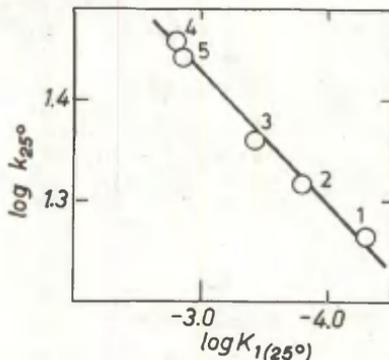


Рис.2. Взаимосвязь между константами скорости и константами равновесия реакции образования триарилкарбинолов ( $t = 25^{\circ}\text{C}$ ).

Из рассмотрения рис.2 следует, что указанная зависимость выражается уравнением прямой линии, принимающим в данной реакционной серии следующий вид:

$$\lg k = (0,131 \pm 0,005) \lg K_z + (1,823 \pm 0,019)$$

$$\text{при } z = 0,9974; \quad s = 0,007; \quad n = 5.$$

В соответствии с одним из основных положений экстратермодинамического подхода <sup>6</sup>, величина углового коэффициента  $d$  указанной зависимости позволяет сделать вывод о том, что переходное состояние рассматриваемого процесса сильно смещено вдоль координаты реакции в сторону исходных ионов. Иными словами, при столь значительной величине  $\sigma^+$  заряда, которая существует на центральном углеродном атоме карбокатионов группы *p*-диметиламинотри-

фенилкарбония, образование активированного комплекса происходит задолго до того, как расстояние между реагентами достигает значения, приближающегося к длине вновь образующейся ковалентной связи.

Таким образом, в серии производных малахитового зеленого для образования переходного состояния требуется более значительное сближение реагирующих частиц, сопровождаемое более существенной перестройкой электронной плотности и конфигурации триарилкарбокатионов.

Увеличение пространственных препятствий сближению реагентов и перестройке их структуры в процессе образования активированного комплекса, повидимому, в еще большей мере усугубляет эту ситуацию, приводя к значительному возрастанию величины  $d$  в сериях антипириновых производных (табл.2).

Особенно отчетливо это проявляется в сериях орто-производных малахитового зеленого (У) <sup>7</sup> и антипиринового оранжевого (УІ) <sup>8</sup>, в которых пространственные трудности, возникающие в переходном состоянии, выражены особенно резко.

#### Экспериментальная часть

Синтез объектов исследования, а также методика проведения кинетического эксперимента и обработка полученных результатов аналогичны описанным ранее <sup>9,10</sup>.

Все расчеты выполнены по методу наименьших квадратов на ЭВМ І5ВСМ-5.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

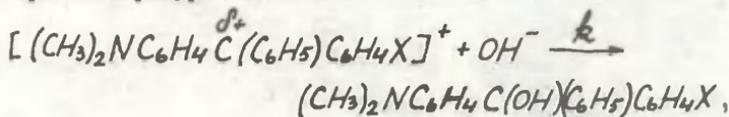
1. Г.С.Идлис, О.Ф.Гинзбург. *ЖОрХ*, 2, 1284 (1966).
2. В.В.Синев, Э.П.Шепель, О.Ф. Гинзбург, *ЖОрХ*, 6, 1908 (1970).
3. В.В.Синев, Э.И.Квят, О.Ф.Гинзбург, *ЖОрХ*, 36, 1595 (1966).
4. В.В.Синев, О.Ф.Гинзбург, В сб. "Реакц.способн. орг. соед.", Тарту, 10, вып. I (35), 23 (1973).
5. М.П.Павлова, В.В.Синев, О.Ф.Гинзбург, Там же, 14, вып. 2 (50), 2II (1977).
6. J.E.Leffler, E.Grunwald. "Rates and equilibria of Organic Reactions." John Wiley and Sons, N.Y.-London, 458 p, (1963).
7. Г.С.Идлис, О.Ф.Гинзбург. В сб. "Реакц.способн. орг. соед.", Тарту, 2, вып. 4 (6), 54 (1965).
8. В.В.Синев. Там же, 3, вып. I (7), 44 (1966).
9. О.Ф.Гинзбург, В.В.Синев, М.П.Павлова. *ЖОрХ* 1978 (в печати)
- Ю.В.В.Синев. *ЖОрХ*, 9, 192I (1973).

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ ОБРАЗОВАНИЯ  
ТРИАРИЛКАРБИНОЛОВВ.В. Сжнев, М.П. Павлова, О.Ф. Гинзбург  
Ленинградский технологический институт имени Ленсовета

Поступило 15 июля 1978 г.

На основании результатов кинетического исследования процесса образования п-диметиламинотрифенилкарбинола и его мета-замещенных показано, что уравнение Гаммета выполняется во всем изученном температурном интервале (15 + 40°C). В изученной реакционной серии соблюдается изокинетическое соотношение (ИЗ) с преобладающим влиянием энтропии активации ( $\beta = 250^\circ\text{K}$ ). Проведено сопоставление параметров селективности и реакционной способности с величинами изокинетических температур в изученной реакционной серии и трех сериях триарилкарбокатионов, описанных ранее.

Продолжая исследование реакционной способности сопряженно-карбониевых ионов, мы изучили кинетику образования производных п-диметиламинотрифенилкарбинола в водном растворе при температурах 15-40°C<sup>1</sup>:



где X: м-CH<sub>3</sub>; н; м-Cl; м-Br; м-NO<sub>2</sub>.

Полученные значения бимолекулярных констант скорости, а также параметры активации, рассчитанные на их основе, представлены в табл. I.

Нами установлено, что во всем изученном температурном интервале влияние заместителей на величину константы скорости исследуемого процесса описывается уравнением Гаммета (табл. 2). С повышением температуры наблюдается возрастание

реакционной константы —аналогично тому, как это имеет место в серии карбокатионов диантипиринового ряда.

Таблица I

Кинетические параметры процесса образования производных п-диметиламинотрифенилкарбинола в водном растворе

X	Константы скорости, л/моль·с				$\Delta H^\ddagger$ , ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$ , э.е.
	15°C	25°C	30°C	40°C		
m-CH <sub>3</sub>	10,96	20,80	25,82	43,85	9,3	-22
H	12,33	23,01	29,85	52,24	9,7	-20
m-Cl	18,28	34,91	48,20	97,50	11,4	-13
m-Br	19,50	37,58	56,49	102,09	11,4	-13
m-NO <sub>2</sub>	27,67	56,88	97,05	172,19	12,8	-8

Погрешность определения констант скорости  $\pm 2\%$ ; активационных параметров:  $\pm 0,3$  ккал/моль и  $\pm 1$  э.е., соответственно.

Таблица 2

Корреляционные параметры для реакции образования производных п-диметиламинотрифенилкарбинола

Температура	$\rho$ -мета	$\lg k_0$	$r$	$s$
15°C	0,507 $\pm$ 0,016	1,082 $\pm$ 0,006	0,9985	0,010
25°C	0,552 $\pm$ 0,019	1,356 $\pm$ 0,008	0,9982	0,012
30°C	0,717 $\pm$ 0,047	1,460 $\pm$ 0,019	0,9937	0,030
40°C	0,753 $\pm$ 0,018	1,707 $\pm$ 0,007	0,9992	0,011

Из рассмотрения данных табл. I следует также, что как и в серии производных антипиринового оранжевого<sup>2</sup>, усиление электроноакцепторного характера заместителя приводит к возрастанию активационных параметров исследуемого процесса.

Дальнейший анализ данных этой таблицы свидетельствует о том, что активационные параметры изученной реакции являются линейными функциями константы заместителя. Иными

словами, изменение активационных параметров под влиянием заместителей прямопропорциональны величинам  $\sigma$  Гаммета. Соответствующие данные для рассматриваемой реакционной серии (I) приведены в табл.3 в сопоставлении с аналогичными параметрами для серии производных малахитового зеленого (II) <sup>3</sup>, а также его моно- (III) <sup>4</sup> и диантипириновых аналогов (IV) <sup>2</sup>.

Таблица 3

Параметры уравнений, характеризующих влияние заместителей на параметры активации образования триарилкарбинолов

Серия	$\sigma^{\Delta}H^{\ddagger} = A \cdot \sigma$			$\sigma^{\Delta}S^{\ddagger} = B \cdot \sigma$			$\beta = \frac{A}{B} \cdot K$
	A, ккал/моль	$\tau$	S	B, э.е.	$\tau$	S	
I	$4,32 \pm 0,12$	0,999	0,08	$17,3 \pm 0,4$	0,999	0,3	250
II	$-5,24 \pm 0,17$	0,999	0,07	$-16,1 \pm 0,5$	0,998	0,2	325
III	$-3,27 \pm 0,14$	0,999	0,07	$-9,2 \pm 0,6$	0,991	0,3	355
IV	$3,61 \pm 0,45$	0,951	0,41	$16,0 \pm 1,8$	0,960	1,7	219

Из рассмотрения данных табл.3 непосредственно следуют два вывода. Во-первых, характер влияния заместителей на активационные параметры в рассматриваемой реакционной серии (I) аналогичен таковому в ряду производных антипиринового оранжевого (IV), причем чувствительность указанных параметров к влиянию заместителей в серии (I) несколько выше, чем в серии (IV). Все сказанное позволяет сделать вывод о том, что в стабилизации производных п-диметиламинотрифенилкарбония, как и в ряду производных антипиринового оранжевого, преобладающую роль играет внешний фактор стабилизации, обусловленный сольватацией триарилкарбокатиона. Во-вторых, линейный характер зависимости активационных параметров от  $\sigma$ -констант свидетельствует о наличии в рассматриваемой реакционной серии изокINETического соотношения (ИЗ).

Справедливость такого заключения подтверждается следующими критериями:

1. Линейной зависимостью между  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$ , непосредственно вытекающей из пропорциональности между  $\sigma \Delta H^\ddagger$  ( $\sigma \Delta S^\ddagger$ ) и  $\sigma$ -константами Гаммета (табл.3)<sup>5,6</sup>:

$$\Delta H^\ddagger = (14700 \pm 30) + (250 \pm 2) \Delta S^\ddagger ;$$

$$n = 5; \quad r = 0,9999; \quad s = 0,020; \quad \beta = 250^\circ\text{K}.$$

2. Линейной зависимостью между  $\Delta H^\ddagger$  и  $\lg k_T^{7,8}$ :

$$\Delta H^\ddagger = (7660 \pm 390) \lg k_{25^\circ\text{C}} - (310 \pm 58);$$

$$r = 0,9961; \quad s = 0,140; \quad \beta = 253^\circ\text{K}.$$

3. Критерием Экснера (линейной зависимостью между логарифмами констант скорости при двух различных температурах)<sup>9</sup>:

$$\lg k_{40^\circ\text{C}} = (1,465 \pm 0,027) \lg k_{15^\circ\text{C}} + (0,146 \pm 0,004);$$

$$r = 0,9995; \quad s = 0,014; \quad \beta = 246^\circ\text{K}.$$

4. Температурной зависимостью реакционной константы<sup>5,6</sup>:

$$\rho = (3,776 \pm 0,027) - (942 \pm 268)/T;$$

$$r = 0,9251; \quad s = 0,055; \quad \beta = 250^\circ\text{K}.$$

5. Анализом уравнения перекрестной корреляции:

$$\Delta G^\ddagger = (9,63 \pm 0,18) + (4,31 \pm 1,27) \sigma + (0,0202 \pm 0,0006) T - (0,0173 \pm 0,0042) \sigma T;$$

$$\beta = 249^\circ\text{K}.$$

Из последнего уравнения непосредственно вытекает также вывод о возможности существования двух изопараметрических точек по заместителю<sup>10</sup>:

$$\hat{\sigma}_1 = 1,17 \quad \text{и} \quad \hat{\sigma}_2 = -2,23.$$

Таким образом, все существующие критерии приводят к заключению о том, что в изученной реакционной серии выполняется изокинетическое соотношение с величиной  $\beta$ , равной  $250 \pm 4^\circ\text{K}$ .

Тот факт, что величина изокинетической температуры оказывается ниже средней экспериментальной температуры, свидетельствует о преобладании энтропийного фактора в величине  $\sigma \Delta G^\ddagger$ . Такой результат подтверждает вывод о преимущественно сольватационной стабилизации карбокатионов этой группы. Следовательно, как и в изученной ранее серии производных аятипиринового оранжевого, недостаток вклада электронной стабилизации компенсируется увеличением вклада.

внешней-сольватационной стабилизации карбокатионов. Таким образом, исключение из системы сопряжения катионов группы малахитового зеленого (серия II) одной из диметиламино-групп (серия I) приводит к изменению характера стабилизации карбокатиона и изменению типа контроля реакционной способности в соответствующей реакционной серии. Как было отмечено ранее, аналогичные изменения имеют место при укорочении цепи сопряжения за счет замены группы  $n(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$ - (серия III) на второй антипирильный остаток (серия IV).

В ряду вопросов, решаемых при количественном рассмотрении проблемы строение - реакционная способность, важное место занимает анализ температурной зависимости константы  $\rho$  уравнения Гаммета. Термодинамический анализ этого уравнения приводит к следующему выражению для  $\rho$  II :

$$\rho = \frac{T_s}{T \Delta G^\circ} (\Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger) \quad (1)$$

где  $\Delta G^\circ$  - изменение свободной энергии Гиббса под влиянием заместителя в реакционной серии, принятой за стандартную (диссоциация замещенных бензойных кислот в воде при  $T_s = 298^\circ\text{K}$ ).

При подстановке в ур. I термодинамического выражения для  $\sigma$ -константы II:  $\sigma = -\frac{\Delta G^\circ}{2,303RT}$ , с учетом пропорциональности между  $\Delta H^\ddagger$  ( $\Delta S^\ddagger$ ) и  $\sigma$ -константой (условие выполнимости уравнения Гаммета при различных температурах) табл. 3 - получается уравнение для температурной зависимости  $\rho$ , в которое входят коэффициенты чувствительности активационных параметров к влиянию заместителя (табл. 3):

$$\rho = \frac{I}{2,303R} \left( -\frac{A}{T} + B \right), \quad (2)$$

Таким образом, знак и величина константы  $\rho$  определяется знаком и величиной коэффициентов A (энталпийный фактор) и B (энтропийный фактор).

Анализ ур. 2 показывает, что положительный знак величин  $\rho$  во всех сравниваемых сериях обусловлен тем, что при электронной стабилизации карбокатиона:  $A < 0$  и  $B > 0$

преобладанием энтальпийного вклада (серии II и III), а при преимущественно сольватационной стабилизации:  $\Delta > 0$  и  $B > 0$  с преобладанием энтропийного фактора (серии I, IV).

В табл.4 приведены параметры ур.2, полученные на основании анализа активационных параметров, а также параметры уравнения  $\rho = \frac{a}{T} + b$ , полученные непосредственно из анализа зависимости  $\rho$  от  $1/T^{5,6}$ .

Таблица 4

Параметры уравнений температурной зависимости реакционных констант в сериях триарилкарбокатионов

Серия	a	b	z	r	$-\frac{A}{2.303R}$	$\frac{B}{2.303R}$
I	$-942 \pm 268$	$3,776 \pm 0,027$	0,925	0,055	-945	3,78
II	$1176 \pm 14$	$-3,583 \pm 0,048$	1,000	0,004	1145	-3,51
III	$698 \pm 17$	$-1,805 \pm 0,055$	0,999	0,004	715	-2,01
IV	$-811 \pm 31$	$3,622 \pm 0,103$	0,996	0,009	-788	3,60

В литературе неоднократно поднимался вопрос о недостоверности сравнения реакционных серий на основе значения  $\rho$ , полученного при какой-либо одной температуре<sup>5,7</sup>. При таком подходе не учитывается ни характер изокинетического соотношения, ни различная "удаленность" сравниваемых величин  $\rho$  от изокинетической температуры.

Нами были рассчитаны значения  $\rho$  для всех сравниваемых реакционных серий при температурах, "равноудаленных" от соответствующей изокинетической температуры. При этом, поскольку выбор величины  $\Delta T$  в принципе произволен, мы приняли эту величину равной  $50^\circ$  - с таким расчетом, чтобы все температуры попали в "реальный" интервал существования водных растворов. Исходя из той же логики, величина  $\Delta T$  прибавлялась к изокинетической температуре, если  $\beta < T_{\text{эксп.}}$  или вычиталась из нее в том случае, если  $\beta > T_{\text{эксп.}}$ . При расчете были использованы данные табл.4. Результаты расчетов приведены в табл.5, в которой представлены так-

же значения  $\Delta G^\ddagger$  при  $T = \beta (\Delta G_\beta)$ .

Таблица 5

Сравнение параметров реакционной способности и селективности для серий триарилкарбокатионов

Серия	$\beta, ^\circ\text{K}$	$T = \beta \pm \Delta T$	$\rho_{\Delta T}$	$\Delta G^\ddagger, \text{ккал/моль}$	$\Delta G^\ddagger_{298}$
I	250	300	0,636	14,71	15,64
II	333	283	0,572	17,33	16,95
III	360	310	0,447	18,12	17,04
IV	230	280	0,726	13,96	15,21

Из рассмотрения данных табл.5 следует, что в сравниваемых реакционных сериях имеет место симбатный характер изменения реакционной способности ( $\Delta G^\ddagger$ ) и селективности ( $\rho_{\Delta T}$ ), причем обе величины располагаются в ряд, согласующийся с качественными представлениями о связи величины  $\delta^+$ -заряда на центральном углеродном атоме карбокатиона с длиной цепи сопряжения последнего<sup>12</sup>. Как уже было отмечено ранее, величины  $\rho$  при 25°C не обнаруживают такой закономерности.

Весьма интересно отметить также, что изменение величины изокINETической температуры в сравниваемых сериях происходит антибатно с параметрами реакционной способности и селективности (табл.5).

Таким образом, сравнение четырех близких по своему характеру реакционных серий обнаруживает следующую закономерность: чем ниже изокINETическая температура, тем выше реакционная способность и селективность при сравнимых условиях.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- I. В.В.Синев, О.Ф.Гинзбург, Э.И.Квят. В сб. "Реакц. способн. орган. соед." 2, №3, 90 (1965)
2. В.В.Синев, О.Ф.Гинзбург, Э.И.Квят. ЖОХ, 38, II2 (1968)
3. Г.С.Идлио, О.Ф.Гинзбург, В сб. "Реакц. способн. орган. соед." 3, №3, 162 (1966)
4. В.В.Синев, Э.И.Шепель, О.Ф.Гинзбург. ЖОрХ, 6, 1908 (196 (1970))
5. J.E.Leffler, E.Grunwald, "Rates and Equilibria of Organic Reactions", John Wiley, N.Y.-L., 177, 185 (1963)
6. В.А.Пальм. "Основы количественной теории органических реакций", "Химия", 1, 263 (1977)
7. К.Д.Ричи, У.Ф.Сэджер, в кн. "Современные проблемы физической органической химии", "Мир", М, 498 (1967)
8. М.П.Павлова, В.В.Синев, О.Ф.Гинзбург. В об. "Реакц. способн. орган. соед." 15, 389 (1978)
9. O. Eukner. Coll. Czech. Chem. Comm. 29, 1094 (1964)
- Ю.В.А. Пальм, Б.И.Истомин. В сб. "Реакц. способн. орган. соед.", 6, №2, 427 (1969)
- II. E. Fisher, A. Vanghan. J. Chem. Phys., 27, 976 (1957)
12. В.В.Синев, О.Ф.Гинзбург. В сб. "Реакц. способн. орган. соед." 10, №1, 23 (1973)

ПРОТОНИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛ ВОДЫ, ЭЛЕКТРОФИЛЬНО  
ГИДРАТИРУЮЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.

Ю. Л. Халдна, Х. Я. Куус

Кафедра аналитической химии Тартуского государственного  
университета

г. Тарту 202400, Эстонская ССР

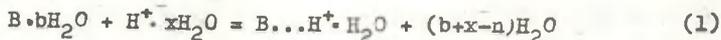
Поступило 18 сентября 1978 г.

Показано, что модель переструктурированного слоя растворителя вокруг молекулы растворенного вещества позволяет объяснить как спектральные, так и дифференциально-кондуктометрические данные о поведении органических веществ в водных растворах сильных кислот. Используя схему стохастического распределения избыточных протонов между переструктурированными слоями воды и остальной ее массы, рассматривается образование комплексов типа  $B(H_2O)_n(H^+)_i$  ( $0 \leq i \leq n$ ). Предложено уравнение для количественного описания спектральных данных об образовании водородных связей оснований в водных растворах сильных кислот.

В работах <sup>1-3</sup> высказана точка зрения, согласно которой растворенные в воде органические молекулы образуют вокруг себя слои переструктурированной воды (гидратные оболочки). Если такой раствор содержит также электролит, то ионы электролита, попавшие в гидратные оболочки вокруг органических молекул, обладают значительно меньшей электропроводностью, чем расположенные в массе воды <sup>3-4</sup>. Исходя из такой модели удалось дать удовлетворительное объяснение результатам, полученным методом дифференциальной кондуктометрии <sup>5</sup>. Последний метод был разработан специально для исследования поведения слабых органических оснований в водных растворах сильных кислот <sup>6-8</sup>. С момента появления этого метода соответ-

ствующие данные интерпретировались исходя из следующих положений:

1. в водном растворе сильной кислоты слабое основание образует комплекс типа  $B \dots H^+ \cdot nH_2O$ , и
2. соответствующее равновесие



сдвинуто вправо уже при сравнительно невысоких концентрациях  $H_2SO_4$  или  $HClO_4$  (около 15-25 % по массе).

Принятие вышеуказанной модели гидратной оболочки делает, в принципе, не обязательным предположение о комплексообразовании (I) в этих относительно разбавленных растворах сильных кислот <sup>5</sup>. С другой стороны, отмечено <sup>5</sup>, что в растворах, содержащих более 30 %  $H_2SO_4$  по массе, концентрации ионов в гидратных оболочках больше, чем в "свободной" воде, не входящей в состав этих оболочек. Этот эффект выражается сильнее в случае оснований, содержащих большее число неподеленных пар электронов <sup>5</sup>. В связи с этим допускалось, что существует специфическое взаимодействие между гидратированными протонами и центрами основности в слабых основаниях <sup>5</sup>. В поисках количественных соотношений, описывающих эти явления, нет необходимости учитывать только уравнение (I), поскольку оно выведено исходя из предположения, что весь дифференциально-кондуктометрический эффект обусловлен специфическим взаимодействием между гидратированными протонами и центрами основности в слабых основаниях. Использование модели о гидратных оболочках приводит к несколько иной картине. Чтобы показать это, рассмотрим такой типичный пример, как раствор ацетона в разбавленной сильной кислоте (см. рис. I)

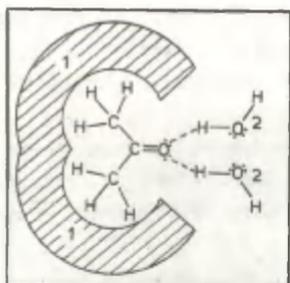


Рис. 1. Схематическое изображение гидратации ацетона.

- 1 - слой воды вокруг метильных групп  
 2 - молекулы воды, электрофильно гидратирующие карбонильный атом кислорода

Молекулы воды вокруг алкильных групп ориентируются так, что в среднем их водородные атомы направлены в сторону окружающих молекул воды.<sup>9</sup> Если теперь избыточный протон находится в гидратной оболочке вокруг метильных групп, то свободные электронные пары на атоме кислорода карбонильной группы практически не затронуты, и поэтому как в оптических, так и в ЯМР-спектрах карбонильной группы изменений не наблюдается. Следовательно, расположение избыточного протона в слое воды, окружающем алкильные группы, не дает еще оснований говорить об образовании комплекса между слабым основанием и гидратированным протоном. Несмотря на это, дифференциально-кондуктометрический эффект наблюдается и в этом случае, поскольку протон, попавший в слой переструктурированной воды, теряет свою высокую подвижность.

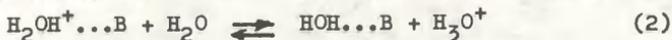
Об образовании комплекса между гидратированным протоном и слабым основанием можно говорить лишь тогда, когда протонирована одна из молекул воды, электрофильно гидратирующих данное слабое основание. Это приводит к изменениям в оптических и ЯМР-спектрах центра основности (т.е. карбонильной группы в рассматриваемом нами случае). Наряду с этим наблюдается и соответствующий дифференциально-кондуктометрический эффект, поскольку протон, присоединившийся к указанной молекуле воды, как части гидратной оболочки, обладает пониженной эквивалентной электропроводностью.

С целью вывести некоторые количественные соотношения из этих рассуждений, уточним следующие исходные предпосылки:

1. ограничимся рассмотрением протонизации молекул воды, электрофильно гидратирующих неподеленные электронные пары данного основания;
2. допустим, что каждая из указанных молекул воды имеет равные шансы быть протонированной, независимо от состояния соседней молекулы воды (т.е. присутствует ли она в виде  $H_2O$  или  $H_3O^+$ ).

Исходя из этих предпосылок следует, что основание с двумя парами неподеленных электронов (ацетон в нашем примере) может существовать в водных растворах кислот в виде  $B(H_2O)_2$  (обе молекулы воды, гидратирующие карбонильную группу, не протонированы),  $B(H_3O^+)(H_2O)$  (одна из указанных молекул воды протонирована) и  $B(H_3O^+)_2$  (протонированы обе молекулы воды). Все эти три частицы следует отнести к неионизованной (B) форме основания, поскольку их спектры близки друг к другу и существенно отличаются от спектров ионизованной ( $BH^+$ ) формы. Наиболее важной проблемой, затронутой в этой работе, можно считать вопрос о количественном описании образования этих комплексов, содержащих один, два и большее число протонов (максимальное количество их в комплексе равно количеству неподеленных электронных пар в рассматриваемом основании).

Предположим, что изменение свободной энергии для реакции



относительно мало и не превышает нескольких ккал/моль. Это допущение кажется разумным, поскольку энергия водородной связи в воде составляет лишь 4,5 ккал/моль <sup>10</sup>. Кроме того, избыточный протон быстро передается от одной молекулы воды к другой. Среднее время пребывания его около одной молекулы воды составляет  $10^{-12}$  -  $10^{-13}$  сек. <sup>11, 12</sup>. Это служило основой при возникновении представления о т. н. "протонном газе" в водных растворах кислот. <sup>13</sup> При использовании этого подхода вероятность протонизации данной моле-

кулы воды в ее массе дается уравнением

$$p_w = \frac{N_{H^+}}{N_{H_2O}} \quad (3)$$

где  $N_{H^+}$  - количество избыточных протонов и  $N_{H_2O}$  - количество молекул воды в данном растворе. В табл. 1 приведены значения  $p_w$  для водных растворов серной и хлорной кислот. Эти значения  $p_w$  вычислены из результатов работ, где ионизация указанных кислот исследовалась методом комбинационно-го рассеяния света<sup>14,15</sup>. При этом не учитывалась гидратация аниона кислоты некоторым количеством молекул воды.

Таблица I

Вероятность протонизации молекулы воды ( $p_w$ ) в водных растворах серной и хлорной кислот.

% кислоты по массе	$p_w$ в водном растворе	
	$H_2SO_4$	$HClO_4$
5	0,011	0,009
10	0,023	0,020
15	0,040	0,032
20	0,057	0,045
25	0,072	0,060
30	0,099	0,077
35	0,126	0,097
40	0,156	0,120
45	0,189	0,147
50	0,228	0,179
55	0,274	0,219
60	0,330	0,269
65	0,397	0,333
70	0,481	0,419
75	0,599	-
80	0,773	-

Если реакция переноса протона (3) имеет  $\Delta F \cong 0$ , то вероятность протонизации молекулы воды, находящейся в гидратной оболочке основания В ( $p_B$ ), равна  $p_W$  (3). Начнем с рассмотрения этого простейшего случая. Предполагая, что избыточные протоны распределяются по молекулам воды стохастически, доли разных комплексов типа  $V(H_2O)_n(H^+)_i$  ( $0 \leq i \leq n$ ) определяются биномиальным распределением

$$(p_B + q_B)^n,$$

где  $q_B = 1 - p_B$  и  $n$  - количество неподеленных электронных пар.

Первый член в этом распределении ( $p_B^n$ ) дает нам вероятность того, что все  $n$  молекул воды протонированы. Второй член биномиального распределения, содержащий  $p_B^{n-1}$ , выражает вероятность образования частиц  $V(H_2O)_n(H^+)_{n-1}$ , и т.д. Общее количество протонов, связанных молекулой неионизованного основания, равна  $np_B$ . В случае примера, показанного на рис. 1,  $n = 2$  и неионизованная форма ацетона состоит из следующих частиц:

$100 \cdot p_B^2 \% V(H_3O^+)_2$ ,  $100 \cdot 2 p_B \cdot q_B \% V(H_3O^+)(H_2O)$  и  $100 \cdot q_B^2 \% V(H_2O)_2$ . Конечно, эти доли зависят от концентрации кислоты, как показано на рис. 2.

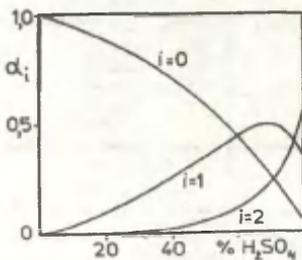


Рис. 2. Доли

$$\alpha_i = \frac{[V(H_2O)_2(H^+)_i]}{\sum_{i=0}^{i=2} [V(H_2O)_2(H^+)_i]}$$

в водных растворахсерной кислоты для основания с  $n = 2$  и  $\Delta F = 0$ .

Если реакция (2) имеет  $\Delta F \neq 0$ , то  $p_B \neq p_W$ . Константа равновесия для этой реакции (2) дается уравнением

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta F}{RT}\right) = \frac{[\text{НОН...В}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{ОН}^+...В][\text{H}_2\text{O}]} \quad (4)$$

С другой стороны уравнение (3) может быть переписано в виде

$$p_W = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_2\text{O}]} \quad (5)$$

где  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  и  $[\text{H}_2\text{O}]$  представляют собой концентрации протонированных и непротонированных молекул воды, соответственно. Аналогичное выражение для  $p_B$  имеет вид

$$p_B = \frac{[\text{H}_2\text{ОН}^+...В]}{[\text{H}_2\text{ОН}^+...В] + [\text{НОН...В}]} \quad (6)$$

Уравнения (5) и (6) позволяют выразить константу равновесия (4) в виде

$$K = \frac{1 - p_B}{p_B} \cdot \frac{p_W}{1 - p_W} \quad (7)$$

откуда

$$p_B = \frac{1}{1 + K(p_W^{-1} - 1)} \quad (8)$$

Предложенная схема позволяет вычислять доли частиц  $\text{В}(\text{H}_2\text{O})_n (\text{H}^+)_i$  ( $0 \leq i \leq n$ ), если заданы следующие три параметра:  $n$  - количество неподеленных электронных пар в молекуле рассматриваемого основания,  $p_W$  для данного раствора кислоты (см. табл. I) и  $\Delta F$  для реакции (2). Последнюю величину можно оценить исходя из уравнения Гордона-Тафта<sup>16,17</sup>

$$\Delta \Delta F_f = \alpha \cdot \Delta \Delta F_A \quad (9)$$

где  $\alpha$  - постоянная, характеризующая чувствительность рассматриваемого ряда оснований к образованию водородных свя-

зей согласно уравнению (2) ( $\Delta F_{\text{F}}$ ) по сравнению с ионизацией кислот, сопряженных этим основаниям ( $\Delta F_{\text{A}}$ ). Большинство исследованных оснований имеет  $9 > pK_{\text{BH}^+} > -11$ , чему соответствует  $\Delta F_{\text{A}} = 27$  ккал/моль. Для типичной водородной связи  $\alpha = 0,1 \div 0,4$ <sup>16, 17</sup>. Следовательно, все значения  $\Delta F_{\text{F}}$  для реакции (2) расположены в весьма узком интервале с шириной  $\Delta F_{\text{F}} = 0,4 \cdot 27 = 11$  ккал/моль. Однако, по всей вероятности, это явная переоценка ширины интервала  $\Delta F_{\text{F}}$ , поскольку в реакции (2) одни водородные связи заменяются другими (с  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Поэтому вместо  $\alpha$  надо пользоваться величиной  $\Delta\alpha = \alpha_{\text{H}_3\text{O}^+} - \alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ . Величина  $\Delta\alpha > 0$ , так как  $\text{H}_3\text{O}^+$  более сильная кислота по сравнению с  $\text{H}_2\text{O}$ . Грубо можно оценить, что  $\Delta\alpha$  составляет около половины от типичного значения  $\alpha$  ( $\leq 0,4$ ). Следовательно, ширина интервала, где расположены значения  $\Delta F_{\text{F}}$  для (2), доходит лишь до 5 ккал/моль. Этот интервал значений  $\Delta F_{\text{F}}$  распадается на две части: для оснований, слабее, чем вода  $\Delta F_{\text{F}} < 0$  и для оснований, сильнее, чем вода  $\Delta F_{\text{F}} > 0$ . Поэтому можно ожидать, что абсолютные значения  $\Delta F_{\text{F}}$  для (2) не превышают 3 ккал/моль. Было бы неверно сказать, что комплексы типа  $\text{B}(\text{H}_2\text{O})_n (\text{H}^+)_1$  ( $0 \leq 1 \leq n$ ) образуются только в том случае, когда основание В относится к числу слабых. По-видимому, в умеренно концентрированных водных растворах кислот неионизированная форма оснований, более сильных, чем вода, состоит в значительной мере из комплексов вышеуказанного типа. Конечно, в этих растворах сильных кислот сильные основания в большей части протонированы, так что доля неионизированной формы относительно небольшая. С другой стороны, слабые основания имеют  $\Delta F_{\text{F}} < 0$  и поэтому для них  $p_{\text{B}} < p_{\text{W}}$ , что заметно понижает вероятность образования комплексов. Однако, если для подавления основности данного соединения в ее молекулу введено 2 - 3 нитрогруппы, то отмеченный эффект уменьшения вероятности комплексообразования частично компенсируется ростом  $n$  (каждая нитрогруппа имеет 4 пары свободных электронов). Это иллюстрируется рисунками 3 и 4.

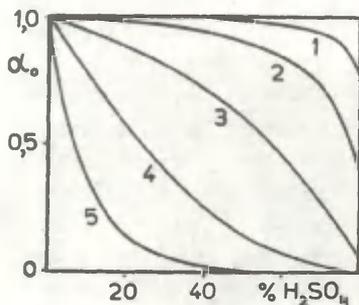


Рис. 3. Зависимость

$$\alpha_0 = \frac{[\text{B}(\text{H}_2\text{O})_2]}{\sum_{i=0}^{i=2} [\text{B}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}^+)_i]}$$

от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 для следующих значений  $\Delta F_{\text{F}}(2)$ : 1 — 2,0,  
 2 — 1,0, 3 — 0,0,  
 4 — -1,0, 5 — -2,0  
 ккал/моль

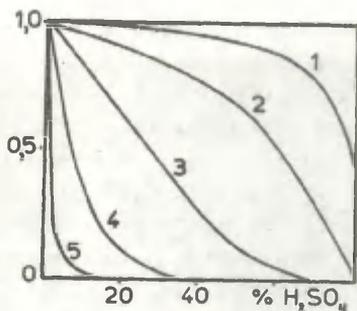


Рис. 4. Зависимость

$$\alpha_0 = \frac{[\text{B}(\text{H}_2\text{O})_8]}{\sum_{i=0}^{i=8} [\text{B}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{H}^+)_i]}$$

от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 для следующих значений  $\Delta F_{\text{F}}$   
 (8): 1 — 2,0, 2 — 1,0,  
 3 — 0,0, 4 — -1,0,  
 5 — -2,0 ккал/моль

Следует отметить, что ничем не доказана постоянство  $\Delta F_{\text{F}}$  для реакции (2) в случае изменения концентрации сильной кислоты в широких пределах. Известно, что с ростом концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HClO}_4$  нуклеофильность их водных растворов уменьшается. Поэтому, в общем, можно ожидать, что с изменением концентрации водных растворов сильных кислот изменяются также значения  $\Delta F_{\text{F}}$  для реакции (2). При отсутствии более точной информации можно пользоваться значениями  $\Delta F_{\text{F}} = \text{const.}$ , не забывая, что это верно только в некотором приближении.

Если изложенная модель комплексообразования достаточно близка к истине, то она может оказаться полезным при объяснении т.н. "эффектов среды", нередко наблюдаемых в ультра-

фиолетовых и ЯМР спектрах слабых оснований. Чтобы продемонстрировать это, рассмотрим типичный случай, приведенный в работе <sup>19</sup>, где методом протонного магнитного резонанса изучалась основность ряда кетонов в водных растворах серной кислоты. В этих целях измерялась разность в резонансных частотах ( $\Delta\nu$ ) между метильными протонами основания  $\text{CH}_3\text{COR}$  и внутренним стандартом  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ . Для предельных форм ацетона найдено <sup>19</sup>  $\Delta\nu_B = 59,7$  герц и  $\Delta\nu_{\text{BH}^+} = -16,8$  герц. В интервале от 0 до 60 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (по массе) наблюдается т.н. "эффект среды", что выражается в сдвиге значений  $\Delta\nu_B$  от 59,7 до 55,5 герц. Авторы <sup>19</sup> рассматривают это как образование малой доли  $\text{BH}^+$ -формы. Такое же объяснение дано аналогичному эффекту, отмеченному в ЯМР спектрах карбонильного атома углерода -  $^{13}\text{C}$  <sup>20</sup>. С точки зрения, изложенной в настоящей работе, указанное уменьшение  $\Delta\nu_B$  представляет собой результат изменения долей

$$\alpha_0 = \frac{[\text{B}(\text{H}_2\text{O})_2]}{c_B} = (1 - p_B)^2 \quad (10)$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{B}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}^+)]}{c_B} = 2p_B(1 - p_B) \quad (11)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{B}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}^+)_2]}{c_B} = p_B^2 \quad (12)$$

где

$$c_B = [\text{B}(\text{H}_2\text{O})_2] + [\text{B}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}^+)] + [\text{B}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}^+)_2] \quad (13)$$

Измеряемый параметр ( $\Delta\nu$ ) аддитивен:

$$\Delta\nu_B = \Delta\nu_0 \cdot \alpha_0 + \Delta\nu_I \cdot \alpha_I + \Delta\nu_2 \cdot \alpha_2 \quad (14)$$

где  $\Delta\nu_0$ ,  $\Delta\nu_I$  и  $\Delta\nu_2$  - характерные значения  $\Delta\nu$  для частиц  $V(H_2O)_2$ ,  $V(H_2O)_2(H^+)$  и  $V(H_2O)_2(H^+)_2$  соответственно. В воде, где  $\alpha_0 = 1$  и  $\alpha_I = \alpha_2 = 0$ , получим для ацетона  $\Delta\nu_0 = 59,7$  герц. Допуская, что протонирование первой и второй молекулы воды оказывает одинаковое влияние на резонансные частоты, можно записать

$$\Delta\nu_0 - \Delta\nu_I = \Delta\nu_I - \Delta\nu_2 \quad (15)$$

Комбинируя уравнения (14) и (15), получим

$$\Delta\nu_I = \frac{\Delta\nu_0 - \Delta\nu_2 \cdot \alpha_0 + \Delta\nu_0 \cdot \alpha_2}{\alpha_I + 2\alpha_2} \quad (16)$$

Из экспериментальных данных, приведенных для ацетона в работе <sup>19</sup> получим по (16)  $\Delta\nu_I = 51,1 \pm 0,7$  герц. При этом использовались значения  $\rho_w$  из табл. I и принималось  $\Delta F_F = 0$ . Подставляя в уравнение (15) вышеуказанные значения для  $\Delta\nu_0$  и  $\Delta\nu_I$  получим  $\Delta\nu_2 = 42,4 \pm 0,7$  герц.

Значения  $\Delta\nu_B$  изменяются (по уравнению (14)) не только в разбавленных растворах кислоты, где ионизация основания еще ничтожна. Этот же процесс продолжается и в области концентраций кислоты, где основание В переходит в  $VH^+$ -форму. При вычислении значений индикаторного отношения

$$I = \frac{\Delta\nu_B - \Delta\nu}{\Delta\nu - \Delta\nu_{VH^+}} \quad (17)$$

следует поэтому пользоваться значениями  $\Delta\nu_B$ , вычисленными для этих растворов по уравнению (14). Это уравнение позволяет вычислять  $\Delta\nu_B$  до 84 %  $H_2SO_4$  (по массе) где  $\rho_w = 1$ . Для более концентрированных растворов  $H_2SO_4$  зависимость

$\Delta\nu_B$  от состава среды не известна. Поэтому следует допустить, что в указанных растворах  $\Delta\nu_B$  постоянна и равна значению  $\Delta\nu_B$  в 84 %  $H_2SO_4$ . Указанное допущение позволяет вычислять значения I (17) с учетом зависимости  $\Delta\nu_B$  от состава среды согласно уравнению (14). В табл. 2 приведены соответствующие данные для рассмотренного примера по протонированию ацетона. <sup>19</sup>

Таблица 2

Индикаторное отношение  $I$  ( $I_0$ ) для ацетона  $I_9$  при постоянной  $\Delta\sqrt{\nu_B}$  ( $I_0$ ) и в случае изменения  $\Delta\sqrt{\nu_B}$  согласно ( $I_4$ ) ( $I_1$ ).

% $H_2SO_4$ по массе	$\log I_0$	$\log I_1$
72,0	- 0,509	- 0,814
76,0	- 0,312	- 0,560
80,0	- 0,124	- 0,353
84,0	0,067	- 0,161
88,0	0,233	0,039
92,0	0,490	0,244

Обработка этих данных методом Баннетта-Олсена  $I_1$  приводит к следующим результатам:

1. из значений  $I_0$  ( $\Delta\sqrt{\nu_B} = 59,7$  герц) получим

$$pK_{BH^+} = - 2,85 \pm 0,01 \text{ и } \phi = 0,75 \pm 0,00;$$

2. Из значений  $I_1$  ( $\Delta\sqrt{\nu_B}$  вычислены по уравнению ( $I_4$ )) получим

$$pK_{BH^+} = - 3,37 \pm 0,06 \text{ и } \phi = 0,71 \pm 0,10.$$

Следовательно, на основе рассмотренного примера можно заключить, что зависимость  $\Delta\sqrt{\nu_B}$  от состава среды ( $I_4$ ) оказывает некоторое влияние на значение  $pK_{BH^+}$  и практически не меняет сольватационного параметра  $\phi$ . Мы считаем, что значения  $pK_{BH^+}$ , вычисленные с учетом зависимости  $\Delta\sqrt{\nu_B} = \varphi^2$  (% кислоты) ( $I_4$ ) ближе к соответствующим термодинамическим значениям, чем  $pK_{BH^+}$ , полученные с  $\Delta\sqrt{\nu_B} = \text{const}$ .

Необходимо подчеркнуть следующее: для вычисления  $pK_{BH^+}$  и сольватационного параметра ( $\phi$  или  $m$ ) с учетом зависимости типа ( $I_4$ ) требуются данные, характеризующие эту зависимость в относительно разбавленных растворах кислоты, где рассматриваемое основание практически еще не протонируется.

К сожалению, во многих современных работах этому участку зависимости определяемого параметра ( $\Delta\sqrt{V}$  или  $\mathcal{E}$ ) от концентрации кислоты не уделено достаточно внимания.

Применение вышеизложенного подхода к слабым основаниям разной структуры позволяет вычислить скорректированные, с учетом рассмотренного "эффекта среды", зависимости индикаторного отношения  $I$  (I7) от состава среды. Указанные зависимости, наряду с их классическими аналогами, полученными при условии  $\Delta\sqrt{V} = \text{const}$ . можно использовать для определения  $pK_{\text{BH}^+}$  и сольватационного параметра  $\phi$  (или  $m$ ) из соответствующих двухпараметровых регрессий. Результаты таких регрессий позволяют ответить на вопрос, обосновано ли введение коррекции на непостоянство параметра типа  $\Delta\sqrt{V}$  в случае выбранной системы координат. Последний определяется в свою очередь выбором метода вычисления  $pK_{\text{BH}^+}$  и сольватационного параметра.

Отметим наконец, что идея о стохастической протонизации молекул воды, электрофильно гидратирующих растворенное основание, может найти применение и при интерпретации наблюдаемого в УФ- и ИК-спектрах слабых оснований смещения максимума в зависимости от концентрации кислоты. Это же относится, по-видимому, и к зависимостям коэффициента активности слабых оснований от состава систем вода - сильная кислота.

Авторы выражают свою благодарность профессорам Г. Модена, В. А. Пальм, К. Йетс и Р. А. Кокс за обсуждение проблем, рассмотренных в настоящей работе.

#### Л и т е р а т у р а

1. S. N. Vinogradov, R. H. Linnel, Hydrogen Bonding, van Nostrand Reinhold Company, New York, Cincinnati, Toronto, London, Melbourne (1971).
2. F. Hirata, K. Arakawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2715 (1972).
3. М. М. Карельсон, Реакц. Спос. Орг. Соед., 13, 530 (1976).

4. Н. И. Гусев, П. Н. Палей, Ж. Физ. Хим., 45, 1164 (1971).
5. Ю. Л. Халдна, М. М. Карельсон, Л. Р. Оросте, Реакц. Спос. Орг. Соед., 14, 500 (1977).
6. Ю. Халдна, В. Пальм, Докл. Акад. Наук СССР, 135, 667 (1960).
7. Ю. Халдна, Х. Куура, Ж. Физ. Хим., 41, 2787 (1967).
8. П. Тальтс, Ю. Халдна, Реакц. Спос. Орг. Соед., 10, 107 (1973).
9. H. G. Herz, W. Y. Wen, Z. phys. Chem. (Fr. a. M.), 93, 313 (1974).
10. T. Erdey-Gruz, Transport Phenomena in Aqueous Solutions, Akademiai Klado, Budapest, 56, (1974).
11. E. J. King, Acid-Base Equilibria, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Paris 14 (1965).
12. E. Wicke, M. Ergen, Th. Ackermann, Z. phys. Chem. (Fr. a. M.), 1, 340 (1957).
13. О. Самойлов, Структура водных растворов электролитов, А.Н. СССР, М. (1957).
14. D. E. Irish, H. Chen, J. Phys. Chem., 75, 2672 (1971).
15. R. W. Duerst, J. Chem. Phys., 48, 2275 (1968).
16. В. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, "Химия", М., 307 (1967).
17. J. E. Gordon, J. Org. Chem., 26, 738 (1961).
18. Т. Родима, М. Карельсон, Ю. Халдна, И. Коппель, Реакц. Спос. Орг. Соед., 9, 543 (1972).

19. A. Levi, G. Modena, G. Scorrano, J. Am. Chem. Soc.,  
96, 6585 (1974).
20. R. A. McClelland, W. F. Reinholds, Can. J. Chem., 54,  
718 (1976).
21. J. F. Bunnett, F. Olsen, Can. J. Chem., 44, 1899 (1966).

ОБРАЩЕНИЕ СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТИ ХИМОТРИПСИНА В РЕАКЦИИ  
С О-АЛКИЛ-П-НИТРОФЕНИЛ-МЕТИЛФОСФОНАТАМИ

/Предварительное сообщение/

А.А. Аавиксаар, М.Ю. Паберит, Р.А. Пялдин  
Сектор биохимии Института кибернетики АН ЭССР, Таллин

Поступило 10 октября 1978 г.

Показано, что в реакции фосфонилирования активного центра  $\alpha$ -химотрипсина под действием О-н-алкил-п-нитрофенил-метилфосфонатов,  $(C_nH_{2n+1}O)(CH_3)P(O)OC_6H_4NO_2$ -п, наблюдается обращение стереоспецифичности фермента при  $n=3$ : при  $n<3$  более активными ингибиторами являются D-изомеры, а при  $n>3$  - L-изомеры. Различие в антиферментной активности D- и L-изомеров при этом сводится к различию в мономолекулярных константах фосфонилирования, в то время как константы диссоциации нековалентного фермент-ингибиторного комплекса имеют для обоих изомеров близкие значения.

Путем сопоставления результатов измерения кинетики фосфонилирования активного центра  $\alpha$ -химотрипсина /ХТ/ рацемическими смесями О-н-алкил-п-нитрофенил-метилфосфонатов,  $(C_nH_{2n+1}O)(CH_3)P(O)OC_6H_4NO_2$ -п, в условиях избытка фермента, что дает константу фосфонилирования для менее активного энантиомера, и в условиях избытка ингибитора, что дает среднее арифметическое констант скоростей фосфонилирования для L- и D-энантиомеров, были определены константы фосфонилирования отдельно для обоих оптических изомеров.

Как видно из рисунка I, при  $n<3$  более активными ин-

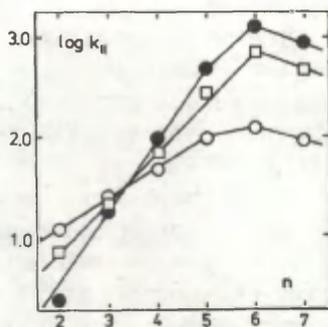


Рис.1. Зависимость бимолекулярных констант скоростей,  $k_{II}=k_2/k_q$  (см. табл.1), фосфонирования активного центра  $\alpha$ -химотрипсина под действием L-изомеров (●), D-изомеров (○) и рацемических смесей (□) O-н-алкил-п-нитрофенил-метилфосфонатов,  $(C_nH_{2n+1}O)(CH_3)P(O)OC_6H_4NO_2$  от числа углеродных атомов n в нормальной алкильной цепи алкоксильного заместителя. Условия опытов: температура 25°C, pH 7,6, 0,04 M Na-веронал-HCl буфер, концентрация ацетонитрила 3,6 об.%. Абсолютные конфигурации были присвоены оптическим изомерам на основе опытов с чистыми L-изомерами соединений с n=2,4,6, полученными обработкой рацемических ингибиторов сыворотки крови кролика, которая стереоспецифически разрушает D-изомер<sup>4,5</sup>.

гибиторами ХТ являются D -изомеры O-н-алкил-п-нитрофенил-метилфосфонатов, при  $n > 3$  - L -изомеры. В случае O-н-пропил-производного оба изомера имеют близкие константы фосфонилирования и на графике зависимости  $\text{Lg}k_{\text{IT}}$  от  $n$  образуется "точка обращения". Такое же обращение стереоспецифичности ХТ в реакции с фосфорорганическими соединениями ранее наблюдали Ботер и Оомс<sup>I</sup> в случае другого гомологичного ряда ингибиторов, п-нитрофениловых эфиров S-н-алкил-метилфосфоновых кислот,  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{S})(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -п,  $n = 2-5$ .

Важно отметить, что максимальной ингибирующей активностью в обоих рядах энантиомеров обладает соединение с  $n = 6$ , что указывает на одинаковое связывание алкоксильного радикала ингибитора в специальной гидрофобной щели<sup>2,3</sup> активного центра ХТ. С этим согласуются также данные по константам нековалентного связывания и последующего мономолекулярного фосфонилирования в отдельности, которые приведены в таблице I для соединений с  $n = 5$  и 6. Из таблицы видно, что различие в антиферментной активности D- и L-изомеров сводится к

Таблица I

Константы фосфонилирования  $k_2$ , и константы диссоциации EQ-комплекса,  $K_q$ , при реакции  $\alpha$ -химотрипсина с оптически-ими изомерами  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O})(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -п. Условия опытов как на рис. I. Обозначения  $k$  кинетических констант согласно реакционной схеме  $\text{E} + \text{Q} \xrightleftharpoons[k_2]{k_q} \text{EQ} \xrightarrow{k_2} \text{EQ} + \text{P}_I$ , где E - фермент и Q - фосфорорганический ингибитор-квазисубстрат.

n	Оптический изомер	$K_q \cdot 10^4, \text{M}$	$k_2 \cdot 10^2, \text{c}^{-1}$
5	D	3,7 $\pm$ 0,5	3,6 $\pm$ 0,3
	L	8 $\pm$ 4	38 $\pm$ 8
6	D	3,3 $\pm$ 0,3	4,2 $\pm$ 0,4
	L	2,4 $\pm$ 0,9	31 $\pm$ 6

различию в мономолекулярных константах фосфонилирования, так как оба изомера имеют близкие значения констант диссоциации EG-комплексов.

Из приведенных экспериментальных данных видно, что в стереоспецифичности ХТ по отношению фосфорорганическим квазисубстратам важную роль играет гидрофобность алкоксильной группы в фосфонильной части соединений. С другой стороны, в литературе имеются данные о стереоспецифичности ХТ по отношению к О-н-алкил-метилдитиофосфонатам<sup>6</sup>, для которых наблюдаются значительно большие различия в ингибирующей активности отдельных оптических изомеров, чем в случае п-нитрофенильных производных. В дополнение к этому, проведенное в настоящей работе титрование метилсульфометилата О-н-пропил- $\beta$ -этилмеркаптоэтил/метилтиофосфоната с помощью ХТ в бимолекулярных условиях дало концентрацию квазисубстрата, равную половине от концентрации, рассчитанной по навеске. Из этого вытекает, что в случае тиофосфонатов отсутствует точка обращения стереоспецифичности ХТ при  $n = 3$ , так как фермент реагировал лишь с одним энантиомером из рацемата.

Таким образом, эффекты, возникающие при варьировании фосфонильной и уходящей групп ингибиторов, не являются аддитивными. Обращение стереоспецифичности ХТ в отношении асимметричного атома фосфора в реакционном центре п-нитрофенилфосфонатов, по-видимому, не может быть объяснено наличием нескольких возможностей продуктивного связывания реагента на активной поверхности ХТ, как в случае ациламинокислотных субстратов<sup>7</sup>. Дальнейшее исследование особенностей взаимодействия ХТ с оптически активными фосфорорганическими ингибиторами может дать новую информацию о механизмах молекулярного узнавания низкомолекулярных субстратов и ингибиторов в активных центрах сериновых гидролаз.

#### Л и т е р а т у р а

1. H.L. Boter, A.J. Ooms, Biochem. Pharmacol. 16, 1563 (1967)
2. J.L. Miles, D.A. Robinson, W.J. Canady, J. Biol. Chem. 238, 2932 (1963)

3. T.A. Steitz, R. Henderson, D.M. Blow, J. Mol.Biol. 46,  
337(1969)
4. A.J.J. Ooms, H.L. Boter, Biochem.Pharmacol. 14,1839(1965)
5. N.P.B. Dudman, B. Zerner, J.Am. Chem.Soc. 95,3019(1973)
6. A.J.J. Ooms, C.van Dijk, Biochem.Pharmacol. 15,1361(1966)
7. M.S. Silver, M.S. Matta, Arch.Biochem.Biophys. 151,  
62(1972)

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЛЯ СОЛЕВЫХ ЭФФЕКТОВ ПО  
 ДАННЫМ  $pK_a$  КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, ФЕНОЛОВ И АМИНОВ В  
 ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК  $Bu_4NBr$

В.М. Нуммерт

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

Поступило 10 сентября 1978 г.

Найдено, что  $pK_a$  карбоновых кислот, фенолов и аминов в 7,75 моляльном растворе тетрабутиламмоний бромида  $n-Bu_4NBr$  (данные Стейгмана и Суссмана<sup>1-3</sup>) описываются уравнениями

$$\Delta \lg k = \lg k_s - \lg k_o = a \lg k_o + b_s \quad \text{и}$$

$$\lg k_s = (a + 1) \lg k_o + b_s,$$

применимость которых была обнаружена по данным для щелочного гидролиза фенил- и алкилбензоатов, а также фенилтозилатов в присутствии добавок  $NaCl$  и  $NaClO_4$  ( $k_s$  - константа скорости в присутствии нейтральной соли,  $k_o$  - константа скорости при нулевой концентрации добавляемого электролита).

Обнаружена обратная пропорциональность между величинами  $a$  и константами реакционной серии  $\beta$ .

При изучении солевых эффектов по данным щелочного гидролиза замещенных фенил- и алкилбензоатов, а также фенилтозилатов с электронейтральными заместителями в присутствии добавок  $NaCl$  и  $NaClO_4$  было обнаружено соблюдение следующих соотношений<sup>4-6</sup>:

$$\Delta \lg k_{js}^x = \lg k_{js}^x - \lg k_{jo}^x = a_{js} \lg k_{jo}^x + b_s \quad (1)$$

$$\lg k_{js}^x = (a_{js} + 1) \lg k_{jo}^x + b_s \quad (2)$$

Индексы  $x, j, s$  обозначают заместитель, реакционную серию и водный раствор с постоянной концентрацией соли соответственно.

Уравнение (1) можно переписать следующим образом:

$$\lg k_{js}^x = a_{js} \rho_{jo} \delta^x + a_{js} \lg k_{jo}^o + b_s, \quad (3)$$

где  $\rho_{jo}$  — константа чувствительности к влиянию заместителей при  $c_{\text{соль}} = 0$ ,  $k_{jo}^o$  — константа скорости незамещенного производного при  $c_{\text{соль}} = 0$ . В случае солевых эффектов для щелочного гидролиза бензоатов и фенилтозилатов параметр  $b_s$  можно считать постоянной величиной, не зависящей от реакционной серии и характеризующей какое-то постоянное свойство раствора с данной концентрацией добавляемого конкретного электролита.

С другой стороны была обнаружена обратная пропорциональность между величинами  $a_{js}$  и константами реакционной серии  $\rho_{jo}$ , что указывает на постоянство произведения  $a_{js} \rho_{jo}$  для данного солевого раствора, независимо от реакционной серии.

Пока отсутствует достаточное количество данных о величинах солевых эффектов производных с незаряженными заместителями для других реакционных серий, относящихся к большим концентрациям  $\text{NaClO}_4$  и  $\text{NaCl}$  (например при  $\sqrt{\mu} = 2,3$ ) чтобы проверить, насколько универсальны найденные нами значения постоянных  $b_s$  и  $a_{js} \rho_{jo}$ , и применимы ли они в случае других реакционных серий.

При исследовании закономерностей солевых эффектов в случае электронейтральных заместителей, большой интерес представляют данные Стейгмана и Суссмана<sup>1-3</sup>. Ими опубликованы величины  $pK_a$  замещенных бензойных кислот, фенолов и аминов в 7,75 моляльном растворе тетрабутиламмоний бромида  $\text{H-Bu}_4\text{NB}r$ . С другой стороны, эти данные позволяют проверить применимость уравнений (1) и (2) в случае различных реакционных серий в одинаковых условиях, т.е. при одной и той же концентрации нейтрального электролита. С другой стороны представляет интерес проверить насколько величины  $b_s$  и

$a_{jв} \rho_{jо}$  являются постоянными в случае  $pK_a$  алифатических карбоновых и замещенных бензойных кислот, фенолов и аминов в 7,75 моляльном растворе  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ .

В таблице I приведены  $pK_a$  для указанных типов соединений в 7,75 моляльном растворе  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$  ( $pK_{ас}$ ) и в воде ( $pK_{ао}$ ) при 25°C. Там же приведены соответствующие  $\Delta pK_a = pK_{ас} - pK_{ао}$ . Следует отметить, что орто-производные в этой работе не рассматриваются.

Результаты и условия обработки данных Стейгмана и Суссмана согласно уравнениям (1) и (2) приведены в таблице 2.

В случае соединений, для которых в таблице I приведено два значения  $pK_a$ , использовались усредненные величины.

На рисунке I приведены зависимости  $pK_{ас}$  в 7,75 моляльном растворе  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$  ( $pK_{ас}$ ) от  $pK_a$  в воде ( $pK_{ао}$ ) для рассматриваемых серий соединений. Зависимости  $\Delta pK_a = pK_{ас} - pK_{ао}$  от  $pK_{ао}$  для этих же реакционных серий приведены на рисунке 2.

Видно, (см. рис. I и 2), что для зависимостей  $pK_{ас}$  от  $pK_{ао}$  и  $\Delta pK_a$  от  $pK_{ао}$  точки для производных различных серий группируются около различных прямых, которые пересекаются в одной и той же точке при  $pK_{ао} = \bar{0}$ . Следовательно, в случае как зависимости (1), так и зависимости (2) (рис. I и 2), все прямые характеризуются приблизительно одинаковыми отрезками ординаты ( $\approx 2,0$ ).

Точки для некоторых производных существенно отклоняются от соответствующих прямых. Согласно Стейгману и Суссману<sup>3</sup> "аномальное" поведение некоторых карбоновых кислот (щавелевой, муравьиной, фумаровой, изофталевой) обусловлено образованием внутримолекулярной водородной связи в исходном или конечном состоянии. При обработке данных величины  $pK_a$  для "аномальных" кислот не учитывались (см. табл.2).

В случае аминов, для которых имеются величины  $pK_a$  в 7,75 моляльном растворе  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$  диапазон изменения величины  $pK_a$  очень узок. В целях получения хотя бы ориентировочных сведений относительно соблюдения уравнений (1) и (2) для аминов, при обработке данных были учтены также величины  $pK_a$  для анилина,  $N,N$ -диметиланилина и  $N,N$ -диэтиланилина

Таблица I

Величины  $pK_a$  карбоновых кислот, фенолов и аминов в 7,75 моляльном растворе тетрабутиламмоний бромида  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$  ( $pK_{aа}$ ) и в воде ( $pK_{aо}$ ) при  $25^\circ\text{C}$  и соответствующие величины  $pK_{aа} - pK_{aо} = \Delta pK_a$ . В скобках указана литературная ссылка

№	Заместитель X	$pK_{aа}$	$pK_{aо}$	$\Delta pK_a$
Замещенные бензойные кислоты $X\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$				
1	H	6,30 (1)	4,20 (7,8)	2,10
2	3-OH	6,42 (1)	4,08 (7,8)	2,34
3	4-OH	7,16 (1)	4,58 (7,8)	2,58
4	3-F	5,91 (1)	3,87 (7,8)	2,04
5	4-F	5,71 (1)	4,14 (7,8)	1,57
6	3-Cl	5,60 (1)	3,83 (7,8)	1,57
7	4-Cl	5,60 (1)	3,98 (7,8)	1,62
8	3-Br	5,50 ((	3,81 (7,8)	1,69
9	4-Br	5,48 (1)	3,97 (7,8)	1,51
10	3-J	5,74 (1)	3,85 (7,8)	1,89
11	4-J	5,70 (1)	3,93 (7,8)	1,77
12	3-NO <sub>2</sub>	4,93 (1)	3,49 (7,8)	1,44
13	4-NO <sub>2</sub>	4,57 (1)	3,43 (7,8)	1,14
14	3-OCH <sub>3</sub>	6,08 (1)	4,09 (7,8)	1,99
15	4-OCH <sub>3</sub>	6,69 (1)	4,47 (7,8)	2,22
16	3-CH <sub>3</sub>	6,43 (1)	4,27 (7,8)	2,16
17	4-CH <sub>3</sub>	6,54 (1)	4,37 (7,8)	2,17
18	3-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5,89 (1)	3,99 (7,8)	1,90
19	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6,14 (1)	4,20 (7,8)	1,94
20	3-COOH	5,17 (1)	3,62 (7,8)	1,55
21	3-COO <sup>-</sup>	5,95 (1)	4,60 (7,8)	1,35
22	4-COOH	5,27 (1)	3,54 (7,8)	1,73
23	4-COO <sup>-</sup>	6,58 (1)	4,46 (7,8)	2,12

Продолжение таблицы I

Алифатические карбоновые кислоты

X-COOH

24	H	5,74 (2)	3,75 (7,8,2)	1,99
25	CH <sub>3</sub>	6,85 (2)	4,76 (7,8,2)	2,09
26	H - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7,04 (2)	4,87 (7,8,2)	2,17
27	H - C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	7,18 (2)	4,82 (8,2)	2,36
28	H - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	7,08 (2)	4,85 (8,2)	2,23
29	H - C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	7,20 (2)	4,88 (8,2)	2,32
30	H - C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	7,18 (2)	4,89 (8,2)	2,29
31	H - C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	7,17 (2)	4,92 (8,2)	2,25
32	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> C	7,75 (2)	5,45 (8,2)	2,30
33	COOH	2,91 (3)	1,27 (7,8,3)	1,64
34	COO <sup>-</sup>	6,09 (3)	4,27 (7,8,3)	1,82
35	CH <sub>2</sub> COOH	3,43 (3)	2,86 (7,8,3)	0,57
36	CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	8,30 (3)	5,70 (7,8,3)	2,60
37	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	5,59 (3)	4,21 (7,8,3)	1,38
38	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	7,71 (3)	5,64 (7,8,3)	2,07
39	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	6,47 (3)	4,34 (7,8,3)	2,13
40	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	7,22 (3)	5,27 (7,8,3)	1,95
41	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	6,70 (3)	4,43 (7,8,3)	2,27
42	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COO <sup>-</sup>	7,48 (3)	5,28 (7,8,3)	2,20
43	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	6,59 (3)	4,51 (8,3)	2,08
44	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	7,25 (3)	5,31 (8,3)	1,94
45	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	6,83 (3)	4,52 (8,3)	2,31
46	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COO <sup>-</sup>	7,44 (3)	5,33 (8,3)	2,11
47	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COOH	4,52 (3)	3,85 (8,9) 3,15 (8,3)	0,67 1,40
48	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	9,52 (3)	6,45 (8,3)	3,07
49	C(H-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> COOH	3,34 (3)	2,16 (8,3) 3,65 (8,9)	1,28 -0,31
50	C(H-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	11,19(3)	7,34 (8,3)	3,85
51	цис -CH=CHCOOH	1,93 (3)	1,92 (8,3)	0,01
52	цис -CH=CHCOO <sup>-</sup>	9,86 (3)	6,23 (8,3)	3,63
53	транс -CH=CHCOOH	4,95 (3)	3,03 (8,3)	1,90
	транс -CH=CHCOO <sup>-</sup>	6,50 (3)	4,60 (8,3) 4,47 (8)	1,90 2,03

Продолжение таблицы I

Замещенные фенолы X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH

55	H	12,08 (1)	9,99 (7,8,1)	2,09
56	3-NO <sub>2</sub>	9,93 (1)	8,40 (7,8,1)	1,53
57	4-NO <sub>2</sub>	7,95 (1)	7,15 (7,8,1)	0,80

Первичные алифатические амины X-NH<sub>2</sub>

61	H	9,19 (2)	9,25 (10,2)	-00,06
62	CH <sub>3</sub>	10,57 (2)	10,62 (7,10,2)	-0,05
63	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	10,70 (2)	10,63 (7,10,2)	0,07
64	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	10,60 (2)	10,53 (7,10,2)	0,07
65	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	10,55 (2)	10,63 (7,10,2)	-0,08
66	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	9,71 (2)	9,69 (7,10,2)	0,02
67	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	10,45 (2)	10,60 (7,10,2)	-0,15
68	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	10,23 (2)	10,42 (7,10,2)	-0,19
69	трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	10,39 (2)	10,45 (7,10,2)	-0,06
70	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	10,53 (2)	10,65 (7,10,2)	-0,12
71	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	10,42 (2)	10,63 (7,10,2)	-0,21
72	цикло-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	10,49 (2)	10,64 (7,10,2)	-0,15

Вторичные алифатические амины X<sub>2</sub>-NH

73	CH <sub>3</sub>	10,66 (2)	10,77 (2,10)	-0,11
74	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	10,83 (2)	10,93 (2,10)	-0,10
75	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	10,58 (2)	10,91 (2,10)	-0,33
76	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	10,86 (2)	11,05 (2,10)	-0,19
77	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	9,02 (2)	9,29 (2,10)	-0,27
78	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	10,34 (2)	11,31 (2,10)	-0,97
79	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	9,87 (2)	10,82 (2,10)	-0,95
80	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	10,24 (2)	11,18 (2,10)	-0,94
81	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	10,56 (2)	11,01 (2,10)	-0,45

Третичные алифатические амины X<sub>3</sub>-N

82	CH <sub>3</sub>	9,48 (2)	9,80 (2,10)	-0,32
83	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	9,90 (2)	10,87 (2,10)	-0,97
84	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	9,49 (2)	10,65 (2,10)	-1,16

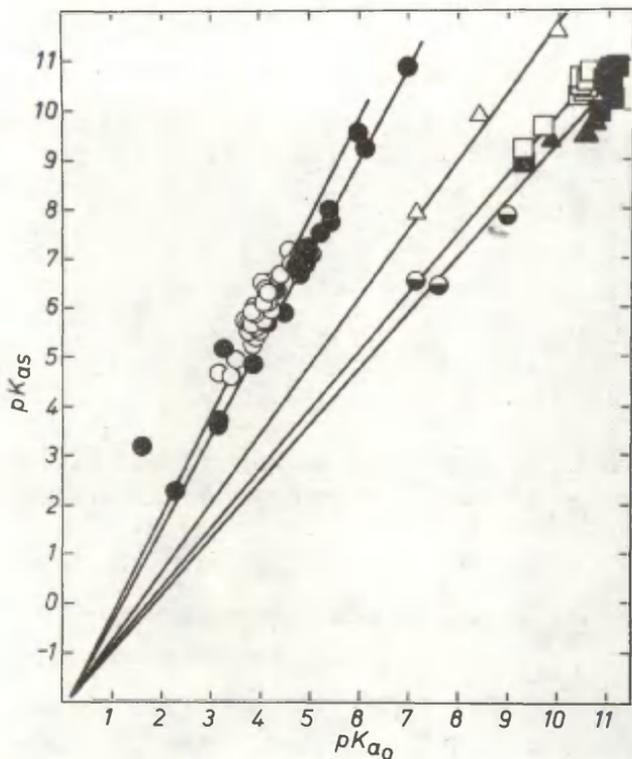


Рис. I. Зависимость  $pK_{as}$  в 7,75 моляльном растворе  $n-Bu_4NBr$  от  $pK_{a0}$  в воде при  $25^{\circ}C$

- - Бензойные кислоты
- - Алифатические карбоновые кислоты
- △ - Фенолы
- - Первичные алифатические амины
- - Вторичные алифатические амины
- △ - Третичные алифатические амины
- △ - Анилины

Продолжение таблицы I

Ароматические амины		$C_6H_4-N(X)_2$		
85	H	4,03 (2)	4,58 (2,10)	-0,55
86	CH <sub>3</sub>	3,85 (2)	5,06 (2,10)	-1,11
87	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5,24 (2)	6,56 (2,10)	-1,32

(см. табл. 2). При этом от величин  $pK_a$  этих соединений было вычтено резонансное составляющее  $\psi = -2,55$ , вычисленное согласно

$$\psi = pK_a(C_6H_5) - pK_a(CH_3) - \rho^* \delta_{C_6H_5}^*$$

где  $pK_a(C_6H_5) = pK_a$  для диметиланилиний-иона,

$C_6H_5N(CH_3)_2H^+$ ,  $pK_a(CH_3) = pK_a$  для триметиламмоний-иона

$(CH_3)_3NH^+$ ,  $\rho^* = -3,99^{II}$  для диссоциации замещенных диметиламмоний-ионов,  $\delta_{C_6H_5}^* = 0,55^{II}$ . Резонансные составляющие в случае водного и солевого раствора принимались равными.

Величины  $a_{jS}$  и  $b_s$ , вычисленные для одной и той же реакционной серии согласно уравнениям (1) и (2), практически совпадают (см. табл. 2). Величину  $b_s$ , равную величине отрезка ординаты прямых на рисунках 1 и 2, для различных реакционных серий (диссоциация бензойных кислот, алифатических карбоновых кислот, фенолов, первичных, вторичных и третичных алифатических аминов) можно считать постоянной величиной, независимой от реакционной серии. Таким образом, величина  $b_s = 2,0$  представляется характерным параметром для 7,75 моляльного раствора тетрабутиламмоний бромида.

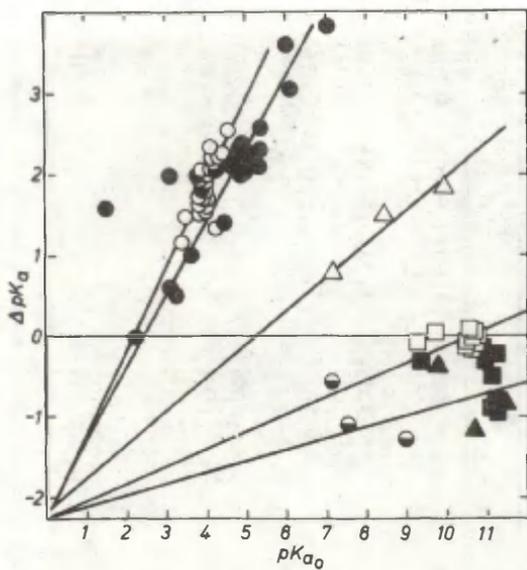


Рис. 2. Зависимость  $\Delta pK_a$  от  $pK_{a0}$  в воде при  $25^\circ$   
 Обозначение точек соответствует рис. 1.

Таблица 2

Величины  $f(\text{H}_2\text{O})$ ,  $a_{\text{Jв}}$  и  $b_{\text{в}}$  для различных реакций в 7,75 молярном растворе тетра-  
бутиламинный бромида  $\text{N}-\text{Bu}_4\text{NBr}$

№	Реакция	$f(\text{H}_2\text{O})^+$	$f$ заместите- лей в табл. I	$a_{\text{Jв}}$ ++	$b_{\text{в}}$ ++	$\Gamma$	$\delta$
1	Диссоциация $\text{X}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ , 25°C	1,00	1-20, 22-23 " " "	0,86+0,14(1) 0,99±0,16(2)	1,60+0,56(1) 2,09±0,62(2)	0,810 0,944	0,20 0,20
2	Диссоциация $\text{XCOOH}$ , 25°C	1,62(11)	25-32, 34-51, 54 " " "	0,79+0,05(1) 0,79±0,05(2)	1,76+0,25(1) 1,80±0,25(2)	0,950 0,991	0,24 0,23
3	Диссоциация $\text{X}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ , 25°C	1,87+0,11(12)	55-57 " " "	0,45+0,07(1) 0,45±0,07(2)	2,36+0,56(1) 2,36±0,56(2)	0,990 0,999	0,13 0,13
4	Диссоциация $\text{XNH}_3^+$ , 25°C	3,25+0,23(11)	61-72+85 " " "	0,11+0,04(1) 0,11±0,04(2)	1,23+0,35(1) 1,23±0,35(2)	0,691 0,995	0,12 0,12
5	Диссоциация $\text{X}_2\text{NH}_2^+$ , 25°C						
6	Диссоциация $\text{X}_3\text{NH}^+$ , 25°C	3,99+0,08(11)	73-84+86,87	0,12+0,12(1) 0,14±0,12(2)	1,87+1,20 2,07±1,20	0,280 0,943	0,43 0,44

+ В скобках указана литературная ссылка

++ В скобках указано уравнение, согласно которому были вычислены  $a_{\text{Jв}}$  и  $b_{\text{в}}$

На рисунке 3 представлена зависимость  $a_{js}$  от  $1/\rho_{jo}$ , включая данные для всех рассматриваемых реакционных серий. Видно, что между величинами  $a_{js}$  и  $1/\rho_{jo}$  имеет место линейная зависимость:

$$a_{js} = -0,158(\pm 0,150) + 1,18(\pm 0,25) 1/\rho_{jo}$$

$$r = 0,940; \quad s = 0,15$$

Небольшое отклонение от этой зависимости наблюдается для серии алифатических карбоновых кислот. Однако, следует отметить, что для этой реакционной серии данные имеются, в основном, для дикарбоновых кислот и кислот с предельными углеводородными заместителями. В то же время для алифатических карбоновых кислот с электроотрицательными заместителями имеется величина  $\rho^* = 1,62^{II, 12}$ , использованная в обработке данных.

На рисунке 4 приведена зависимость величин  $\Delta pK_a$  от  $\delta$  или  $\delta^*$ . Видно, что точки для замещенных бензойных кислот, алифатических карбоновых кислот и фенолов укладываются приблизительно на одну и ту же прямую:

$$\Delta pK_a = 0,97(\pm 0,07) \delta (\delta^*) + 2,07(\pm 0,03) \quad (5)$$

$$r = 0,937; \quad s = 0,15$$

В случае диссоциации бензойных кислот +  $\rho$  пара-заместителей (ОН, ОСН<sub>3</sub>) использовались значения  $\delta$  по Жаффе<sup>13, 14</sup>. Величина  $a_{js} \rho_{jo} = 0,97(\pm 0,07)$  практически совпадает со значением  $1,18 \pm 0,25$ , найденным исходя из зависимости между  $a_{js}$  и  $1/\rho_{jo}$ . Выбор шкал ( $\delta$  или  $\delta^*$ ) имеет в данном случае, второстепенное значение, поскольку произведение  $a_{js} \rho_{jo}$  характеризует изменение величин  $\rho$  (или  $\rho^*$ ) при переходе от водного раствора в данный раствор электролита, т.е.

$$a_{js} \rho_{jo} = \rho_{js} - \rho_{jo}$$

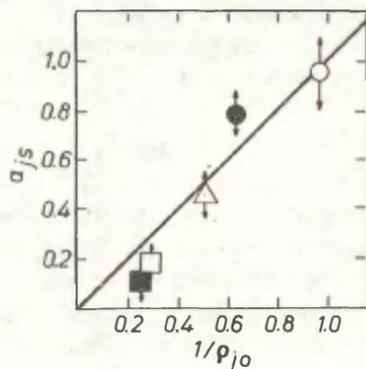


Рис.3. Зависимость  $a_{js}$  от  $1/\rho_{j0}$ .  
 Обозначение точек соответствует рис.1.

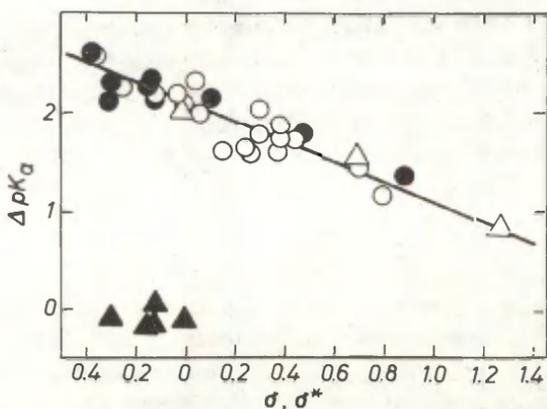


Рис.4. Зависимость  $\Delta pK_a$  от  $\sigma(\sigma^*)$ .  
 Обозначение точек соответствует рис.1.

Постоянство произведения  $a_{js} \rho_{jo}$  для различных реакционных серий подтверждает, что для этих серий величина  $\rho$  (или  $\rho^*$ ) изменяется на постоянную величину при переходе от водного раствора к раствору с определенной, большой концентрацией соли. На одну и ту же прямую (рис. 4) укладываются точки для реакционных серий, в случае которых выполняются следующие условия:

$$a_{js} \rho_{jo} = \text{const}, \quad a_{js} \lg k_{jo}^0 + b_s = \text{const}.$$

Это условие не соблюдается для аминов, поскольку для них сумма  $a_{js} \lg k_{jo}^0 + b_s$  отличается от таковой для диссоциации бензойных кислот, алифатических карбоновых кислот и фенолов.

Таким образом, на примере данных Стейгмана и Суссмана в 7,75 моляльном растворе тетрабутиламмоний бромидом подтверждено соблюдение уравнений (1), (2) и (3), описывающих данные для щелочного гидролиза фенол- и алкилбензоатов, а также фенолитозилатов в присутствии добавок  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaClO}_4$ . Как в случае щелочного гидролиза бензоатов и тозилатов в концентрированных растворах солей ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaClO}_4$ ), так и в случае различных реакционных серий, в 7,75 моляльном растворе тетрабутиламмоний бромидом наблюдается следующее:

1. Величина  $b_s$  и произведение  $a_{js} \rho_{jo}$  постоянны для всех рассмотренных реакционных серий.
2. Произведение  $a_{js} \rho_{jo}$  характеризует чувствительность солевых эффектов к влиянию заместителей, а также изменение величины  $\rho$  при переходе от водного раствора к данному раствору соли. Обе эти величины постоянны для этого раствора соли и не зависят от рассматриваемой реакционной серии.

литература

1. J. Steigman, D. Sussman, J. Am. Chem. Soc., 89, 6406 (1967)
2. J. Steigman, D. Sussman, J. Am. Chem. Soc., 89, 6400 (1967)
3. J. Steigman, R. De lasi, H. Silenfeld, D. Sussman, J. Phys. Chem. 72, 1132 (1968)
4. В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу, Реакц. способн. орг. соедин., 14, 273 (1977)
5. В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу, И.Г. Алакиви, Реакц. способн. орг. соедин., 15, 133 (1978)
6. В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу, Реакц. способн. орг. соедин., 16, 249 (1978)
7. А. Альберт, Е. Сержант, "Константы ионизации кислот и оснований", Изд. "Химия", М.Л. 1964
8. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакции, том I, I полутом, Москва, 1975
9. T.C. Bruice, W.C. Bradbury, J. Am. Chem. Soc., 87, 4851 (1965)
10. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, том 2, I полутом, Москва, 1976
11. В.А. Пальм "Основы количественной теории органических реакций", Изд. "Химия", Л., 1977
12. И.А. Коппель, В.М. Маремяэ, А.В. Туулметс, Реакц. способн. орг. соедин., 2, 3(5)A, 39 (1965)
13. В.А. Пальм, Успехи химии, 9, 1069 (1961)
14. H.H. Jaffe, Chem. Revs., 53, 191 (1953)