

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
TARTU STATE UNIVERSITY



РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ II VOL.
ВЫП. 1 ISSUE

Апрель 1965 April

ТАРТУ ★ ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
TARTU STATE UNIVERSITY

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ II VOL.
ВЫП. 1 ISSUE

Апрель 1965 April

ТАРТУ ★ TARTU

СОДЕРЖАНИЕ

I. Эффекты строения

стр.

В.М. Беликов, А.И. Тальвик, Ц.Б. Корчемная. Таутомерия нитросоединений. УП. Влияние замести- телей на кислотность и скорости диссо- циации и рекомбинации нитросоединений	10
Р.А. Гавар, Я.П. Страднень. Прояв- ление в химических сдвигах спектров ПМР передачи индуктивного эффекта и полярного сопряжения через бензольное, фурановое и тиофеновое кольцо.....	22
А.И. Тальвик. О корреляции констант кислотностей и скоростей диссоциации псевдокислот.....	35
Л.А. Май. Соотношение между рефракциями и энергетическими характеристиками свя- зей.....	43
А.И. Шатенштейн, Г.Г. Исаева, М.И. Аршинова и Е.А. Яков- лева. Подвижность водорода в мет- ильных группах эфиров крезолов и по- лиметилбензолов.....	64
В.М. Мярмяэ, Ю.Б. Асенбуш. Иссле- дование кинетики щелочного гидролиза замещенных фениловых эфиров п-толуол- сульфокислоты. П. Попытка определения значений индукционных постоянных σ° для орто-замещенных фенилов.....	83

В.В. К о р о л ь к о, В.О. Р е й х с ф е л ь д. Взаимодействие диорганосиланов с нуклеофильными агентами. I. Реакции со спиртами.....	98
Г.С. И д л и с, О.Ф. Г и н з б у р г. О приложимости уравнения Гамметта для описания влияния заместителей на скорость превращения красителей триарилметанового ряда в карбинольные соединения,.....	I06
И.В. Т а л ь в и к, В.А. П а л ь м. Кинетика и механизм кислотного гидролиза сложных эфиров в воде. П. Исследование эфиров с электроотрицательными заместителями в ацильном радикале.....	I10
Л.А. М а й, И.Я. Ш т р а у с. Дипольные моменты тетраалкоксисиланов.....	I22
П. Эффекты среды	
Е.С. Р у д а к о в, В.П. Т р е т ь я к о в. Коэффициенты Генри третичного хлористого бутила в спиртах $C_1 - C_8$	I35
И.А. К о п п е л ь. К вопросу о наличии солевых эффектов в случае реакции сольволиза трет.- C_4H_9Cl в смеси нитробензола с небольшими добавками этанола...	I48
Х.Р. Т и м о т х е у с, А.И. Т а л ь в и к. Исследование реакции ионизации нитроэфира при взаимодействии с диметил- β -фенилэтиламино в смеси метанол-ацетонитрил.....	I58

	стр.
И.А. К о п п е л ь. Влияние природы и состава растворителя на константы скорости. УП. Изучение кинетики сольволиза трет.- C_4H_9Cl в некоторых индивидуальных растворителях.....	162
И.А. К о п п е л ь. Влияние природы и состава растворителя на константы скорости. УШ. Кинетика реакции сольволиза трет.- C_4H_9Cl в бинарных системах типа спирт-апротонный растворитель и спирт-спирт.....	167
И.А. К о п п е л ь. Влияние природы и состава растворителя на константы скорости. ИХ. Изучение кинетики сольволиза трет.- C_4H_9Cl в смесях апротонных растворителей.....	175

Ш. Механизмы реакций

Э.К. Э у р а н т о, Н.И. К л е в е. Кинетика кислотного гидролиза хлорметилхлор-ацетата (на англ. языке).....	183
Д.Л. Х а л д н а, Х.И. К у у р а, Р.К. П ю с с Об использовании явления переноса протонизованных частиц в постоянном электрическом поле для исследования протолитических равновесий.....	186
В.А. С о к о л е н к о. Кинетика метанолиза хлористого пикрила.....	208
В.А. С о к о л е н к о, М.Л. А ф а н а с ь е в, Д.Н. М о л и н, Г.Г. Я к о б с о н. Корреляции между каталитической актив-	

ность и химическим сдвигом фтористо- го цезия.....	стр. 216
А.А. А в и ко а ар, Т.Я. И л о м е т с, В.А. П а л ь м. Исследование в облас- ти кинетики и механизма ферментативно- го катализа. Влияние змеиных ядов на скорость гидролиза п-нитрофенилацета- та.....	222
От редакции.....	239

C O N T E N T S

1. Structural Effects

pp.
(Summa-
ries)

<p>V.M. B e l i k o v, A. T a l v i k, C.B. K o r - c h e m n a y a. Tautomerism of Nitro Compounds. VII. Effect of Alkyl Substi- tuents on Acidity and Rates of Disso- ciation and Recombination of Nitro Com- pounds.....</p>	20
<p>R.A. G a v a r s, J.P. S t r a d i n s. Appe- arence of Inductive and Polar Resonance Effects Transmission in the Chemical Shifts of the PMR Spectra through Ben- zene, Furan and Thiophene Rings.....</p>	33
<p>A. T a l v i k. To the Problem of Correlation of Acidities and Rate Constants of Dissociation of Pseudoacids.....</p>	41
<p>L.A. M a y. Relationships between the Energe- tical Characteristics of Bonds and Bond Refractions.....</p>	62
<p>A.I. S h a t e n s h t e i n, G.G. I s a y e - v a, M.I. A r s h i n o v a, E.A. Y a - k o v l e v a. Mobolity of Hydrogen in the Methyl Groups of Cresols and Poly- methylbenzenes.....</p>	81
<p>V.M. M a r e m ã e, J.B. A s e n b u s h. The Investigation of the Kinetics of the Alkaline Hydrolysis of Substituted Phenyl p-Toluene Sulphonates. II. An Attempt of the Determination of the In-</p>	

ductive Constants σ° for ortho- -Substituted Phenyls.....	96
V.V. K o r o l k o, V.O. R e i k h s f e l d Interaction of Diorganosilanes with Nucleophilic Agents. I. Reactions with the Alcohols.....	105
G.S. I d l i s, O.F. G i n s b u r g. On Appli- cation of Hammett's Equation for De- scribing the Influence of the Substi- tuents on the Rate of Transformation of the Dyes of the Triarylmethane Type in Carbinol Compounds.....	109
I.V. T a l v i k, V.A. P a l m. The Kinetics and Mechanism of the Acid Catalysed Hydrolysis of Esters in Water. II. The investigation of Esters with Electro- negative Groups in the Acyl Part.....	120
L. M a y, I. S t r a u s s. Dipole Moments of Tetraalkoxysilanes.....	133

II. Solvent Effects

E.S. R u d a k o v, V.P. T r e t y a k o v. Henry's Law Constants of t-Butyl Chloride in Alcohols C_1 - C_8	145
I.A. K o p p e l. Investigation of the Salt Effects on the Solvolysis of t-BuCl in Nitrobenzene.....	157
H.R. T i m o t h e u s, A.I. T a l v i k. The Study of the Ionization of Ethyl Nitroacetate in Reaction with Dimet- hyl- β -phenylethylamine in Metha- nol-Acetonitrile Mixtures.....	161

I.A. K o p p e l. The Dependence of the Rate Constants on the Nature and the Composition of the Solvent. VII. The Solvolysis of t-BuCl in Some Pure Liquids..	166
I.A. K o p p e l. The Dependence of the Rate Constants on the Nature and the Composition of the Solvent. VIII. The Solvolysis of t-BuCl in Some Binary Solvent Mixtures: Aprotic Solvent - Alcohols, Alcohol - Alcohol.....	174
I.A. K o p p e l. The Dependence of the Rate Constants on the Nature and the Composition of the Solvent. IX. The Solvolysis of t-BuCl in the Binary Mixtures of some Aprotic Solvents.....	182

III. Reaction Mechanisms

E.K. E u r a n t o, N.J. C l e v e. Kinetics of the Acid Hydrolysis of Chloromethyl Chloroacetate.....	183
U.L. H a l d n a, H.J. K u u r a, B.K. P ū s s. The Use of Mobilities of the Protonated Forms of Organic Compounds in the Permanent Electric Field for the Investigation of the Protolytic Equilibria.....	206
V.A. S o k o l e n k o. Kinetics of Methanolysis of Picryl Chloride.....	215
V.A. S o k o l e n k o, M.L. A f a h a s y e v Y.N. M o l i n. The Correlation between Catalytic Activity and NMH Chemical Shift of CsF.....	221

A.A. A a v i k s a a r, T.J. I l o m e t s, V.A. P a l m. Investigations in the Area of Kinetics and Mechanisms of the Enzymatic Catalysis. The Influence of Snake Venoms on the p-Nitropheny- le Acetate Hydrolysis Rate.....	237
FROM the EDITOR.....	244

ТАУТСМЕРИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ
УП. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА КИСЛОТНОСТЬ И СКОРОСТИ ДИССОЦИАЦИИ И РЕКОМБИНАЦИИ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

В.М. Беликов, А.И. Тальвик, Ц.Б. Корчемная
Институт элементоорганических соединений
АН СССР, Москва

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

Поступило 15 октября
1964 года

Уже давно была замечена аномалия во влиянии заместителей на кислотность простейших нитроалканов. Принимая во внимание индукционный эффект метильных групп, ожидали, что введение метильных групп в нитрометан должно было бы привести к уменьшению кислотности. В действительности последовательное введение метильных групп приводит к возрастанию кислотности, как это видно из таблицы I.

Таблица I

Зависимость константы диссоциации нитросоединения от числа метильных групп

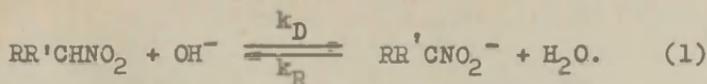
Нитроалкан	$K_N \cdot 10^{-10}$
CH_3NO_2	0,63
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	32
$(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$	200

Были предложены различные объяснения этого явления. Тэрнбулл и Марон^I предположили наличие равновесия между двумя формами анионов, причем константа этого равновесия должна была бы вносить достаточно большой вклад в кислотность, чтобы привести к наблюдаемому ее ходу. Уэланд

и Фарр² причину аномального влияния метильных групп видели в большей диэлектрической проводимости метильных групп по сравнению со средой. Гипотеза Тэрбулла и Марона находится в противоречии с экспериментальными данными³, взгляд же Уэланда и Фарра должен был бы быть применим к любому классу соединений, а не только к мононитроалканам.

В действительности же, переходя к динитроалканам мы видим нормальное влияние алкильных заместителей в соответствии с их индукционным эффектом, как это недавно было показано Словецким, Файнзильбергом и Новиковым⁴. Наиболее вероятное объяснение влияния алкильных групп на кислотность мононитроалканов было дано Кардуэллом⁵. Сравнивая константы диссоциации, скорости диссоциации и скорости рекомбинации нитрометана, нитроэтана, 1-нитропропана и 2-нитропропана он подметил тот факт, что скорости диссоциации изменяются параллельно индуктивному влиянию заместителей, в то время как в процессе рекомбинации основную роль играет эффект гиперконъюгации. Однако, ввиду приближенно линейной обратной зависимости числа α и β водородных атомов указанных соединений, природа этого эффекта остается открытой.

Мы поставили своей целью дать количественную трактовку влиянию заместителей на кислотность нитроалканов и на скорости диссоциации и рекомбинации. К постановке этой задачи можно было подойти только после разработки надежных методов измерения скоростей. Особое внимание при определении скоростей диссоциации и рекомбинации должно быть обращено на то, чтобы получаемые константы скоростей отражали реакцию нитроалкана с одной и только одной парой сопряженных кислоты и основания. Так, если изучается реакция диссоциации под действием OH^- , то, с одной стороны, должны быть тщательно исключены параллельные реакции диссоциации под действием воды и других оснований, присутствующих в системе, а с другой обратная реакция рекомбинации должна быть изучена под действием воды как кислоты:



В предыдущих работах этой серии^{3,6,7,8}, описаны методы и предосторожности, которые были применены при изучении кинетики протолитических реакций нитросоединений. В таблице N 2 сведены кислотности, а также скорости диссоциации и рекомбинации по уравнению (I) некоторых нитросоединений, а также значения констант заместителей. Все константы скоростей измерены в водных растворах при 25° и постоянной ионной силе 0,5, поддерживаемой при помощи раствора KCl. Размерность констант скоростей везде л.моль⁻¹ сек⁻¹.

Если принимать во внимание только индуктивное влияние алкильных заместителей, то корреляционная зависимость K_N дает отрицательное значение ρ^* . Помимо того, что это само по себе необычно, имеется сильное расхождение с данными Словецкого⁴, который получил $\rho^* = 2,6$ для ряда алкилдинитрометанов. Ясно, что при надлежащем учете всех эффектов, как моно-, так и динитроалканы должны подчиняться одной и той же зависимости. Действительно, так и получается, если привлечь к рассмотрению помимо нитроалканов соединения с активными заместителями и более детально разобрать характер влияния всех заместителей, учитывая индуктивное влияние, гиперконъюгацию и полярное сопряжение. В строгом рассмотрении было бы необходимо учитывать также возмущения всех этих влияний (см.¹²), однако в первом приближении мы ограничиваемся только взаимодействием заместителей типа +C (CH₃ и C₆H₅) с заместителем типа -C (NO₂), поскольку чрезмерное увеличение числа параметров корреляционного уравнения в случае весьма ограниченного количества экспериментальных данных неправомерно. По этой же причине мы не учитываем гиперконъюгацию C - C связи и гиперконъюгацию H - C связи в β -положении⁵. Следовательно, для рассматриваемых соединений предполагается наличие множественной корреляции

типа

$$\Delta \Delta F = \rho^* \sum \sigma^* + \rho_c^- \sigma_c^- + \rho^{-+} \sigma_c^- \sigma_c^+ + h (n-1), \quad (2)$$

где $\Delta \Delta F$ - логарифм относительной константы диссоциации или скорости, ρ^* - чувствительность данной реакционной серии к индукционному влиянию заместителей, ρ_c^- - чувствительность к эффекту сопряжения заместителей типа -С, ρ^{-+} - чувствительность к эффекту сопряжения между заместителями типов -С и +С, h - чувствительность к эффекту гиперконъюгации α - положения; σ^* , σ_c^- и σ_c^+ - соответствующие константы заместителей и n - количество α - водородных атомов (стандартом является изонитропропан $n=1$),

В значения констант диссоциации или констант скоростей диссоциации введены статистические множители P , дающие поправку на количество равноценных атомов водорода, которые в принципе могут диссоциировать. Этот множитель аналогичен тому, который входит в соотношение Бренстеда и численно равен количеству α - водородных атомов (n).

Исходя из (2) для констант диссоциации было получено корреляционное уравнение

$$\lg \frac{K_N}{P} = 2,8 \sum \sigma^* - 8,5 \sigma_c^- + 18,6 \sigma_c^- \sigma_c^+ - 2,6(n-1) + C, \quad (3)$$

Найденное значение величины ρ^* (2,8) находится в хорошем согласии с данными Словецкого⁴. С другой стороны (см. рис. I) все нитросоединения распадаются на три группы в зависимости от количества α - водородных атомов, участвующих в гиперконъюгации. Различные мононитроалканы при этом попадают в разные группы, что и служит причиной того, что кислотность их изменяется столь необычным образом.

Корреляционное уравнение для констант скоростей диссоциации нитросоединений под действием гидроксильных

Таблица 2

Значение величин констант диссоциации и скоростей диссоциации
и рекомбинации нитросоединений

№ пп	Соединение	$\lg K_N$	$\lg k_D$	$\lg k_R$	n	R и R' в RR'CHNO ₂	$\sum \sigma^*$	σ_c^-	$\sigma_c^- \sigma_c^+$
1	CH ₃ NO ₂	-10,2	1,2	-4,35	3	H, H	0,98	-	-
2	C ₂ H ₅ NO ₂	-8,5	0,80	-6,45	2	CH ₃ , H	0,49	-	-
3	H-C ₃ H ₇ NO ₂	-9,0	0,67	-6,14	2	C ₂ H ₅ , H	0,39	-	-
4	изо-C ₃ H ₇ NO ₂	-7,7	-0,10	-8,15	1	CH ₃ , CH ₃	0,00	-	-
5	H-C ₄ H ₉ NO ₂ ⁹	-8,6	0,69	-6,46	2	C ₃ H ₇ , H	0,37	-	-
6	C ₆ H ₅ OH ₂ NO ₂	-6,8	2,5	-6,45	2	C ₆ H ₅ , H	1,09	-	-
7	O ₂ NCH ₂ COOC ₂ H ₅	-5,8	8,12	-1,8	2	H, C ₂ H ₅ COO	2,50	0,36	-
8	CH ₃ CH(NO ₂) ₂	-5,21	13,5	3,0	1	CH ₃ , NO ₂	3,90	0,64	-0,166
9	C ₆ H ₅ OH(NO ₂) ₂ ¹⁰	-3,75	-	-	1	O ₆ H ₅ , NO ₂	4,50	0,64	-0,141
10	CH ₂ (NO) ₂ ⁴	-3,6	-	-	2	H, NO ₂	4,39	0,64	-

(Все значения констант заместителей взяты из II).

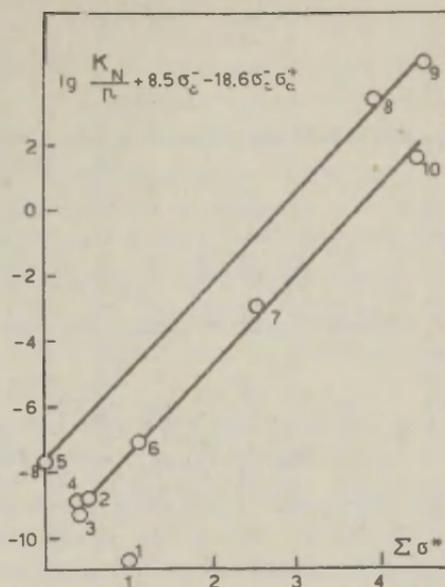


Рис.1. Зависимость $\lg (K_N/p)$ от $\Sigma \sigma^*$
(Нумерация соответствует таблице 2).

ионов имеет вид:

$$\lg \frac{K_D}{p} = 2,9 \Sigma \sigma^* + 4,2 \sigma_c^- - 0,6 (n-1) + C. \quad (4)$$

Здесь также все соединения распадаются на три группы (см.рис.2) и коррелируются с положительным ρ^* .

Более интересный вид имеет корреляционное уравнение для скоростей рекомбинации анионов нитросоединений с протоном. Это уравнение может быть получено как путем вычитания уравнения (3) из уравнения (4), так и экспериментальным путем, так как многие скорости рекомбинации были определены непосредственно. Оба способа дают практически совпадающие результаты, но мы предпочли пользоваться

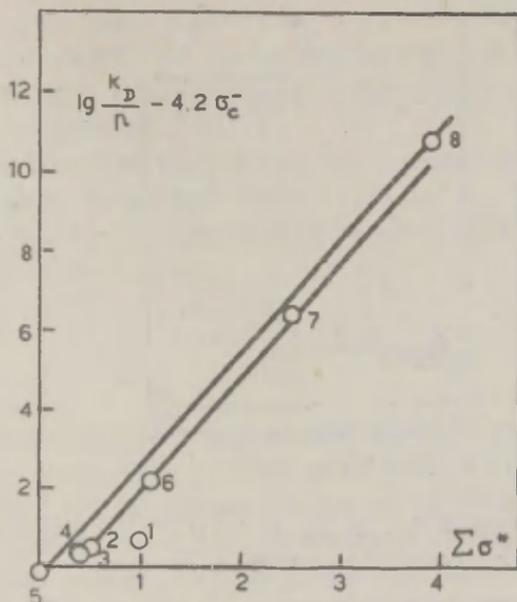


Рис.2. Зависимость $\lg(k_D/p)$ от $\sum \sigma^*$. (Нумерация соответствует таблице 2).

экспериментальными величинами. Корреляционное уравнение для этого случая (см.рис.3) имеет вид:

$$\lg k_R = 12,7 \sigma_c^- - 18,6 \sigma_c^- \sigma_c^+ + 1,8 (n - 1) + C \quad (5)$$

Как видно, скорости рекомбинации совершенно не зависят от индукционного влияния заместителей. Основное влияние оказывает полярное сопряжение и гиперконъюгация.

Анализ уравнений (3), (4) и (5) показывает, что влияние индукционного эффекта и эффекта гиперконъюгации хорошо согласуется с качественными представлениями теории реакционной способности английской школы.

Так, введение электроотрицательных заместите-

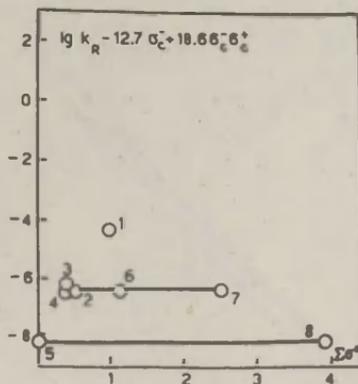


Рис. 3. Зависимость $\lg k_R$ от $\sum \sigma^*$. (Нумерация соответствует таблице 2).

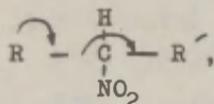
лей стабилизирует активированное состояние ($\rho^*_{(D)} > 0$) и конечное состояние ($\rho^*_{(H)} > 0$) в согласии с увеличением частичного отрицательного заряда на реакционном центре при переходе от нитросоединения к карбаниону. В пределах точности регрессионных коэффициентов выполняется также условие $\rho^*_{(N)} \geq \rho^*_{(D)}$.

Гиперконъюгация стабилизирует исходное состояние. Это наглядно видно из рис. 1 и 2, где увеличение числа α - водородных атомов (переход от изонитропропана к нитрометану) приводит к уменьшению $\lg k_N$ и $\lg k_D$ соответственно. В согласии с теоретическими соображениями, которые требуют уменьшения электроакцепторных свойств нитрогруппы при переходе от нитросоединения к карбаниону, $h_{(D)} > h_{(N)}$ и $h_{(R)} > 0$. Следовательно, гиперконъюгация стабилизирует также активированное состояние, но меньше, чем исходное.

Эффект сопряжения (введение заместителя типа + C) стабилизирует исходное состояние ($\rho^-_{(N)} < 0$) и активированное состояние ($\rho^-_{(R)} > 0$). Этот результат нуж-

дается в объяснении, однако для этого экспериментальных данных пока мало. Можно лишь отметить, что такое влияние сопряжения могло бы быть при некотором выводе из копланарности двух сопрягающихся электроакцепторных групп в анионе (подробнее см. ¹³).

Согласно сказанному выше, определенный физический смысл имеет также слагаемое $18,6 \sigma_c^- \sigma_c^+$ в уравнениях (3) и (5), которое учитывает стабилизацию исходного состояния по механизму



но ввиду пренебрежения слагаемым, учитывающим возмущения эффекта сопряжения заместителей типа +C с индукционным влиянием, его подробный анализ также преждевременен.

Изложенные результаты имеют предварительный характер в том смысле, что регрессионные коэффициенты не могли быть достаточно точно определены вследствие малого количества надежных экспериментальных данных и отсутствуют строгие критерии достоверности некоторых слагаемых. Мы намерены продолжить работу по определению констант кислотности и скоростей диссоциации и рекомбинации нитросоединений с большим набором заместителей.

В ы в о д ы

1. Составлены корреляционные уравнения для констант кислотности и скоростей диссоциации и рекомбинации алифатических нитросоединений с заместителями различного характера. Эти уравнения включают не только индукционный эффект, но и полярное сопряжение и гиперконъюгацию.

2. Кажущаяся аномалия влияния алкильных заместителей на кислотность мононитроалканов является следстви-

Об влиянии эффекта гиперконъюгации.

Цитированная литература

1. D. Turnbull, S.H. Maron, J.Am.Chem.Soc., 65, 212 (1943);
2. G.W. Wheland, J.Farr, J.Am.Chem.Soc., 65, 1433 (1943);
3. В.М. Беликов, С.Г. Майрановский, Ц.Б. Корчемная,
С.С. Новиков, Изв.АН СССР, ОХН, 1962, № 4, 605;
4. В.И. Словецкий, А.А. Файнзильберг, С.С.Новиков, Изв.
АН СССР, ОХН, 1962, 989;
5. H.M. Cardwell, J.Chem.Soc., 1951, 2442.
6. В.М. Беликов, С.Г. Майрановский, Ц.Б. Корчемная,
В.П. Гультия, Изв.АН СССР, ОХН, 1964, 439;
7. В.М. Беликов, С.Г. Майрановский, Ц.Б. Корчемная,
С.С. Новиков, Изв.АН СССР, ОХН, 1962, № II, 2103;
8. В.М. Беликов, Ц.Б. Корчемная, С.Г. Майрановский,
С.С. Новиков, Изв.АН СССР, ОХН, 1964, № 9, 1599;
9. H. Stone, P.W.K. Flanagan, J.G. Trainham, H. Shechter,
Div.of Org.Chem.of the American Chemical Soc.,
Abstracts of Papers of 130 th Meeting, Atlan-
tic City, 1956, p.82;
10. В.И. Словецкий, С.А. Шевелев, В.И. Ерошко, Л.М. Бире-
кова, А.А. Файнзильберг, С.С. Новиков, Изв.
АН СССР, ОХН, в печати;
11. В.А. Пальм, Усп.химии, 30, 1069 (1961);
12. В.А. Пальм, "Корреляционные уравнения в органической
химии", т.1, Тарту, 1962, стр.3;
13. А.И. Тальви, "Реакционная способность органических
соединений, т.1, вып.1, стр.35 (1965).

Tautomerism of Nitro Compounds. VII. Effect of Alkyl Substituents on Acidity and Rates of Dissociation and Recombination of Nitro Compounds

V.M. Belikov, A. Talvik, C.B. Korchemnaya

Institute of Organoelementary Compounds, Academy of Sciences of the U.S.S.R., Moscow
Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R.

Received October 15, 1964.

S u m m a r y

An anomalous effect of alkyl substituents on the acidity of nitro compounds has been known for a long time, and various explanations to this phenomenon are given^{1,2,5}. The most probable seems to be that proposed by Cardwell⁵. However, taking into account a rough linear reciprocal dependence of numbers of α - and β -hydrogen atoms of the nitro compounds considered by Cardwell, his explanation is not the only possible one.

In the present paper we aim at giving a common quantitative treatment of the effect of alkyl substituents on the dissociation constants (K_N), on the rate constants of the dissociation (k_D) and of the recombination (k_R) of nitro compounds (scheme (1) in the Russian text).

The values of $\log K_N$, $\log k_D$ and $\log k_R$ are given in Table 2 (k in $l \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$).

If inductive, resonance and hyperconjugation factors and an interaction of substituents of $+K$ and $-K$ type are considered, correlative relationships (3), (4) and (5) may be suggested (Fig.1,2,3).

An analysis of these equations shows the effect

of inductive and hyperconjugation factors to be in accordance with the qualitative conceptions of physical organic chemistry. This result allows to assume the acidity of alkyl substituted nitro compounds to depend on the hyperconjugation from the α -position in the main and the total effect is reverse of that for the inductive factor.

We consider our results as preliminary on account of insufficiency of experimental data and the resonance items in correlative relationships given above have uncertain significance.

ПРОЯВЛЕНИЕ В ХИМИЧЕСКИХ СДВИГАХ СПЕКТРОВ
ПМР ПЕРЕДАЧИ ИНДУКТИВНОГО ЭФФЕКТА И ПОЛЯР-
НОГО СОПРЯЖЕНИЯ ЧЕРЕЗ БЕНЗОЛЬНОЕ, ФУРАНО-
ВОЕ И ТИОФЕНОВОЕ КОЛЬЦО

Р.А. Гавар, Я.П. Страдынь

Институт органического синтеза АН Латв.ССР
(Рига)

Поступило 23 октября
1964 г.

Подступы к количественному разделению передачи индуктив-
ного эффекта и эффекта полярного сопряжения через аромати-
ческий цикл намечены рядом авторов [1,2,3]. Пальм и Туул-
метс [4] установили соблюдение соотношения (I):

$$\sigma^{\circ} = \lambda^{\text{p}} \sigma^{\text{p}} + \lambda^{\text{m}} \sigma^{\text{m}} \quad (\text{I})$$

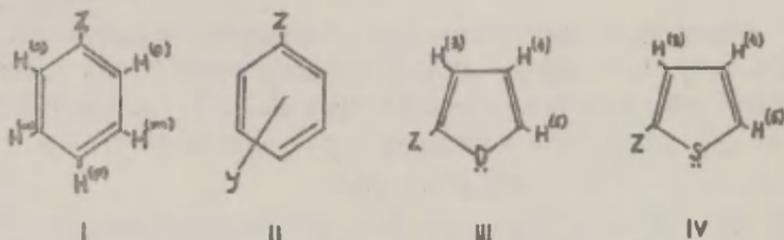
где λ^{p} и λ^{m} – проводимости п- и м-замещенных систем при пе-
редаче индуктивного эффекта и полярного сопряжения, соот-
ветственно, а значения σ° , σ^{p} и σ^{m} констант заместителей
вычислены из реакционной способности разнообразных серий
производных и приведены в таблице [4].

В данной работе мы попытались обработать значения хими-
ческих сдвигов сигналов протонного магнитного резонанса
(ПМР) для замещенных производных бензола, фурана и тиюфе-
на с целью нахождения закономерностей, аналогичных описан-
ным в работе [4], и для оценки составляющих передачи различ-
ных эффектов через гетероциклическую систему по различным
возможным путям – через сопряженную диеновую систему, через
гетероатом – кислород и непосредственно через пространство.

Для смещений сигнала от ядер фтора в ряду монозамещен-
ных производных бензола подобная обработка уже ранее дела-
лась Тафтом [5].

В поисках корреляции мы использовали значения химичес-
ких сдвигов δ сигналов неэквивалентных протонов в о-, п- и
м-положениях по отношению к различным заместителям, взятые
из работы Корио и Дейли [6], где приведены спектры ПМР моно-
замещенных производных бензола (формула I). Поскольку
спектры ПМР монозамещенных производных бензола сложны (тип

AB₂C₂ или AB₂X₂) и определенные сигналы не всегда однозначно могут быть приписаны определенным протонам, мы обработали также данные Дилиа о химических сдвигах δ [7], вычисленных из спектров ПМР дивалентных производных бензола (формула II), где доли влияния заместителей X и Y по отдельности могут быть оценены путем расчета по аддитивной схеме. Оказалось, что химические сдвиги δ и δ , а, следовательно, все вычисляемые отсюда параметры в пределах ошибки совпадают (табл. I, графа A и B).



Исходные данные для расчета передачи индуктивного эффекта и полярного сопряжения в ряду фурана и тиафена взяты из работы [8], в которой описаны спектры ПМР монозамещенных производных фурана (формула III) и тиафена (формула IV). Экспериментальные данные в работах [6 - 8] относятся к среде циклогексана и бензола, где нет существенного межмолекулярного взаимодействия.

Аналогично уравнению (I), где значения σ - констант нормирования по отношению к $\log \frac{K}{K_0}$ для констант диссоциации замещенных бензойных кислот, нами построено уравнение (2):

$$\delta = \rho^* \sigma^* + \rho^e \sigma^e, \quad (2)$$

где ρ^* характеризует проявление передачи индуктивного эффекта, а ρ^e - проявление передачи полярного сопряжения от какого-либо заместителя к соответствующему протону цикла в химических сдвигах ПМР.

По уравнению (2) из экспериментальных данных вычислены значения ρ^* и ρ^e для изученных систем; средние значения ρ^* и ρ^e найдены методом наименьших квадратов, а ошибки $\Delta \rho^*$ и $\Delta \rho^e$ оценены путем постановки в уравнение (2) соответствующим

Таблица I

Передача индуктивного эффекта и полярного сопряжения
через бензольное кольцо, рассчитанная по спектрам ПМР

Графа А относится к зависимости химического сдвига δ сигнала
протона для монозамещенного производного по данным [6]

Графа В относится к зависимости химического сдвига S сигнала
протона для дизамещенного производного по [7].

п а р а		м е т а				о р т о			
ρ_r^o		ρ_r^{*o}		ρ_m^c		ρ_m^{*o}		ρ_o^o	ρ_o^{*o}
А	В	А	В	А	В	А	В	А	А
-0,42 $\pm 0,01$ (коэффициент корреляции 1,0)	-0,46	0 $\pm 0,02$	0	-0,18 (коэффициент корреляции 0,91)	-0,20	0 +0,02	0	-0,58 (коэффициент корреляции 0,94)	-0,07 $\pm 0,02$

ющих параметров для отдельных точек. Рассчитанные значения ρ^* и ρ^c сведены в таблицы I и 2. Некоторые примеры корреляции представлены на рисунках (рис. I - 3).

Значения передачи эффекта сопряжения ρ^c в "химических сдвигах" производных бензола уменьшаются при переходе от о- и п-положения к м-положению. Численные значения ρ_p^c и ρ_m^c , по-видимому, случайно, вследствие выбора системы δ -значений, оказались близкими по величине рассчитанным в работе [4] "абсолютным проводимостям" полярного сопряжения ρ_p^* и ρ_m^* .

Однако случайным не является приблизительное равенство отношений $\frac{\rho_p^c}{\rho_m^c} \approx \frac{\rho_p^*}{\rho_m^*}$, и следовательно, применение универсальных σ -констант позволяет правильно оценить доли полярного сопряжения, проявляющегося в "химических сдвигах" спектров ПМР производных бензола.

Рассчитанные же из спектров ПМР величины передачи индуктивного влияния ρ^* в ряду бензола значительно меньше величин ρ^c [4]; ρ_p^* и ρ_m^* практически равны нулю, следовательно, перенос электронного влияния заместителя к протону в п- и м-положении в данных сериях почти целиком обусловлен передачей полярного сопряжения. При объяснении расхождений следует иметь в виду, что химический сдвиг δ относится не к атому углерода в м- или п-положении от заместителя, а к присоединенному у этого углерода атому водорода, который экранирован скелетом молекулы от передатчика, т.е. от заместителя. Вследствие экранизации в молекуле бензола между заместителем и протоном нет прямой передачи индуктивного эффекта через пространство, вносящей основную долю в общую передачу индуктивного эффекта, а доля передачи индуктивного эффекта по системе σ -связей бензола ничтожна и покрывается ошибкой определения.* [15]

Проявление передачи индуктивного эффекта и полярного сопряжения в "химических сдвигах" сигнала протонов по характеру отличается от проявления этих эффектов в сдвигах сигнала ядер фтора [5]. Смещение сигнала от атома F¹⁹, находящегося в м-положении к заместителю, всецело определяется индуктивным эффектом заместителя, а смещение сиг-

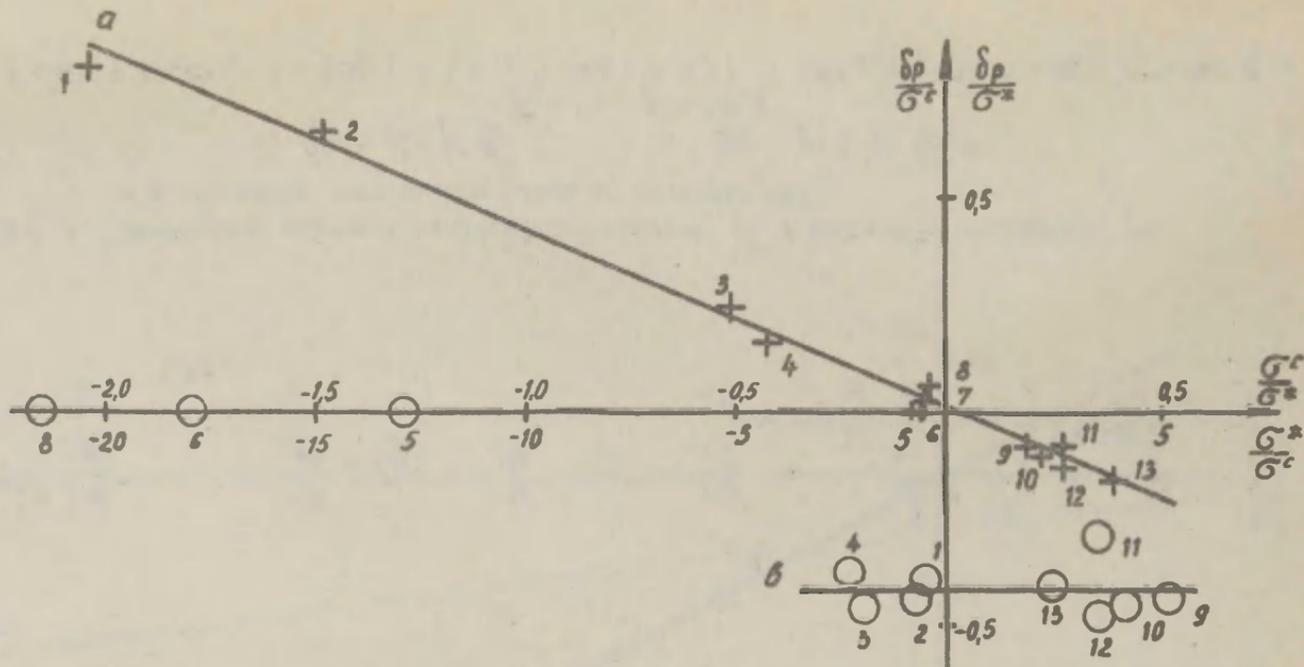


Рис. I. Вычисление передачи индуктивного эффекта ρ_r^* и полярного сопряжения ρ_r^0 в п-положении бензольного цикла по спектрам ПМР

$$\begin{aligned}
 \text{а) } \frac{\delta\rho}{\sigma_a} &= \rho_r^* + \rho_r^0 \frac{\sigma_a}{\sigma_c} & \text{в) } \frac{\delta\rho}{\sigma_a} &= \rho_r^0 + \rho_r^* \frac{\sigma_a}{\sigma_c} \\
 \rho_r^* &= 0; & \rho_r^0 &= -0,42
 \end{aligned}$$

I - $\text{N}(\text{CH}_3)_2$; 2 - NH_2 ; 3 - OH ; 4 - OCH_3 ; 5 - F ; 6 - Cl ; 7 - Br ; 8 - I ;
 9 - CN ; 10 - NO_2 ; II - COOH ; 12 - COOCH_3 ; 13 - COCH_3 .

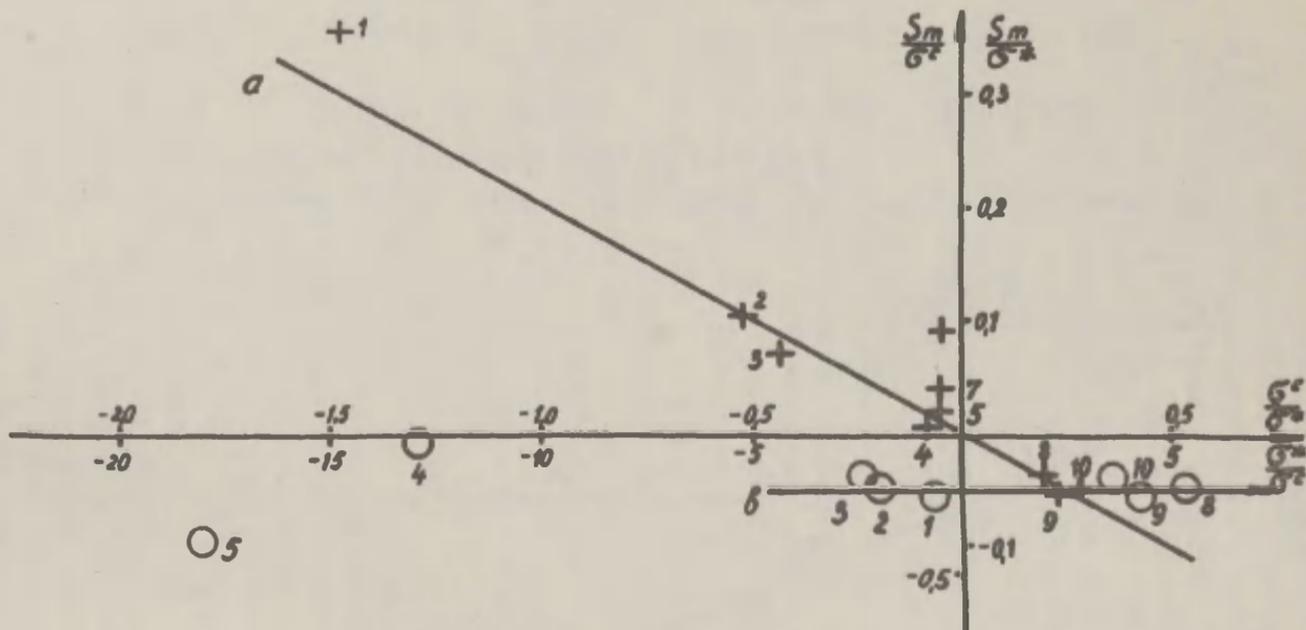


Рис. 2. Вычисление передачи индуктивного эффекта ρ_m^* и полярного сопряжения ρ_m^c в м-положении бензольного цикла по спектрам ПМР

$$а) \frac{\delta_{m^*}}{\sigma^*} = \rho_m^* + \rho_m^c \frac{\sigma^c}{\sigma^*} \quad б) \frac{\delta_{m^c}}{\sigma^c} = \rho_m^* + \rho_m^c \frac{\sigma^*}{\sigma^c}$$

$$\rho_m^* = 0; \quad \rho_m^c = -0,2$$

1 - NH₂; 2 - OH; 3 - OCH₃; 4 - F; 5 - Cl; 6 - J; 7 - Br; 8 - CN; 9 - NO₂; 10 - COOCH₃.

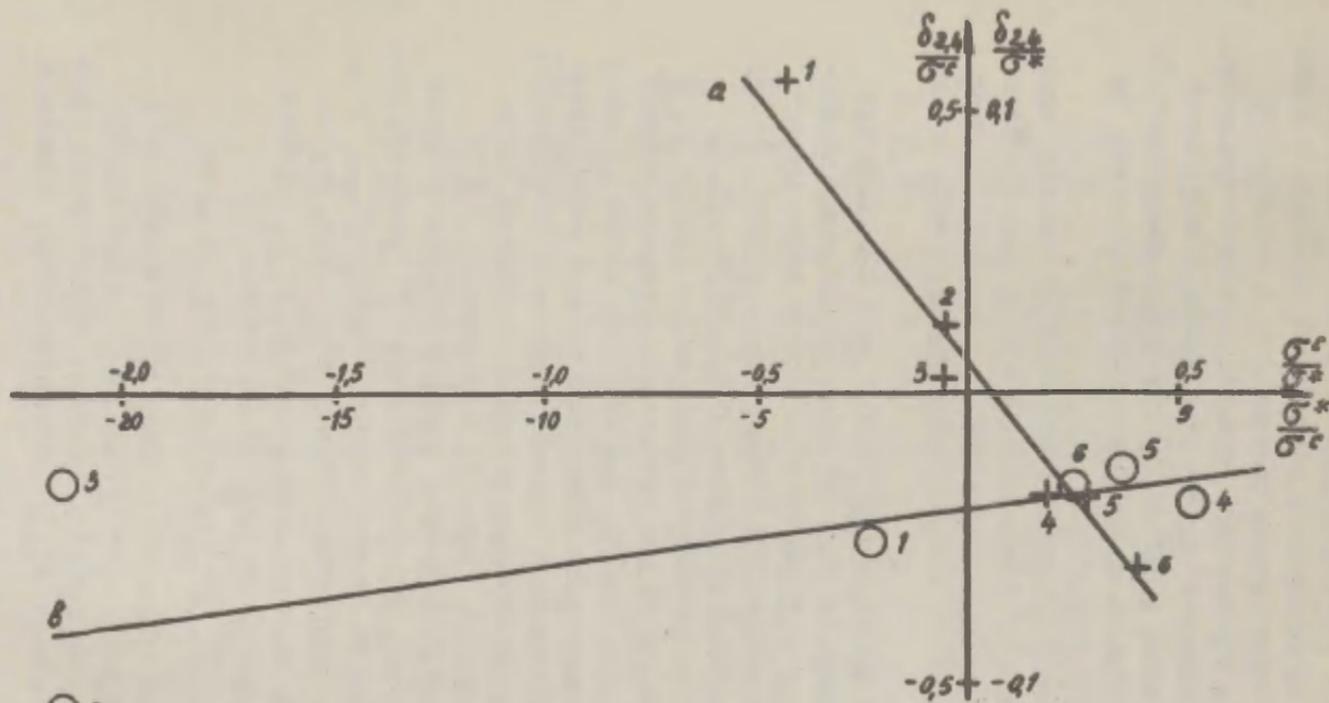


Рис.3. Вычисление передачи индуктивного эффекта $\rho_{2,4}^*$ и полярного сопряжения $\rho_{2,4}^c$ в 2,4-положении фуранового цикла по спектрам ПМР

$$\text{а) } \frac{\delta_{2,4}}{\sigma^c} = \rho_{2,4}^* + \rho_{2,4}^c \frac{\sigma^c}{\sigma^{*c}} \quad \text{в) } \frac{\delta_{2,4}^*}{\sigma^{*c}} = \rho_{2,4}^c + \rho_{2,4}^* \frac{\sigma^{*c}}{\sigma^c}$$

$$\rho_{2,4}^* = +0,01; \quad \rho_{2,4}^c = -0,20.$$

I - OCN_3 ; 2 - F ; 3 - Br ; 4 - CN ; 5 - $COOCH_3$; 6 - $COCH_3$.

нала от атомов в п-положении и о-положении - линейной комбинацией индуктивного и мезомерного эффектов. В спектрах ПМР смещение сигнала протона в м- и п-положениях почти целиком определяется эффектом полярного сопряжения, а лишь в о-положении заметно сказывается и индуктивный эффект; впрочем, в работе [5] для оценки индуктивного и мезомерного эффекта использованы σ -константы иного, не универсального типа.

Для фуранового ряда экспериментальные значения химических сдвигов ПМР более скудны и не все представители серии хорошо следуют корреляции, в частности, выпадают значения для электродонорных заместителей (OCH_3 и галогенов).

Значения коэффициента ρ^c для 2,5- и 2,4-положений фуранового цикла по величине близки к значениям коэффициентов ρ^c для п- и м-положений бензола соответственно, что хорошо согласуется с данными полярографического изучения 5-замещенных производных 2-нитрофурана [9,10].

Коэффициент же передачи индуктивного эффекта $\rho_{2,5}^*$ для 2,5-положения фурана значительно превышает коэффициент ρ^* в ряду бензола, так как здесь протон не экранирован от заместителя углеродными атомами цикла. Кроме того здесь сказываются отмеченные Эксером и Симоном [II] большие значения передачи индуктивного эффекта через фурановое кольцо по сравнению с бензолом.

Если пытаться разделить передачу полярного сопряжения в 2,5-положении фуранового цикла $\rho_{2,5}^c$ на составляющие: передачу по системе диеновых связей $\rho_{\text{диен}}^c$ и передачу через гетероатом-кислород $\rho_{\text{гет}}^c$, при чем составляющую по системе двойных связей $\rho_{\text{диен}}^c$ принять равной половине $\rho_{\text{бензол}}^c$, то получается:

$$\rho_{\text{гет}}^c = -0,48 - (-0,21) = -0,27,$$

т.е. полярное сопряжение в цикле фурана передается в значительной мере через гетероатом. Следует однако иметь ввиду, что передачу полярного эффекта через систему диеновых связей $\rho_{\text{диен}}^c$ нельзя однозначно приравнять

Таблица 2

Передача индуктивного эффекта и полярного сопряжения
через фурановый и тиофеновый циклы, рассчитанная по спектрам ПМР [8]

Ф у р а н						Т и о ф е н ^{х)}	
2,5-положение		2,4-положение		2,3-положение		2,5-положение	
$\beta_{2,5}^c$	$\beta_{2,5}^*$	$\beta_{2,4}^c$	$\beta_{2,4}^*$	$\beta_{2,3}^c$	$\beta_{2,3}^*$	$\beta_{2,5}^c$	$\beta_{2,5}^*$
-0,48 (коэффициент корреляции 0,73)	+0,07	-0,20 (коэффициент корреляции 0,96)	+0,01	-1,57 (коэффициент корреляции 0,99)	+0,06	-0,42 (коэффициент корреляции 0,98)	0 +0,02

х) Значения β^c , β^* и соответствующие коэффициенты корреляции приведены без учета точки для заместителя ОСН₃.

половине значения ρ^c , а необходимо учитывать эффективные заряды и истинные типы связей в молекуле фурана, рассчитанные методом молекулярных орбит [12].

Если же разложить передачу индуктивного эффекта через цикл фурана $\chi_{2,5}^*$ на составляющие - передачу через пространство и передачу по системе связей [13], то теоретический расчет при постановке новейших значений длин связей и величин углов фуранового цикла [14] дает:

$$\begin{aligned} \chi_{2,5}^* &= \chi_{np}^* + \chi_{sd}^* = 9 \zeta \frac{1}{r^2} \prod_j \cos \varphi_{ij} + \zeta a_{sc} n_i = \\ &= 0,6 \cdot \frac{1}{9,777} \cdot \cos 27^\circ 21' + 0,36^5 + 0,36^4 = \\ &= 0,054 + 0,006 + 0,017 = 0,077. \end{aligned}$$

Рассчитанное значение $\chi_{2,5}^*$ и найденное нами из экспериментальных данных значение $\rho_{2,5}^*$ близки, следовательно, основная доля индуктивного эффекта (70%) от 2- к 5-положению передается через пространство, более 20% - через атом кислорода и лишь незначительная доля по системе связей цикла. Напротив, непосредственная передача индуктивного эффекта от 2- в 4-положение через пространство не осуществляется из-за экранирования протонов атомами углерода цикла и поэтому проявляется лишь составляющая передачи через цикл - величина, по своему численному значению весьма незначительная.

При обработке данных для передачи эффектов через цикл тиофена в 2,5-положении по экспериментальным результатам [8] нами не учитывалась точка для OCH_3 , резко выпадающая из корреляции. Точки для остальных заместителей (CN , SOCH_3 , COCH_3 , Br , F) укладываются на прямые, по наклону которых определены соответствующие ρ^c и ρ^* значения (табл. 2). Для 2,4-положения тиофенового цикла наблюдается плохая корреляция. Видно, что соответствующие величины ρ^c и ρ^* для тиофена в пределах ошибки тождественны с соответствующими значениями для бензола. Для точного установления порядка изменения величин ρ^c и ρ^* в ряду бензол - тиофен - фуран требуются дальнейшие уточнения.

Приносим нашу глубокую благодарность В.А.Пальму за

ценные указания по обработке данных.

Литература

1. Р.У.Тафт, мл., гл.13, Разделение влияния полярного, пространственного и резонансного факторов на реакционную способность, см. в кн. "Пространственные эффекты в органической химии", ИЛ, Москва, 1960.
2. R.W.Taft, J.Phys.Chem., 64, 1805 (1960).
3. Y.Jukava, Y.Tsuno, Bull.chem.Soc.Japan, 32, 965, 971 (1959).
4. В.А.Палым, А.В.Туулметс, Реакционная способность органических соединений, т.1, вып.1., стр.33, Тарту, 1964.
5. R.W.Taft, Jr., J.Am.Chem.Soc., 79, 1045 (1957).
6. P.L.Corio, B.P.Dailey, J.Am.Chem.Soc., 78, 3043 (1956).
7. P.Diehl, Helv.chim.acta, 44, 829 (1961).
8. S.Gronowitz, G.Sörlin, B.Gestblom, R.A.Hoffman, Arkiv for Kemi, 19, 483 (1962).
9. Я.П.Страдынь, С.А.Гиллер, Ю.К.Юрьев. ДАН СССР, 129, 816 (1959).
10. J.Stradins, S.Hillers, Tetrahedron, Supplement (Proceedings of the International Symposium on Nitrocompounds, Warsaw, 1963), 1964 (p.409).
11. O.Exner, W.Simon, Coll.Czech.Chem.Comm., 29, 2016 (1964).
12. D.S.Sappenfield, M.Kreevoy, Tetrahedron, 19, suppl. 2, 157 (1963).
13. В.А.Палым, А.В.Туулметс, Реакционная способность органических соединений, т.1, вып.1., стр.44, Тарту (1964).
14. В.Вак, D.Christensen, J.Mol.Spectr., 9, 124 (1962).
15. Эта аргументация правомочна не только в случае водорода, но и любого другого реакционного центра. Поэтому, видимо, целесообразно искать другие объяснения (прим. редактора).

Appearance of Inductive and Polar Resonance
Effects Transmission in the Chemical Shifts of the
PMR Spectra through Benzene, Furan and Thiophene Rings

R.A. Gavars, J.P. Stradins
Institute of Organic Synthesis, Latvian Academy
of Sciences, Riga

Received October 23, 1964.

S u m m a r y

Experimental data of chemical shifts in the proton magnetic resonance spectra of mono- and di-substituted derivatives of benzene and furan have been used for theoretical calculations. Assuming the independence and additivity of the inductive and polar resonance effects the influence of each effect on chemical shifts of PMR spectra has been defined. The transmission coefficients of inductive and polar resonance effects through benzene, furan and thiophene rings have been determined using the following equation:

$$\delta = \rho^* \sigma^* + \rho^c \sigma^c$$

Numerical data of ρ^* and ρ^c are given in Tabl. 1 and 2. In the benzene series the transmission of the polar resonance effects diminishes as follows: para-, orto-, meta-positions; the transmission coefficients of the inductive effect on the proton in positions m- and p-are insignificant.

In the furan series the value of ρ^c for 2,5- and 2,4-positions of the series is near the corresponding values of the benzene series. An important part of the polar resonance effects in the furan series is transmitted through the heteroatom. Coefficients ρ^* of the furan series are remarkably higher than those in the benzene

series due to the lesser ecranization of the proton by the skeleton of the molecule. The main part of the inductive effect from position 2- to 5- in the furan ring is transmitted through the space.

Preliminary values for ρ^c and ρ^* coefficients in the 2-, 5-positions of the thiophene series are equal to the corresponding data of ρ^* in the benzene series.

О КОРРЕЛЯЦИИ КОНСТАНТ КИСЛОТНОСТЕЙ И СКОРОСТЕЙ ДИССОЦИАЦИИ ПСЕВДОКИСЛОТ

А.И. Тальвик

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

Поступило 14 ноября 1964 г.

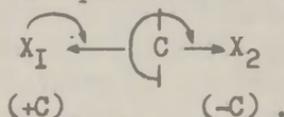
Принципиальная возможность описания кислотных свойств соединений с активированной С-Н связью при помощи закона линейной зависимости свободных энергий (ЛСЭ)^{1,2} показана Тафтом³ уже в 1957 г.

Нами была сделана попытка расширения границ этой корреляции. При этом мы исходили

1) из результатов Тафта³, показывающих зависимость скорости диссоциации псевдокислот как от индукционного эффекта, так и от эффекта полярного сопряжения;

2) из принципиальной возможности возмущения между влияниями разных структурных факторов²;

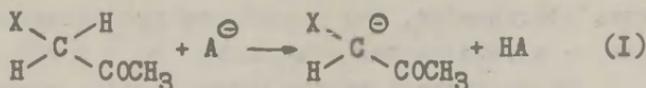
3) из принципиальной возможности взаимодействия заместителей типа +С с реакционным центром по механизму



Если, согласно вышесказанному, имеется три механизма взаимодействия заместителя с реакционным центром (индукционное влияние, прямое полярное сопряжение заместителей типа -С, прямое полярное сопряжение заместителей типа +С), корреляционное уравнение реакции диссоциации псевдокислот $\text{СНХ}_1\text{Х}_2\text{Х}_3$, учитывающее возмущения до попарных, имеет 10 неизвестных. Естественно, пользование таким уравнением для относительно небольшого количества экспериментальных данных невозможно и целесообразно ограничить-

ся меньшим числом слагаемых. Некоторые упрощенные частные случаи такого типа даны в ⁴.

Однако само корреляционное уравнение значительно упрощается, если рассматривать частные реакционные серии со специально подобранными заместителями. Например для реакционной серии



(HA - гипотетическая кислота с $pK = 4.00$) с $\text{X} = \text{CH}_3\text{CO}$, CH_3COCH_2 , COOH , Cl , Br , измеренной Беллом и Лидвеллом⁵, должно соблюдаться уравнение

$$\lg \frac{k}{n} = \rho^* \sigma^* + \rho^- \sigma^- + \rho^+ \sigma^+ + \lg k_0 \quad (2)$$

(через σ^- и σ^+ обозначены σ_R^- и σ_R^+ соответственно, n - количество водородных атомов, способных диссоциировать).

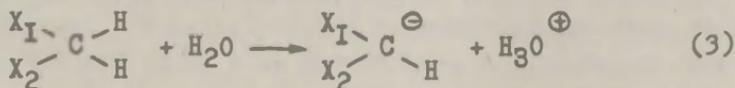
Действительно, решение уравнения (2) показывает, что оно соблюдается для данного случая с коэффициентом корреляции $r = 0,999$ (см. табл. I)

Таблица I

Результаты обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов согласно ур. (2) и (4)

Т и п		ρ^*	ρ^-	ρ^+	ρ^{--}	ρ^{*-}	$\lg k_0$ или $\lg K_0$	r
Реакции	Уравнения							
(1)	(2)	2,12	8,44	7,24	-	-	7,33	0,999
(3)	(4)	2,79	32,0	-	-31,0	-3,84	-29,4	0,996
(5)	(4)	0,9	63	-	-83	-	-58	0,69

В случае реакционной серии



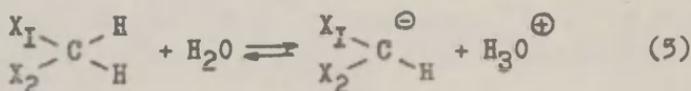
е, $X_1 = \text{H}$, $X_2 = \text{COOH}$, NO_2 , CH_3CO ; $X_1 = \text{CH}_3\text{CO}$, $X_2 = \text{CH}_3\text{CO}$, NO_2 , COOH ; $X_1 = X_2 = \text{NO}_2$; $X_1 = X_2 = \text{OH}$, данные для которого собраны Пирсоном и Диллоном⁶, применимо уравнение

$$\lg \frac{k}{n} = \rho^*(\sigma_1^* + \sigma_2^*) + \rho^-(\sigma_1^- + \sigma_2^-) + \rho^{--}\sigma_1^-\sigma_2^- + \rho^{*-}(\sigma_1^*\sigma_1^- + \sigma_2^*\sigma_2^-) + \lg k_0, \quad (4)$$

которое соблюдается, как показывает произведенный нами расчет, с коэффициентом корреляции $r = 0,996$ (см. табл. I).

Из полученных данных можно сделать вывод, что уравнение типов (2) и (4) с достаточной точностью описывают зависимость констант скоростей диссоциации псевдокислот от их строения.

Корреляционное уравнение типа (4) для констант диссоциации замещенных алканов⁶



с $X_1 = \text{H}$, $X_2 = \text{NO}_2$, CN , CH_3CO , CH_3SO_2 , COOH ; $X_1 = \text{CH}_3\text{CO}$, $X_2 = \text{CH}_3\text{CO}$, NO_2 , COOCH_3 ; $X_1 = X_2 = \text{NO}_2$; $X_1 = X_2 = \text{CN}$;

$X_1 = X_2 = \text{CH}_3\text{SO}_2$ имеет по нашему расчету коэффициент корреляции только $r = 0,69$ (см. табл. I).

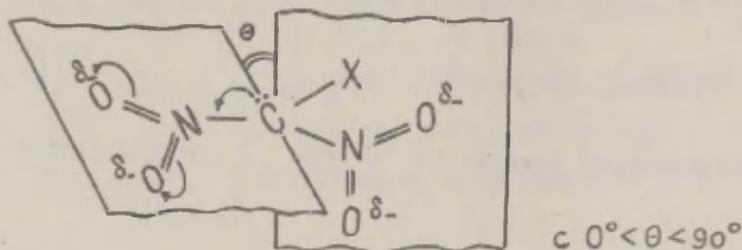
Это можно объяснить ненадежностью не только экспериментальных данных, но и шкалы σ_R^- - констант (см.⁷), так как при высокой чувствительности к эффекту полярного сопряжения неточность соответствующей шкалы сказывается больше (использование теоретически более обоснованной, но практически еще менее точной шкалы σ_C^- - констант⁷ уменьшает точность корреляции). С другой стороны, не исключена возможность, что уравнение (4) недостаточно для корреляции констант диссоциации ввиду определенных стерических требований для стабилизации карбаниона.

В связи с этим интересно отметить результаты корреляции констант диссоциации нитросоединений⁴, свидетельствующие о том, что вторая группа типа -C не стабилизирует состояние карбаниона по механизму сопряжения. Объяснить

это явление на основе уравнения типа (5) можно только в случае, если

$$\rho^- + \rho^{--} \sigma_{\text{NO}_2} < 0 \quad ,$$

что не является очевидным. Вероятным представляется также допущение о выводе из копланарности двух сопрягающихся групп



под действием стерического и электростатического взаимодействий.

Для активированного и исходного состояний стерические факторы имеют несомненно меньшее значение, хотя отсутствуют не обязательно. Судить об этом можно только после того, когда слагаемые, относящиеся к другим структурным факторам, строго определены.

Эти результаты привели нас к выводу, что в реакциях указанного типа весь анализ влияния разных структурных факторов упирается в точность шкалы констант (σ_R^- или σ_C^-) полярного сопряжения заместителей (если построение такой общей шкалы вообще возможно).

Наиболее подходящей реакционной серией для уточнения σ^- - констант представляется реакция изотопного обмена водорода в моно- и дизамещенных алканах (заместители - группы типа -С). Такая серия поддается измерению

в широком диапазоне заместителей, имеет высокую чувствительность к эффекту сопряжения и, вероятно, не зависит от стерических факторов. Строгое корреляционное уравнение для дизамещенных алканов имеет сравнительно простую форму (стандартизовано относительно $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}_2$):

$$\begin{aligned} \lg \frac{k}{n} = & \rho^* (\sigma_1^* + \sigma_2^*) + \rho^- (\sigma_1^- + \sigma_2^-) + \rho^{**} \sigma_1^* \sigma_2^* + \\ & + \rho^{--} \sigma_1^- \sigma_2^- + \rho^{\text{симм.}} (\sigma_1^* \sigma_1^- + \sigma_2^* \sigma_2^-) + \\ & + \rho^{\text{асимм.}} (\sigma_1^* \sigma_2^- + \sigma_2^* \sigma_1^-) + \lg k_0. \end{aligned} \quad (6)$$

Для монозамещенных алканов ($\text{X}_2 = \text{const.}$) оно превращается в

$$\lg \frac{k}{n} = \rho' \sigma_1^* + \rho'' \sigma_1^- + \rho^{\text{симм.}} \sigma_1^* \sigma_1^- + \lg k_0', \quad (7)$$

где

$$\rho' = \rho^* + \rho^{**} \sigma_2^* + \rho^{\text{асимм.}} \sigma_2^-,$$

$$\rho'' = \rho^- + \rho^{--} \sigma_2^- + \rho^{\text{асимм.}} \sigma_2^*,$$

$$\lg k_0' = \rho^* \sigma_2^* + \rho^- \sigma_2^- + \rho^{\text{асимм.}} \sigma_2^* \sigma_2^- + \lg k_0.$$

Если иметь m заместителей типа -С, значения величин σ^* - констант которых известны, требуется система из уравнений типов (6) и (7) с $m+7$ неизвестными. В настоящее время ее решение не представляет трудностей и мы надеемся, что соответствующая экспериментальная работа будет выполнена в коллективах, где методика измерения кинетики изотопного обмена водорода уже налажена.

Л и т е р а т у р а

1. В.А. Пальм, Усп. химии, 30, 1069 (1961).
2. В.А. Пальм, "Корреляционные уравнения в органической химии", I, Тарту, 1962, стр.3.
3. R.W. Taft, Jr., J.Am.Chem.Soc., 79, 5075 (1957).
4. В.М. Беликов, А.И. Тальвик, Ц.Б. Корчемная, этот сборник, II, вып. I, стр.10 (1965).
5. R.P. Bell, O.M. Lidwell, Proc.Roy.Soc., A176, 88 (1940).
6. R.G.Pearson, R.L. Dillon, J.Am.Chem.Soc., 75, 2439 (1953).
7. В.А. Пальм, А.В. Туулметс, этот сборник, I, № I, 33 (1964).

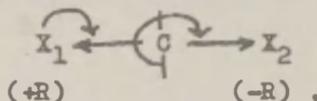
To the Problem of Correlation of Acidities and Rate Constants of Dissociation of Pseudoacids

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

Received November 14, 1964.

S u m m a r y

An applicability of the linear free energy relationship (LFER)^{1,2} to reactivities of pseudoacids was suggested by Taft³. Taking into account his results, and considering the possibility of the interaction of several structure factors² and of +R - type substituents with reaction centre by the mechanism



a ten parameter relationship may be suggested for $\text{CHX}_1\text{X}_2\text{X}_3$. In particular series with selected substituents it reduces remarkably.

The least square treatment for series (1)⁵, (3)⁶ and (5)⁶ was performed according to the equations (2) and (4) (by σ^- and σ^+ resonance parameters σ_{R}^- and σ_{R}^+ are represented, n - is the number of ionizable H atoms). The results are represented in the Table. As we can see, the equations (2) and (4) hold quite well for rates of dissociation. A poor correlation of acid dissociation constants may be accounted for the inaccuracy of experimental data and the nucleophilic resonance parameters scale⁷. From the other hand, the equation (4) may be insufficient in view of certain steric requirements to resonance stabilization of a carbanion.

In this connection the previous results of a cor-

relation of acidities of nitrocompounds⁴ may be understood, if $\rho^- + \rho^{--} \sigma_{NO_2}^- < 0$, or steric inhibition of resonance and other steric effects contribute.

So an analysis of terms of different structure factors seems to set against the exactness of nucleophilic resonance parameters of substituents (if a general scale may be built at all).

The use of kinetic study of hydrogen isotope exchange reaction is suggested for the precise solution of these problems. If series $CH_2X_1X_2$ and $CH_2X_1X_2$ ($X_2 = \text{const.}$) are considered, the equations (6) and (7) must be exact. m - H-type substituents (σ^* are known) demand $m + 7$ parameter equation. The solution of such a equation is not a problem at the present time.

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ РЕФРАКЦИЯМИ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ СВЯЗЕЙ

Л.А.Май

Институт Химии Академии Наук Латвийской ССР, Рига

Поступило 13 февраля
1965 г.

Недавно¹ мы сообщили о найденном нами соотношении между рефракциями связей (R) кремния и углерода и энергиями полного разрыва этих связей ($D_j = D_{AB} + I_A - E_B$, где D_{AB} - энергия связи А-В, I_A - потенциал ионизации А (Si, C), E_B - электронное сродство В (H, F, Cl, Br, J, O, S, N, P, C, Si). Это соотношение имеет вид

$$D_j \sqrt[5]{R} = \text{const} \quad (A)$$

Как нами найдено, соотношение (А) выражает общую закономерность. В настоящем сообщении показано, что оно в силе для связей водорода, галогенов, кислорода, серы, азота, фосфора, углерода, кремния, германия и, невидимому, также других элементов. Значения $D_j R^{1/5}$ вычислялись нами всего для 41 связи, рефракции и энергетические характеристики которых - энергия связи, потенциал ионизации и сродство к электрому атомов - партнеров связи - известны с достаточной достоверностью. Данные по этим связям приведены в табл. I - I2. Величины энергий связей взяты в основном из монографии Коттрелла². Энергии связей углерода уточнены по³. Энергии связей фосфора взяты - за исключением энергии связи P-O² - из монографии Ван Везера⁴. Потенциалы ионизации и величины сродства к электрому - по⁵, рефракции связей (R_D) - по⁶. Рефракции связей водород - галогены вычислены по показателям преломления газообразных галогеноводородов при нормальных условиях⁶. Рефракции связи O-H в спиртах 1,66, в карбоновых кислотах 1,80;

Таблица I

Энергии ионного разрыва и рефракции связей водорода (H - X)

№	X	D_{H-X}		R_X	D_j	R	$R^{1/5}$	$D_j R^{1/5}$
		ккал	эВ	эВ	эВ			
1	Cl	108	4,48	8,81	14,27	6,67	1,462	20,86
2	Br	87	3,78	8,56	18,82	7,46	1,494	20,65
3	J	71	3,09	8,29	18,40	14,98	1,718	(28,02)
4	O	110	4,78	1,47	16,91	1,7	1,11	18,77
5	S	88	3,82	2,15	15,27	4,80	1,37	20,92
6	N	98	4,04	0,05	17,59	1,76	1,12	19,70
7	P	77	3,85	0,77	16,18	4,01	1,82	21,86
8	C	99	4,80	1,24	16,66	1,676	1,109	13,48
9	Si	76	3,80	1,46	15,44	8,17	1,26	19,45

Сред-
нее 20,02

Таблица 2

Энергии ионного разрыва и рефракции окисей фтора (F - X)

№	X	D _{F-X}		E _X		D _J	H	R ^{1/5}	D _J R ^{1/5}
		ккал	эв	эв	эв				
1	O	145	6,8	1,24	22,48		1,44	1,075	24,17
2	Si	140	6,09	1,46	22,05		1,7	1,11	24,48
8	Ge	142	6,17	0,8	22,79		1,8	1,05	28,98

Среднее 24,19

Таблица 3

Энергии ионного разрыва и рефракции окисей хлора (Cl - X)

№	X	D _{Cl-X}		E _X		D _J	H	R ^{1/5}	D _J R ^{1/5}
		ккал	эв	эв	эв				
1	H	108	4,48	0,75	16,74		6,67	1,462	24,47
2	P	78	8,89	0,77	15,68		8,856	1,545	24,15
8	O	81	8,52	1,24	15,29		6,51	1,454	22,28
4	Si	90	8,91	1,46	15,46		7,11	1,48	22,88
5	Ge	81	8,52	0,8	15,72		7,6	1,5	(28,58)
6	Sn	76	8,8	1,0	15,81		8,91	1,55	(28,78)

Среднее 28,48

Таблица 4

Энергии ионного разрыва и рефракции связей брома (Br - X)

№	X	D_{Br-X}		E_X	D_J	H	$R^{1/5}$	$D_{JR}^{1/5}$
		ккал	эВ	эВ	эВ			
1	H	87	3,78	0,75	14,87	7,46	1,494	22,22
2	O	69	3,00	1,24	18,60	9,89	1,565	21,28
3	Si	69	3,00	1,46	18,38	10,24	1,59	21,27
4	Ge	66	2,87	0,8	18,91	11,1	1,62	(22,53)

Среднее 21,59

Таблица 5

Энергии ионного разрыва и рефракции связей йода (J - X)

№	X	D_{J-X}		E_X	D_J	R	$R^{1/5}$	$D_{JR}^{1/5}$
		ккал	эВ	эВ	эВ			
1	H	71	3,09	0,75	12,79	14,98	1,718	21,97
2	O	54	2,35	1,24	11,56	14,61	1,709	18,76
3	Si	58	2,80	1,46	11,29	15	1,72	19,42
4	Ge	51	2,22	0,8	11,87	16,7	1,75	20,77

Среднее 20,48

Таблица 6

Энергии ионного разрыва и рефракции связей кислорода (O - X)

№№	X	D_{O-X}		E_X		D_J	R	$R^{1/5}$	$D_J R^{1/5}$
		ккал	эв	эв	эв				
1	H	110	4,78	0,75	17,64	1,7	1,11	19,58	
2	H	58	2,80	0,05	15,86	2,43	1,194	18,94	
3	P	99	4,8	0,77	17,14	3,102	1,254	(21,49)	
		84	3,65		16,49			(20,68)	
4	O	86	3,74	1,24	16,11	1,51	1,086	17,50	
5	Si	100	4,85	1,46	16,50	1,80	1,18	18,65	
6	Ge	81	3,52	0,8	16,33	2,47	1,2	(19,6)	
Среднее 18,67									

Таблица 7

Энергии ионного разрыва и рефракции связей серы (S - X)

№№	X	D_{S-X}		E_X		D_J	R	$R^{1/5}$	$D_J R^{1/5}$
		ккал	эв	эв	эв				
1	H	88	3,82	0,75	13,43	4,80	1,37	18,40	
2	S	64	2,78	2,15	10,99	8,11	1,52	16,70	
3	P	55	2,4	0,77	11,99	7,583	1,5	17,98	
4	O	59	2,57	1,24	10,78	4,61	1,357	(14,63)	
5	Si	65	2,88	1,46	11,78	6,14	1,44	16,89	
6	Ge	60	2,61	0,8	12,17	7,02	1,476	(17,96)	
Среднее 17,49									

Таблица 8

Энергии ионного разрыва и рефракции связей азота (N - X)

№№	X	D_{N-X}		E_X	D_J	H	$H^{1/5}$	$D_J R^{1/5}$
		ккал	эВ	эВ	эВ			
1	H	98	4,04	0,75	17,82	1,76	1,18	19,96
2	O	58	2,80	1,47	15,86	2,48	1,194	18,84
3	N	75	8,26	0,05	17,74	1,99	1,15	80,40
4	O	78	8,17	1,24	16,46	1,57	1,094	18,01
5	Si	80	8,48	1,46	16,55	2,16	1,17	19,86
6	Ge	88	8,61	0,8	17,84	2,88	1,185	(20,55)

Сред-
нее 19,21

Таблица 9

Энергии ионного разрыва и рефракции связей фосфора (P - X)

№№	X	D_{P-X}		E_X	D_J	R	$R^{1/5}$	$D_J R^{1/5}$
		ккал	эВ	эВ	эВ			
1	H	77	8,85	0,75	18,08	4,01	1,82	17,87
2	Cl	78	8,89	8,81	10,06	8,856	1,545	15,54
3	O	99	4,8	1,47	18,81	8,102	1,254	16,69
		84	8,65		12,66			(15,88)
4	B	55	2,4	2,15	10,78	7,588	1,5	16,09
5	C	62	2,70	1,24	11,94	8,575	1,29	15,40

Среднее 16,80

Таблица 10

Энергии ионного разрыва и рефракции связей углерода (C - X)

№ №	X	D _{C-X}		E _X	D _J	R	R ^{1/5}	D _J R ^{1/5}
		ккал	эв	эв	эв			
1	F	145	6,8	3,58	13,98	1,44	1,075	(15,03)
2		115	5		12,68			(13,63)
3	Cl	81	3,52	3,81	10,97	6,51	1,454	15,95
4	Br	69	3,00	3,56	10,70	9,89	1,565	16,75
5	J	54	2,85	3,29	10,32	14,61	1,709	(17,64)
6	H	99	4,30	0,75	14,81	1,676	1,109	16,42
7	O	86	3,74	1,47	13,53	1,51	1,086	14,69
8	S	59	2,57	2,15	11,68	4,61	1,857	15,85
9	N	73	3,17	0,05	14,88	1,57	1,094	15,75
10	P	62	2,70	0,77	13,19	3,575	1,29	(17,01)
11	C	88	3,61	1,24	13,63	1,296	1,053	14,85
12	Si	75	3,26	1,46	13,06	2,52	1,202	15,70
13	Ge	70	3,04	0,8	13,50	3,05	1,25	(16,88)

Среднее 15,68

Таблица II

Энергии ионного разрыва и рефракции связей кремния (Si - X)
(энергии связей - по источникам, указанным в I)

№	X	D _{Si-X}		K _X	D _J	R	R ^{1/5}	v _{J,R} ^{1/5}
		ккал	эВ	эВ	эВ			
1	F	140	6,09	8,58	10,66	1,70	1,11	11,83
2	Cl	90	3,91	3,81	8,25	7,11	1,48	12,21
3	Br	69	3,00	8,56	7,59	10,24	1,59	11,89
4	J	58	2,80	3,29	7,16	15	1,72	12,81
5	O	100 ^{*)}	4,85	1,47	11,03	1,80	1,18	12,46
6	S	65	2,83	2,15	8,83	6,14	1,44	12,71
7	H	80 ^{*)}	8,48	0,05	11,58	2,16	1,17	13,55
8	C	75	3,26	1,24	10,17	2,52	1,202	12,20
9	Si	51	2,22	1,46	8,91	5,89	1,43	12,74
10	N	76	3,80	0,75	10,70	8,17	1,26	18,48

^{*)} по данным II 108 - 118 ккал/моль

^{**)} по данным II 74 - 82 ккал/моль

Среднее 12,54

Таблица 12

Энергии моного разрыва и рефракции связей германия (Ge - X)

№ №	X	D_{Ge-X}		E_X	D_J	R	$R^{1/5}$	$D_J R^{1/5}$
		ккал	эв	эв	эв			
1	F	142	6,17	8,58	10,47	1,8	1,05	(10,99)
2	Cl	81	8,52	8,81	7,59	7,6	1,5	11,89
8	Br	66	2,87	8,56	7,19	11,1	1,62	11,65
4	J	51	2,22	8,29	6,81	16,7	1,75	11,92
5	O	81	8,52	1,47	9,98	2,47	1,2	11,92
6	S	60	2,61	2,15	8,84	7,02	1,476	(12,81)
7	H	88	8,61	0,05	11,44	2,88	1,185	(18,56)
8	C	70	8,04	1,24	9,68	8,05	1,25	(12,10)

Среднее 11,72

нами использовано значение 1,7. В табл. I2 энергии связей германия с углеродом, азотом, серой и фтором оценены по правилу среднего арифметического, с учетом разности электроотрицательностей (по Полингу⁷); значение электроотрицательности германия здесь принято 2,00⁸⁻¹⁰. Вычисленные таким путем энергии связей и произведения $D_j R^{1/5}$ использованы лишь для сравнения и не учтены при расчете среднего значения $D_j R^{1/5}$. Величины этого произведения, не использованные при вычислении среднего, заключены в скобки.

Как видно из таблиц, произведение $D_j R^{1/5}$ для всех связей (кратные связи здесь не рассматриваются) данного элемента А с хорошим приближением (с погрешности om. I) является постоянной величиной, характерной для данного элемента А, при условии определения энергии ионного разрыва связи А-В как

$$D_j = D_{AB} + I_A - E_B \quad (\text{Б})$$

Если А - элемент II периода (порядковый номер $Z \sim 10$), произведения $D_j R^{1/5}$ линейно коррелируются с первыми ионизационными потенциалами (рис. I, табл. I3). Уравнение регрессии

$$D_j R^{1/5} = 1,37 \cdot I_A \quad (\text{В})$$

Из (Б) и (В) получаем выражение

$$D_{AB} - E_B = I_A \left(\frac{1,37}{R^{1/5}} - 1 \right) \quad (\text{Г})$$

которое при $R^{1/5} = 1,37$ ($R = 4,82$) обращается в нуль, т.е. $D_{AB} = E_B$. Этот случай с некоторым приближением имеет место для связи углерод-серы ($R = 4,61$, $R^{1/5} = 1,357$), где действительно величина энергии связи (2,57 эв) весьма близка к величине электронного родства серы (2,15 - 2,83 эв⁵).

Параметром всех рассматриваемых элементов (за исключением фтора), линейно коррелирующимся с произведением $D_j R^{1/5}$, является электроотрицательность атома А, определяемая по Малликену^{12,13} как сумма (полу сумма) первого потенциала ионизации и величины родства к электрону -

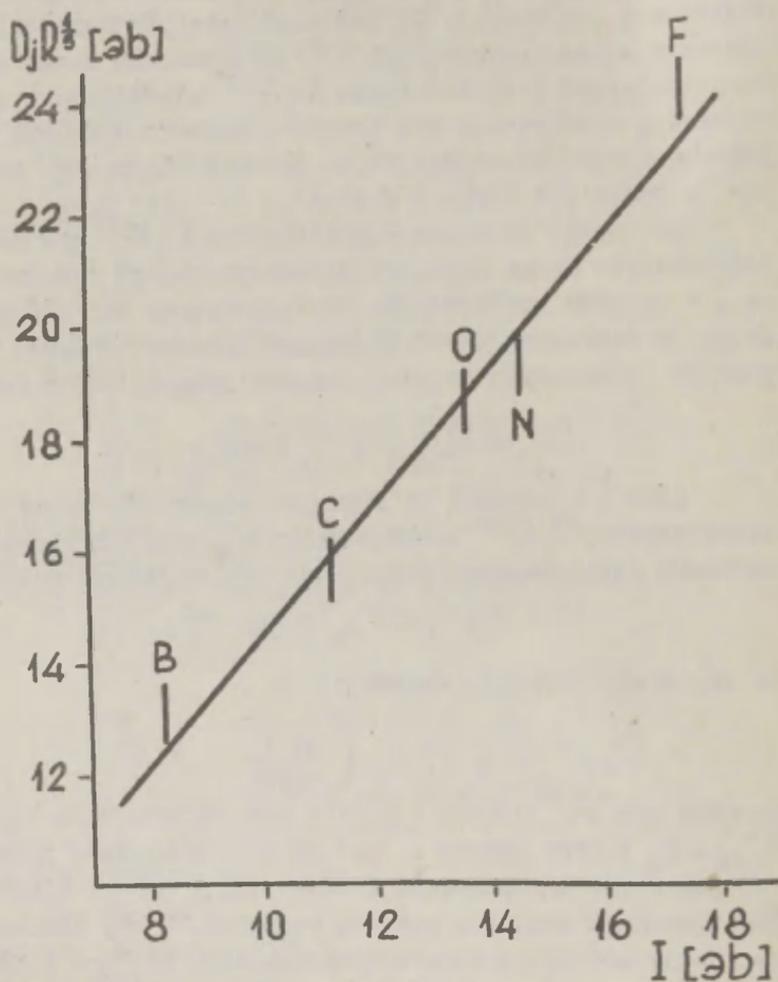


Рис. I
 Зависимость произведения $D_j R^{1/5}$ для элементов II периода от первого потенциала ионизации

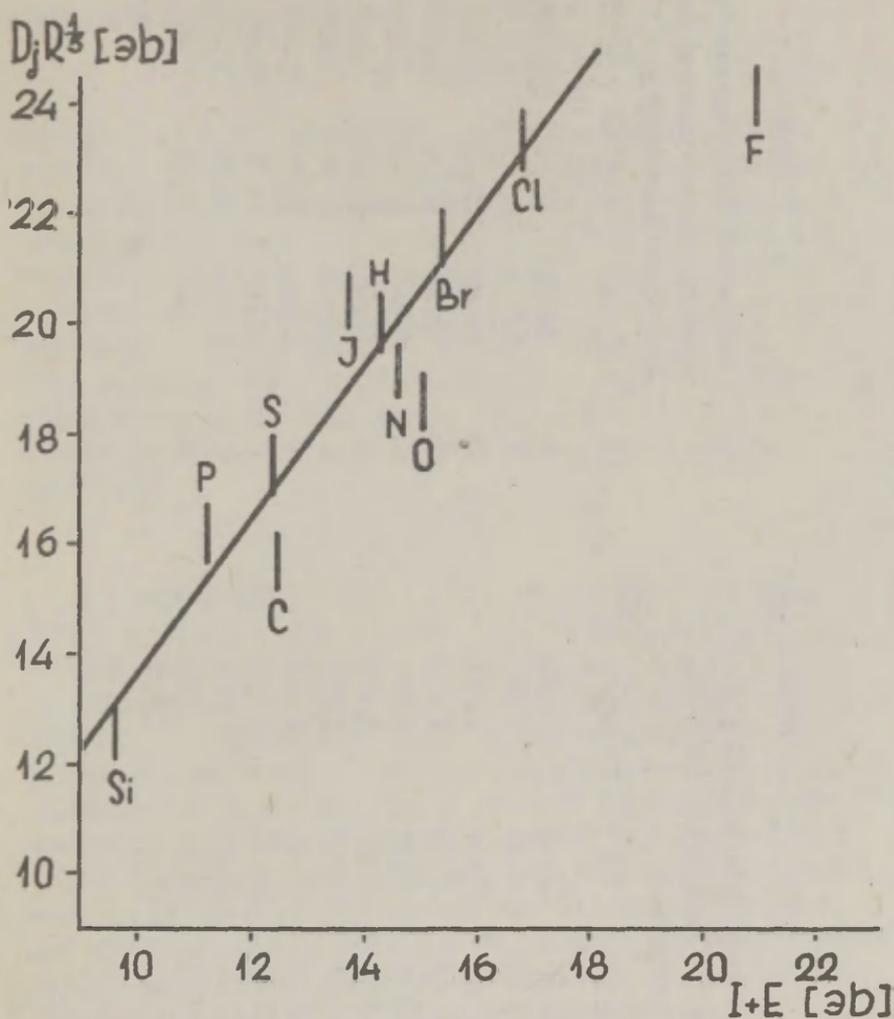


Рис. 2
 Зависимость произведения $D_j R^{4/5}$ от суммы первого потенциала ионизации и орбиты к электрону (электроотрицательности по Малликену)

Таблица I3

Соотношение произведения $D_{jR}^{1/5}$
и первого потенциала ионизации
элемента А

A	I_A эВ	$D_{jR}^{1/5}$	$D_{jR}^{1/5} / I_A$
H	13,6	20,02	1,472
F	17,42	24,19	1,39
Ol	18,01	23,43	1,301
Br	11,84	21,59	1,823
J	10,45	20,48	1,96
O	13,61	18,67	1,372
S	10,36	17,49	1,688
N	14,53	19,21	1,322
P	10,48	16,20	1,546
C	11,26	15,68	1,393
Si	8,15	12,54	1,539
Ge	7,88	11,72	1,487

Таблица I4

Соотношение произведения $D_{jR}^{1/5}$
и электроотрицательности эле-
мента А по Малликену X_A

A	X_A эВ	$D_{jR}^{1/5}$	$D_{jR}^{1/5} / X_A$
H	14,35	20,02	1,395
F	21,00	24,19	1,152
Ol	16,82	23,43	1,398
Br	15,40	21,59	1,402
J	13,74	20,48	1,490
O	15,08	18,67	1,238
S	12,51	17,49	1,398
N	14,58	19,21	1,317
P	11,25	16,20	1,440
C	12,50	15,68	1,254
Si	9,61	12,54	1,305

$$E_A = I_A + E_A \quad (Д)$$

(рис. 2, табл. I4). Уравнение регрессии

$$D_j R^{1/5} = 1,35 \cdot X_A \quad (Е)$$

Коэффициент 1,35 вычислен без учета значений для фтора и йода; его среднее квадратическое отклонение 0,07. Следовательно, значения произведения $D_j R^{1/5}$ для связей почти всех рассмотренных здесь элементов прямо пропорциональны электроотрицательностям по Малликену, и их последовательность в целом хорошо согласуется со шкалами электроотрицательностей Малликена, Полинга^{7,14}, Горда¹⁵ и др.^{16,17}. Для перехода от шкалы электроотрицательностей $D_j R^{1/5}$ к той же шкале электроотрицательности углерода $x_C = 2,5$, соответствующей для углерода шкале Полинга, можно пользоваться формулой

$$x_A = D_j R^{1/5} / 6,27 \quad (Ж)$$

Отклонения величин $1,35 X_A$ от экспериментальных величин $D_j R^{1/5}$, превышавшие 4% (относительно $1,35 X_A$), наблюдаются для С (+ 7,1%), Р (-6,6%), О (+8,3%), J (-10,4%) и F (+14,7%). Если не игнорировать очень значительное отклонение для фтора - надо полагать, что оно в действительности еще больше, так как энергии связей фтор - углерод, фтор - кремний, фтор - германий (табл. 2) вероятно несколько завышены - можно себе представить, что значения $D_j R^{1/5}$ отражают "электроотрицательность", не тождественную (по физическому содержанию) или не совсем равнозначную той "электроотрицательности", которую дают шкалы Малликена, Полинга, Горди и др. В таком случае мы имеем дело о принципиально новой шкале "электроотрицательностей". Сопоставляя значения электроотрицательностей галогенов по этой шкале с последовательностью соответствующих полярных (индуктивных) констант Тафта (σ^*), которые, как известно, яв-

ляются количественной мерой полярного (индуктивного) эффекта и характеризуют "эффективную" электроотрицательность, видим, что с хорошим приближением

$$D_j R^{1/5} = a \sigma^* \quad (3)$$

где $a = 7,85$. Насколько нам известно, электроотрицательности всех галогенов - включая фтор - по всем известным шкалам электроотрицательностей не коррелируются линейно с индукционными константами Тафта - более или менее тесная корреляция имеет место только для хлора, брома и йода. Следовательно, шкала электроотрицательностей по $D_j R^{1/5}$ - единственная, которая для галогенов дает линейную корреляцию с величинами σ^* (табл. I5).

Таблица I5

Полярные (индукционные) константы Тафта (σ^*) и "электроотрицательности" галогенов

	Электроотрицательность								
	σ^*	по ^{I4}	$\sigma^*.I,3$	по ^{I9}	$\sigma^*.I,276$	по ^{I7}	$\sigma^*.I,883$	эта ра- бота *)	$\sigma^*.I,253$
F	3,08	4,0	4,00	3,93	3,93	5,8	5,8	3,86	3,86
Cl	2,94	3,0	3,82	3,19	3,75	4,93	5,54	3,74	3,68
Br	2,80	2,8	3,64	2,94	3,57	4,5	5,27	3,44	3,5I
I	2,38	2,4	3,09	2,68	3,04	3,9	4,48	3,27	2,98

Из равенств (Б), (Д), (Е) получаем

$$D_{AB} = E_A + E_B + X_A \left(\frac{1,35}{R^{1/5}} - 1 \right) \quad (И)$$

При $R^{1/5} = 1,35$ ($R = 4,48$) $D_{AB} = E_A + E_B$. Весьма близка к $R = 4,48$ рефракция связи углерод - мышьяк (4,54), следовательно, должно быть $D_{CAs} \approx 1,24 + E_{As}$, что при $D_{CAs} = 53$ ккал/моль^{II} (по правилу Полинга⁷ - D_{AsAs} по² - 65 ккал/моль) дает $E_{As} \approx 1,1$ эв (считая по⁷ - 1,6 эв).

Вычисление энергии связи углерод - фосфор по (3) дает 60 ккал, что хорошо согласуется с экспериментальной (62 ккал) и вычисленной по правилу Полинга (69 ккал/моль) величиной. Для энергии связи углерод - ртуть получаем по (И) или по (Е) 38 ккал/моль, что значительно больше экспериментальной величины (27 ккал/моль). Вычисление электроотрицательности по определению Малликена - по уравнению (Е) - дает $X_{Ge} = 8,68$ эв и сродство к электрону $E_{Ge} = 0,8$ эв. Аналогичный расчет для олова ($D_j R^{1/5}$ для связи олово - кислород 12,37, для связи олово - хлор 10,59, для связи олово - углерод 10,77) дает $X_{Sn} = 8,33$ и электронное сродство олова $E_{Sn} \approx 1$ эв.

Сопоставление уравнений (Е) и (Д) приводит к своеобразному ограничению Малликеновского определения электроотрицательности. Так как по (Е) и (Б)

$$D_{AB} + I_A - E_B = 1,35 X_A / R^{1/5}$$

$$D_{AB} + I_B - E_A = 1,35 X_B / R^{1/5}$$

и по определению $X_A \equiv I_A + E_A$ и $X_B \equiv I_B + E_B$, то получаем

$$X_A - X_B = \frac{1,35}{R^{1/5}} (X_A - X_B)$$

или

$$1,35 / R^{1/5} = 1$$

$$R = 4,48$$

т.е.

другими словами, если электроотрицательности атомов А и В отличаются друг от друга, то определение электроотрицательности по Малликену для А и для В возможно только при рефракции связи А - В $R = 4,48$. Это условие выполняется о некоторым приближением, как мы видели, для углерода и мышьяка. Если же электроотрицательности атомов А и В отличны друг от друга, а рефракция связи А - В заметно отличается от величины 4,48, то при $X_A = I_A + E_A$ $X_B \neq I_B + E_B$, или наоборот, т.е. для одного из атомов А и В электроотри-

цательность не определяется соотношением Малликена. Правда, имеется еще другая возможность, а именно — не строгая пропорциональность величин $D_j R^{1/5}$ Малликеновским X , о которой мы упомянули выше. Возможно также, что здесь проявляется ограниченность первоначальной формулировки электроотрицательности, данной Малликеном 12, 19, 20, 21.

Как мы видели, эмпирическое соотношение между энергией ионного разрыва связи и рефракцией связи позволяет оценить электроотрицательность атомов связи и в первом приближении вычислить энергию связи и величину ородотва к электрону одного из атомов. Точность такого приближенного расчета, конечно, определяется точностью исходных данных. Используя рефракцию связи алюминий — кислород, полученную из рефрактометрических измерений алколюлятов алюминия²², можно оценить энергию связи алюминий — кислород (около 90 ккал/моль). В принципе можно также оценить неизвестную рефракцию связи, хотя погрешность такой оценки весьма значительна. Так, например, найденная рефракция (для D-дублета натрия) связи бор — кислород (около 1,5 в триалкилборатах²²) значительно превышает вычисленную по формуле (E) (1,02 — 1,1).

Соотношения, связывающие энергетические и рефрактометрические параметры связей, до настоящего времени неизвестны. Интересно отметить, что рефракции связей совместно с разностями электроотрицательностей позволяют эмпирически оценить реакционную способность галогензамещенных углеводов в реакции Свартса (фторировании в присутствии галогенидов сурьмы)²³

В ы в о д ы

I. Показано, что соотношение между энергиями ионного разрыва связей А — В D_j ($D_j = D_{AB} + I_A - E_B$; D_{AB} — энергия связи, I_A — потенциал ионизации А, E_B — сродство В к электрону) и рефракциями связей (R)

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

является общей закономерностью (рассмотрено 41 связей во-

дорода, галогенов, кислорода, азота, фосфора, углерода, кремния и германия).

2. Произведение $D_j R^{1/5}$ для элементов II периода (от углерода до фтора) линейно коррелируется с потенциалом ионизации A . Для всех рассмотренных элементов, за исключением фтора, $D_j R^{1/5}$ в первом приближении пропорционально электроотрицательности A по определению Малликаена ($X_A = I_A + E_A$):

$$D_j R^{1/5} / X_A = 1,35$$

(среднее квадратическое отклонение 0,07; $R = R_D$).

3. Значения $D_j R^{1/5}$ для галогенов пропорциональны соответствующим полярным (индукционным) константам Тафта, в отличие от величин электроотрицательностей по другим шкалам (Полинга, Малликаена и др.).

4. Если $D_j R^{1/5} / X_A = \text{const}$ ($X_A = I_A + E_A$), и если электроотрицательности атомов A и B отличаются друг от друга, а рефракция связи $A - B$ не равна 4,48, то для одного из атомов — A или B — электроотрицательность X_A (или X_B) не может определяться соотношением Малликаена.

5. Вычислены приближенные значения сродства к электрону мышьяка ($\geq 1,1$ эв), германия (0,8 эв) и олова (1 эв). Оценена энергия связи алюминий — кислород (около 90 ккал/моль).

Л и т е р а т у р а

1. Л.А.Май, Настоящий сборник, выпуск 2, т. I, 53 (1964).
2. Т.Коттрелл, Прочность химических связей, ИЛ, Москва, 1956, 254, 225.
3. А.А.Баладин, Успехи химии, 33, 549, 555 (1964).
4. Ван Везер, Фосфор и его соединения, ИЛ, Москва, 1962, 668.
5. В.И.Веденеев, Л.В.Гурвич, В.Н.Кондратьев, Е.А.Медведев, Е.Л.Франкевич, Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону, Справочник, Изд. АН СССР, Москва, 1962, 164, 204, 205.
6. Б.В.Иоффе, Рефрактометрические методы химии, Госхимиздат, Ленинград, 1960, 328, 329, 311.

7. Л. Паулинг, Природа химической связи, Гохимиздат, М.-Л., 1947, 68, 61.
8. A.L. Allred, E.G. Rochow, J. Inorg. & Nucl. Chem., 5, 269 (1958).
9. M.A. Fineman, R. Daignault, J. Inorg. & Nucl. Chem., 10, 205 (1959).
10. Р. Ингам, С. Розенберг, Г. Гильман, Ф. Рикенс, Оловоорганические и германийорганические соединения, ИЛ, Москва, 1962, 224.
11. К. Мортимер, Теплоты реакций и прочность связей, Изд. "Мир", Москва, 1964, 235, 190.
12. R.S. Mulliken, J. Chem. Phys., 2, 782 (1934),
3, 573 (1935).
13. R.S. Mulliken, J. Chim. Phys., 46, 497 (1949).
14. Л. Полинг, Общая Химия, Изд. "Мир", Москва, 1964, 193.
15. W. Gordy, W.J.O. Thomas, J. Chem. Phys., 24, 439 (1956).
16. A.L. Allred, E.G. Rochow, J. Inorg. & Nucl. Chem., 5, 264 (1958).
17. R.T. Sanderson, J. Am. Chem. Soc., 74, 4792 (1952).
18. Пространственные эффекты в органической химии (под ред. М.С. Ньюмена), ИЛ, Москва, 1960, 615, 619.
19. B.P. Dailey, J.N. Shoolery, J. Am. Chem. Soc., 77, 3977 (1955).
20. W. Moffitt, Proc. Roy. Soc., 202 A, 534, 548 (1950).
21. R.S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 72, 4493 (1950).
22. И. Штрау, Дипольные моменты алкоксидов кремния и алюминия, Дипломная работа, Латвийский Государственный университет им. П. Стучки, Рига, 1964.
23. R.M. Mantell, R.J. Herbst, 128th Meeting of the Am. Chem. Soc., Minneapolis (Minnesota), 1955;
цит. по А. Ловлейо, Д. Роуч, У. Постельнек, Алифатические фтороодержащие соединения, ИЛ, Москва, 1961, 16.

RELATIONS BETWEEN THE ENERGETICAL CHARACTERISTICS
OF BONDS AND THE BOND REFRACTIONS.

L.A. May

Institute of Chemistry, Latvian Academy of Sciences,
Riga, Latvian SSR

Received February 13, 1965

S u m m a r y

1. The relation between the bond refraction (R), resp. the polarizability of the bond, and the energy of ionic fission of the bond D_j ($D_j = D_{AB} + I_A - E_B$; D_{AB} - bond energy, I_A - first ionization potential of A, E_B - electron affinity of B)

$$D_j \sqrt[5]{R} = \text{const}$$

is shown to be of general applicability (41 bonds of H, F, Cl, Br, J, O, S, N, P, C, Si, Ge calculated, tables 1 - 12).

2. The values of $D_j R^{1/5}$ for the second row elements (from C to F) linearly depend upon the first ionization potential of A. For all the elements, except for F, a linear relationship between $D_j R^{1/5}$ and the electronegativity of A, defined by the Mulliken sum ($X_A = I_A + E_A$) was found:

$$D_j \sqrt[5]{R} / X_A = 1,35$$

(mean square deviation 0,07), for $R = R_D$.

3. A linear relation between the $D_j R^{1/5}$ values of the halogens and the corresponding polar (inductive) constants of Taft (σ^*) was found, in contrast to the other known electronegativity scales.

4. If $D_j R^{1/5} / X_A = \text{const}$ ($X_A = I_A + E_A$) and if the electronegativities of A and B are different and the refraction of the bond A-B differs from 4,48, the electronegati-

vity of one of the atoms (A or B) cannot be determined as the Mulliken sum (I + E).

5. The relation between the energetical parameters of bonds and the bond refractions is applicable to approximate estimation of electronegativities (relation to the Pauling scale is given), electron affinities and bond energies. The electron affinity values of As ($\geq 1,1$ eV), Ge (0,8 eV) and Sn (1 eV) were estimated. The bond energy of Al-O is found - as a rough approximation - about 90 kcal/mole.

ПОДВИЖНОСТЬ ВОДОРОДА В МЕТИЛЬНЫХ ГРУППАХ ЭФИРОВ КРЕЗОЛОВ
И ПОДИМЕТИЛБЕНЗОЛОВ

А.И.Шатенштейн, Г.Г.Исаева, М.И.Аршинова и Е.А.Яковлева

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

Поступило 14 февраля
1965 г.

Проблема реакционной способности ароматических соединений разрабатывается в нашей лаборатории методом дейтериевого обмена в следующих направлениях:

1. Определение факторов парциальной скорости дейтериевого обмена в зависимости от заместителей в бензольном кольце и от реагента - основания или кислоты (см. обзор¹⁻⁴).

2. Измерение подвижности водорода в заместителях (результаты сопоставлены в⁵).

3. Оценка изменений подвижности водорода в одних заместителях под влиянием других заместителей.

Это сообщение относится к третьему разделу проблемы и посвящено сравнению кислотности метильных групп в изомерах эфира крезолов и в полиметилбензолах^х). Ранее была опубликована работа⁹ о подвижности дейтерия в метоксигруппах производных анизола. В ней показано, что экспериментальные точки располагаются вблизи прямой, выражающей функциональную связь между k и $\lg f$; k - константа скорости дейтериевого обмена в метоксигруппе производного анизола с раствором амида калия в жидком аммиаке; f - фактор парциальной

х) Первые результаты см³. За время перерыва в работе появились близкие по теме статьи Штрайтунзера^{6,7} и Шпрэггейма⁸.

скорости обмена с последним атомом дейтерия в бензольном кольце, содержащем другой заместитель; по отношению к нему дейтерий находится в том же положении, что метоксигруппа в производном анизола. Были получены, например, такие результаты:

	2-F	2-OCH ₃	3-OCH ₃	4-OCH ₃	4-N(CH ₃) ₂
к. $10^5, \text{сек}^{-1}$	28	8,3	3,6	1,7	0,7
$\lg f$	6	2,7	0	-0,3	-1,2

(Незамещенный анизол: $k = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$).

Для истолкования указанной закономерности высказано предположение^{9,10}, что причиной кислотности метоксигруппы в анизоле и в его производных является смещение электронов σD -связи к атому кислорода вследствие индуктивного эффекта замещенной феноксигруппы, в то время как величина f характеризует изменение вторым заместителем электронной плотности у атома углерода, к которому присоединена метоксигруппа. Увеличению положительного значения f соответствует понижение электронной плотности, способствующее ускорению изотопного обмена с основанием. Тот факт, что скорость дейтерообмена в метоксигруппах изомеров диметоксибензола уменьшается в последовательности: орто > мета > пара, можно понять как указание на преобладающую роль индуктивного эффекта (-I) метоксигруппы, затухающего с увеличением расстояния между обоими заместителями.

Спрашивается, так же ли передается влияние метоксигруппы на кислотность метильной группы и влияние метильных

групп друг на друга? Чтобы ответить на эти вопросы, мы измерили скорости обмена водорода в CH_3 -группах изомеров метилового эфира крезоло и изомеров ксилола с 0,02н. раствором KNH_2 в жидком NH_3 при 0° . Средние значения констант скорости и средние отклонения от них представлены в табл. I и 2. k/k_T - отношение констант скорости обмена

Таблица I

Скорость обмена водорода в CH_3 -группах метиловых эфиров крезолов

($C_{\text{KNH}_2} = 0,02$ н. 0°)

Изомер	$k \cdot 10^4$, сек $^{-1}$	k/k_T
ortho	$0,61 \pm 0,04$	0,17
meta	$7,2 \pm 0,3$	2,0
para	$0,62 \pm 0,07$	0,17

Для толуола $k = 3,6 (\pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$

Таблица 2

Скорость обмена водорода в CH_3 -группах толуола, изомеров ксилола и мезитилена ($C_{\text{KNH}_2} = 0,02$ н. 0°)

Углеводород	$k \cdot 10^4$, сек $^{-1}$	k/k_T
2- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	$4,2 \pm 0,3$	0,97
3- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	$3,0 \pm 0,1$	0,70
4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	$1,0 \pm 0,1$	0,23
1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	$1,9 \pm 0,2$	0,44 ^{x)}

Для толуола $k = 4,3 (\pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$.

x) Полагая по правилу аддитивности¹², что $\frac{k_{\text{Mes}}}{k_T} = \left(\frac{k_{\text{H-X}}}{k_T} \right)^2$

(ср.^B), получим $\frac{k_{\text{Mes}}}{k_T} = 0,49$.

водорода в CH_3 -группах данного вещества и толуола с тем же раствором амида^{x)}.

Сводку данных об изменении относительной скорости обмена водорода в метокси- и в метильной группе при введении второй группы (метокси- или метильной) в разные положения бензольного кольца см. в табл.3.

Таблица 3

Относительные скорости обмена водорода в метокси- и метильной группе под влиянием второго заместителя (OCH_3 или CH_3)

I	II	ortho	meta	para
OCH_3	OCH_3	2,1	0,9	0,4
CH_3	OCH_3	0,2	2,0	0,2
CH_3	CH_3	1,0	0,7	0,2

Из табл.3 видно, что водородный обмен в CH_3 -группах орто- и пара-изомеров метилового эфира крезола происходит с одинаковой скоростью, на порядок меньшей, чем в мета-изомере, а в последнем вдвое быстрее, чем в толуоле. Этому соответствует повышение электронной плотности в орто- и пара-положениях и её понижение у мета-атома углерода. Такое сочетание полярных эффектов метокси-группы описывается константами Гамметта σ_p и σ_m . Поэтому имеется корреляция между этими константами и $\lg k/k_T$ (рис.1). Следовательно, характер передачи влияния метокси-

x) В работе II для толуола $k = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$. Колебания в величине константы скорости, в основном, зависят от небольших различий в концентрациях растворов амида.

группы на кислотные свойства второй метокси-группы и метильной группы неодинаков. В то же время особенности передачи влияния метокси- и метильной группы на подвижность водорода в метильной группе сходны в том отношении, что для соответствующих производных толуола значения $\lg k/k_T$ удовлетворительно коррелируются с константами Гамметта (рис. I).

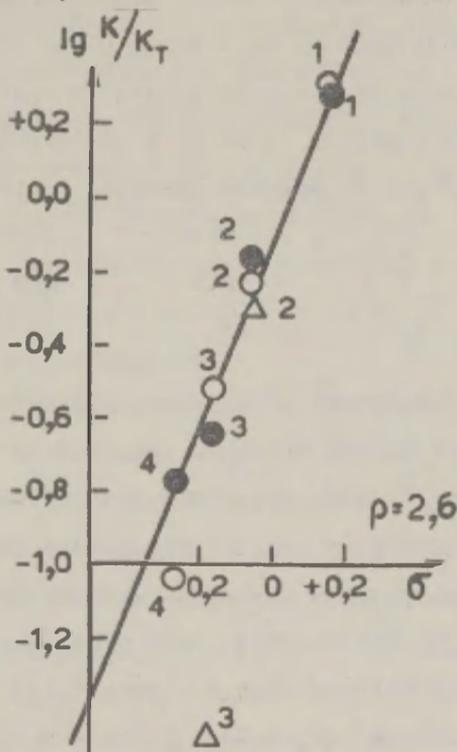


Рис. I

Соотношение между $\lg k/k_T$ и константами Гамметта для производных толуола

1. m-OCH₃ ; 2. m-CH₃ ; 3. p-CH₃ ; 4. p-OCH₃

● - эта работа; ○ - работа⁷; △ - работа⁸.

На тот же график нанесены данные Штрайтунзера⁷ для скорости тритийобмена с раствором циклогексиламида лития в циклогексиламинe ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NLi}$)^x. *o*-Ксилол отличается аномально высокой кислотностью, что было отмечено и при изучении кинетики обмена с другими основаниями^{7,8} (см. также табл.7).

Различия в закономерностях передачи влияния второго заместителя на подвижность водорода в OCH_3 - и в CH_3 -группе находят также отражение в величинах относительных скоростей обмена дейтерия (трития) в OCH_3 -группе изомеров фторанизола⁹ и в CH_3 -группе изомеров фтортолуола⁷:

	2-F	3-F	4-F
OCH_3	7	2,5 ^{xx})	2,2
CH_3	12	22	0,7

По-видимому, причиной обсуждаемых различий является неодинаковый электронный механизм кислотности групп OCH_3 и CH_3 . Атом углерода последней присоединен непосредственно к ароматическому кольцу, ввиду чего возможна поляризация алифатических C-H -связей вследствие сверхсопряжения (σ, π -сопряжения). Атом углерода OCH_3 -группы отделен от кольца гетероатомом и в данном случае подвижность водорода зависит от степени индуктивного смещения электронов C-H -связей к кольцу.

x) В работе⁷ \int принято равным 4,0.

xx) Интерполировано по графику⁹.

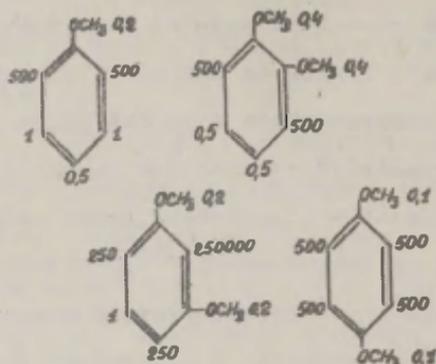
Если известны факторы парциальной скорости дейтеро-обмена в ароматических связях анизола и толуола, то нетрудно рассчитать скорости обмена во всех положениях кольца полиметокси- и полиметилбензолов по правилу аддитивности разностей свободных энергий активации ($\Delta\Delta F^\ddagger$) замещения водорода в каждом из положений кольца и в самом бензоле¹². Удовлетворительное согласие между вычисленными и экспериментальными константами скорости дейтеро-обмена полиметилбензолов с раствором амида калия в аммиаке было подтверждено на ряде примеров¹⁷. Поэтому результаты расчета в сочетании с экспериментальными данными о скоростях обмена водорода в метокси- и метильных группах изомеров диметоксибензола и ксилола позволяют получить представление об относительной кислотности всех атомов водорода в молекулах названных веществ.

Факторы парциальной скорости обмена водорода в анизоле таковы¹⁸: $f_o = 500$; $f_m = 1$ и $f_p = 0,5$ (величина f_m взята из¹⁹ и нуждается в уточнении). Скорости обмена атомов водорода в анизоле и диметоксибензолах, выраженные по отношению к бензолу, указаны на формулах табл. 4.

Действительно, в соответствии с относительной кислотностью ароматических СН-связей вератрод²⁰ и диметилвый эфир гидрохинона²¹ металлируются в орто-положении по отношению к группе OSN_3 , а диметилвый эфир резорцина²² - у того атома углерода, который находится между двумя OSN_3 -группами, причем в более мягких условиях.

Таблица 4

Относительные скорости обмена водорода в анизоле
и диметоксibenзолах



В табл.5 собраны значения факторов парциальной скорости дейтеробмена толуола с основаниями, имеющиеся в литературе.

Таблица 5

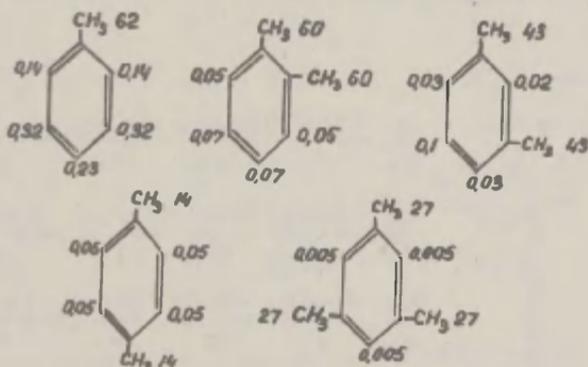
Факторы парциальной скорости дейтеробмена
толуола с основаниями

Основание	: °C	: Положение в кольце			:Ссылка
		: ortho	: meta	: para	
0,02 н KNH_2 в NH_3	0	0,14	0,32	0,23	23
0,2 н KNH_2 в NH_3	25	0,23	0,45	0,41	17
0,6 н KNH_2 в NH_3	25	0,41	0,36	0,44	24
CH_3SO_2 в CH_3A	25	0,16	0,56	0,47	25

Величины f для разных положений в кольце сближаются с повышением концентрации амида. Уменьшение f при переходе от мета- к пара-положению, по-видимому, реально и его можно объяснить тем, что в наиболее удаленном от заместителя положении, где индуктивный эффект ослаблен, заметно проявляется составляющая эффекта сопряжения. Это явление выражено еще отчетливее в случае диметиланилина и анизола¹⁰ в соответствии с тем, что группы $N(CH_3)_2$ и OCN_3 взаимодействуют с бензольным кольцом по механизму сопряжения сильнее, чем CH_3 , на что указывают величины σ_p :
 $-0,83$; $-0,27$ и $-0,17$.

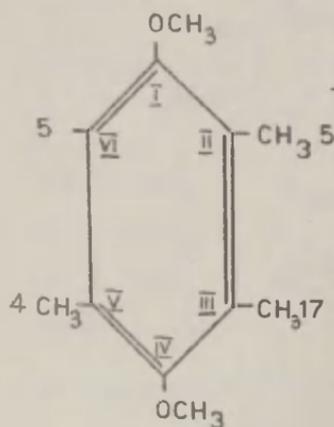
При расчете относительных скоростей обмена водорода в полиметилбензолах возьмем факторы парциальной скорости толуола, определенные в²³ , и примем константу скорости обмена водорода в бензоле²⁶ равной $7,0 \cdot 10^{-6}$ сек⁻¹ .

Таблица 6



Обратим внимание на числа, характеризующие подвижность атомов водорода в метильных группах и в ядре следующих пар веществ: толуола и о-ксилола, м-ксилола и п-ксилола, п-ксилола и мезитилена. Если судить по скорости обмена водорода ароматической связи о величине отрицательного заряда у соответствующего атома углерода, то скажется, что между зарядом кольца и подвижностью атомов водорода в метильных группах нет явной зависимости.

Покажем применимость результатов этой работы для оценки реакционной способности (при реакциях протофильного замещения водорода) отдельных мест в молекуле полизамещенного бензола, в котором имеются как метокси- так и метильные группы. В качестве примера рассмотрим 1,4-диметокси-2,3,5-триметилбензол. Для расчета надо знать факторы парциальной скорости для анизола (An), толуола и относительные константы скорости (k/k_T) обмена водорода в CH_3 -группах изомеров метилового эфира крезола (Cr) и ксилола (Xy) по отношению к толуолу.



$$\frac{K_{II}}{K_T} = \frac{K_{o-Cr}}{K_T} \cdot \frac{K_{m-Cr}}{K_T} \cdot \frac{K_{o-Xy}}{K_T} \cdot \frac{K_{p-Xy}}{K_T}$$

$$\frac{K_{III}}{K_T} = \frac{K_{o-Cr}}{K_T} \cdot \frac{K_{m-Cr}}{K_T} \cdot \frac{K_{o-Xy}}{K_T} \cdot \frac{K_{m-Xy}}{K_T}$$

$$\frac{K_{IV}}{K_T} = \frac{K_{o-Cr}}{K_T} \cdot \frac{K_{m-Cr}}{K_T} \cdot \frac{K_{m-Xy}}{K_T} \cdot \frac{K_{p-Xy}}{K_T}$$

$$\frac{K_{VI}}{K_T} = f_{An}^o \cdot f_{An}^m \cdot f_T^o \cdot f_T^m \cdot f_T^D$$

Кун и Кесседи²⁷ установили, что 1,4-диметокси-2,3,5-триметилбензол металдируется в метильной группе, которая находится в положении III. Это согласуется с результатами расчета, показавшего, что именно в данном положении находятся наиболее подвижные атомы водорода.

Воспользовавшись тем, что наряду с измерениями скорости обмена α -атомов водорода в алкилбензолах с раствором KNN_2 в аммиаке (в этой работе и в^{II}) в литературе выполнены измерения с раствором $CHAlI$ в CH_3 ⁷ и с раствором $t = C_4H_9OK$ в диметилсульфоксиде (DMSO) (табл.7), проследим как отражаются изменения реакционной среды на кислотности углеводородов.

Таблица 7

Относительные скорости обмена α -атомов водорода в алкилбензолах с разными основаниями

Углеводород	: $NH_3 + KNN_2$: $CH_3 + CHAlI$: $DMSO + t = C_4H_9OK$
$C_6H_5CH_3$	1,0	1,0	1,0
$C_6H_5CH_2CH_3$	0,14	0,12	0,22
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	0,029	0,0079	0,023
2- $C_6H_4(CH_3)_2$	0,97	0,60	1,40
3- $C_6H_4(CH_3)_2$	0,70	0,60	0,51
4- $C_6H_4(CH_3)_2$	0,23	0,31	0,033
1,3,5- $C_6H_3(CH_3)_3$	0,44		0,22

Это интересно потому, что в то время как по вопросу о дифференцирующем действии растворителей на обычные кислоты накоплен обширный фактический материал^{28,29} и сделаны важные обобщения, особенно в исследованиях Н.А.Измайлова²⁹, разработка того же вопроса применительно к карбоксилатам, в частности к углеводородам, только начинается.

Как правило, относительные скорости обменных реакций в СН-связях, катализируемых основаниями в аммиаке и в циклогексиллаmine, хорошо согласуются друг с другом, а в DMSO иногда наблюдаются резкие отклонения^{7,8,30}. Они отмечены помимо п-ксилола также для бензола, тиофена и тиоанизола³⁰. Вместе с тем величина k/k_T , установленная при измерениях с кумолом в аммиаке, значительно ближе к той, которая определена в DMSO, чем в СНА. Поэтому надо подходить с осторожностью к трактовке причин специфического эффекта растворителя на кислотность углеводородов прежде, чем не будет собрано достаточно фактов применительно к веществам разного строения и растворителям, отличающихся своими физическими и химическими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метилловые эфиры изомеров крезоло синтезированы действием на крезолы диметилсульфата в 30% щелочи. Чистота препаратов подтверждена методом газофазной хроматографии (ГХХ). Углеводороды любезно предоставлены А.Л.Дибманом, кроме о-ксилола, очищенного перекристаллизацией из эфирного раствора. Константы (т.пл., т.кп., n_D^{20} , d_4^{20}).

Толуол (- ; - ; I,4970 ; 0,8669), о-ксилол (-25,4° ; - ; I,5052 ; -), м-ксилол (- ; I39,1° ; I,4971 ; 0,8641), п-ксилол (I3,25° ; I38,3° ; I,4959 ; 0,8611), мезитилен (- ; I03,0° при I12 мм ; I,4995 ; 0,8652).

Кинетические измерения проводили в двойной ампуле, что позволяло начинать опыт, сливая навеску вещества и раствор амида в жидком аммиаке после достижения заданной температуры. Вещества тщательно осушали, их навески вводили в прибор в атмосфере сухого аргона. Для вымывания дейтерия из ядра эфиров крезола после опыта их дважды обрабатывали в течение двух часов избытком жидкого фтористого водорода. Проверка ГХ показала, что все три изомера после такой обработки не содержали загрязнений. Изотопным обменом водорода в метокси-группах в условиях опытов можно пренебречь. На обмен водорода в кольце толуола вносили поправку (при продолжительности опыта равной 60 минутам обменивается 0,1 атома). Обменом водорода в ядре других углеводородов можно пренебречь.

Сводка результатов опытов по дейтерообмену приводится в табл.8, где приняты следующие обозначения: C_p^0 - концентрация дейтерия в аммиаке, ат.%; τ - продолжительность опыта, мин.; C_p - концентрация дейтерия в воде от сжигания вещества после опыта, ат.%; n - число обменявшихся атомов водорода.

Таблица 8

Сводка результатов опытов

($c_{\text{KNH}_2} = 0,02 \text{ н. } 0^\circ$)

Вещество	τ	C_2	η	$k \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3^{\text{x}}$	45	0,98	1,7	3,2
	45	1,10	1,9	3,8
	60	1,33	2,3	3,9
$2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{CH}_3^{\text{x}}$	20	0,11	0,2	0,71
	40	0,18	0,4	0,60
	50	0,22	0,5	0,60
	60	0,24	0,5	0,55
$3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{CH}_3^{\text{x}}$	10	0,47	1,1	7,3
	10	0,48	1,1	7,3
	11	0,43	0,9	6,7
	12	0,51	1,1	7,6
$4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{CH}_3^{\text{x}}$	20	0,12	0,3	0,76
	30	0,14	0,3	0,62
	45	0,20	0,5	0,47
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3^{\text{xx}}$	30	0,88	1,6	4,3
	45	1,11	2,0	4,2
	60	1,34	2,4	4,4
$2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2^{\text{xx}}$	15	0,81	1,9	4,2
	20	1,11	2,6	4,6
	30	1,34	3,1	4,0
	35	1,62	3,8	4,7
	40	1,53	3,6	3,8
	60	2,00	4,6	4,1

	30	1,08	2,5	3,0
$3-C_6H_4(CH_3)_2^{xx}$	30	1,08	2,5	3,0
	40	1,33	3,1	3,0
	50	1,60	3,7	3,2
	60	1,65	3,8	2,8
	70	1,85	4,3	3,0
$4-C_6H_4(CH_3)_2^{xx}$	90	1,08	2,5	1,0
	120	1,34	3,1	1,0
	150	1,60	3,7	1,1
$1,3,5-C_6H_3(CH_3)_3^{xx}$	30	1,00	2,8	2,1
	50	1,43	4,0	2,0
	70	1,70	4,7	1,8
	90	2,03	5,7	1,9
	195	2,79	7,8	1,7

x) $C_p^O = 4,86$ ат. % D . xx) $C_p^O = 4,69$ ат. % D .

Приносим благодарность А.Д.Либерману - за предоставление чистых препаратов углеводов, П.П.Алиханову и Л.Я.Машковой - за проверку чистоты веществ методом газожидкостной хроматографии.

Литература

1. А.И.Шатенштейн. Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях. Изд. АН СССР 1960.
2. А.И.Шатенштейн. *Tetrahedron*, 18, 95 (1962);
Kernenergie 5, 335 (1962).
3. А.И.Шатенштейн, в книге "Advances in Physical Organic Chemistry". Ed. V. Gold, vol. 1 Academic Press, 1963.
4. Ю.И.Ряничева, А.И.Шатенштейн. Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии. Тарту. 1962, стр.136.
5. А.И.Шатенштейн, Е.А.Гвоздева. Теоретическая и экспериментальная химия №3, 1965.
6. A. Streitwieser, D. E. van Sickle. *J. Am. Chem. Soc.* 84, 249 (1962).
7. A. Streitwieser, H. F. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 404 (1964).
8. J. E. Hofmann, R. J. Muller, A. Schriesheim, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3002 (1963).
9. Е.А.Рабинович, А.И.Шатенштейн. ДАН СССР, 155, 1134 (1964).
10. А.И.Шатенштейн, Е.А.Рабинович, В.А.Павлов, *ЖОХ*, 34, 3991 (1964).
11. А.И.Шатенштейн, Е.А.Израилевич, *ЖФХ* 32, 2711 (1958).
12. F. E. Condon, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1963 (1948).
13. M. J. S. Dewar. *Hyperconjugation*. The Ronald Press Co N.Y. 1962.
14. *Hyperconjugation Conference*. *Tetrahedron* 5, 105-274 (1959).

15. W.M.Schubert, R.B.Murphy, J.Rebinn, Tetrahedron, 17, 199 (1962).
16. L.M.Steck, A.Hinze, J. Am.Chem. Soc. 83, 1937, 4605 (1961).
17. А.И.Шатенштейн, Е.А.Израилевич, ЖОХ, 32, 1934 (1962).
18. А.И.Шатенштейн, Ю.И.Раннева, ЖОХ, 31, 1423 (1961)
19. G.E.Hall, R.Piccolini, J.D.Roberts, J. Am. Chem. Soc. 77, 4540 (1955).
20. H.Gilman, J.Swiss, L.C.Cheney, J. Am. Chem. Soc. 62, 1963 (1940).
21. G.Wittig, U.Pockles, H.Dröge. Ber. 71, 1903 (1938).
22. H.Gilman, H.B.Willis, T.H.Cook, F.J.Webb, R.N.Meals. J. Am. Chem. Soc. 62, 667 (1940).
23. Е.И.Дрягина, П.П.Алиханов, Е.А.Израилевич, П.Н.Маночкина, А.И.Шатенштейн, ЖФХ 34, 587 (1960).
24. G.H.Hall, B.M.Libby, E.L.James, J. Org. Chem. 28, 311 (1963).
25. A.Streitwieser, R.A.Caldwell, M.R.Oranger, J. Am. Chem. Soc. 86, 3578 (1964).
26. А.И.Шатенштейн, Е.А.Израилевич, ЖФХ 28, 3 (1954).
27. K.A.Kup, K.O.Cassidy, J. Org. Chem. 27, 841 (1962).
28. Н.А.Измайлов, Электрохимия растворов, Харьков. 1959.
29. В.И.Дулова. Дифференцирующее действие кислородсодержащих растворителей на силу кислот. Докторская диссертация. Ташкент. 1962.
30. А.И.Шатенштейн, И.О.Шапиро, Ф.С.Якушин, Г.Г.Исаева, Ю.И.Раннева, Кинетика и катализ, 5, 752 (1964).

Mobility of Hydrogen in the Methyl Groups of Cresols
and Polymethylbenzenes.

A.I.Shatenshtein, G.G.Isayeva, M.I.Arshinova,
E.A.Yakovleva

Received February 14, 1965

Summary

The present work is devoted to the study of the regularity of the transmission of the influence of some substituents through the benzene ring on the mobility of hydrogen in other substituents.

Table 1 shows the rate constants of the isotope exchange between hydrogen in CH_3 groups of the methyl ethers of cresol isomers in the solution of potassium amide in liquid deuterioammonia. Analogous data for the isomers of xylene and mesitylene are given in Table 2 (by k/k_T the ratio of rate constants of the deuterium exchange in the CH_3 groups of given compound and toluene is denoted). On the basis of these data and the results published in⁹ about the deuterium exchange in the OCH_3 groups of anisol derivatives Table 3 was compiled. It shows the changes of the relative rates of the hydrogen exchange in the methoxy and methyl group due to the second substituent (OCH_3 or CH_3) in different positions of the ring. There is a satisfactory correlation between the values of $\lg k/k_T$ for toluene derivatives and Hammett's σ constants for second substituent (Fig.1). At the same time the rate constants of the deuterium exchange in the methoxy groups of anisole derivatives are proportional to the partial rate factor \log for deuterium exchange with the base of benzene ring containing another substituent. With respect to this one deuterium is in the same position as the OCH_3 -group in the anisole derivative.

Differences in the regularities of the transmission of the influence of the second substituent on the mobility of hydrogen in the CH_3 - and OCH_3 -groups are apparently cau-

sed by the fact that the carbon atom of the former group is directly attached to the aromatic ring, but that of the latter is separated from the ring by the hetero-atom. That is the reason why in one case there is a possibility of the polarization of aliphatic C-H bond by the hyperconjugation mechanism, and in the other hydrogen mobility is dependent on the inductive shift of the C-H bond electrons towards the aromatic ring, only.

Using the earlier determined partial rate factors of the deuterium exchange for toluene and anisole the relative rate constants for hydrogen exchange in the aromatic C-H bonds of polymethylbenzenes and of dimethylbenzene isomers were calculated according to the additivity rule for the differences in activation free energies. In combination with the results given above this makes it possible to present the relative acidity of all the non-equivalent hydrogen atoms in the molecules of the above-mentioned substances (Tables 4 and 6), and also in 1,4-dimethoxy-2,3,5-trimethylbenzene. Consequently one can predict the reactivities of different parts in the molecules of polysubstituted benzenes in case of the protophilic hydrogen exchange, e.g. in case of metallization reactions.

The relative rates of the exchange of α -hydrogen atoms in alkylbenzenes have been compared for different bases (Table 7) in order to observe how the change of the reaction medium affects the acidity of hydrocarbons ($\text{NH}_3 + \text{KNH}_2$, $\text{CHA} + \text{CHAlI}_4$, $\text{DMSO} + \text{t-BuOK}$; $\text{CHA} - \text{cyclohexylamine}$).

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА
ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ *p*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ
II. ПОПЫТКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗНАЧЕНИЙ ИНДУКЦИОННЫХ ПО-
СТОЯННЫХ σ° ДЛЯ ОРТО-ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНИЛОВ

В.М. Маремяз, Д.Б. Асенбуш
Тартуский государственный университет
лаборатория химической кинетики и катализа,
г.Тарту, Эст.ССР.

Поступило 25 февраля 1965 г.

Существует мнение, что для количественного расче-
та реакционной способности орто-замещенных производных
бензола уравнение Хамметта неприменимо^{I,2,3}. "Аномаль-
ное" поведение орто-замещенных производных бензола при-
нято называть "орто-эффектом".

Появление "орто-эффекта" считается результатом
наличия стерических эффектов, эффекта поля и внутри-
молекулярной водородной связи^{I,2,3,4}.

С другой стороны сделан ряд попыток применить
уравнение Хамметта или его модификаций также и в слу-
чае орто-замещенных фенолов с использованием для орто-
заместителей либо величин σ для пара- заместителей,
либо специально подобранных значений $\sigma_{орто}^{5-10}$.

Показано^{II}, что величины σ° , являющиеся мерой
индукционного эффекта замещенных фенолов, коррели-
руются величинами σ^* и σ_c^+ для мета- и пара-замести-
телей.

Исходя из вышесказанного перед нами была постав-
лена цель определить возможно более точно значения σ°
для орто-заместителей и проверить применимость к ним
уравнения^{II}:

$$\sigma_o^o = z_o^* \sigma^* + z_o^c \sigma_c^+$$

где z_o^* и z_o^c - проводимости орто-фениленовых систем при передаче влияний индукционного эффекта и полярного сопряжения соответственно, σ_c^+ является количественной мерой способности соответствующих заместителей к прямому полярному сопряжению с группами типа -С.

Имеется ряд исследований в области определения полярных постоянных для орто-заместителей (по своему физическому смыслу равных постоянным заместителей σ Хамметта), но мало изучена проблема об индукционном эффекте орто-замещенных фенилов (т.е. постоянных σ^o для них).

По нашим данным вопрос об индукционном эффекте орто-замещенных фенилов был затронут только Пальмо и Визгертом¹² при обработке кинетических данных щелочного гидролиза замещенных фениловых эфиров бензолсульфокислоты в 70% водном диопсане. Им были вычислены константы σ^o для двух (NO_2 , CH_3) орто-замещенных фенилов предполагая, что стерические факторы в случае данной реакции не действуют на реакционную способность, поскольку атом серы, подвергаемый атаке со стороны иона OH^- , находится на достаточном удалении от замещенного фенилового кольца.

В настоящей работе были определены постоянные σ^o для орто-замещенных фенилов на базе данных о скоростях щелочного гидролиза замещенных фениловых эфиров п-толуолсульфокислоты, так как нами была найдена хорошая прямая зависимость между $\lg k$ и σ^o Тафта в случае соответствующих мета- и пара-производных¹³.

Э к с п е р и м е н т а л ь н а я ч а с т ь

В настоящей работе исследовалась кинетика щелочного гидролиза замещенных фениловых эфиров п-толуолсульфокислоты:

1) в воде при температурах 40,50 и 60°C в случае заместителей: $O-NO_2$, $O-F$, $O-Cl$, $o-NH_2$, $o-OCH_3$, $o-CH_3$.

2) в 60% водном этаноле при 60°C в случае заместителей: $o-NO_2$, $o-F$, $o-Cl$, $o-NH_2$, $o-OCH_3$, $o-CH_3$, H , $p-NO_2$, $m-NO_2$, $p-Cl$, $m-Cl$, $p-NH_2$, $m-NH_2$.

Получение пара- и мета-замещенных фениловых эфиров *p*-толуолсульфонокислоты описано нами в предыдущем сообщении¹³.

Орто-замещенные фениловые эфиры (кроме $o-NH_2$) *p*-толуолсульфонокислоты были получены при взаимодействии соответствующих моно-замещенных фенолов с *p*-толуолсульфохлоридом в присутствии щелочи или пиридина¹⁴ (ссылки литературы приведены в табл. I).

o-Аминофениловый эфир *p*-толуолсульфонокислоты приготавливался восстановлением *o*-нитрофенилового эфира *p*-толуолсульфонокислоты в солянокислой среде¹⁵.

Поскольку в литературе отсутствуют данные о синтезе *o*-фторзамещенного фенилового эфира *p*-толуолсульфонокислоты, названное соединение было получено по аналогии с синтезом соответствующих *Br*-замещенных фениловых эфиров¹⁶.

Чистота эфиров *p*-толуолсульфонокислоты проверялась по температурам плавления после многократной перекристаллизации и сушки над пятиокисью фосфора. Растворители для перекристаллизации и температуры плавления указаны в таблице I.

Водный раствор щелочи был приготовлен путем разбавления концентрированного раствора $NaOH$, свободного от карбоната.

Для получения раствора щелочи в водном этаноле был использован очищенный по методу Лунда и Бьеррума²¹ этанол.

Контроль за ходом исследуемой реакции проводился на спектрофотометре СФ-4. Методика кинетических экспериментов описана нами в предыдущем сообщении¹³. Ра-

Таблица I
Характеристика замещенных фениловых эфиров
п-толуолсульфокислоты

Заместитель X в $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{X}$	Растворитель для перекристаллизации	T° пл. °C опред.	T° пл. °C лит.	Литература
2 - NO ₂	этиловый спирт	81,3-81,7	81,5	I7
2 - F	смесь этилового спирта и воды (6:1)	51,9-52,2	-	-
2 - Cl	смесь этилового спирта и воды (4:1)	73,8-74,0	74	I8, I6
2 - NH ₂	этиловый спирт	102,0-102,4	102	I5
2 - OCH ₃	смесь этилового спирта и воды (3:1)	84,2-84,6	85	I9
2 - CH ₃	этиловый спирт	53,9-54,5	54-55	20

бочие длины волны и интервал концентрации NaOH, при которых измерялась кинетика, приведены в таблице 2.

Скорость реакций щелочного гидролиза замещенных фениловых эфиров п-толуолсульфокислоты измерялась в псевдомономолекулярных условиях. Делением псевдомономолекулярных констант скорости на концентрацию NaOH были получены бимолекулярные константы скорости.

Измерения повторялись в случае орто-замещенных фениловых эфиров 3-5 раз, и в случае мета- и пара-замещенных фениловых эфиров 2-3 раза.

На базе отдельных измерений были вычислены арифметические средние значения бимолекулярных констант скоростей.

В случае водных растворов параметры уравнения

Таблица 2

Заместитель X в $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-X}$	Рабочая длина волны в $\mu\mu$	Интервал кон- центраций NaOH (моль/л)
<u>В воде</u>		
2 - NO_2	410	0,01 - 0,02
2 - F	285	0,07 - 0,14
2 - Cl	290	0,1 - 0,3
2 - NH_2	234	0,06 - 0,15
2 - OCH_3	290	0,2 - 0,5
2 - CH_3	290	0,4 - 0,5
<u>В 60% водном этаноле</u>		
2 - NO_2	410	0,05 - 0,06
2 - F	290	0,16
2 - Cl	295	0,11 - 0,2
2 - NH_2	255	0,18 - 0,2
2 - OCH_3	255	0,2
2 - CH_3	245	0,17 - 0,2
Н	242	0,14
4 - NO_2	420	0,06
3 - NO_2	420	0,06
4 - Cl	246,255	0,11
3 - Cl	245	0,14
4 - NH_2	310	0,16
3 - NH_2	234	0,17

Аррениуса определялись графически из зависимости $\lg k$ от $\frac{1}{T}$.

Результаты кинетических измерений приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3

Бимолекулярные константы k (л.моль⁻¹ сек.⁻¹) скорости щелочного гидролиза орто-замещенных феноловых эфиров *p*-толуолсульфокислоты в воде. В скобках указаны средние квадратические ошибки среднего арифметического

Заместитель X в $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ C_6H_4	k_{40}	k_{50}	k_{60}	E кал	lg A
2 - NO ₂	$8,12(\pm 0,31) \cdot 10^{-2}$	$1,59(\pm 0,05) \cdot 10^{-1}$	$2,81(\pm 0,05) \cdot 10^{-1}$	12 900	7,86
2 - F	$6,18(\pm 0,25) \cdot 10^{-3}$	$1,21(\pm 0,01) \cdot 10^{-2}$	$2,23(\pm 0,10) \cdot 10^{-2}$	12 800	6,74
2 - Cl	$4,50(\pm 0,07) \cdot 10^{-3}$	$9,74(\pm 0,02) \cdot 10^{-3}$	$1,97(\pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	11 400	5,70
2 - NH ₂	$7,31(\pm 0,52) \cdot 10^{-4}$	$1,53(\pm 0,01) \cdot 10^{-3}$	$3,14(\pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	14 700	7,16
2 - OCH ₃	$4,42(\pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	$1,03(\pm 0,01) \cdot 10^{-3}$	$2,13(\pm 0,07) \cdot 10^{-3}$	16 300	8,32
2 - CH ₃	$2,32(\pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	$1,20(\pm 0,17) \cdot 10^{-4}$	$1,20(\pm 0,01) \cdot 10^{-3}$	16 700	8,00

Таблица 4

Бимолекулярные константы k (л-моль⁻¹ сек.⁻¹) скорости щелочного гидролиза замещенных феноловых эфиров *p*-толуолсульфокислоты в 60% этанола-водной (по объему) среде при 60°C. В скобках указаны средние квадратические ошибки среднего арифметического

Заместитель X в $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$	k_{60}	Заместитель X в $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$	k_{60}
2 - NO ₂	$1,21(\pm 0,05) \cdot 10^{-1}$	4 - NO ₂	$7,12(\pm 0,19) \cdot 10^{-2}$
2 - F	$7,21(\pm 0,22) \cdot 10^{-3}$	3 - NO ₂	$4,59(\pm 0,17) \cdot 10^{-2}$
2 - Cl	$5,48(\pm 0,25) \cdot 10^{-3}$	4 - Cl	$2,88(\pm 0,20) \cdot 10^{-3}$
2 - NH ₂	$7,64(\pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	3 - Cl	$5,12(\pm 0,01) \cdot 10^{-3}$
2 - OCH ₃	$4,58(\pm 0,04) \cdot 10^{-4}$	Н	$7,09(\pm 0,14) \cdot 10^{-4}$
2 - CH ₃	$2,13(\pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	4 - NH ₂	$1,01(\pm 0,16) \cdot 10^{-4}$
		3 - NH ₂	$2,77(\pm 0,04) \cdot 10^{-4}$

Обсуждение результатов

Исходя из данных о скоростях щелочного гидролиза мета- и пара-замещенных феноловых эфиров п-толуолсульфокислоты в водной среде, в предыдущем сообщении¹³ нами были уточнены значения σ° для заместителей в мета- и пара-положениях и предложены новые значения $\bar{\sigma}^\circ$ для нитрогруппы как в мета-, так и пара-положениях.

Полученные в настоящей работе данные показывают, что линейная зависимость величин $\lg k$ от постоянных σ° соблюдается и в случае щелочного гидролиза названных эфиров в 60% этанола-водной среде при 60°C.

Как видно из рисунка I, точки как мета-, так и паранитрогруппы коррелируются лучше с новыми постоянными $\bar{\sigma}^\circ$, чем постоянными σ° Тафта или со значениями σ Хамметта.

Параметры корреляции $\lg k$ реакции щелочного гидролиза мета- и пара-замещенных феноловых эфиров п-толуолсульфокислоты в 60% этанола-водной среде при 60°C с постоянными $\bar{\sigma}^\circ$, полученные по методу наименьших квадратов, приведены в таблице 5.

Таблица 5

Корреляция величин $\lg k$ с постоянными $\bar{\sigma}^\circ$ для 60% этанола-водной среды при 60°C.

ρ - наклон, $\lg k_0$ - отрезок ординаты,

r - корреляционный коэффициент,

s - средне-квадратичное отклонение

Заместители в положении	ρ	$\lg k$	r	s
1. Мета- и пара-	2,271($\pm 0,035$)	-3,177($\pm 0,016$)	0,9990	0,041
2. Орто-	1,906($\pm 0,015$)	-3,253($\pm 0,020$)	0,9996	0,0173

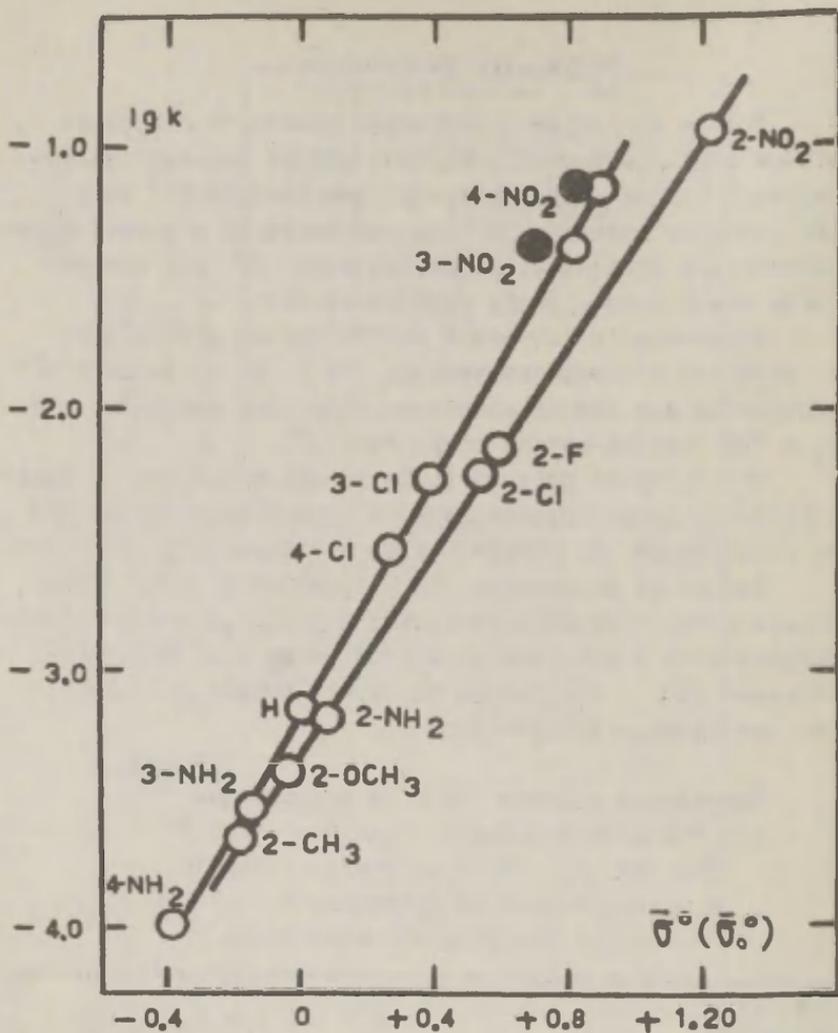


Рис. I. Зависимость $\lg k$ от σ° при 60°C для 60% этанола-водной среды.

● - значения σ° Тафта.

○ - значения $\bar{\sigma}^\circ$ ($\bar{\sigma}_o^\circ$)

С целью вычисления значений σ° для орто-заместителей нами использовалось уравнение

$$\sigma^{\circ} = \frac{\lg k - \lg k_0}{\rho} \quad (1),$$

где k — константа скорости щелочного гидролиза орто-замещенного фенолового эфира *p*-толуолсульфокислоты в воде;

$\lg k_0$ отрезок ординаты, найден из корреляции скоростей мета- и пара-замещенных феноловых эфиров *p*-толуолсульфокислоты и постоянных σ° ;

ρ — угловой коэффициент этой корреляции.

Определенные σ° приведены в таблице 6.

Таблица 6

Постоянные σ° для орто-заместителей

Заместитель	Для водной среды				Для среды 60% водного этанола
	$\sigma^{\circ}_{60^{\circ}}$	$\sigma^{\circ}_{50^{\circ}}$	$\sigma^{\circ}_{40^{\circ}}$	$\sigma^{\circ}_{\text{ср.}}$	
NO ₂	1,224	1,248	1,268	1,247	0,995
F	0,573	0,597	0,619	0,596	0,456
Cl	0,540	0,541	0,539	0,540	0,404
NH ₂	0,069	0,072	0,082	0,074	0,026
OCH ₃	-0,031	-0,027	-0,044	-0,034	-0,067
CH ₃	-0,178	-0,194	-0,201	-0,191	-0,218

В случае водной среды величины σ° были определены при трех температурах и найдены средние значения для σ° , причем исходили из значений $\lg k$ и ρ , приведенных в предыдущем сообщении ¹³.

Из данных в таблице 6 следует, что постоянные σ° , вычисленные при трех температурах для водной среды, совпадают с большей точностью, причем постоянные

σ_o° для водной среды и 60% этаноло-водной среды значительно различаются.

Попытаемся теперь считать величины $\bar{\sigma}_o^\circ$ для водной среды "истинными" постоянными σ_o° для орто-заместителей и использовать их для корреляции других данных.

На рисунке I относительно $\bar{\sigma}_o^\circ$ отложены $\lg k$ реакции щелочного гидролиза замещенных фениловых эфиров $\lg k$ п-толуолсульфокислоты в 60% водном этаноле. Видно, что точки для мета- и пара-замещенных производных укладываются на одну и орто-замещенных эфиров на вторую отдельную прямую. Соответствующие параметры корреляции приведены в таблице 5. Следовательно, мы не имеем права рассмотреть орто-замещенные производные по аналогии с пара-замещенными производными, так как различие в реакционной способности пара- и орто-замещенных производных выявляются уже из кинетических данных для одной и той-же реакции в различных растворителях.

Нами были вычислены по методу наименьших квадратов значения z_o^* и z_o^c в формуле^{II}

$$\bar{\sigma}_o^\circ = z_o^* \sigma^* + z_o^c \sigma_c^+ \quad (2)$$

Найдено, что $z_o^* = 0,193 \pm 0,043$

$$z_o^c = 0,201 \pm 0,168$$

(для заместителей: Cl, F, NH₂, OCH₃, CH₃).

Исходя из величин z_o^* и z_o^c можно было бы сказать, что индукционный эффект оказывает из орто-положения, по-видимому, больше влияния чем из мета- и пара-положений ($z_m^* = 0,143$, $z_p^* = 0,110$). Однако нельзя не заметить, что уравнение (2) в случае орто-заместителей соблюдается вообще плохо. В связи с этим делать какие-либо определенные выводы исходя из полученных значений z_o^* и z_o^c вряд ли правомочно.

Можно допустить, что причиной "орто-эффекта" при исследуемой нами реакции является разное влияние эффекта поля из орто-положения по сравнению пара- или мета-положения-

ми. В связи с этим можно предположить, что постоянные σ° , определенные нами, применимы кроме данной реакции в случае других реакций, для которых мета- и пара-замещенные производные коррелируются постоянными $\bar{\sigma}^\circ$ (σ° Тафта).

В ы в о д ы

1. Измерены константы скорости щелочного гидролиза орто-замещенных арилтозилатов в воде при температурах 40, 50 и 60°C и 13 арилтозилатов в 60% этаноле-водной среде при 60°C.
2. Определены индукционные постоянные σ° в случае орто-заместителей для водной и 60% этаноле-водной среды.
3. Показано, что для орто- и пара-замещенных производных бензола влияние структурных факторов на реакционную способность в случае двух разных сред неодинаково.
4. Показано, что величины $\lg k$ щелочного гидролиза арилтозилатов в 60% этаноле-водной среде при 60°C лучше коррелируются с уточненными значениями $\bar{\sigma}^\circ$ постоянных σ° Тафта.

Л и т е р а т у р а

1. L.P. Hammett, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill, Book Co., N.Y., 1940.
2. H.H. Jaffe, Chem.Revs., 33, 191 (1953).
3. В.А. Пальм, Успехи химии, 30, 1069 (1961).
4. J.D. Roberts, R.A. Carboni, J. Am. Chem. Soc., 77, 5554 (1955).
5. R.W. Taft, Jr., глава XIII в книге "Пространственные эффекты в органической химии", ИЛ, М, 1960.

6. R.W. Taft, Jr., J. Am. Chem. Soc., 74, 3120 (1952).
7. R.W. Taft, Jr., J. Am. Chem. Soc., 79, 4231 (1953).
8. R.W. Taft, Jr., M.Y. Newman, F.H. Verhoek, J. Am. Chem. Soc., 72, 4511 (1950).
9. M. Charton, Can. J. Chem., 38, 2493 (1960).
10. M. Charton, J. Am. Chem. Soc., 86, 2033 (1964).
11. В.А. Пальм, А.В. Туулметс, настоящий сборник, I вып. I, 33 (1964).
12. В.А. Пальм, Р.В. Визгерт, Докл. Акад. Наук СССР, 142, 1091 (1962).
13. В.М. Маремяз, В.А. Пальм, настоящий сборник, I, вып. 2, 85 (1964).
14. Ч. Сьюттер, Химия органических соединений серы, ч. II, 337, ИЛ., 1951.
15. F. Bell, J. Chem. Soc., 1930, 1981
16. E. Hazlet, J. Am. Chem. Soc., 59, 287 (1937).
17. F. Ullmann, O. Loewenthal, Ann., 332, 64 (1904).
18. G.M. Bennett, G.L. Brooks, S. Glasstone, J. Chem. Soc., 1935, 1821.
19. F. Reverdin, P. Crépieux, Bull. soc. chim., (3) 25, 1044 (1901).
20. F. Reverdin, P. Crépieux, Bull. soc. chim., (3), 27, 745 (1902).
21. H. Lund, J. Bjerrum, J. Ber., 64, 211 (1931).

The Investigation of the Kinetics of the Alkaline Hydrolysis of Substituted Phenyl p-Toluene Sulphonates. II. An Attempt of the Determination of the Inductive Constants σ° for ortho-Substituted Phenyls.

V.M.Maremäe, J.R.Asenbush

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

Received February 25, 1965

Summary

The rate constants ($l \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$) of alkaline hydrolysis for several ortho-substituted phenyl p-toluene sulphonates in water at 40, 50 and 60°C and ortho- meta- and para-substituted phenyl p-toluene sulphonates in 60 per cent aqueous ethanol at 60°C were determined spectrophotometrically. The data obtained are listed in Tables 3 and 4.

The σ° values for ortho-substituted phenyls were calculated according to the eq. (1) using the data for water solution at three temperatures and the mean values $\bar{\sigma}^{\circ}$ obtained (see Table 6).

The correlation of $\bar{\sigma}^{\circ}$ values with σ^* and σ values for ortho-substituents was performed according to the equation¹¹:

$$\bar{\sigma}^{\circ} = z_{\sigma}^* \sigma^* + z_{\sigma}^{\circ} \sigma^{\circ}$$

and the values $z_{\sigma}^* = 0.193 \pm 0.043$ and $z_{\sigma}^{\circ} = 0.201 \pm 0.168$ were obtained by the least square treatment. This correlation is much worse than in the case of σ° for meta- and para-substituted phenyls and the constant z_{σ}° seems to be physically meaningless.

In Fig. 1 the plot of $\lg k$ values in 60 per cent aqueous ethanol vs. $\bar{\sigma}^{\circ}$ values is presented. For meta- and para-substituted phenyls the $\bar{\sigma}^{\circ}$ values obtained in our previ-

ous study are used. It is obvious that the points for ortho-substituents are placed on a different straight line compared with the line for meta- and para-substituents. The ortho-line does not cross the origin of coordinates (the point for H is deviating).

This is a striking example showing that the σ° values do not belong to the same unique set with the σ° values for meta- and para-substituted phenyls. Consequently σ° values do not represent a quantitative measure of the pure inductive effect of ortho-substituted phenyls although the steric effects are excluded. There seems to exist principal difference between the nature of polar effects exhibited by ortho-substituted phenyls on the one hand and meta- and para-substituted phenyls on the other hand.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИОРГАНОСИЛАНОВ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ АГЕНТАМИ.

1. Реакции со спиртами.

В.В.Королько, в.О.Рейхсфельд.

Ленинградский технологический институт им.Ленсовета
кафедра ООС и СК. Ленинград Ф-13, Загородный пр.49

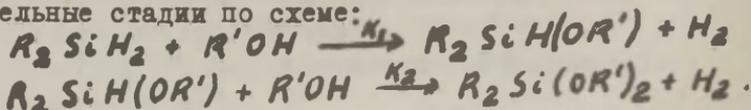
Поступило 26 февраля 1965 г.

Кинетическое изучение реакций моноорганосиланов /МОС/ с нуклеофильными агентами /НА/ /спиртами, фенолами, кислотами, аминами/ в протопфильных растворителях^{1,2} показало, что они протекают, как трехстадийные параллельно-последовательные реакции, по двум вариантам нуклеофильного замещения $S_N 2$ /Ингольда-Хьюза/ в зависимости от нуклеофильности НА: нуклеофильные агенты, обладающие высокой нуклеофильностью, взаимодействуют с МОС по молекулярному механизму, а нуклеофилы с низкой нуклеофильностью - по ионному механизму.

Установлено, что реакционная способность связей Si-H определяется конкуренцией индуктивного эффекта заместителя и его способностью к сопряжению с 3d-орбитами атома кремния, а также стерическими факторами, причем на первой и второй стадиях реакционная способность связей Si-H определяется в первую очередь соотношением между индукционным эффектом и $p\pi-d\pi$ сопряжением, а на третьей стадии - стерическим эффектом.

Однако установленные для МОС закономерности не дают возможности оценить влияние количества углеродородных радикалов, связанных с кремнием, на реакционную способность связей Si-H в органосиланах. Из обобщения литературных данных В.А.Пономаренко³ делает вывод, что введение углеродородного радикала уменьшает реакционную способность органосиланов: $R_3 SiH < R_2 SiH_2 < R SiH_3$. Но этот ряд выведен только качественно. В связи с этим представляло интерес кинетическое изучение аналогичных реакций диор-

ганосиланов /ДОС/⁴, протекающих в две параллельно-последовательные стадии по схеме:



В качестве объектов исследования были выбраны диметилсилан /C₆H₅/₂SiH₂ /ДМС/, фенилгексилсилан /C₆H₅/н-C₆H₁₃/SiH₂ /ФГС/, дибутилсилан /н-C₄H₉/₂SiH₂ /ДБС/ и спирты, с заместителями при CH₂OH группе, способными в различной степени сопрягаться с кислородным атомом гидроксила: бензиловый, коричный, *п*-фенилэтиловый и амиловый.

Для выявления влияния отдельных эффектов на реакционную способность силанов в качестве критериев реакционной способности выбраны константы скорости первой и второй стадий реакции k_1 и k_2 , их отношение k_1/k_2 , характеризующее изменение реакционной способности связи Si-H под влиянием присоединившегося алкоксила, и E_1/E_2 , позволяющее исключить из рассмотрения стерические факторы.

Для оценки влияния индуктивных эффектов и эффектов сопряжения было проведено сравнение указанных критериев с универсальными константами заместителей σ^* Тафта.

Кинетика реакций изучалась волуметрически при строго выдержанном молярном соотношении силан:спирт=1:2 в диметилформамиде /ДМФ/ при температурах 90, 100 и 110°C.

Константы скоростей k_1 и k_2 , рассчитанные методом временных отношений¹, и вычисленные на их основе энергии активации E_1 и E_2 приведены в таблицах №1 и №3, соответственно.

Как видно из данных таблицы №1 реакционная способность ДОС падает в ряду ДМС > ФГС > ДБС, что соответствует уменьшению электроноакцепторных свойств заместителей, связанных с атомом кремния, т.е. уменьшению величины положительного заряда на атоме кремния. Это обстоятельство позволяет предположить, что реакции ДОС со спиртами, как и аналогичные реакции МОС, протекают по

Таблица 1

Константы скорости k_1 и k_2 /л-моль⁻¹мин⁻¹/ первой и второй стадий реакций ДЭС со спиртами.

Спирт	G^* K	90°C			100°C			110°C		
		k_1/k_2	k_1	k_2	k_1/k_2	k_1	k_2	k_1/k_2	k_1	k_2
					<u>/C₆H₅/₂ SiH₂</u>					
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	+0.600	42.2	1.22	0.029	46.7	1.18	0.025	119	1.84	0.015
C ₆ H ₅ CH=CHCH ₂ OH	+0.410	2.57	0.22	0.087	3.16	0.60	0.19	20.4	1.69	0.083
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ OH	+0.215	11.92	0.89	0.074	13.70	1.07	0.078	14.0	1.56	0.11
C ₅ H ₁₁ OH	-0.125	16.26	0.94	0.058	19.03	1.11	0.058	22.9	1.45	0.063
					<u>/C₆H₅//C₆H₁₃/SiH₂</u>					
C ₆ H ₅ CH ₂ OH		33.5	0.45	0.014	34.50	0.53	0.015	36.5	0.66	0.018
C ₆ H ₅ CH=CHCH ₂ OH		1.17	0.07	0.061	3.34	0.14	0.043	0.5	0.14	0.244
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ OH		7.72	0.34	0.043	5.26	0.48	0.090	4.2	0.54	0.13
C ₅ H ₁₁ OH		12.99	0.35	0.027	8.79	0.43	0.049	15.4	0.59	0.038
					<u>/C₄H₉/₂ SiH₂</u> реагирует очень медленно					

механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения

S_N2 . В то же время падение реакционной способности ДЭС происходит симбатно с уменьшением влияния стерического эффекта заместителей при атоме кремния. Отсюда следует, что, как и в случае МЭС, на первой стадии реакции стерический эффект играет второстепенную роль. На это указывают и данные таблицы №2, в которой приведены константы скорости реакций бензидового и β -фенилэтилового спиртов с фенилсиланом /ФС/ /данные работы [2], пересчитанные на температуры 90, 100 и 110°C/ и ДЭС.

Таблица 2

Константы скорости реакции k_1 /л-моль⁻¹мин⁻¹/ ФС /1/ и ДЭС с бензидовым и β -фенилэтиловым спиртами.

спирт	$C_6H_5SiH_3$			$/C_6H_5/_2SiH_2$		
	90°C	100°C	110°C	90°C	100°C	110°C
$C_6H_5CH_2OH$	0.63	0.95	1.42	1.22	1.17	1.84
$C_6H_5CH_2CH_2OH$	0.45	0.70	1.11	0.89	1.07	1.56

Из таблицы 2 видно, что введение в ФС второго фенильного радикала не понижает, а повышает реакционную способность Si-H связей. Это может быть объяснено, во-первых, несущественным влиянием стерического фактора и, во-вторых, преобладанием индуктивного эффекта фенила над эффектом его сопряжения с атомом кремния. В результате этого, введение второго C_6H_5 радикала приводит к понижению электронной плотности на центральном атоме кремния и, следовательно, облегчается его нуклеофильная атака.

Реакционная способность Si-H связей определяется также и природой и строением атакующего агента. Так, отсутствие корреляции индукционных констант σ^* заместителей, связанных с CH_2OH группой спирта, /см. табл. 1/ с константой скорости первой стадии реакции k_1 указывает на существенное влияние эффекта сопряжения заместителя с кислородным атомом в алкоксиде.

О реакционной способности триорганосиланов $R_2SiH(OR')$

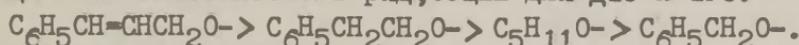
/ТОС/ и о ее зависимости от природы присоединившегося алкоксила можно судить анализируя значения отношений k_1/k_2 и E_1/E_2 /см.табл.1 и 3/.

Таблица 3

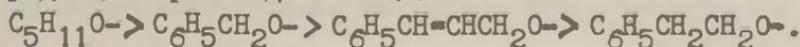
Энергии активации E_1 и E_2 /ккал/моль/ первой и второй стадий реакций ДЭС со спиртами.

спирт	/C ₆ H ₅ / ₂ Si H ₂			/C ₆ H ₅ //н-C ₆ H ₁₃ /Si H ₂		
	E ₁	E ₂	E ₁ /E ₂	E ₁	E ₂	E ₁ /E ₂
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	5.7	-8.6	-	5.2	4.0	1.32
C ₆ H ₅ CH=CHCH ₂ OH	28.2	-0.6	-	9.1	19.4	0.47
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ OH	7.8	5.5	1.41	6.9	15.0	0.46
н-C ₅ H ₁₁ OH	5.9	1.1	5.29	7.1	4.7	1.50

Применение в качестве критерия реакционной способности k_1/k_2 позволяет расположить ТОС, в зависимости от природы присоединившегося алкоксила, по убывающей реакционной способности в ряд, общий для ДЭС и ФГС:



Если же за критерий принять отношение E_1/E_2 , то ТОС по убывающей реакционной способности расположатся в ряд /для производных ФГС/:



Анализ этих рядов приводит к выводу, что уменьшение реакционной способности ТОС происходит одновременно с уменьшением значений индукционных констант σ^* заместителей в алкоксиле. Исключение составляет лишь производное бензильного спирта, выпадение которого из общей зависимости объясняется большими пространственными затруднениями, вызываемыми фенильным кольцом, расположенным в непосредственной близости к реакционному центру /первый ряд/. В ряде выведенном на основании критерия E_1/E_2 из общей зависимости выпадает производное амило-

вого спирта, для которого исключена возможность сопряжения амилового радикала с кислородным атомом.

Таким образом, из вышесказанного следует, что на второй стадии реакций ДФС со спиртами имеет место сложная конкуренция всех трех эффектов.

Оказалось, что энергии активации E_2 второй стадии реакций бензилового и коричневого спиртов с ДФС имеют отрицательный знак. Отрицательные значения $E_{\text{акт}}$ могут иметь место только в случаях, когда реакция протекает через промежуточную стадию с участием растворителя⁵. Активная роль растворителя /ДМФ/ в изучаемых реакциях несомненна. Однако этот вопрос должен явиться предметом специального изучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДФС был синтезирован с 70 % выходом по методу, описанному для получения хлорфенилсилана⁶.

ФГС получался присоединением к ФС гексена-1 /соотношение 1:1/ в присутствии перекиси бензоила /2.5 % мольных/ при температуре 70°C. Выход - 60 % от теории.

ДБС был выделен в качестве побочного продукта при синтезе бутилсилана.

Спирты были высушены над CaCl_2 , перегнаны над металлическим Са и фракционированы на ректификационной колонке.

ДМФ кипятился над небольшим количеством LiH и затем перегонялся.

Все указанные силаны и спирты имели константы, совпадающие с литературными.

Кинетика реакций изучалась в приборе Чугаева-Церевитинова. Температура реакций термостатировалась с точностью $\pm 0.2^\circ\text{C}$.

Л и т е р а т у р а

1. В.О.Рейхсфельд, В.А.Прохорова, ЖЛХ, 31, 2613 /1961/.
2. В.А.Прохорова, Кандидатская диссертация, ЛТИ им.Ленсовета, 1964 г.
3. А.Д.Петров, В.Ф.Миронов, В.А.Пономаренко, Е.А.Чернышев, Синтез кремнийорганических мономеров, АН СССР, М. 1961 г. стр.14, 457.
4. W.H.Nebergall, J.Am.Chem.Soc., 72, 4702 (1950).
5. A.A.Frost, R.G.Fearson, Kinetics and mechanism, N.Y.1956, p.104.
6. В.О.Рейхсфельд, ЖОХ, 31, 1576 /1961/.

Interaction of Diorganosilanes with Nucleophilic Agents.

I. Reactions with Alcohols

V.V.Korolko, V.O.Reikhsfeld

Lensoviet Technological Institute, Leningrad

Received February 26, 1965

S u m m a r y

The kinetics of the interaction of diphenylsilane(DPS), phenylhexylsilane(PHS) and dibutylsilane(DBS) with benzyl, cinnamal, β -phenylethyl and amyl alcohols in dimethylformamide at 90, 100 and 110° has been studied by the volumetric method. Second order rates constants of the first (k_1) and second (k_2) steps of the reactions and the corresponding activation energies were calculated. It was established that reactivity of the diorganosilanes (DOS) decreases in the series DPS > PHS > DES. It shows that the S_N2 mechanism can be applied to this reactions and the steric hindrances seem to be not considerable at the first stage.

The lack of the correlation between k_1 and σ^* of the substituents connected to CH_2OH groups of the alcohols shows the essential role of the resonance in the molecules of the attacking agents. From the comparison of the k_1/k_2 and E_1/E_2 ratios the conclusion has been developed about the influence of the alcohol radical, connected to the DOS, on the reactivity of the Si-H bond. The competition of three effects, induction, resonance, and steric, determines the reactivity in question.

О ПРИЛОЖИМОСТИ УРАВНЕНИЯ ГАММЕТТА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ВЛИЯНИЯ
ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ ТРИАРИЛ-
МЕТАНОВОГО РЯДА В КАРБИНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

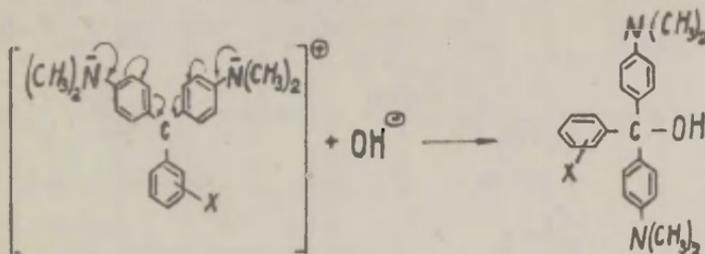
Г.С.Идлис, О.Ф.Гинзбург

Ленинградский технологический институт им.Ленсовета

Поступило 27 февраля 1965 г.

Ранее было показано¹⁻³, что влияние заместителей, находящихся в пара- и мета-положениях к центральному углеродному атому, на значение ρ_{K_r} красителей группы малахитового зеленого хорошо описывается уравнением Гамметта. При этом $\rho = 1,98$, а коэффициент корреляции $r = 0.983$.

Влияние характера и положения заместителей должно сказываться и на скорости превращения красителей в карбинолы, протекающего в щелочных средах по уравнению:



Данные, имеющиеся по этому поводу в литературе, противоречивы. Так, например, в работе Жулия⁴ утверждается, что наличие любого заместителя, независимо от его природы и положения, уменьшает константу скорости. Напротив, в работах Сигена^{5,6} показано, что галогены, находящиеся в фенильном ядре, свободном от диметиламиногрупп, в пара- и мета-положениях к центральному углеродному атому, увеличивают скорость процесса моляризации карбинолов. Однако

при попытке связать приведенные Сигеном константы скорости со значениями ρ Гамметта, мы нашли, что коэффициент корреляции в этом случае равен только 0.65.

Все это нас побудило изучить кинетику образования карбинольных соединений красителей группы малахитового зеленого с тем, чтобы установить, действительно ли влияние характера и положения заместителей на скорость этого процесса не может быть описано при помощи уравнения Гамметта.

Полученные нами данные представлены ниже.

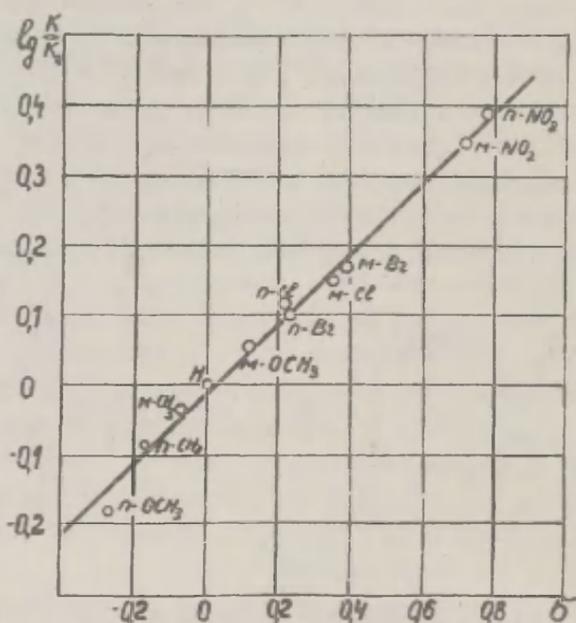


График зависимости $\lg K/K_0$ от постоянных Гамметта для реакции образования карбинолов из красителей группы малахитового зеленого в водных растворах при $20 \pm 0.1^\circ$.

Как видно из графика, влияние заместителей на скорость процесса моляризации карбинолов триарилметаново-

го ряда удовлетворительно описывается уравнением Гамметта
При этом $\rho = 0,52$, а коэффициент корреляции $r = 0.992$.

В ы в о д ы

Уравнение Гамметта пригодно для описания влияния заместителей на скорость превращения красителей группы малахитового зеленого в карбинольные соединения.

Л и т е р а т у р а

1. О.Ф.Гинзбург, Э.И.Квят, Г.С.Идлис, ЖОХ, 32, 2633(1962).
2. О.Ф.Гинзбург, П.М.Завлин, Э.И.Квят в сборнике "Корреляционные уравнения в органической химии", т.1 стр.230, Тарту, 1962.
3. M.Rithey, J.Am.Chem.Soc., 84, 2349, 1962.
4. M.Jillois, Cahier de physique, 75-76, 43, 1956.
5. R.Cigen, Acta chem.Scand., 17, 2083, 1963.
6. R.Cigen, Acta chem.Scand., 18, 157, 1964.

On Application of Hammett's Equation for Describing
the Influence of the Substituents on the Rate of
Transformation of the Dyes of the Triarylmethane
Type in Carbinol Compounds.

G.S.Idlis, O.F.Ginsburg

Leningrad Institute of Technology, Leningrad

Received February 27, 1965

Summary

The kinetics of the hydroxylation of dyes of the triarylmethane type (see the Russian text) is reinvestigated. The $\lg k/k_0$ values are correlated by Hammett's σ -values: $\rho = 0,52$, $r = 0.992$.

The kinetic data taken from literature⁴⁻⁶ lead to the absence of correlation or a very poor correlation only.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ
В ВОДЕ. П. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФИРОВ С ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНЫМИ
ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В АЦИЛЬНМ РАДИКАЛЕ

И.В.Тальвиц, В.А.Палым
Тартуский государственный университет, лаборатория
химической кинетики и катализа,
г.Тарту, Эст.ССР

Поступило 18 марта 1965 г.

В предыдущем сообщении^I нами была обнаружена хорошая корреляция между логарифмами констант скоростей кислотного гидролиза этиловых эфиров карбоновых кислот в воде и стерическими постоянными E_s , с учетом гиперконъюгационной составляющей. Однако точка для $CCl_3COOC_2H_5$ резко выпала из этой корреляции, поскольку скорость гидролиза этого эфира оказалась значительно больше, чем следует из значения E_s^o для заместителя CCl_3 . Нами было высказано предположение, что это связано с изменением механизма реакции от $A_{Ac}2$ к $A_{AL}2$ или $A_{AL}2$. Основываясь на приведенных в^I данных, по сути дела нельзя было с полной определенностью утверждать, что причиной указанного отклонения является только кислотный гидролиз по механизму $A_{AL}1$ или $A_{AL}2$. В связи с этим в настоящей работе нами было предпринято тщательное исследование кинетики гидролиза $CCl_3COOC_2H_5$, $CHCl_2COOC_2H_5$ и $NO_2CH_2COOC_2H_5$ при различных концентрациях HCl . Полученные значения псевдомолекулярных констант k_I приведенные в таблице 5, находятся в линейной зависимости от концентрации соляной кислоты C_{HCl} . Соответствующий пример для $CCl_3COOC_2H_5$ приведен на рис.1.

По формуле $k_I = k_o + k_{HCl} \cdot C_{HCl}$, где k_o - константа скорости спонтанного гидролиза, k_{HCl} - константа ско-

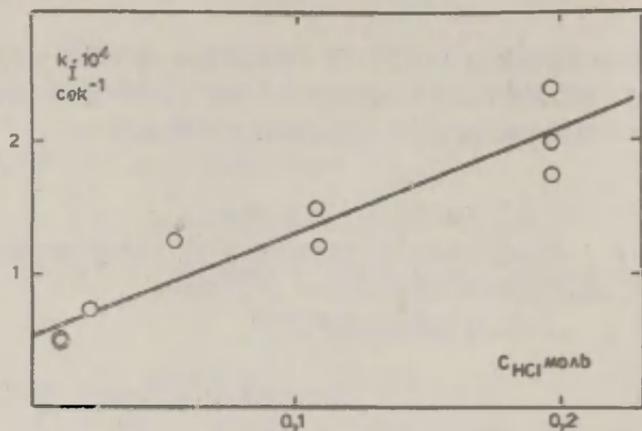


Рис. I. Зависимость псевдомолекулярной константы скорости гидролиза k_I от концентрации HCl для $CCl_3COOC_2H_5$ при $60^\circ C$.

рости кислотного гидролиза, с использованием метода наименьших квадратов, были рассчитаны величины k_0 и k_{HCl} для всех исследованных сложных эфиров. Величины k_0 и k_{HCl} приведены в таблице I с указанием пределов (по Стьюденту²), в которых указанные константы находятся с 99% вероятностью.

Таблица I

Константы кислотного и спонтанного гидролизом при $60^\circ C$

Сложный эфир	k_0 в $сек^{-1}$	$k_{HCl} \cdot \frac{B}{I} \cdot сек^{-1}$ л.моль ⁻¹
$CCl_3COOC_2H_5$	$(1,14 \pm 0,17) \cdot 10^{-3}$	$(4,06 \pm 1,45) \cdot 10^{-3}$
$CHCl_2COOC_2H_5$	$(0,54 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$	$(7,84 \pm 1,35) \cdot 10^{-4}$
$NO_2CH_2COOC_2H_5$	$(2,55 \pm 1,56) \cdot 10^{-6}$	$(1,39 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$

По уравнению:

$$\lg k = \lg k_0 + E_a^* + h \left(n_H - 3 + \frac{n_C}{2,5} \right) \quad (1)$$

приведенной в I для сложных этиловых эфиров алифатических кислот, гидролизующихся в водной среде по механизму Δ_{Ac}^2 , были вычислены константы скорости кислотного гидролиза по механизму Δ_{Ac}^2 для $CCl_3COOC_2H_5$ и $CHCl_2COOC_2H_5$.

$$CCl_3COOC_2H_5: k_{Ac}^2 = 9,20 \cdot 10^{-5} \text{ л.моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$$

$$CHCl_2COOC_2H_5: k_{Ac}^2 = 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ л.моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$$

Как видно из таблицы I, k_{HCl} для $CCl_3COOC_2H_5$ и $CHCl_2COOC_2H_5$ намного больше k_{Ac}^2 , вычисленной по уравнению (I). Разность $k_{HCl} - k_{Ac}^2$ может быть отнесена за счет гидролиза по механизму Δ_{Ac}^1 .

Эфир	$k_{AL} = k_{HCl} - k_{Ac}^2$, л.моль ⁻¹ сек ⁻¹
$CCl_3COOC_2H_5$	$3,97 \cdot 10^{-3}$
$CHCl_2COOC_2H_5$	$6,02 \cdot 10^{-4}$

На рисунке 2 величины $\lg k_{Ac}$ для $CCl_3COOC_2H_5$ и $CHCl_2COOC_2H_5$ и $\lg k_{NO_1}$ для $NO_2CH_2COOC_2H_5$ отложены относительно индукционных констант σ^* Тафта.

Указанные три величины дают прямую I. Правда, расположение точки для $NO_2CH_2COOC_2H_5$ на этой прямой может быть, в принципе, случайностью, так как стерическая постоянная для группы NO_2CH_2- неизвестна, и нет возможности оценить долю кислотного гидролиза $NO_2CH_2COOC_2H_5$ по механизму Δ_{Ac}^2 . Считая, что $NO_2CH_2COOC_2H_5$ гидролизуеться почти полностью по алкил-кислородному механизму, стерическая постоянная E_s^* для NO_2CH_2- должна быть меньше -2,8.

Прямая II на рис. 2 представляет зависимость между логарифмами констант спонтанного гидролиза при 60°C и индукционными постоянными σ^* . Точка для $CH_2ClCOOC_2H_5$ вычислена косвенным путем, по уравнению Аррениуса, исходя из значения k_0 для $CH_2ClCOOC_2H_5$ при 25°C, равной $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ сек}^{-1}$, и энергии активации спонтанного гидролиза

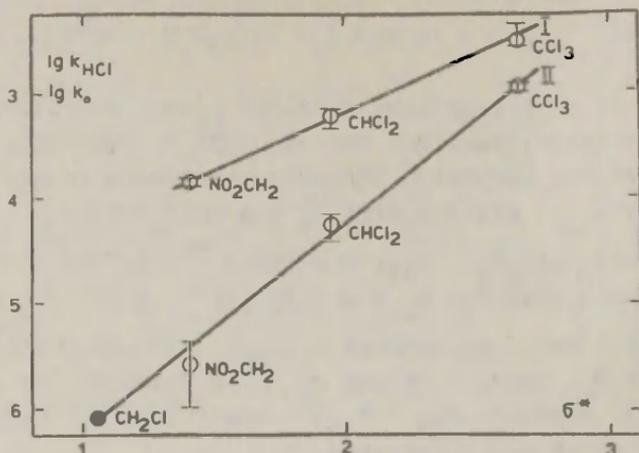


Рис.2. I. Зависимость между индукционными константами заместителей σ^* и логарифмом k_{HCl} при 60°C .

II. Зависимость между σ^* и логарифмом константы k_0 спонтанного гидролиза при 60°C .

$\text{CH}_2\text{ClCOOCH}_2\text{Cl}$ при 55°C , равной 11070 кал^4 .

Для точек $\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{CHCl}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ и $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ на рис.2 указаны пределы, в которых константы скорости спонтанного гидролиза находятся с 99% вероятностью.

Величины $\lg k_0$ и ρ^* в уравнении Тафта имеют в случае кислотного и спонтанного гидролиза следующие значения:

Таблица 2

Реакция	$\lg k_0$	ρ^*
Кислотный гидролиз	-5,45	1,13
Спонтанный гидролиз	-8,24	2,00

Указанные результаты подтверждают правильность нашего предположения¹, что в случае сильно электроотрицательных заместителей в ацильном радикале кислотный гидролиз этиловых эфиров может идти по механизму A_{Ac}^1 (скорость реакции по A_{Al}^1 становится намного больше, чем по механизму A_{Ac}^2).

Предполагая для спонтанного гидролиза этих эфиров механизм V_{Ac}^2 , как указано в³ и в⁴, логарифмы констант спонтанного гидролиза должны были бы кроме индукционных констант σ^* зависеть также и от стерических постоянных заместителей E_s^o и от гиперконъюгационного фактора. Полученная линейная зависимость между логарифмами констант спонтанного гидролиза и индукционными константами σ^* может рассматриваться, как свидетельство о протекании гидролиза не по механизму V_{Ac}^2 .

Однако эта проблема требует более подробного обсуждения. Дело в том, что величины $(E_s^o + \Delta nh)$ для заместителей CH_2Cl , $CHCl$ и CCl_3 находятся в приближенной линейной зависимости от постоянных σ^* . В связи с этим величины $\lg k$ для щелочного гидролиза соответствующих этиловых эфиров находятся в приближенной линейной зависимости от σ^* с формальным $\rho^* = 1,4$. Такое же положение может иметь место в случае спонтанного гидролиза. Следовательно, сам факт линейной зависимости между $\lg k_o$ и не является еще достаточным доказательством против механизма V_{Ac}^2 , если принять, что указанная случайная зависимость между $(E_s^o + \Delta nh)$ и σ^* распространяется и на заместитель CH_2NO_2 .

Если наблюдаемое значение ρ^* содержит в скрытом виде также и влияние стерического эффекта и гиперконъюгации, то истинное значение ρ^* должно равняться 2,9, если принять, что δ и h равны величинам, характеризующим кислотный и щелочный гидролиз в воде^{1,7}. Мы имели бы тогда следующую картину:

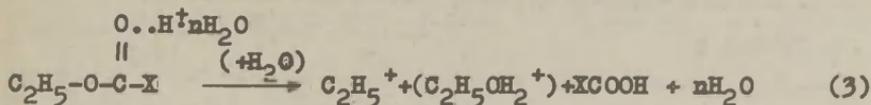
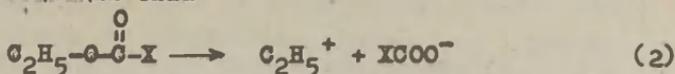
Таблица 3

Р е а к ц и я	ρ^*
Щелочный гидролиз при 25°C	2,29 ⁷
Спонтанный гидролиз	2,9
Кислотный гидролиз	0,0 ^I

В случае нуклеофильной атаки на карбонильную группу (механизм V_{Ac}^2) изменение полярности реакционного центра при активации должно быть у спонтанного гидролиза промежуточным между тем, что имеет место в случае щелочного и кислотного гидролиза. Следовательно, также и величина ρ^* для спонтанного гидролиза должна иметь промежуточное значение. В случае кислотного гидролиза наблюдаемое значение ρ^* является разностью между величинами ρ^* для реакций протонизованной формы эфира с водой и кислотной диссоциации протонизованной формы. Для последней реакции ρ^* несомненно больше нуля, однако, в связи с особенностями протонизации карбонильных соединений, абсолютное его значение должно быть небольшим⁸. Во всяком случае эта величина намного меньше $\rho^* = 2,29$ для щелочного гидролиза. Это относится также и к ρ^* для реакции протонизованной формы с водой, поскольку соответствующая разность равна нулю. Таким образом величина $\rho^* = 2,9$ для спонтанного гидролиза не является промежуточным между щелочным и кислотным гидролизом. Это является аргументом против механизма V_{Ac}^2 .

Вернемся теперь к данным в таблице 2. Относительные значения ρ^* для кислотного гидролиза по механизму A_{Alk}^1 и для спонтанного гидролиза вполне соответствуют тому, что следует ожидать в случае, если спонтанный гидролиз идет по механизму S_N (алкил-кислородный механизм). Это означало бы, что обе реакции идут по аналогичному механизму, когда скорость реакции лимитируется мономоле-

кулярной диссоциации типа



Чем более электроотрицательной является сама уходящая группа, тем меньшее увеличение этой электроотрицательности может быть достигнуто в результате присоединения протона к ней. Этим и обуславливается меньшее значение ρ^* в случае кислотного гидролиза по A_{alk}^1 , по сравнению со спонтанным гидролизом.

Таким образом мы видим, что могут быть приведены некоторые доводы в пользу S_N механизма спонтанного гидролиза. Однако окончательно эта проблема еще не может быть решена.

Если имеет место механизм S_N , то константы скорости могут быть вычислены по уравнению Тафта, пользуясь данными из таблицы 2. В случае механизма V_{Ac}^2 , с учетом $\rho^* = 2,9$ (из таблицы 3) и принимая для σ и ρ значения, характеризующие щелочный гидролиз, а для резонансной составляющей $\psi = -3,85^{10}$, мы имеем

$$\lg k = -8,98 + 2,96\rho^* + 0,78V_{Ac}^2 - 0,261\sigma - 3,85\rho \quad (4)$$

где $R = 1$, если карбонильная группа сложного эфира соединена с π -электронной системой, а во всех остальных случаях $R = 0$. Величины, вычисленные указанным образом, приведены в таблице 4.

Мы видим, что значения констант скоростей для трифторацетата и п-нитробензоата, предсказанные исходя из двух возможных механизмов спонтанного гидролиза, значительно различаются. Поэтому можно надеяться, что измерение скорости спонтанного гидролиза этих эфиров, или хотя бы одного из них, поможет сделать окончательный выбор между указанными

Таблица 4

Значения k_0 вычисленные исходя из предположений о двух возможных механизмах спонтанного гидролиза

Э ф и р	М е х а н и з м	
	S_N	B_{Ac}^2
$CF_3COOC_2H_5$	$0,91 \cdot 10^{-3}$	$4,25 \cdot 10^{-3}$
$-O_2NC_6H_4COOC_2H_5$	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$

механизмами.

Э к с п е р и м е н т а л ь н а я ч а с т ь

Псевдомомолекулярные константы k_I , приведенные в таблице 5 для гидролиза в разбавленных растворах HCl , были измерены спектрофотометрически, с использованием прибора СФ-4.

Таблица 5

Псевдомомолекулярные константы k_I в $сек^{-1}$ при различных концентрациях HCl . Температура $60^\circ C$

C_{HCl} моль.л ⁻¹	$CCl_3COOC_2H_5$	$CNCl_2COOC_2H_5$	$NO_2CH_2COOC_2H_5$
0	-	-	$0,475 \cdot 10^{-5}$
0,0107	$1,11 \cdot 10^{-3}$ $1,08 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-4}$ $0,50 \cdot 10^{-4}$	$0,316 \cdot 10^{-5}$
0,0196	-	-	$0,474 \cdot 10^{-5}$
0,0214	-	$0,75 \cdot 10^{-4}$	-
0,0265	$1,17 \cdot 10^{-3}$	-	-
0,0536	-	$1,26 \cdot 10^{-4}$	-
0,0985	$1,77 \cdot 10^{-3}$ $1,80 \cdot 10^{-3}$	-	-
0,1073	-	$1,51 \cdot 10^{-4}$	$1,47 \cdot 10^{-5}$ $1,71 \cdot 10^{-5}$
0,1083	-	$1,22 \cdot 10^{-4}$	-
0,1371	$1,68 \cdot 10^{-3}$ $1,66 \cdot 10^{-3}$	-	-
0,1958	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$2,42 \cdot 10^{-4}$ $1,76 \cdot 10^{-4}$ $2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,73 \cdot 10^{-5}$ $3,15 \cdot 10^{-5}$ $3,14 \cdot 10^{-5}$

Рабочие длины волн и концентраций эфиров приведены в таблице 6.

Таблица 6

Э ф и р	λ μ	концентр., моль.л ⁻¹
CCl ₃ COOC ₂ H ₅	210-211	5·10 ⁻⁴
CHCl ₂ COOC ₂ H ₅	211-214	2·10 ⁻³
NO ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	220	1·10 ⁻³

Поскольку гидролиз NO₂CH₂COOC₂H₅ протекает очень медленно, оптическая плотность после завершения реакции D_{∞} вычислялась по формуле¹⁰:

$$D_0 - D_{\infty} + \frac{(D_0 - D_{t_1})^2}{2(D_0 - D_{t_1}) - (D_0 - D_{t_2})},$$

где $t_2 = 2 t_1$

D_0 - оптическая плотность в момент времени начала реакции ($t = 0$) и D_t - оптическая плотность в момент времени t .

При измерении псевдомомолекулярных констант скоростей гидролиза CHCl₂COOC₂H₅ оказалось, что разность оптических плотностей в начале реакции и в конце реакции зависит от концентрации HCl. С увеличением концентрации HCl разность оптических плотностей уменьшалась. Кроме того, реакция гидролиза оказалась не строго мономолекулярной, хотя при всех опытах избыток HCl был не менее чем пятикратным. В связи с этим полученные данные для этого эфира не могут считаться абсолютно достоверными.

Р е а к т и в ы:

CCl₃COOC₂H₅: т. кип. 167,4-168,4°/753 мм рт.ст.;

$d_4^{20} = 1,3823$; $n_D^{20} = 1,4505$.

$\text{CHCl}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$. т.кип. $157^\circ/760$ мм.рт.ст.; $d_4^{20} = 1,2820$;
 $n_D^{20} = 1,4382$.
 $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$. т.кип. $83^\circ/7,5$ мм.рт.ст.; $d_4^{20} = 1,2008$;
 $n_D^{20} = 1,4250$.

Л и т е р а т у р а

1. И.В.Тальвик, В.А.Палым, Настоящий сборник, т.І, вып.І, 108(1964).
2. Д.М.Батунер, М.Е.Позин. Математические методы в химической технике. Ленинград 1963, стр.480.
3. W.P.Jencks, J.Carrriolo; J.Am.Chem.Soc., 83,1743(1961).
4. E.K.Buranto, N.J.Cleve, Acta Chem.Scand., 17,1584(1963).
5. G.J.Nolan, E.S.Amis, J.Phys.Chem. 65,1556(1961).
6. E.K.Buranto, Anna-Liisa Moisio, Suomen Kemistilehti, B37, 92(1964).
7. И.В.Тальвик. Настоящий сборник, т.І, вып.2, 24I(1964)
8. Д.Л.Халдна. Настоящий сборник, т.І, вып.І, 184(1964)
9. Р.У.Тафт. Пространственные эффекты в органической химии, Москва 1960, гл.ІЗ.
10. В.М.Маремяз, В.А.Палым, Настоящий сборник, т.І, вып.2 85(1964)

The Kinetics and Mechanism of the Acid Catalysed Hydrolysis of Esters in Water. II. The investigation of Esters with Electronegative Groups in the Acyl Part.

I.V.Talvik, V.A.Palm

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

Received March 18, 1965

Summary

A kinetic study of the hydrolysis of $\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (TCA), $\text{CHCl}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ (DCA) and $\text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{COOC}_2\text{H}_5$ (NA) at various concentrations of HCl in water has been performed. The values of the pseudo-unimolecular constants k_I (sec^{-1}) at 60°C are listed in Table 5. By the least square treatment according to the eq.: $k_I = k_0 + k_{\text{HCl}}[\text{HCl}]$ (see Fig. 1) the constants k_0 (sec^{-1}) for neutral hydrolysis and k_{HCl} ($\text{l}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}$) for acid catalysed hydrolysis have been calculated (see Table 1).

The k_{HCl} values found for TCA and DCA are considerably higher compared with the values calculated for the A_{Ac}^2 hydrolysis using eq. (1)¹. So the mechanism of the acid catalysed hydrolysis of TSA and DCA is proved not to be the A_{Ac}^2 . The A_{Alk}^1 or A_{Alk}^2 mechanism was suggested by us previously¹. The differences $k_{\text{Alk}} = k_{\text{HCl}} - k_{\text{calc}}$ were accepted as rate constants for the A_{Alk} hydrolysis. For NA it was assumed $k_{\text{Alk}} = k_{\text{HCl}}$.

The dependence of the $\log k_{\text{Alk}}$ values on the Taft's σ^* values is represented on the Fig.2 (line 1) ($\log k_{\text{Alk}}^* = -5.45$, $\rho^* = 1.13$). The sign and the value of ρ^* are in agreement with the A_{Alk}^1 mechanism.

The plot of $\log k_0$ values vs. σ^* is linear, too ($\log k_0^* = -8.24$, $\rho^* = 2.00$). But the linearity of $\log k_0$ with σ^* by itself does not yet prove the mechanism not being B_{Ac}^2 , because there is an approximate linearity of ($E_s^* + 4nh$) values with σ^* for CH_2Cl , CHCl_2 , and CCl_3 (for CH_2NO_2 the

E_s° value is unknown). If this is the reason the real value of ρ^* for $B_{Ac}2$ hydrolysis should be 2.9. But the ρ^* value for neutral $B_{Ac}2$ hydrolysis should be between the ρ^* values for alkaline and acid hydrolysis. The corresponding comparison shows that it is not (see Table 3). Therefore the mechanism of neutral hydrolysis is not likely $B_{Ac}2$ but rather S_N and it occurs in the same way as the $A_{Alk}1$ hydrolysis (see (2) and (3)).

This conclusion could not be considered as a final one. If the mechanism is S_N the k_o value could be calculated by Taft's equation using the $\log k_o^o$ and ρ^* values mentioned above. If the $B_{Ac}2$ is the case the eq. (4) should be used. The predicted k_o values proceeding from both possible assumptions are represented in Table 4 for trifluoroacetate and p-nitrobenzoate. So the experimental determination of the neutral hydrolysis rates for these esters could probably allow to distinguish between the both mechanisms under consideration.

Experimental

The spectrophotometric technique for rate measurements was used¹. The wavelengths and esters concentrations are listed in Table 6.

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ТЕТРААЛКОКСИСИЛАНОВ

Л.А.Май и И.Я.Штраус

Институт Химии Академии Наук Латвийской ССР, Рига

Поступило 20 марта 1965 г.

Алкоксиды элементов IV группы периодической системы являются интересными объектами для исследования дипольных моментов. Вследствие тетраэдрической конфигурации связей моменты связей C-O, Si-O и т.д. должны компенсироваться, т.е. моменты "остовов" CO₄, SiO₄ и т.д. должны равняться 0. Момент всей молекулы определяется дипольными моментами связей O-R. При жестко - фиксированной пространственной конфигурации связей (групп) O-R результирующий дипольный момент должен быть 0. При полной свободе внутреннего вращения результирующий момент определяется векторной суммой моментов. Сложение моментов связей может быть осуществлено при помощи уравнения Эйранга^{1,2} или по вытекающей из этого уравнения для данного случая простой формуле³

$$\overline{\mu}^2 = 4 m^2 (1 + 3 \cos \beta \cos^2 \alpha)$$

($\overline{\mu}^2$ - среднеквадратический момент молекулы, m - момент связи O-R, β - угол между осями вращения диполей [тетраэдрический], $\alpha = 180^\circ - \beta$. При $m = 1,1 D$ получаем $\overline{\mu}^2 \text{ }^{1/2} = 2,06 D$. Более или менее заторможенное внутрен-

Его вращение должно сказываться на величине дипольного момента, сдвигая его в пределах $\mu = 0$ и $\mu = \mu^2 \frac{1}{2} = \sim 2D$.

Дипольные моменты ортокарбонатов $C(OR)_4$ колеблются вокруг величины $1,1D$ ^{4,5}. Арбузов и Шавна⁵⁻⁷ на основании измерений дипольных моментов 8 тетраалкоксисилоксанов $Si(OR)_4$ с неразветвленными алкильными группами R пришли к выводу, что дипольные моменты в этом ряду практически независимы от природы группы R (все измеренные ими моменты были около $1,66D$). Была предложена пространственная модель, в которой две цепочки OR находятся (колеблются) в одной плоскости, остальные две - в перпендикулярной плоскости⁵⁻⁷.

В настоящей работе определялись дипольные моменты 12 тетраалкоксисилоксанов $Si(OR)_4$ и $Si(OR)_n(OR')_{4-n}$. Пространственная емкость алкильных групп была очень различной (от R - метил до R - трет.бутил). Дипольные моменты определялись тремя методами - методом Дебая⁸ (в бензоле), приближенным методом Уигаси^{9,10} (в бензоле; требуется измерение диэлектрической проницаемости раствора при одной лишь концентрации) и методом Онзагера^{8,11,12}. Для 8 соединений дипольные моменты определялись впервые. Измерения диэлектрической проницаемости производились на приборе "DK-Meter 600KLOehme" (фирмы Fr. Kuestner Nachf., Dresden), работающем по принципу ре-

зонакса 8,13. Измерительный конденсатор CD VII (емкость пустого конденсатора 20 пф) для диапазона ϵ 1-7. Для калибровки использовались очищенные многократной перегонкой гексан, бензол, м-и о-ксилол, толуол, D- α -пинен, валериановая кислота, диэтиловый эфир, 1,2-дибромэтан, хлороформ, бром- и хлорбензол, этилацетат. Воспроизводимость величин μ - в пределах $\pm 0,01 - 0,02 D$. Погрешность определения μ ($\Delta\mu/\mu$) - в пределах 0,02 - 0,04, что для $\mu = 1,50 D$ означает ненадежность $\pm 0,03 - 0,06 D$. Зависимость поляризации от молярной доли вещества показана на рис.1. Температура измерений $20 \pm 0,5^\circ$. Дипольные моменты вычислялись по известным формулам^{8,10,11}.

Вещества $Si(OR)_4$ синтезировались из $SiCl_4$ и безводных спиртов и очищались неоднократной перегонкой в вакууме. Выход 72 - 89 %, для № 1,2,4,7 (см.табл.) 42 - 55 % теоретического. № 10 и 11 получены впервые, используя реакцию три-трет.бутоксихлорсилана и ди-трет.бутоксидихлорсилана с метилатом натрия в метаноле (№ 10) или гексане (№ 11); выход 43-44 % теоретического. № 10 : т.кип. 193 - 194,5°/760 мм, n_D^{20} 1,3930, d_4^{20} 0,881 ; № 11 : т.кип. 171-173°/740 мм, n_D^{20} 1,3441, d_4^{20} 0,801.

Дипольный момент тетра-трет.бутоксидилана, который не удалось получить в чистом виде, определялся экстраполяцией по прямой "n" (число трет.бутоксигрупп в молекулах $Si(OMe)_{4-n}(Ot-Bu)_n$) - μ ", поскольку 3 точки для μ

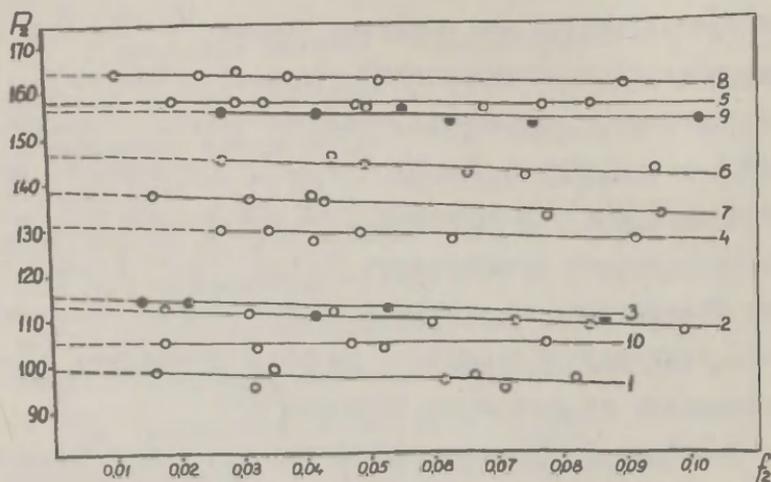


Рис. 1.

Зависимость поляризации (P_2) от концентрации (f_2 - молярные доли вещества) для растворов тетраалкоксисиланов в бензоле. №№ соответствуют №№ соединений в таблице.

соединений с $n = 0, 2, 3$ лежат на одной прямой (рис.2).

Интересно отметить, что зависимость диэлектрической проницаемости тетраалкоксисиланов от диэлектрической проницаемости соответствующих спиртов линейна:

$$\epsilon_{\text{Si(OR)}_4} = 0,176 \epsilon_{\text{ROH}} - 0,28$$

Наибольшие отклонения наблюдаются для $R = n\text{-Am}$ и $n\text{-Pr}$.

Корреляция величин μ с константами Тафта σ^* и ϵ_s соответствующих алкильных групп показана на рис. 3 и 4. Как видно, корреляция не очень тесна. Коэффициент корреляции $\mu - \sigma^*$ 0,880 со среднеквадратическим отклонением 0,071, для $\mu - \epsilon_s$ 0,876 со среднеквадратическим отклонением 0,074.

Выводы приводятся отдельно. Отметим здесь лишь, что зависимость дипольного момента тетраалкоксисиланов и, следовательно, степени свободы внутреннего вращения вокруг атома кремния, от природы алкильных групп очень выражена. Если в тетраметоксисилане, по видимому, имеется

свободное вращение метоксигрупп, то в тетра-трет.бут-оксисилане вращение алкоксигрупп значительно заторможено. Предложенная в свое время общая пространственная модель⁵⁻⁷, таким образом, никак не может быть общей для всех соединений этого ряда и навряд ли состоятельна (ср.¹⁴).

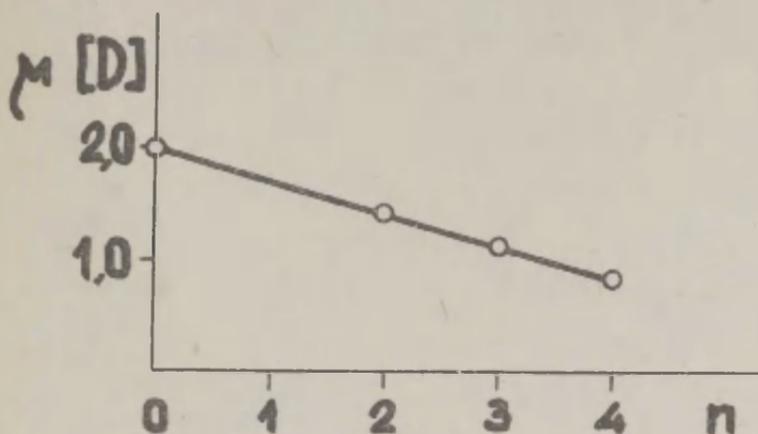


Рис.2. Зависимость дипольного момента смешанных метоксн-трет.бutoксисиланов от числа бutoкси-групп

ВЫВОДЫ

1. По трем методам - методу Дебая, приближенному методу Хигаси и методу Онзагера определялись дипольные моменты 11 тетраалкоксисиланов $\text{Si}(\text{OR})_4$ и $\text{Si}(\text{OR})_n(\text{OR}')_{4-n}$. Дипольные моменты 8 соединений определены впервые. Методы Онагера и Хигаси для определения дипольных моментов соединений данного типа применялись впервые.

2. Дипольные моменты, измеряемые по Дебаю, в пределах точности измерений в целом согласуются с величинами, определяемыми методом Онзагера, если считать долю атомной поляризации равной 10 % электронной. Моменты, определяемые по Хигаси, значительно меньше (на 0,2-0,4

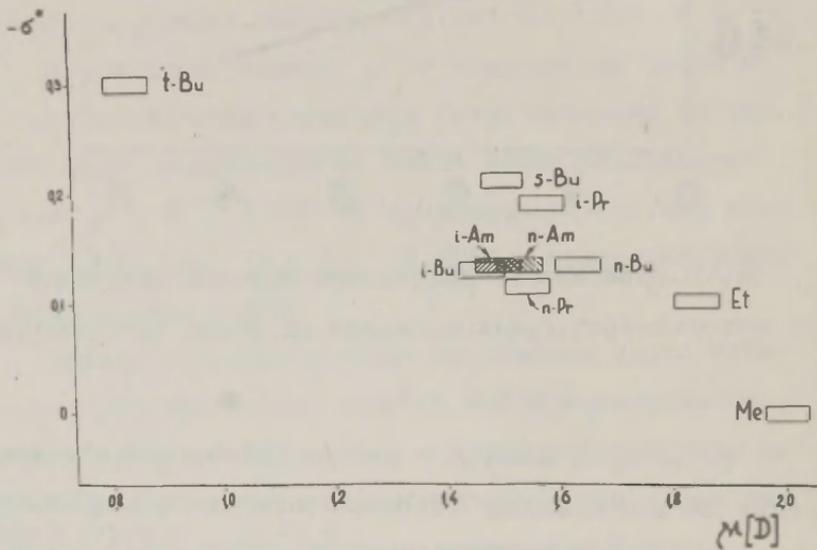


Рис. 3.

Зависимость дипольных моментов тетраалкоксисиланов от полярных констант алкильных групп.

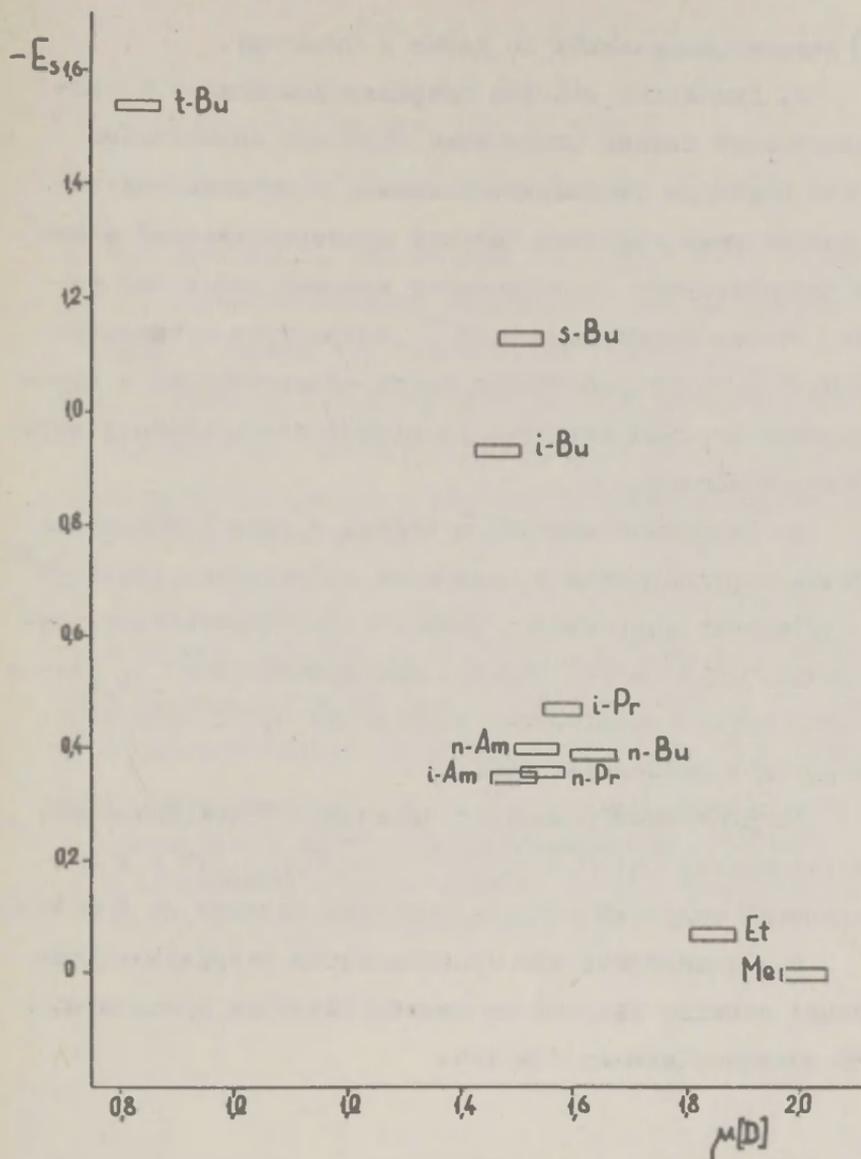


Рис. 4. Зависимость дипольных моментов тетраалкоксисиланов от стерических констант алкильных групп

D) величин, получаемых по Дебаю и Онзагеру.

3. Дипольные моменты тетраалкоксисиланов с пространственно емкими алкильными группами значительно меньше моментов тетраалкоксисиланов с нормальными неразветвленными группами. Большей пространственной емкости алкоксигруппы соответствует меньший дипольный момент (тетраметоксисилан $2,00 D$, тетра-трет.бутоксисилан $0,83 D$). Пространственно емкие алкоксигруппы у кремния, следовательно, значительно ограничивают свободу внутреннего вращения.

4. Дипольные моменты в весьма грубом приближении линейно коррелируются с полярными константами Тафта (σ^*) (коэффициент корреляции $0,880$, среднеквадратическое отклонение $0,071$) и со стерическими константами (E_s) алкильных групп (коэффициент корреляции $0,876$, среднеквадратическое отклонение $0,074$).

5. Дипольные моменты "смешанных" метокси-трет.бутоксисиланов $Si(OCH_3)_n(O\text{трет.}C_4H_9)_{4-n}$ ($n=1$ и 2 , соединения получены впервые) линейно зависят от $n_{\text{инд}}(4-n)$.

6. Диэлектрические проницаемости тетраалкоксисиланов линейно зависят от диэлектрических проницаемостей соответствующих спиртов.

Л и т е р а т у р а

1. H. Eyring, *Phys. Rev.*, 39, 746 (1932).
2. H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 385 (1941).
3. W. J. Svirbely, J. J. Lander, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 4121 (1948).
4. Б. А. Арбузов, Т. Г. Шавна, *ДАН СССР*, 68, № 3, 515 (1949).
5. Т. Г. Шавна, *Уч. записки Казанского Госуниверс. им. В. И. Ульянова - Ленина*, 110, книга 9, 135 (1950).
6. Б. А. Арбузов, Т. Г. Шавна, *ДАН СССР*, 68, № 5, 859, 1045 (1949).
7. Б. А. Арбузов, Т. Г. Шавна, *ДАН СССР*, 79, № 4, 599 (1951).
8. *Физические методы органической химии* (ред. А. Вайсбергер), III, ИЛ, М., 1954, 13, 23.
9. K. Higasi, *Bull. Inst. Phys. Chem. Res. arch (Tokyo)*, 22, 805 (1943); *C. A.* 43, 7764 (1949).
10. R. Krishna, K. K. Srivastava, *J. Chem. Phys.*, 27, 835 (1957).
11. R. O. Sauer, D. J. Mead, *J. Am. Soc.*, 68, 1794 (1946).
12. A. P. Altschuller, *J. Phys. Chem.*, 57, 538 (1953); 59, 32 (1955).
13. *Практические работы по физической химии* (ред. К. П. Мищенко и А. А. Равдель), *Госхимиздат*, М., 1961, 287.
14. W. Hückel, *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*, II, 8. Auflage, Leipzig, 1957, 109, 114.

THE DIPOLE MOMENTS OF TETRAALKOXYLSILANES

L. May and I. Strauss

Institute of Chemistry, Latvian Academy of Sciences, Riga

Received March 20, 1965

S u m m a r y

1. The dipole moments of 11 tetraalkoxysilanes $\text{Si}(\text{OR})_4$ and $\text{Si}(\text{OR})_n(\text{OR}')_{4-n}$ were estimated by means of 3 different methods - the method of Debye (benzene solution), the approximate method of Higasi (benzene solution), and the method of Onsager. The moments of 8 compounds were determined and the Onsager and Higasi methods are applied to this class to the first time.

2. The dipole moments which are measured with the Debye method are for the most part within measurement accuracy in agreement with the Onsager values, if the atom polarization is assumed 10 % of the electron polarization. The Higasi moments are below (0,2-0,4 D) the Debye and Onsager values.

3. The dipole moments of the tetraalkoxysilanes with branched-chained alkyl groups are lower than those of the tetraalkoxysilanes with normal-chained alkyl groups. The greater bulkiness of the alkyl group accords to the lower dipole moment (tetramethoxysilane 2,00 D, tetra-t-butoxysilane 0,83 D). Therefore, bulky alkoxy groups around the silicon atom significantly decrease the freedom of internal rotation.

4. The dipole moments (Onsager values) correlate in a rough approximation linearly with the polar Taft constants (σ^*) (correlation coefficient 0,880, mean square deviation 0,071) and with the steric constants (R_g) of the alkyl groups (correlation coefficient 0,876, mean square deviation 0,074).

5. The dipole moments of the "mixed" tetraalkoxysilanes $\text{Si}(\text{OCH}_3)_n(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_{4-n}$ ($n=1$ and 2 ; the compounds were

prepared firstly) depend linearly upon the number of butoxy groups.

6. A linear relationship between the dielectric constants of the tetraalkoxysilanes and the dielectric constants of the corresponding alcohols was found.

КОЭФФИЦИЕНТЫ ГЕНРИ ТРЕТИЧНОГО ХЛОРИСТОГО БУТИЛА В СПИРТАХ $C_1 - C_8$

Е.С.Рудаков, В.П.Третьяков

Новосибирский институт органической химии
СО АН СССР

Поступило 25 февраля 1965 г.

Коэффициент Генри $h = (P/x)$ при $x \rightarrow 0$, где P -парциальное давление растворенного вещества, x - его мольная доля в растворе, служит важнейшей термодинамической характеристикой состояния частиц в разбавленных растворах. Специальный интерес представляет использование коэффициентов Генри для характеристики основного состояния реагирующей молекулы в кинетике неосложненных химических реакций. Определение h наряду с константами скорости позволяет получить более полную информацию о влиянии среды на реакцию и подойти к определению термодинамических свойств активированного комплекса. Первые работы в этом направлении на примере сольволиза Vi^TCl выполнили Олсон и Халфорд¹, Уинштейн и сотр.^{2,3}. Эти авторы, однако, не располагали точными значениями h .

В этой статье обсуждается прямой квазистатический метод измерения коэффициентов Генри, позволяющий получать достаточно надёжные данные в области $x \approx 10^{-3}$, а также результаты исследования h для Vi^TCl в метиловом, этиловом, н.бутиловом, н.гексильном и н.октиловом спиртах, в которых изучена кинетика сольволиза Vi^TCl ⁴. Для оценки возможностей метода были изучены также системы $Vi^TCl/п.С_6H_{12}$, $CCl_4/EtOH$ и Vi^TCl/H_2O .

I. Прямой квазистатический метод измерения коэффициентов Генри

Для определения h в системах жидкость/жидкость применяют: I) статический метод, основанный на изучении полной кривой давления и состава паров над раствором с последующей экстрапо-

ляцией на нулевую концентрацию компонента; 2) динамический метод, в котором поток инертного газа насыщает парами над разбавленным раствором известной концентрации, пары улавливают и анализируют; 3) газо-хроматографический метод, основанный на определении времени удерживания образца в колонке, насадка которой пропитана данным растворителем; 4) изопиестический метод, основанный на изучении растворимости при фиксированном давлении.

Разработанный нами метод, в отличие от перечисленных выше, основан на прямом измерении парциального давления растворенного вещества при известной концентрации раствора. В смесителе прибора (рис. I) под слоем растворителя магнитным ударником разбивают ампулу с навеской растворяемого вещества. С помощью манометра, заполненного растворителем, измеряют разность давлений между раствором и чистым растворителем. Для получения правильных результатов обе жидкости должны быть тщательно освобождены от растворенного воздуха. Однако главная трудность состоит в учёте осложнений, связанных с переходом растворённого вещества из смесителя в манометр в течение опыта.

Очевидно, что метод не является статическим в обычном понимании. Если вести опыт достаточно долго, то в результате массообмена концентрации и давления в двух коленах манометра сравняются, и манометр покажет нуль. Поэтому вопрос о механизме и скорости перехода приобретает решающее значение. В наших опытах переход был достаточно медленным, и возникающие в результате нестатичности процесса сравнительно малые эффекты можно было количественно учесть.

2. Скорость и механизм перехода

Естественно предположить, что в первый момент пары растворенного вещества насыщают поверхностный слой растворителя в ближнем колене манометра. Затем процесс лимитируется переносом вещества вглубь манометрической жидкости, причём концентрация его на границе (C_{ψ}) остаётся в течение опыта постоянной и равной концентрации в смесителе. Предполагая, что этот перенос описывается обычным диффузионным уравнением (случай линейной диффу-

зии в полубесконечной трубке) с некоторым эффективным коэффициентом диффузии $D^{эф}$, получаем формулу для количества вещества Δm , перешедшего в манометр за время τ

$$\Delta m = \frac{2C_0 S}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D^{эф} \tau}, \quad (I)$$

где S – сечение трубки. В таблице I приведены результаты исследования скорости перехода в некоторых опытах с $Bu^T Cl$, m – начальное содержание вещества в смесителе.

Таблица I

Расчёт скорости перехода, $S = 0,23 \text{ см}^2$

Система	Температурный режим опыта, °C	τ мин	$m \cdot 10^4$ моль	$\Delta m \cdot 10^4$ моль	$C_0 \cdot 10^2$ моль/л	$\sqrt{D^{эф}} \cdot 10^2 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1/2}$
$Bu^T Cl / MeOH$	5-15-25	190	8,31	0,373	3,20	4,26
$Bu^T Cl / EtOH$	15-25-35	184	25,6	0,737	5,65	4,28
–"–	25	60	13,23	0,122	2,04	3,42
$Bu^T Cl / Bu^H OH$	15-25-35	380	30,6	1,38	7,29	4,50
–"–	15-25-35	345	12,55	0,462	2,90	4,03

Величина $\sqrt{D^{эф}}$, рассчитанная по формуле (I), остаётся практически постоянной при изменении условий опыта. Однако численное значение $D^{эф} \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}$ оказывается намного больше литературных значений для нормальной диффузии: $1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$. Это указывает, что уравнение (I) применимо к нашему случаю, но коэффициент $D^{эф}$ в (I) наряду с диффузией учитывает более эффективный механический перенос вещества, возможно, за счёт колебаний столба жидкости в манометре. Любопытно, что значение $\sqrt{D^{эф}}$ одинаково для всех систем $Bu^T Cl$ /спирт.

Обычно переход $\Delta m/m$ составлял 1-4% на опыт. Более сильные переходы отмечены для системы $CCl_4/EtOH \sim$ до 10% за три часа. Используя (I), можно было рассчитать переходы по отдельным стадиям опыта для учёта поправок на снижение концентрации растворенного вещества в смесителе в момент измерения давления.

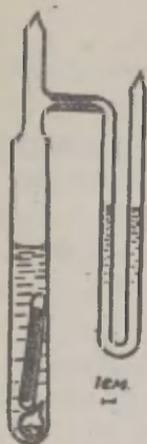


Рис.1 Прибор для намерения коэффициентов Генри.

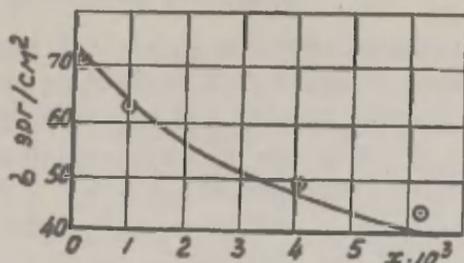


Рис.2 Зависимость поверхностного натяжения раствора $Ba^{II}OH$ в воде от мольной доли $Ba^{II}OH$. Кривая построена по данным⁷, точки - нами измерения.

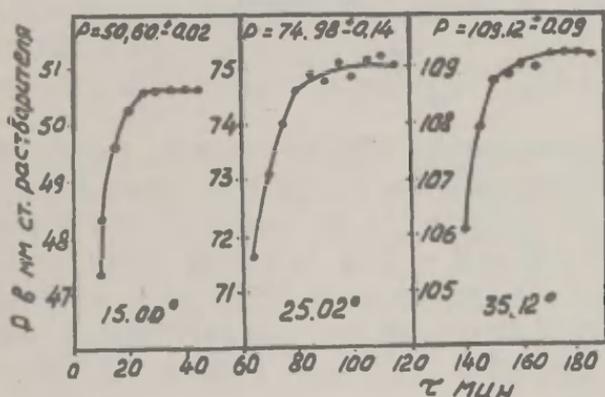


Рис.3 Типичный рабочий график давление - время. Система $Ba^{II}Cl/EtOH$, $x_0 = 3,32 \cdot 10^{-3}$, P-разность уровней манометра без поправок, время - от момента разбивания ампулы. Каждая точка - результат измерения сразу после перемешивания. Площадка равновесного давления достигается через 20 мин после установления температуры в термостате.

3. Влияние перехода на давление

При наличии перехода давление P в общем случае меньше равновесного давления P_0 и зависит от времени в соответствии с уравнением баланса для парового пространства смесителя $\frac{dP}{dt} = w' - w$, где w - скорость конденсации растворённого вещества в манометре, $w' = k \cdot S' \cdot (P_0 - P)$ - скорость испарения вещества в смесителе, S' - поверхность испарения. Опыты показали, что давление P , снижается со временем, причём стационарное состояние не устанавливается даже на протяжении нескольких дней. Отсюда следует, что w и w' соизмеримы, причём $w' < w$. Скорость испарения w' удаётся резко увеличить путём перемешивания раствора в смесителе. При этом $w' \gg w$, и согласно уравнению $\frac{dP}{dt} = k S' (P_0 - P)$, давление P должно быстро расти до предельного равновесного значения P_0 . Таким образом, проводя отчёт сразу после перемешивания, получим $P \approx P_0$. Это предельное давление не зависит от времени, что следует из данных, приведённых на рис. 3.

4. Поверхностные эффекты

Если растворённое вещество понижает поверхностное натяжение растворителя, возникает дополнительный перепад давлений ΔP_g

$$\Delta P_g = \frac{2}{r} (\sigma_0 - \sigma), \quad (2)$$

где σ_0 и σ - поверхностные натяжения чистого растворителя и раствора при концентрации C_0 , r - радиус трубки, g - ускорение силы тяжести. Для проверки (2) мы измерили σ растворов бутлового спирта в воде в U - образном манометре при атмосферном давлении. Для этого в одно из колен манометра с водой вносили малое количество исследуемого раствора $\text{Вн}^{\text{П}}\text{ОН}$ в воде известной концентрации C , измеряли ΔP_g и по формуле (2) определяли σ . На рис. 2 эти результаты сопоставлены с литературными данными⁵.

Введение поправки на ΔP_g значительно улучшает результаты, полученные при измерении коэффициентов Генри в системе $\text{Вн}^{\text{П}}\text{ОН}/\text{H}_2\text{O}$ и приводит их к согласию с данными Батлера⁷. В случае других исследованных нами систем поверхностными эффектами можно было пренебречь.

5. Измерения и расчёты

В этой работе использовали те же образцы спиртов и Vi^TCl , что и в ⁴, а также MeOH , C_6H_{12} , и CCl_4 , которые имели следующие характеристики. Метиловый спирт: $t_{\text{кип.}} = 64,27 \pm 0,02^\circ$, $n_D^{20} = 1,32873$, содержание воды по Фишеру 0,008%. Циклогексан: $t_{\text{кип.}} = 80,75 \pm 0,08^\circ$, $n_D^{20} = 1,42632$, содержание примесей, оцененное по хроматограмме, менее 0,01%. Четырёххлористый углерод: $t_{\text{кип.}} = 76,66 \pm 0,02^\circ$, $n_D^{20} = 1,46036$, точка замерзания $6,5^\circ$.

Жидкости освобождали от воздуха многократным вымораживанием в вакууме, воду в опытах с системой $\text{Vi}^N\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ — многократным кипячением с использованием гидрозатвора с кипящей водой.

О качестве обезгаживания можно было судить по резкому металлическому стуку при встряхивании жидкости, по захлопыванию паровых пузырьков и количественно, — по остаточному давлению. С этой целью после отпайки прибора от вакуумной установки часть растворителя переливали в манометр так, чтобы сжать паровое пространство в дальнем колене манометра в 3–5 раз. При наличии в приборе газа манометр показывает давление со стороны дальнего конца. Приняты во внимание только те опыты, в которых нулевой отсчёт находится в пределах $0,01 + 0,2\text{мм}$ столба растворителя, что отвечает остаточному давлению $0,0001 \div 0,003\text{мм}$. рт.ст.

После установления нулевого отсчёта разбивали ампулу и интенсивно перемешивали раствор. На смеситель одевали электромагнитную катушку и прибор закрепляли внутри термостата. Использовали водяной термостат ёмкостью 120 л из плексигласа с двойными стенками. Температуру поддерживали с точностью $0,01^\circ$. Положение уровней манометра определяли с помощью катетометра КМ-6 через боковую стенку термостата. В процессе измерений раствор периодически перемешивали: одно движение магнитного ударника (вверх–вниз) в 5 минут. Как правило, измерения проводили последовательно при $15,25$ и 35°C . Типичный рабочий график давление — время показан на рис. 3.

В конце опыта манометр отделяли от смесителя. Определяли вес раствора в смесителе и содержание растворенного вещества в манометре. Для анализа на $\text{Vn}^{\text{T}}\text{Cl}$ и CCl_4 манометрическую жидкость переводили в ампулу с раствором этилата натрия в спирте. Ампулу запаивали, нагревали 6 часов при $90-100^\circ\text{C}$, и определяли содержание хлор-иона. При изучении системы $\text{Vn}^{\text{II}}\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ содержание спирта в манометре определяли по уменьшению поверхностного натяжения, используя график $\delta - x$ (рис. 2).

Способ введения поправок при расчёте h иллюстрируется формулой

$$h = \frac{P - \Delta P + P_2 \cdot x_1 - \Delta P_2}{x_1}, \quad x_1 = \frac{m_1 - \Delta m_1}{m_2 + m_1}, \quad (3)$$

где P - показание манометра, x_1 - мольная доля растворённого вещества в смесителе в момент измерения, ΔP - нулевой отсчёт, $P_2 \cdot x_1$ - поправка на понижение давления пара растворителя по закону Рауля, ΔP_2 - поправка на поверхностный эффект, m_1 и m_2 - начальные количества молей растворённого вещества и растворителя в смесителе, Δm_1 - количество вещества, перешедшее в манометр к моменту измерения. Все давления выражались в мм. рт.ст. при 0°C . Суммарная ошибка измерения коэффициентов Генри составляет $1,5 + 2\%$.

7. Результаты и обсуждение

Полученные результаты приведены в таблице 2. Воспроизводимость результатов была в пределах $\pm 1 + 1,5\%$. В исследованной области концентраций значения коэффициентов Генри не зависят от x_0 . Системы CCl_4/EtOH и $\text{Vn}^{\text{II}}\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ были специально изучены для сопоставления с данными Батлера^{6,7}, которые считаются достаточно надёжными. Для CCl_4/EtOH при 25 и 35° наши значения 491 ± 7 и 773 ± 13 мм.рт.ст., по Батлеру (динамический метод) - 502 и 773 . Для $\text{Vn}^{\text{II}}\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ при 25° наше значение 366 ± 5 , по Батлеру - 359 . Отклонения лежат в пределах 2% .

Для всех систем зависимость $\ln h$ от $1/T$ была близка к линейной. В таблице 3 приведены значения дифференциальных теплот растворения, рассчитанные по формуле

$$H = -R \frac{d \ln h}{d 1/T}$$

Таблица 2

Значения коэффициентов Генри, h в мм. рт.ст.

Система	$x_0^a \cdot 10^3$	Температура °C		
		15,00	25,02	35,12
$\text{Bu}^T\text{Cl}/\text{MeOH}$	1,289	898 ^б	1406 ^в	2083 ^г
$\text{Bu}^T\text{Cl}/\text{EtOH}$	1,165	-	1410	-
-"-	3,321	930	1388	2032
$\text{Bu}^T\text{Cl}/\text{Bu}^n\text{OH}$	2,662	654	956	1365
-"-	6,662	651	968	1392
$\text{Bu}^T\text{Cl}/\text{He}^n\text{OH}$	2,076	560	822	1157
-"-	5,465	556	811	1131
-"-	5,601	555	807	1132
-"-	8,165 ^д	564	816	-
$\text{Bu}^T\text{Cl}/\text{Oc}^n\text{OH}$	7,205	490	714	1012
$\text{Bu}^T\text{Cl}/\text{C}_6\text{H}_{12}$	12,99	315	466	670
-"-	17,15	323	-	-
$\text{CCl}_4/\text{EtOH}^д$	5,637	290	481	762
-"-	6,786	302	501	793
-"-	10,427	303	492	764
$\text{Bu}^n\text{OH}/\text{H}_2\text{O}^е$	2,099	-	361	-
-"-	3,070	-	372	-

а. x_0 - начальная концентрация вещества в мольных долях; б. при $4,98^\circ$; в. при $14,95^\circ$; г. при $25,02^\circ$; д. по данным ⁶ $h = 502$ при 25° и 773 при 35° ; е. по данным ⁷ $h = 359$ при 25° .

Значения H определялись по 10 градусным интервалам и усреднялись по всем опытам для данной системы. Отклонения от средних значений лежат в пределах $\pm 0,1 \div 0,2$ ккал/моль. Максимальная ошибка в H , подсчитанная для 20-градусного интервала, составляет 0,25 ккал/моль. Для многих систем H снижается с ростом температуры.

В таблице 3 приведены также коэффициенты активности $\gamma = h/P^{\circ}$, где P° — давление пара чистого $\text{Вн}^{\text{T}}\text{Сi}$. В пределах точности измерений γ не зависит от температуры и снижается с уменьшением полярности (при переходе от метилового спирта к циклогексану). Теплота растворения в том же ряду, по-видимому, имеет минимум. Нужно отметить, однако, что значения H сравнительно мало отличаются от теплоты испарения чистого $\text{Вн}^{\text{T}}\text{Сi}$.

Таблица 3

Дифференциальные теплоты растворения H и коэффициенты активности γ для растворов $\text{Вн}^{\text{T}}\text{Сi}$.

Система	Число опытов	H ккал/моль	γ		
			15,00 ⁰	25,02 ⁰	35,12 ⁰
$\text{Вн}^{\text{T}}\text{Сi}/\text{MeOH}$	1	6,94 ± 0,24	6,80 ^a	6,91 ^б	6,90 ^в
$\text{Вн}^{\text{T}}\text{Сi}/\text{EtOH}$	2	6,86 ± 0,03	4,57	4,63	4,64
$\text{Вн}^{\text{T}}\text{Сi}/\text{Вн}^{\text{n}}\text{OH}$	2	6,56 ± 0,10	3,20	3,18	3,15
$\text{Вн}^{\text{T}}\text{Сi}/\text{He}^{\text{n}}\text{OH}$	4	6,26 ± 0,19	2,72	2,69	2,60
$\text{Вн}^{\text{T}}\text{Сi}/\text{Oc}^{\text{n}}\text{OH}$	1	6,36 ± 0,06	2,41	2,36	2,31
$\text{Вн}^{\text{T}}\text{Сi}/\text{цC}_6\text{H}_{12}$	2	6,62 ± 0,06	1,57	1,54	1,53
$\text{Вн}^{\text{T}}\text{Сi}/\text{Вн}^{\text{T}}\text{Сi}$	—	6,72 ^г	1,00	1,00	1,00

^a. при 4,98⁰ ; ^б. при 14,95⁰ ; ^в. при 25,02⁰ ;
^г. теплота испарения $\text{Вн}^{\text{T}}\text{Сi}$.

В ы в о д ы

1. Разработан прямой квааимстатический метод измерения коэффициентов Генри в системах жидкость/жидкость. Детально исследованы источники ошибок и пути их учета. Точность метода $\pm 1,5\%$.
2. Измерены коэффициенты Генри для растворов третичного хлористого бутила в метиловом, этиловом, н.бутиловом, н.гексилловом, н.октиловом спиртах, а также в циклогексане. Определены дифференциальные теплоты растворения.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A.H.Olson, R.Halford, J.Am.Chem.Soc. 59, 2644 (1937).
2. E.Grunwald, S.Winstein, J.Am.Chem.Soc., 70, 846 (1948).
3. S.Winstein, A.Feinberg, J.Am.Chem.Soc., 79, 5937 (1957).
4. Б.С.Рудаков, Я.А.Кивалин, сб.Реакционная способность органических соединений (Тарту), I, вып.2, 114 (1964).
5. W.D.Harkins, B.W.Wampler, J.Am.Chem.Soc., 53, 850 (1931).
6. J.M.Barklay, J.A.V.Butler, Trans. Faraday Soc., 34, 1445 (1938).
7. J.A.V.Butler, C.N.Ramschandani, D.W.Thomson, J.Chem.Soc., 1935, 280.

Henry's Law Constants of t-Butyl
Chloride in Alcohols C₁-C₈

E. S. Rudakov, V. P. Tretyakov

Institute of Organic Chemistry,
Novosibirsk

Received January 25, 1965

S u m m a r y

Henry's law constant $(h=P/x)_{x \rightarrow 0}$, where p and x are partial pressure of the solute and its mole fraction respectively, is the most important thermodynamic characteristic of the particles state in dilute solution. There are Henry's law constants that represent great interest for characterizing the solvation of ground and transition states in the kinetics of simple chemical reactions. Investigations in the field were first carried out by Olson and Halford¹, and Grunwald and Winstein^{2,3} on solvolysis of t-butyl chloride. These authors, however, had no exact values of h at their disposal.

The present article proposes the quasi-static method measuring Henry's law constants in systems liquid-liquid at $x \approx 10^{-3}$ within 1,5 + 2%. The apparatus is presented in Fig. 1. The ampule with weight sample of solute is broken by the magnetic stirrer under the layer of the solvent. The pressure difference between the solution and pure solvent is measured by a manometer filled with solvent. Before the experiment both solute and solvent were carefully deprived of the air. The main difficulty consists in taking into account the effects connected with the transfer of solute to the manometer during the experiment. The following mechanism of the transfer is supposed to take place. At

first the solute vapour saturate the surface of the solvent in the left side of the manometer. Then the process is limited by the transfer of solute into the manometer liquid. The concentration of solute C_0 on the surface of the manometer liquid remains constant throughout the run and is equal to the concentration of the solution in the main tube. The quantity of the solute Δm that has passed into the manometer during the time τ is calculated from the relationship (1), where D^{**} is an effective coefficient of a transfer. 1 - 4% of the solute is transferred into the manometer during the run (Table I). The influence of the transfer on the pressure measured was excluded by periodically mixing the solution.

If the solute reduces the surface tension of the solution an additional overfall of pressure ΔP_s arises which is evaluated by formula (2). The latter was verified experimentally on the system butyl alcohol-water (Fig. 2).

The measurements of h -values were carried out at 15, 25 and 35°C successively. A typical graph of pressure versus time is presented in Fig. 3. The obtained meanings of Henry's law constants for $Ba^{+}Cl$ in methyl, ethyl, n. butyl, n. hexyl, n. octyl alcohols and cyclohexane are summarized in Table 2. The results are stable within 1 - 1,5%. The meanings of h do not depend on x_0 in the studied range of concentrations. The systems of $CCl_4/EtOH$ and $Bu^{n}OH/H_2O$ were investigated specially for the comparison with Butler's data^{6,7} considered sufficiently reliable. Our values are 491 ± 7 and 773 ± 13 mm Hg while Butler's data are 502 and 773 (dynamical method) for $CCl_4/EtOH$ at 25° and 35° respectively. For $Bu^{n}OH/H_2O$ at 25° we have 366 ± 5 while Butler has 359. Thus the difference between the data lie within 2%.

The dependence of $\ln h$ on $1/T$ is almost a straight line for all the systems. The magnitude of the differential heats of the solution calculated from the equation $H = -R \frac{d \ln h}{d(1/T)}$,

are given in Table 3 together with the activity coefficients $\gamma = h/P^0$, where P^0 is the pressure of pure Bu^tCl . Within the precision of measurements γ does not depend on temperature and falls with the decrease of the polarity of the solvent (from methyl alcohol towards cyclohexane). The heats of the solution in the same series have apparently the minimum. It must be stressed, however, that the values of H differ but slightly from the heat of evaporation of pure Bu^tCl .

К ВОПРОСУ О НАЛИЧИИ СОЛЕВЫХ ЭФФЕКТОВ В СЛУЧАЕ РЕАКЦИИ
СОЛЬВОЛИЗА ТРЕТ.-С₄H₉Cl В СМЕСИ НИТРОБЕНЗОЛА С НЕБОЛЬ-
ШИМИ ДОБАВКАМИ ЭТАНОЛА

И.А. Коппель

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

Поступило 8 марта 1965 г.

Изучение солевых эффектов на константу скорости химической реакции может дать информацию о механизме данной реакции.

Известно, что константа скорости некоторой i -той мономолекулярной реакции в j -ой среде k_{ij} , отнесенная к стандартным условиям равна

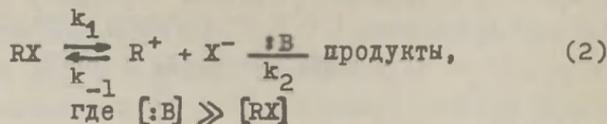
$$k_{ij} = k_{i0} \frac{\gamma^{\circ}}{\gamma^{\ddagger}} \quad (1)$$

где γ - коэффициент активности, верхние индексы относятся к начальному и активированному состояниям (\circ и \ddagger соответственно) k_{i0} константа скорости i -той реакции в идеальном растворе, т.е. при $\gamma^{\circ} = 1$ и $\gamma^{\ddagger} = 1$.

В данном растворителе, при неизменном соотношении компонентов среды можно изучать влияние изменения ионной силы на коэффициенты активности исходных веществ и активированного комплекса и, следовательно на k_{ij} (при $j = \text{const.}$). Характер влияния ионной силы на k_{ij} зависит от природы самой реакции и таким образом связан с механизмом реакции.

Кроме эффекта ионной силы в ионных реакциях может присутствовать и эффект общего иона (mass-law-effect), который в свою очередь влияет на константу скорости.

Так, в случае классической схемы механизма сольволиза S_N1



наблюдаемая константа скорости дается соотношением

$$k_{\text{набл}} = \frac{k_1}{k_{-1}/k_2[X^-] + 1} \quad (3)$$

Легко видеть, что первый член в знаменателе может, в известных условиях, стать соизмеримым или преобладающим по сравнению с единицей и $k_{\text{набл}}$ падает.

Начиная с 30-ых годов различные сольволитические реакции алкил- и аралкилгалогенидов являются объектом широкого изучения влияния как эффекта ионной силы, так и эффекта общего иона (для ссылок см. I).

Значительное количество работ в этой области посвящено изучению солевых эффектов на константу скорости сольволиза трет.- C_4H_9Cl .

Олсон и Спиф² изучали влияние различных электролитов ($LiCl$, $LiBr$ и $LiClO_4$) на константу скорости сольволиза в водном ацетоне при $0,308 \leq N_{H_2O} \leq 0,701$.

Показано, что в этих условиях реакция ускоряется с повышением концентрации электролита (позитивный эффект ионной силы - ПЭИС), причем величина $\lg \Delta k = \lg(k_{\text{соль}} - k_0)$,

где $k_{\text{соль}}$ - константа скорости в присутствии 0,1 моль/л электролита, k_0 - то же при отсутствии электролита, линейно зависит от молярной доли воды. $LiCl$ также ускоряет реакцию, что указывает либо на отсутствие эффекта общего иона, либо на его гораздо меньшую величину по сравнению с ПЭИС.

Тафтом было предпринято обширное исследование солевых эффектов на коэффициенты активности исходного

и активированного состояний трет.- C_4H_9Cl в воде³.

Им показано, что при повышении ионной силы раствора проявляется главным образом ПЭИС, причем вопреки простой электростатической теории Ингольда и др.⁴ влияние электролитов на коэффициенты активности носит специфический характер. Иногда важную роль играют и неэлектростатические эффекты (особенно на коэффициенты активности основного состояния). Эффект общего иона в воде практически отсутствует.

Наличие ПЭИС недавно было показано Ландэ⁵ в случае реакции разложения трет.- C_4H_9Cl в ледяной уксусной кислоте в присутствии разных количеств CH_3COONa .

Очень слабый эффект общего иона наблюдали Бантон и Наяк⁶ в 80-процентном водном метаноле и Огстон с сотрудниками⁷.

Сильный замедляющий эффект прибавления общего иона в виде $(CH_3)_4NCl$ был обнаружен Схингу и Окамото⁸ в смеси фенола с нитробензолом ($N = 0,50$). В присутствии фенолята натрия эффект общего иона проявляется несколько слабее.

В одной из предыдущих сообщений⁹ при изучении влияния концентрации трет.- C_4H_9Cl на константу скорости разложения этого же вещества в среде $C_6H_5NO_2$ с малыми добавками этанола ($8 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и пиридина ($6 \cdot 10^{-2}$ моль/л) нами было найдено, что константа скорости довольно резко падала с повышением концентрации трет.- C_4H_9Cl .

Поскольку в трет.- C_4H_9Cl всегда содержится некоторые количества примеси свободного HCl (10^{-2} – 10^{-4} моль/л), то падение скорости в принципе может быть обусловлено действием Cl^- иона. Для проверки правомочности этого предположения, в частности, нами было кондуктометрически изучено влияние изменения концентрации пиридиний хлорида ($C_5H_5N^+Cl^-$) на константу скорости сольволиза трет.- C_4H_9Cl в среде нитробензола с малыми добавками C_2H_5OH ($8 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и C_5H_5N ($6 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Таблица I

Зависимость электропроводности $C_5H_5N^+Cl^-$ от концентрации пиридиниевой соли $C_5H_5N^+Cl^-$ в нитробензоле при $70^\circ C$. $[C_2H_5OH] = 8 \cdot 10^{-2}$ [Pу] = $6 \cdot 10^{-2}$ $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$

	$[C_5H_5N^+Cl^-] \cdot 10^5$ моль/л	$\varrho \cdot 10^6$ $\text{ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	λ_1 $\text{см}^2 \text{ ом}^{-1}$	$\alpha = \frac{\lambda_1}{\lambda_0^{\frac{1}{4}}}$	$\alpha C \cdot 10^5$
I	3,08	0,878I	28,50	0,7I2	2,20
2	3,62	0,9764	27,0	0,675	2,44
3	4,50	I,IO52	24,4	0,6I2	2,74
4	6,II	I,3I40	2I,5	0,538	3,28
5	7,6I	I,4633	I9,2	0,480	3,65
6	IO,IO	I,6570	I6,4	0,4IO	4,I4
7	I2,0	I,8055	I5,05	0,376	4,5I
8	I5,0	2,00I4	I3,32	0,333	5,00
9	2I,0	2,3026	IO,95	0,274	5,75
IO	30,I	2,8I80	9,46	0,236	7,II
II	46,4	3,3400	7,20	0,I80	8,34
I2	69,6	4,I263	5,94	0,I48	IO,30
I3	93,6	4,5463	4,86	0,I22	II,40
I4	202,0	6,8203	3,37	0,0843	I7,00
I5	3IO,0	8,8242	2,84	0,07IO	22,00
I6	609,0	I3,4544	2,2I	0,0553	33,60
I7	880,0	I5,6077	I,77	0,0444	39,0I
I8	950,0	I7,3295	I,82	0,0454	43,IO
I9	IO70,0	I9,3IO0	I,80	0,045I	48,II
20	I440,0	24,7899	I,72	0,0430	62,00

* Эта приближенная величина оценена из зависимости $\lambda_1 = f(\sqrt{C})$ и равняется $\approx 40 \text{ см}^2 \text{ ом}^{-1}$.

Экспериментальная часть

I. Реактивы: нитробензол, этанол и пиридин очищались как описано нами ранее¹⁰. Приготовление трет.- C_4H_9Cl и $C_5H_5N^+Cl^-$ описано там же.

2. Методика эксперимента и результаты:

Для изучения кинетики сольволиза трет. C_4H_9Cl в присутствии различных количеств $C_5H_5N^+Cl^-$ применялась разработанная нами ранее кондуктометрическая методика¹⁰. Для калибровки кондуктометрических данных при температуре эксперимента ($70^\circ C$) была измерена удельная электропроводность κ стандартных растворов $C_5H_5N^+Cl^-$. Поскольку электропроводность раствора при кинетических опытах практически полностью обусловлена присутствием $C_5H_5N^+Cl^-$, то для калибровки можно также пользоваться электропроводностями реакционных смесей при $t=0$.

В среде нитробензола даже сильные электролиты весьма мало диссоциированы^{11, 12}. Для приближенного учета этого обстоятельства нами были вычислены отношения эквивалентных электропроводностей $\alpha = \lambda_i / \lambda_0$ и величины $\alpha \cdot c$, равной для I-I электролита ионной силе. Величины κ , α , λ_i и $\alpha \cdot c$ приведены в таблице I.

Константы скорости были вычислены согласно¹⁰ из начальных скоростей реакции и приведены в таблице 2.

Обсуждение результатов

Ингольдом с сотрудниками⁴ была разработана электростатическая теория влияния электрической атмосферы из точечных зарядов на коэффициенты активности полярных активированных комплексов, которые рассматривались как точечные диполи.

$$\text{Поскольку } \lg \gamma = - \frac{4\pi n e^4}{2,303 \cdot 10^3 \cdot (Dkt)^2} z^2 d \mu, \quad (4)$$

где D — диэлектрическая постоянная раствора

e — электронный заряд

Таблица 2

Зависимость константы скорости сольволиза
трет.- C_4H_9Cl от ионной силы μ в нитро-
бензоле при $70^\circ C$

$$C_{C_2H_5OH} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$C_{C_5H_5N} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$C_{+BuCl} = 0,04 - 0,15 \text{ моль/л}$$

№	$C_{C_5H_5N^+Cl} \cdot 10^3$ моль/л	$k \cdot 10^7$ (в сек ⁻¹)	lg k	$\alpha C \cdot 10^4$
1	0	$0,97 \pm 0,07^*$	-7,01	0
2	0,936	1,00	-7,00	1,14
3	2,02	1,25	-6,90	1,70
4	3,10	1,19	-6,93	2,20
5	6,09	1,33	-6,88	3,36
6	6,70	1,14	-6,94	3,44
7	10,70	1,32	-6,88	4,81
8	14,40	1,15	-6,94	6,20

* арифметическая средняя из 8-ми измерений.
В работе¹⁰ приведено значение $(0,95 \pm 0,03) \cdot 10^{-7} \text{ сек}^{-1}$

k - константа Больцманна

d - расстояние между точечными зарядами (+ z)
диполя

μ - ионная сила раствора

T абсолютная температура

то применяя уравнение (4) как для активированного, так
и основного состояния сольволиза трет.- C_4H_9Cl можно вы-
вести выражение для логарифма константы скорости в зави-
симости от ионной силы раствора:

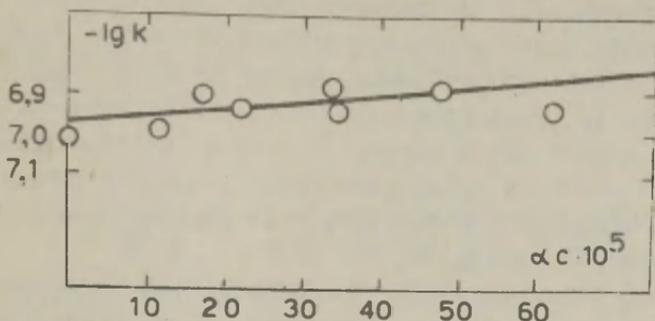


Рис. I. Зависимость $\lg k$ от αC в $C_6H_5NO_2$
Данные из таблицы 2.

$$\lg \frac{k_{\mu}}{k^0} = \frac{4\pi N e^4}{2,303(DkT)^2 10^3} (z_{\neq}^2 d_{\neq} - z_0^2 d_0) \mu, \quad (5)$$

где k_{μ} — константа скорости в растворе с ионной силой μ
 k^0 — та же при $\mu = 0$,
 нижние индексы \neq и 0 относятся к активированно-
 му и основному состояниям соответственно.

Поскольку в условиях настоящей работы величина $\frac{4\pi N e^4}{2,303(DkT)^2 10^3}$ остается практически постоянной, то следует ожидать линейной зависимости $\lg k$ от μ .

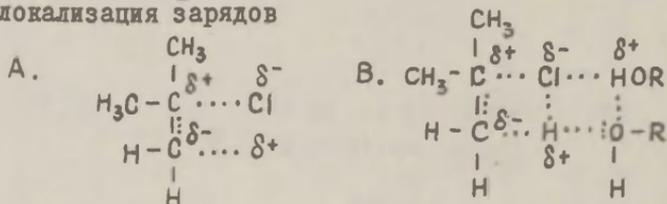
Из рисунка I явствует, что уравнение (5) соблюдается приближенно и имеет место очень слабый ускоряющий эффект ионной силы.

Этот результат согласуется с данными Пожера¹³,

которым показано, что в нитрометане скорость реакции разложения трет.- C_4H_9Cl при значительном варьировании концентрации $(C_2H_5)_4NCl$ ускоряется слабо.

Механизм реакции по всей вероятности в обоих средах одинаков, т.е. мономолекулярное элиминирование E_1 . Вероятность проявления составляющей механизма бимолекулярного элиминирования мала, поскольку более сильное основание (по сравнению с Cl^-) пиридин не ускоряет реакцию. Предположение о наличии в данном случае механизма E_1 объясняет как одинаковое поведение k_{μ} в нитробензоле и нитрометане с изменением ионной силы так и отсутствие эффекта общего иона.

В активированном комплексе (А или В) разложения по механизму E_1 имеет, повидимому, место значительная делокализация зарядов



и полярность активированного состояния лишь мало больше полярности основного состояния (разность $\chi^2_{\text{A}} d_{\text{A}} - \chi^2_{\text{B}} d_{\text{B}}$ мала). Этим обстоятельством согласно формуле (5) и вызван небольшой ПЭИС.

Поскольку эффект общего иона в данной системе отсутствует, то ясно, что значительное падение скорости с повышением концентрации трет.- C_4H_9Cl не вызвано этим эффектом и имеет другой источник возникновения⁹.

В ы в о д ы

I. Изучена зависимость константы скорости сольволиза трет.- C_4H_9Cl в среде нитробензола в присутствии небольших добавок этанола и пиридина от изменения концентрации хлористого пиридиния.

2. Показано, что в данной системе имеет место очень слабый ускоряющий эффект ионной силы.
3. Механизм реакции в данных условиях является вводимому E_1 .

Автор выражает свою признательность Т. Раудам, принявшему участие при выполнении экспериментальной части настоящей работы.

Л и т е р а т у р а

1. A. Streitwieser, Jr., Solvolytic Displacement Reactions, Mc Graw Hill Book Co., N.Y., 1962.
2. F. Spieth, A.R. Olson, J. Am. Chem. Soc., 77, 1412 (1955).
3. G.A. Clarke, E.W. Taft Jr., J. Am. Chem. Soc., 84, 2295 (1962).
4. L.C. Bateman, M.G. Church, E.D. Hughes, C.K. Ingold, N.A. Taher, J. Chem. Soc., 1940 (1979).
5. J. Landais, Thésès, Paris, 1963.
6. C.A. Bunton, B. Mayak, J. Chem. Soc., 1959, 3054.
7. A.G. Ogsten, E.R. Holiday, J.S.L. Philpot, L.A. Stocken, Trans. Farad. Soc., 44, 45 (1948).
8. H. Shingu, K. Okamoto, Nippon Kagaku Zasshi, 81, 111 (1960).
9. И.А. Кенпель, А.О. Киргесаар, В.А. Налым, настоящий сборник, I, вып. 2, стр. 125 (1964).
10. И.А. Кенпель, В.А. Налым, настоящий сборник, I, вып. I, стр. 170 (1964).
11. C.R. Witsehenke, C.A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 69, 2479 (1947).
12. G.J. Janz, S.S. Danyluk, Chem. Revs., 60, 269 (1960).

Investigation of the Salt Effects on the Solvolysis of
t-BuCl in Nitrobenzene

I.A. Koppel

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

Received March 8, 1965.

Summary

In the present paper the salt effects of $C_5H_5N^+Cl^-$ (PyCl) on the t-BuCl solvolysis rate constant in the medium of nitrobenzene with small amounts of EtOH ($8 \cdot 10^{-2}$ mole \cdot l $^{-1}$) and Py ($6 \cdot 10^{-2}$ mole \cdot l $^{-1}$) are considered.

The conductometric method¹⁰ for the kinetic measurements was used. In Table 1 various conductivity data for PyCl are recorded.

In Table 2 the 1-st order specific rate constants (in sec $^{-1}$) are represented at various values of ionic strength αc . In Fig. 1 lgk from Table 2 are plotted vs. αc (according to the eq.5). It was concluded a very small accelerating ionic strength effect is present. This fact seems to support the proposition that the unimolecular elimination mechanism E_1 is responsible for small positive ionic strength effect because of a very small difference in the polarities of transition and ground states ($z_{\ddagger}^2 d - z_0^2 d \geq 0$) (See A or B).

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ИОНИЗАЦИИ НИТРОЭФИРА
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ДИМЕТИЛ- β -ФЕНИЛЭТИЛАМИНОМ
В СМЕСИ МЕТАНОЛ-АЦЕТОНИТРИЛ

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

Поступило 10 марта 1965 г.

Ранее нами было изучено влияние состава среды и природы заместителя в третичных алифатических аминах на константы равновесия реакции между этими аминами и этилнитроацетатом (нитроэфиром)¹. В настоящей работе изучено влияние состава смеси метанол-ацетонитрил на реакцию между нитроэфиром и диметил- β -фенилэтиламином.

Диметил- β -фенилэтиламин был синтезирован из β -фенилэтиламина², высушен над твердым NaOH и металлическим Na и дважды перегнан в вакууме; отбиралась фракция $97,5^{\circ} \pm 0,5^{\circ}/21$ мм рт.ст.; $d_4^{20} = 0,8989$; $n_D^{20} = 1,5023$. Проверка чистоты амина производилась хроматографически и при помощи эфирного раствора бромистого этилмагния.

Определение констант равновесия реакции, а также очистка применяемых растворителей производилось по методике, описанной нами ранее¹. Измерения проводились при температуре $25,0^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$.

Результаты опытов приведены в таблице I и на рисунке I.

Как видно из рис. I, константы равновесия реакции между нитроэфиром и диметил- β -фенилэтиламином уменьшаются при увеличении содержания ацетонитрила в смеси. При этом зависимость $\lg K$ от N_{CH_3OH} в широком интервале N_{CH_3OH} линейна. Из этого и предыдущих результатов¹ следует гипотеза о том, что зависимость $\lg K$ от

Таблица I

Значения $\lg K$ реакции между нитроэфиром и диметил- β -фенилэтиламином в зависимости от состава среды

Молярная доля CH_3OH в смеси NCH_3OH	$\lg K$
0	$-3,21 \pm 0,01$
0,025	$-2,72 \pm 0,01$
0,072	$-2,59 \pm 0,04$
0,205	$-2,44 \pm 0,04$
0,341	$-2,25 \pm 0,03$
0,563	$-2,06 \pm 0,02$
0,764	$-1,92 \pm 0,03$
1,000	$-1,73 \pm 0,03$

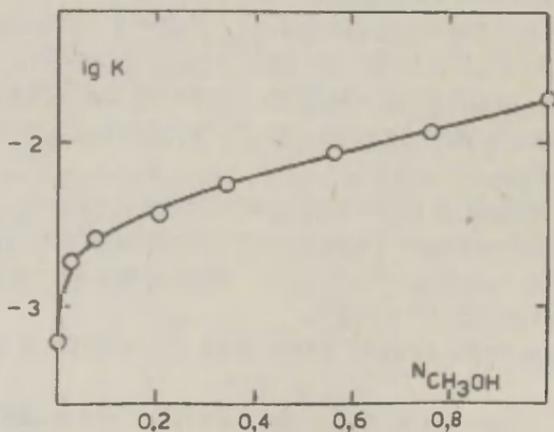


Рис. I. Значения $\lg K$ реакции между нитроэфиром и диметил- β -фенилэтиламином в зависимости от среды.

состава среды определяется как полярность, так и эффектом специфической сольватации.

Л и т е р а т у р а

1. Х.Р. Тимотхеус, А.И. Тельвин, этот сборник, т. I, вып. 2, 171 (1964).
2. Препаративная орг. химия, ГХИ, Москва, 1959, стр. 809.

The Study of the Ionization of Ethyl Nitroacetate
in Reaction with Dimethyl- β -phenylethylamine in Methanol-Acetonitrile Mixtures

H. Timotheus, A. Talvik
Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R.

Received March 10, 1965

S u m m a r y

The equilibrium constants of the reaction of ethyl nitroacetate with dimethyl- β -phenylethylamine were measured polarographically in methanol-acetonitrile mixtures at 25° using the technique described previously¹; The equilibrium constants were smaller in mediums containing more acetonitrile (see Table in the Russian text). There was a linear plot of $\lg K$ vs. $N_{\text{CH}_3\text{OH}}$ in a quite wide range of $N_{\text{CH}_3\text{OH}}$ (Fig.1). This result together with previous ones¹ allows to assume $\lg K$ depending on the solvent polarity and on the specific interaction between the reagents and solvent.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА КОНСТАНТЫ
СКОРОСТИ.

УП. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СОЛЬВОЛИЗА ТРЕТ.- C_4H_9Cl В НЕ-
КОТОРЫХ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

И.А. Коппель

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

Поступило 15 марта 1965 г.

Сольволиз трет.- C_4H_9Cl является относительно простой и удобной модельной реакцией при изучении различных сложных вопросов влияния среды на реакционную способность¹⁻⁶.

На основе изучения кинетики сольволиза этой реакции в различных индивидуальных и смешанных растворителях можно получить информацию о сольватирующих способностях (либо путем неспецифической, либо специфической сольватацией) различных по своей природе растворителей.

В сообщениях II-У этой серии^{5,6,7,8} была изучена кинетика сольволиза трет.- C_4H_9Cl в различных одно- и двухкомпонентных растворителях.

С целью более обширного исследования кинетики и механизма сольволиза трет.- C_4H_9Cl нами были измерены константы скорости сольволиза как в сильно различающихся по своим сольватирующим способностям индивидуальных растворителях так и в целом ряду бинарных систем.

Настоящая работа посвящена определению констант скоростей сольволиза трет.- C_4H_9Cl в шести различных индивидуальных (как в протонных так и апротонных) растворителях.

Константы скорости сольволиза трет.- C_4H_9Cl были измерены в ацетоне, пиридине, диметилсульфоксиде (DMSO),

трет.- C_4H_9OH при $120^{\circ}C$, в н-гептане при 170 , 185 и $200^{\circ}C$. Автолиз трет.- C_4H_9Cl был изучен при 100 и $120^{\circ}C$.

Экспериментальная часть

1. Реактивы.

Пиридин ("ч") кипятился над KOH с обратным холодильником 10 часов и фракционировался. Средняя фракция окончательно обезвоживалась при помощи молекулярного сита (4 \AA) и затем ректифицировался. Полученный продукт имел т.кип. $115,4^{\circ}C$ при 758 мм рт.ст.

Ацетон был очищен согласно⁹ т.кип. $56,2^{\circ}C$ при 760 мм рт.ст., $n_D^{20} = 1,3561$; $d_4^{20} = 0,7908$.

Диметилсульфоксид* ("ч") был фракционирован в вакууме и имел следующие характеристики: $n_D^{20} = 1,4784$, $d_4^{20} = 1,1005$.

Трет.- C_4H_9OH , "Reanal", "хч", т.плавл. $24-27^{\circ}C$, т.кип. $82-83^{\circ}C$ был использован без дополнительной обработки.

н-гептан очищался обычным способом¹⁰, $n_D^{20} = 1,3749$; $d_4^{20} = 0,6583$, т.кип. = $98,9^{\circ}C$ при 772 мм рт.ст.

трет.- C_4H_9Cl был приготовлен и очищен как описано¹¹, т.кип. $51,0^{\circ}C$ при 760 мм рт.ст., $n_D^{20} = 1,3853$.

Следует отметить, что константа автолиза трет.- C_4H_9Cl чрезвычайно чувствительна к малейшим следам влаги и поэтому требуется особенно тщательное обезвоживание реагента.

2. Методика эксперимента.

Для изучения кинетики сольволиза применялась ампульная методика. За ходом реакции следили титриметрически¹¹.

В ацетоне, трет.- C_4H_9OH , $DMSO$, н-гептане измерения обычно проводились в присутствии небольших количеств

* Автор выражает свою искреннюю благодарность Х.Р.Тимотеусу за любезное предоставление нам диметилсульфоксида.

(порядка $5 \cdot 10^{-2}$ - 10^{-1} моль/л) пиридина в реакционной смеси, причем было установлено, что константа скорости не зависит от небольших количеств пиридина. При изучении автолиза трет.- C_4H_9Cl пиридин не добавлялся, поскольку образующийся пиридилий-хлорид в среде трет.- C_4H_9Cl крайне мало растворим и образуется гетерогенная система.

Холостные опыты (т.е. нагревание реакционных смесей при отсутствии трет.- C_4H_9Cl) дали во всех случаях отрицательные результаты.

Для вычисления констант скоростей использовался метод начальных скоростей.

Результаты

Полученные результаты приведены в таблице I. Константы скорости даны в сек $^{-1}$, δ - средняя квадратическая ошибка арифметического среднего, начальная концентрация трет.- C_4H_9Cl $1 \cdot 10^{-1}$ - $5 \cdot 10^{-1}$ моль/л (в реакции автолиза - 9,14 моль/л).

Таблица I

	Среда	Температура °C	$k \pm \delta$
1	$(CH_3)_2SO$	120	$(4,36 \pm 0,14) \cdot 10^{-4}$
2	$(CH_3)_3COH$	120	$(4,79 \pm 0,29) \cdot 10^{-5}$
3	C_5H_5N	120	$(7,58 \pm 0,53) \cdot 10^{-6}$
4	$(CH_3)_2CO$	120	$(5,96 \pm 0,24) \cdot 10^{-6}$
5	$(CH_3)_3CCl$	100	$(1,72 \pm 0,30) \cdot 10^{-7}$
		120	$(7,82 \pm 0,39) \cdot 10^{-7}$
6	$n-C_7H_{16}^*$	170	$3,64 \cdot 10^{-7}$
		185	$1,68 \cdot 10^{-6}$
		200	$6,10 \cdot 10^{-6}$

* Константа скорости автолиза в n-гептане при 120°C определена согласно уравнению Аррениуса и равна $1 \cdot 10^{-9}$ ($E_A = 39,8$ ккал/моль, $lgA = 13,2$). В данном случае такая экстраполяция новидимому оправдана¹².

В ы в о д ы

1. Изучена кинетика сольволиза трет.- C_4H_9Cl в диметилсульфоксиде, пиридине, ацетоне, трет.- C_4H_9OH при $120^{\circ}C$ и в н-гептане при 170 , 185 и $200^{\circ}C$.

2. Определены константы скорости автолиза трет.- C_4H_9Cl при 100 и $120^{\circ}C$.

Л и т е р а т у р а

1. E. Grunwald, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., 70, 846 (1948).
2. E. Grunwald, S. Winstein, H.W. Jones, *ibid.*, 73, 2700 (1951).
3. A.H. Fainberg, S. Winstein, *ibid.*, 78, 2770 (1956).
4. E.C. Рудаков, Кинетика и катализ, 3, 18 (1962).
5. В.А. Палым, А.О. Кыргызсаар, этот сборник, т. I, вып. I, стр. 140 (1964).
6. И.А. Коппель, А.О. Кыргызсаар, В.А. Палым, там же, т. I, вып. 2, стр. 125 (1964).
7. И.А. Коппель, В.А. Палым, этот сборник, т. I, вып. I, стр. 170 (1964).
8. И.А. Коппель, этот сборник, т. I, вып. 2, стр. 148 (1964).
9. Д.Л. Халдна, Уч. записки ТГУ, 95, 66 (1960).
10. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, ИИЛ, Москва, 1958.
11. А.О. Кыргызсаар, В.Г. Тимотхеус, В.А. Палым, Корреляционные уравнения в органической химии, т. I, стр. 265, Тарту, 1962.
12. E.C. Рудаков, Я.А. Кивалин, этот сборник, т. I, вып. 2, стр. 114 (1964)

The Dependence of the Rate Constants on the Nature and the Composition of the Solvent. VII. The Solvolysis of t-BuCl in Some Pure Liquids.

I.A.Koppel

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

Received March 15, 1965

Summary

In previous papers of this series⁵⁻⁸ the solvolysis of t-BuCl in various pure solvents and their binary mixtures was investigated (mainly at 120°C). In the present study the solvolysis rate constants in dimethyl sulfoxide (DMSO), pyridine (Py), t-BuOH, acetone at 120°C, in t-BuCl (autolysis) at 100 and 120°C and in n-heptane at 170, 185 and 200°C were measured titrimetrically. The specific rate constants obtained are listed in Table 1 (s is the standard error).

For n-heptane at 120°C one obtains from Arrhenius relationship $\lg k = -9,0$ ($\lg A = 13,2$, $E = 39,8 \text{ kcal}\cdot\text{mole}^{-1}$).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ. УП. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ СОЛЬВОЛИЗА ТРЕТ.- C_4H_9Cl В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ ТИПА СПИРТ-АПРОТОННЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ И СПИРТ-СПИРТ.

И.А. Коппель

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

Поступило 15 марта 1965г.

В предыдущих сообщениях ^{1,2,3} этой серии была изучена кинетика сольволиза трет.- C_4H_9Cl в смесях бензола и нитробензола с различными спиртами, а также в смеси $CN_3OH - C_2H_5OH$. В настоящей работе будут опубликованы некоторые новые экспериментальные данные о кинетике сольволиза трет.- C_4H_9Cl в двойных системах типа апротонный растворитель - спирт и спирт - спирт.

Нами были измерены константы скорости сольволиза в следующих системах при $120^{\circ}C$: трет.- $C_4H_9OH -$ диметилсульфоксид (DMSO), трет.- $C_4H_9OH - C_6H_5NO_2$, трет.- $C_4H_9OH - C_2H_5OH$, $C_2H_5OH -$ DMSO и трет.- $C_4H_9OH - H_2O$ в присутствии малых добавок ($5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л) пиридина.

Экспериментальная часть

1. Реактивы.

Характеристика реактивов дана в предыдущей работе ⁴.

2. Методика. Для изучения кинетики сольволиза трет.- C_4H_9Cl использовалась ампульная методика.

3. Экспериментальные результаты приведены в таблицах 1-5 и изображены графически на рисунках 1-5 в координатах $\lg k -$ молярная доля N одного из компонентов среды.

Таблица I

Сольволиз трет.- C_4H_9Cl в смеси диметилсульфоксида с трет.- C_4H_9OH в присутствии пиридина (0,2 моль/л) при $120^{\circ}C$. Начальная концентрация трет.- C_4H_9Cl $\sim 0,07 - 0,2$ моль/л.

	n_{DMSO}	$-\lg k$
I	1,0	3,36 *
2	0,767	3,51
3	0,494	3,65
4	0,341	3,87
5	0,178	3,99
6	0,130	4,08
7	0	4,32*

* - измерено в работе⁴

Таблица 2

Сольволиз трет.- C_4H_9Cl в смеси трет.- C_4H_9OH с нитробензолом при $120^{\circ}C$. Начальная концентрация трет.- C_4H_9Cl $\sim 0,2-0,3$ моль/л. Концентрация $C_5H_5N \sim 0,20$ моль/л

	n_{tBuOH}	$-\lg k$
1	1,0	4,32*
2	0,870	4,27
3	0,705	4,20
4	0,575	4,20
5	0,420	4,24
6	0,415	4,23
7	0,236	4,43
8	0,089	4,72
9	0	5,06**

* - измерено в работе⁴ ** - измерено в работе^I

Таблица 3

Сольволиз трет.- C_4H_9Cl в смеси
 трет.- C_4H_9OH с C_2H_5OH при $120^{\circ}C$.
 Начальная концентрация трет.- C_4H_9Cl
 $0,05-0,08$ моль/л, концентрация
 $C_5H_5N \sim 0,08$ моль/л

	N_{tBuOH}	$-lgk$
1	1,0	4,32
2	0,733	3,78
3	0,496	3,51
4	0,280	3,19
5	0	2,60*
	* - из работы ^I .	

Таблица 4

Сольволиз трет.- C_4H_9Cl в смеси DMSO
 с C_2H_5OH при $120^{\circ}C$. Начальная концен-
 трация трет.- C_4H_9Cl $0,05-0,1$ моль/л,
 концентрация пиридина $\approx 0,1$ моль/л

	N_{DMSO}	$-lgk$
1	1,0	3,36*
2	0,766	3,27
3	0,594	3,23
4	0,262	2,86
5	0	2,60**
	* - из работы ⁴	
	** - из работы ^I .	

Таблица 5

Сольволиз трет.- C_4H_9Cl в смеси
 трет.- C_4H_9OH с водой. Начальная
 концентрация трет.- C_4H_9Cl 0,05-0,06 моль/л.
 Концентрация $C_5H_5N \sim 0,067$ моль/л.

	N_{H_2O}	$-lgk$
1	0	4,32 [†]
2	0,027	4,21
3	0,075	4,06
4	0,182	3,48
5	0,242	3,22
6	0,396	2,62

[†] измерено в работе 4

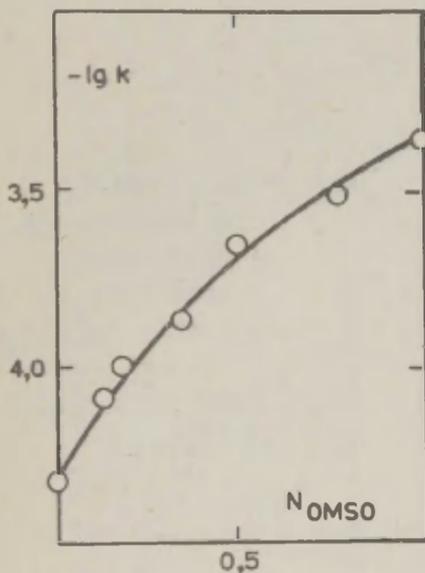


Рис. I
 Зависимость lgk
 сольволиза
 трет.- C_4H_9Cl в
 среде DMSO -
 трет.- C_4H_9OH
 от молярной доли
 DMSO (N_{DMSO}).

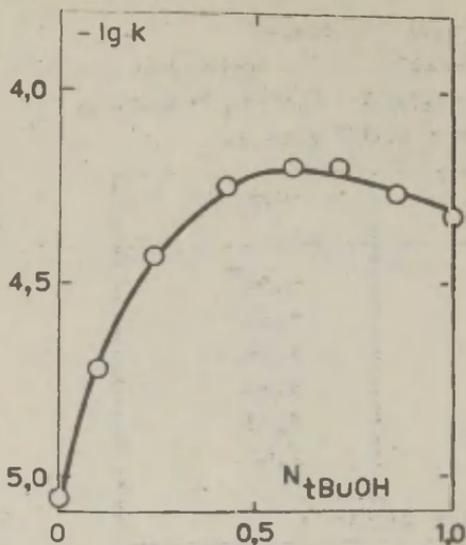


Рис. 2.
Зависимость $\lg k$ сольволиза трет.- C_4H_9Cl в среде $C_6H_5NO_2$ - трет.- C_4H_9OH от молярной доли трет.- C_4H_9OH (N_{tBuOH}).

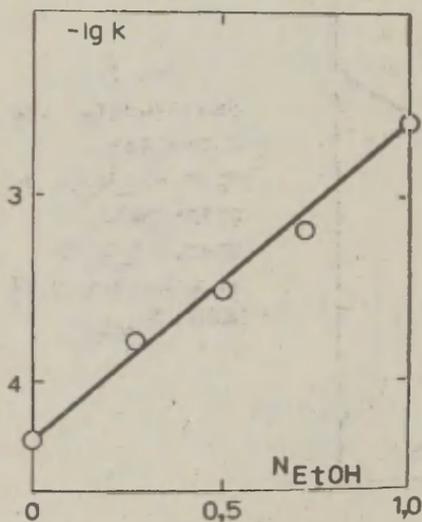


Рис. 3.
Зависимость $\lg k$ сольволиза трет.- C_4H_9Cl в среде трет.- C_4H_9OH - C_2H_5OH от молярной доли C_2H_5OH (N_{EtOH}).

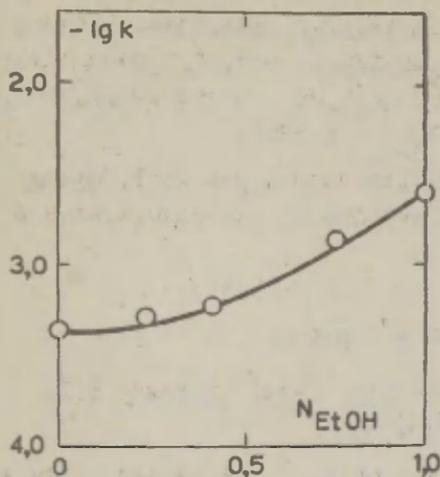


Рис. 4
 Зависимость $\lg k$
 сольволиза
 трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ в
 среде $\text{DMSO}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
 от молярной доли
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(N_{\text{EtOH}})$.

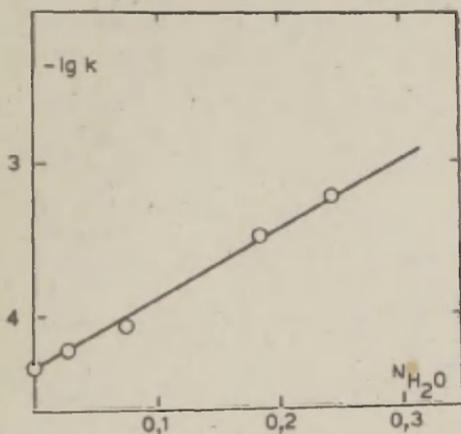


Рис. 5
 Зависимость $\lg k$
 сольволиза
 трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$
 в среде
 трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$
 от молярной доли
 $\text{H}_2\text{O}(N_{\text{H}_2\text{O}})$.

В ы в о д ы

Измерена кинетика реакции сольволиза в бинарных системах трет.- $C_4H_9OH-DMSO$, трет.- $C_6H_5OH-C_6H_5NO_2$, трет.- $C_4H_9OH-C_2H_5OH$, $DMSO-C_2H_5OH$ и трет.- $C_4H_9OH-H_2O$ (в последнем случае до $N_{H_2O} = 0,396$).

Автор выражает свою благодарность Т.Раудам, принимавшую участие при выполнении экспериментальной части данной работы.

Л и т е р а т у р а

1. В.А. Палы, А.О.Кыргесаар, этот сборник, т.І, вып.І, стр.І40(1964).
2. И.А. Коппель, А.О. Кыргесаар, В.А. Палы, там же, т.І, вып.2, стр.І25 (1964).
3. И.А. Коппель, там же, т.І, вып.2, стр.І48(1964).
4. И.А. Коппель, там же, т.ІІ, вып.І, стр.І62 (1965).

The Dependence of the Rate Constants on the Nature and the Composition of the Solvent. VIII. The Solvolysis of t-BuCl in some Binary Solvent Mixtures: Aprotic Solvent - Alcohols, Alcohol - Alcohol.

I.A.Koppel

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

Received March 15, 1965

Summary

In this study the experimental data regarding the solvolysis of t-BuCl in some solvent mixtures of types aprotic solvent - alcohol and alcohol - alcohol (or water) are reported. The t-BuCl solvolysis rate constants (in sec^{-1}) were determined by the acid titration procedure for the following binary mixtures at 120°C (in brackets are given the references to the corresponding Table and Fig. in Russian text where kinetic data are represented): DMSO - t-BuOH (1), $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ - t-BuOH (2), t-BuOH - EtOH (3), DMSO - EtOH (4), t-BuOH - H_2O (5). In Figs. 1 - 5 lgk of the solvolysis of t-BuCl is plotted vs. mole fraction of one of the components of binary mixture.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА КОНСТАНТЫ
СКОРОСТИ.

IX. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СОЛЬВОЛИЗА ТРЕТ.- C_4H_9Cl
В СМЕСЯХ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

И.А. Коппель

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

Поступило 15 марта 1965 г.

В двух предыдущих сообщениях этой серии^{1,2} нами были изложены экспериментальные данные о кинетике реакции сольволиза трет.- C_4H_9Cl в некоторых индивидуальных и смешанных растворителях. В данной работе будут приведены результаты изучения сольволиза трет.- C_4H_9Cl в смесях некоторых апротонных растворителей.

Нами была изучена кинетика названной реакции при $120^{\circ}C$ в следующих бинарных системах: диметилсульфоксид (DMSO)-бензол, диметилсульфоксид-нитробензол, диметилсульфоксид-пиридин, бензол-пиридин, нитробензол-трет.- C_4H_9Cl и бензол-нитробензол.

Методика эксперимента и очищения реактивов описана в предыдущих сообщениях^{1,2}. Точность констант скоростей 3-10%.

Экспериментальные результаты приведены ниже в таблицах I-5 и изображены на рисунках I-6.

Для системы C_6H_6 - $C_6H_5NO_2$ нами была измерена кинетика сольволиза трет.- C_4H_9Cl при молярной доли $N_{C_6H_6} = 0,440$: $lgk = -5,62$ (при $120^{\circ}C$). Эта точка, вместе с данными из работы³ отложена на рис.6, где изображена зависимость lgk от $N_{C_6H_5NO_2}$.

Таблица I

Сольволиз трет.- C_4H_9Cl при $120^{\circ}C$ в системе $DMSO-C_6H_5NO_2$. Начальная концентрация трет.- $C_4H_9Cl \sim 0,1$ моль/л, концентрация пиридина $0,15$ моль/л

	N_{DMSO}	$-lgk$
1	1,0	3,36*
2	0,51	4,11
3	0,214	4,62
4	0	5,06**
* - измерено в работе ^I		
** - измерено в работе ³		

Таблица 2

Сольволиз трет.- C_4H_9Cl при $120^{\circ}C$ в системе $DMSO-C_6H_6$. Начальная концентрация трет.- C_4H_9Cl $0,2-0,4$ моль/л, концентрация $C_5H_5N \sim 0,25$ моль/л

	N_{DMSO}	$-lgk$
1	1,00	3,36*
2	0,725	3,86
3	0,473	4,68
4	0,250	5,40
5	0	6,61**
* - измерено в работе ^I		
** - измерено в работе ³		

Таблица 3

Сольволиз трет.- C_4H_9Cl в системе $DMSO-C_5H_5N$ при $120^{\circ}C$. Начальная концентрация трет.- C_4H_9Cl $\sim 0,1$ моль/л

	N_{DMSO}	$-lgk$
1	1,0	3,36*
2	0,630	4,08
3	0,357	3,72
4	0	5,12*

* измерено в работе^I

Таблица 4

Сольволиз трет.- C_4H_9Cl в системе $C_6H_5NO_2$ - трет.- C_4H_9Cl при $120^{\circ}C$. Концентрация пиридина $\sim 1,0$ моль/л. При $N_{tBuCl} = 0$ C_5H_5N отсутствует

	N_{tBuCl}	$-lgk$
1	1,0	6,11*
2	0,768	5,89
3	0,510	5,57
4	0,280	5,30
5	0,112	5,11
6	0,01	5,06

* измерено в работе^I

Таблица 5

Сольволиз трет.- C_4H_9Cl в системе $C_6H_6-C_5H_5N$
 при $120^\circ C$. Начальная концентрация трет.- C_4H_9Cl
 0,1-0,3 моль/л

	$n_{C_6H_6}$	$-lgk$
1	1,0	6,61*
2	0,695	6,20
3	0,311	5,68
4	0	5,12**

* из работы³
 ** из работы^I

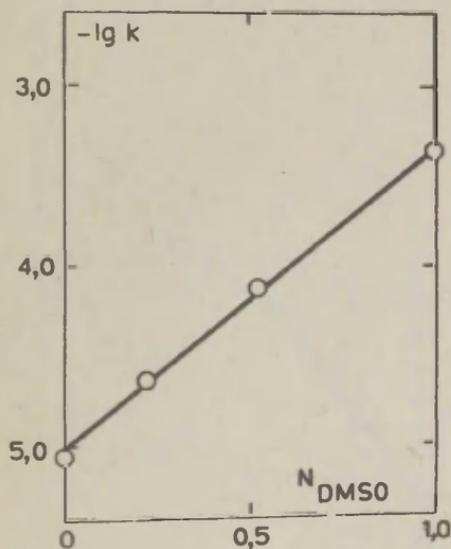


Рис. I. Зависимость lgk сольволиза трет.- O_4H_9Cl в среде $DMSO-C_6H_5NO_2$ от молярной доли $DMSO$ (N_{DMSO}).

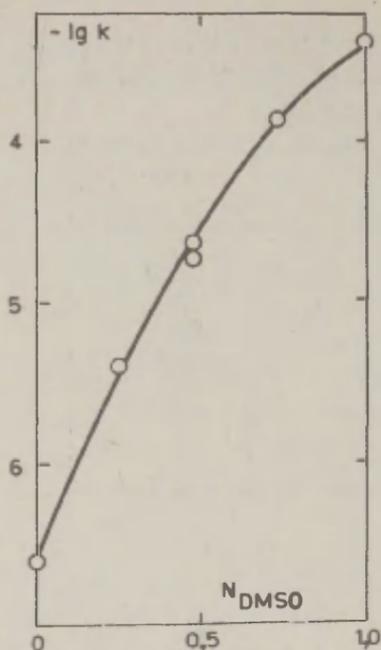
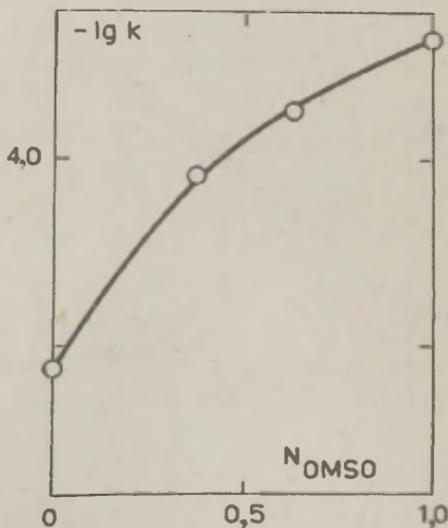


Рис.2. Зависимость $\lg k$ сольволиза трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ в среде $\text{DMSO}-\text{C}_6\text{H}_6$ от молярной доли DMSO (N_{DMSO}).

Рис.3. Зависимость $\lg k$ сольволиза трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ в среде $\text{DMSO}-\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ от молярной доли DMSO (N_{DMSO}).



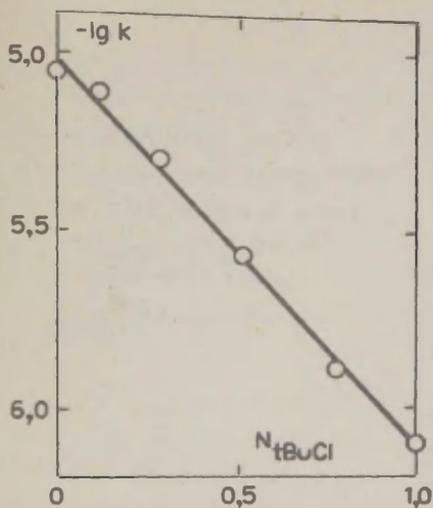
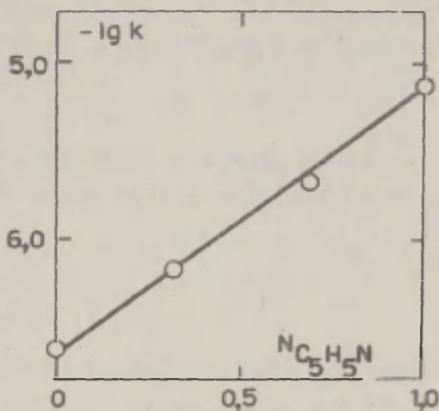
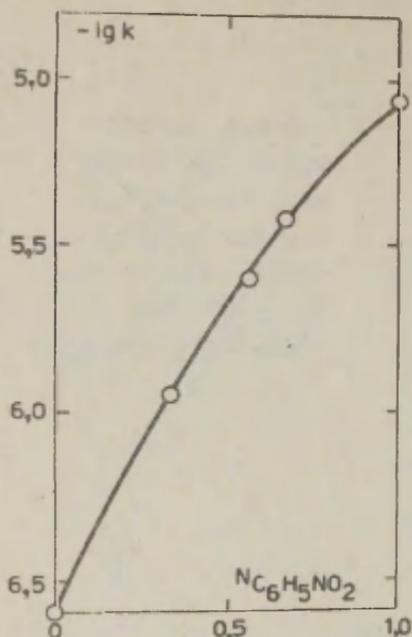


Рис.4. Зависимость $\lg k$ сольволиза трет.- C_4H_9Cl в среде $C_6H_5NO_2$ -трет.- C_4H_9Cl от молярной доли трет.- C_4H_9Cl (N_{tBuCl})

Рис.5. Зависимость $\lg k$ сольволиза трет.- C_4H_9Cl в среде C_6H_6 - C_5H_5N от молярной доли C_5H_5N ($N_{C_5H_5N}$)





- Рис.6. Зависимость lgk сольволиза трет.- C_4H_9Cl в среде $C_6H_6 - C_6H_5NO_2$ от молярной доли $C_6H_5NO_2 - (N_{C_6H_5NO_2})$

Теоретический анализ изложенных в этом и в двух предыдущих сообщениях^{1,2} данных будет приведен особо в одном из последующих сообщений этой серии.

В ы в о д ы

Измерена кинетика сольволиза трет.- C_4H_9Cl при $120^{\circ}C$ в шести бинарных смесях апротонных растворителей.

Л и т е р а т у р а

1. И.А.Коппель, этот сборник, т.П, вып. I, стр.162(1965).
2. И.А.Коппель, этот сборник, т.П, вып. I, стр.167(1965).
3. В.А.Палы, А.О.Кыргесаар, этот сборник, т. I, вып. I стр.140(1964).

The Dependence of the Rate Constants on the Nature and the Composition of the Solvent. IX. The Solvolysis of t-BuCl in the Binary Mixtures of Some Aprotic Solvents.

I.A.Koppel

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

Received March 15, 1965

Summary

In recent years the investigation of the kinetics of various reactions in aprotic solvents and their mixtures has become wide-spread. In the present paper the solvolysis of t-BuCl in the mixtures of aprotic (polar or nonpolar) solvents was investigated at 120°C. The solvolysis rate constants were determined by the titration procedure for the following binary systems (in brackets are given the cites to the respective Table in the Russian text where the kinetic data are represented): DMSO - C₆H₅NO₂ (1), DMSO - C₆H₆ (2), DMSO - C₅H₅N (3), C₆H₅NO₂ - t-BuCl (4), C₆H₆ - C₅H₅N (5).

In the mixture of C₆H₆ - C₆H₅NO₂ at $N_{C_6H_6} = 0,440$

$lgk = -5.62$ at 120°C.

In Figs. 1 - 6 the plots of lgk vs. the mole fraction of one component of the binary mixture are represented;

Theoretical consideration of the kinetic data of this and the previous papers ^{1,2} will be given in one of the following communications of this Series.

KINETICS OF THE ACID HYDROLYSIS OF CHLOROMETHYL CHLOROACETATE

Erkki K. Euranto and Nile J. Cleve

Department of Chemistry, University of Turku, Turku, Finland

Received February 8, 1965

Substitution of one α -hydrogen atom of the acyl or alkyl component in esters of carboxylic acids by a halogen atom decreases the rate coefficient of acid hydrolysis, whereas substitution of a second hydrogen by halogen increases the rate (see Table 7 in ref. 1 and Table 44 in ref. 2). A third halogen in the acyl component seems to increase the rate^{3,4}, although the rate of acid hydrolysis of ethyl trichloroacetate has been stated to be immeasurably low⁵.

We give here data for the hydrolysis of chloromethyl chloroacetate in aqueous perchloric acid and sodium perchlorate solutions at 25 °C as measured by an argentometric method⁶ (Fig. 1). The rate is seen to have a flat maximum at 2 - 3 M perchloric acid. Bunten and Hadwick⁴ have found that methyl and phenyl trifluoroacetates have maxima at about 1.5 M acid. The measured rate includes the neutral hydrolysis⁶, upon which perchloric acid evidently has a negative salt effect. If this is assumed to be identical with the measured salt effect of sodium perchlorate, the rate of the hydrogen ion catalyzed reaction (the dotted curve in Fig. 1) is obtained by subtracting from the rate in perchloric acid solution the rate in a sodium perchlorate solution of equal concentration. The initial slope of this curve is $1.27 \times 10^{-4} \text{ l mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$, which is almost the same as the rate of the acid hydrolysis of methyl dichloroacetate⁷, viz. $1.4 \times 10^{-4} \text{ l mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

The present results give further evidence that esters with at least two α -halogen atoms have the following two exceptional properties: (a) the rate of the acid hydrolysis at low hydrogen ion concentrations is higher than expected on the basis of structural effects^{1,3}; (b) the rate is not

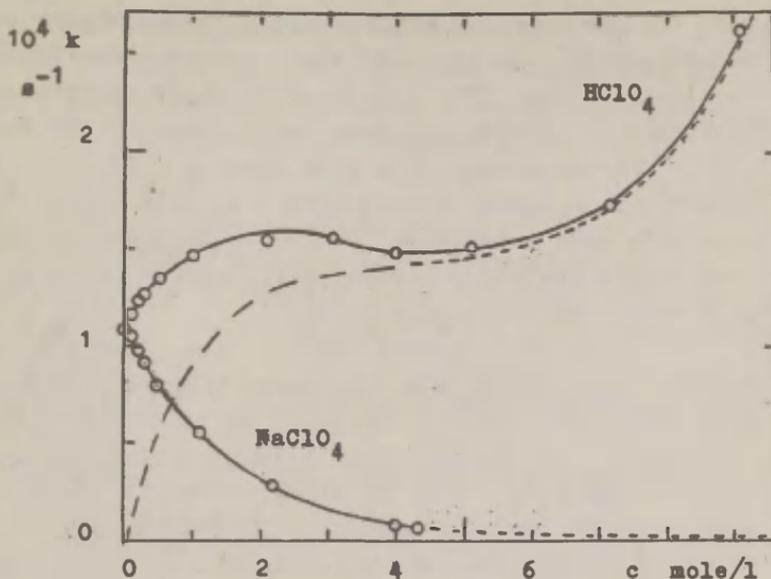


Fig. 1. The first-order rate coefficients for the hydrolysis of chloromethyl chloroacetate in aqueous HClO_4 and NaClO_4 solutions at 25°C . The dotted curve is that calculated for the hydrogen ion catalysed reaction.

proportional to the hydrogen ion concentration, but increases at first less rapidly than the latter.

The statement (a) has been explained^{3,8} by assuming that a change in reaction mechanism takes place from A_{AC}^2 to A_{AL}^1 or A_{AL}^2 . These mechanisms, however, seem improbable for the following reasons: Bunton⁴ has shown by the oxygen isotope method that the similar hydrolyses of methyl and phenyl trifluoroacetates take place by acyl-oxygen fission. The A_{AL}^1 mechanism is found to take place only in the case of esters with electropositive alkyl components. The rate of an A_I reaction in moderately concentrated acid solutions increases more rapidly than the hydrogen ion concentration, whereas in the case of halogenated esters the situation is just the reverse. The energy of activation for an A_{AL}^1 reaction is high⁹ (nearly 30 kcal/mole), as it probably is

also for the as yet unestablished A_{AL}^2 reaction; for halogenated esters the activation energies are found to be exceptionally low³ (for chloromethyl chloroacetate the value 15 kcal/mole is obtained from data presented earlier⁶).

The occurrence of a rate maximum (b) was ascribed by Bunton⁴ to a negative salt effect in both the neutral and acid catalysed hydrolyses. In the acid hydrolyses of ordinary esters including chloromethyl acetate, however, there is a weak positive salt effect².

Our opinion is that the reaction takes place neither by the A_{AC}^2 nor by the A_{AL} mechanisms in dilute aqueous acid solutions, but that the A_{AC}^2 mechanism may dominate in concentrated solutions (the steeply rising part of the curve in Fig. 1). The reaction evidently takes place by acyl - oxygen fission, but it is difficult to decide the actual mechanism from the existing data. It is hoped that supplementary studies now in progress will yield results which will help to clarify the mechanism.

R e f e r e n c e s

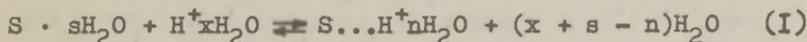
1. E. K. Euranto and Anna-Liisa Moisio, Suomen Kemistilehti B 37 (1964) 92.
2. E. Euranto, Ann. Univ. Turku. A I, No. 31 (1959).
3. И. В. Тальвик, В. А. Палы, Настоящий сборник. Том I, вып. I (1964) 108.
4. C. A. Bunton and T. Hadwick, J. Chem. Soc. 1958 3248; 1961 943.
5. R. Skrabal, Monatsh. 71 (1938) 298; M. H. Falomaa, E. J. Salmi, and R. Korte, Ber. B 72 (1939) 790.
6. E. K. Euranto and N. J. Cleve, Acta Chem. Scand. 17 (1963) 1584.
7. N. J. Cleve and E. K. Euranto, Suomen Kemistilehti B 37 (1964) 126.
8. И. В. Тальвик, Настоящий сборник. Том I, вып. 2 (1964) 241.
9. T. Yrjänä, Ann. Univ. Turku. A I, No. 54 (1962); Suomen Kemistilehti B 37 (1964) 108.

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА ПРОТОНИЗОВАННЫХ
ЧАСТИЦ В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

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

Поступило 10 марта 1965 г.

В результате исследования поведения малых добавок органических соединений в водных растворах минеральных кислот выдвигалась гипотеза об образовании в этих условиях протонизованных комплексов типа $S...H^+nH_2O$ I-8. Для количественного исследования равновесия



спектральные методы оказались в общем мало пригодными, так как оптические свойства обеих форм основания S (SsH_2O и $S...H^+nH_2O$) весьма близки друг к другу. В связи с этим количественные данные относительно равновесия (I) получены в основном при изучении кинетики некоторых кислотно-каталитических реакций, а также при измерении растворимости и электропроводности в соответствующих системах 3,4,5,8. К сожалению до сих пор все доказательства в пользу существования вышеуказанных частиц типа $S...H^+nH_2O$ имеют более или менее косвенный характер. Существование этих частиц можно считать доказанным, если удастся показать, что в условиях, где согласно данным оптических исследований рассматриваемое органическое соединение S практически еще не протонизовано (в смысле возникновения частиц типа SH^+), в заметных количествах образуются частицы $S...H^+nH_2O$. Можно допустить, что в

случае образования заряженных комплексов $S...H^+nH_2O$ они будут перемещаться в постоянном электрическом поле в направлении катода. Аналогично должны вести себя и протонизованные частицы SH^+ , где протон связан с органической молекулой ковалентной связью. В том и другом случае можно ожидать некоторого накопления органического соединения S в катодном пространстве (по сравнению с анодным пространством). Конечно, в случае частиц $S...H^+nH_2O$ этот эффект может оказаться более слабым, так как не исключено, что гидратированные протоны, входящие в комплекс с органическим соединением, еще способны в некоторой мере участвовать в т.н. "кrocketном" механизме электропроводности, т.е. проводить ток независимо от перемещения молекулы S .

Э к с п е р и м е н т а л ь н а я ч а с т ь

Для экспериментальной проверки вышеизложенной идеи достаточно иметь весьма простую аппаратуру, состоящую из термостатированного стеклянного стакана с магнитной мешалкой и двух одинаковых стеклянных пипеток с равными отверстиями, снабженных платиновыми электродами и клапанами из фторопласта (см.рис.1). В стакан (1) емкостью около 100 мл вливалось 60 мл водного раствора серной кислоты заданной концентрации. В виду того, что клапаны (2) открыты, пипетки (3) заполняются частично раствором кислоты (в обеих пипетках равный объем раствора - около 5 мл). После термостатирования (около 10 мин.) отверстия пипеток закрываются клапанами (2) и прибавляется исследуемое основание S . Основание S растворяют в раствор в стакане перемешивают при помощи магнитной мешалки. После выключения магнитной мешалки выжидают около 2 минут и открывают отверстия пипеток. Включают постоянное напряжение на заданное время (от 20 до 120 минут). Тогда отверстия пипеток закрываются, пипетки вместе с клапанами вынимаются из стакана, а растворы из пипеток выпускаются немедленно в отдельные кюветы спектрофотометра

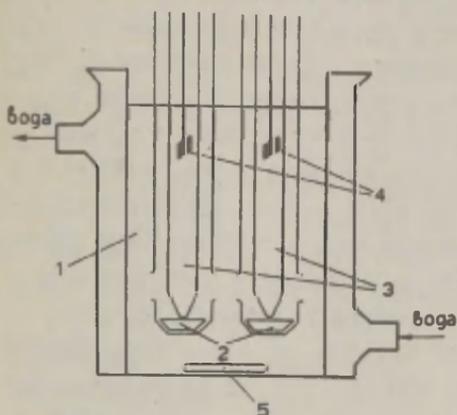


Рис. I.

Схема прибора

- I - термостатированный стеклянный стакан,
- 2 - клапаны из фторопласта,
- 3 - пипетки,
- 4 - платиновые электроды,
- 5 - магнитная мешалка,

СФ-4. При спектрофотометрировании компенсационным раствором служит чистый раствор (без основания S) серной кислоты той же концентрации.

Проникновение прибавленного в стакан основания S в пипетку с чистым раствором серной кислоты определяется двумя факторами: диффузией из-за разностей концентраций прибавленного основания и движением заряженных форм этого вещества ($S \dots nH^+nH_2O$, SH^+) под влиянием наложенного постоянного электрического поля.

Скорость диффузии выражается первым уравнением Фика 9.10:

$$\frac{dQ}{dt} = - Dq \cdot \frac{dS}{dx} \quad (2)$$

где dS - изменение концентрации вещества S вдоль диффузионного потока на пути dx , q - сечение потока,

D - коэффициент диффузии, dQ - количество растворенного вещества, перенесенное за время $d\tau$ через сечение q .

Поскольку сечение отверстия пипетки во много раз меньше сечения трубки пипетки, то изменения (S) происходят главным образом около отверстия пипетки. Там значения градиента dS/dx больше, чем в других точках прибора. Следовательно, в первом приближении можно принимать, что прибавленное вещество S продиффундирует из одного большого объема через маленькое плоское отверстие в другой большой объем. Условия эксперимента выбирались такими, что концентрация вещества S в растворе, находящегося в стакане (S_0) осталась практически постоянной. Это достигалось тем, что суммарный объем раствора в пипетках был около 10 раз меньше объема раствора в стакане, и общие концентрации вещества S в пипетках в конце эксперимента (S_n^- , S_n^+) доходили до 20% от S_0 . В таких условиях мы имеем право говорить о стационарном потоке вещества S через отверстие, т.е. применимо второе уравнение Фика I, II:

$$D \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} = 0 \quad (3)$$

что в случае вышеописанного упрощенного рассмотрения дает уравнение для количества вещества S , продиффундированного за время (II):

$$Q = D \cdot q \cdot \frac{S_0 - S_n}{l} \cdot \tau \quad (4)$$

где l - толщина условного плоского отверстия, S_n - постоянная концентрация вещества S в рассматриваемой пипетке.

Поскольку (даже в конце любого эксперимента)

$$\frac{S_0}{S_n} \gg 5 \quad \text{и} \quad \frac{S_0}{S_n^+} \gg 5 \quad (5)$$

мы имеем в первом приближении

$$Q = \frac{D_0}{l} \cdot S_0 \cdot \tau \quad (6)$$

Обозначая объем раствора в пипетках через $V = V_{n-} = V_{n+}$, мы получим из (6):

$$S_- = a_- S_0 \tau \quad \text{и} \quad S_+ = a_+ S_0 \tau \quad (7)$$

где S_- и S_+ - концентрации вещества S , возникающие за счет диффузии в пипетках с катодом и анодом соответственно, $a_- = Dq_-/V \cdot l$ и $a_+ = Dq_+/V \cdot l$. В ходе подготовки аппаратуры размеры отверстий пипеток (q_- и q_+) были подобраны так, что практически $a_- = a_+$ (с точностью $\pm 2\%$). Это достигалось в результате проведения серии экспериментов без наложения электрического поля: тогда принималось $a_- = a_+$ если только измеряемые концентрации вещества S равны в обеих пипетках в конце эксперимента. Следовательно, уравнения (7) могут быть переписаны в виде

$$S_- = S_+ \quad (8)$$

даже для случая, когда на электроды наложено постоянное электрическое поле.

Другим фактором, влияющим на концентрацию вещества S в пипетках является перенос заряженных частиц SH^+ (и предполагаемых $S \dots nH_2O^+$) под действием наложенного электрического поля. Скорость этого переноса дается уравнениями

$$\frac{dz_-}{d\tau} = b_- \cdot S_0 \quad (9)$$

$$- \frac{dz_+}{d\tau} = b_+ (S_+ - Z_+) \quad (10)$$

где Z_- и Z_+ - изменения концентрации основания S в пипетке с катодом и анодом соответственно, обусловленные предполагаемым переносом частиц $S \dots nH_2O^+$ и SH^+ под действием наложенного постоянного электрического поля, b_- и b_+ - коэффициенты пропорциональности соот-

ветственно для пипеток с катодом и анодом, характеризующие скорость переноса исследуемого вещества (SH^+ , $\text{S}\dots\text{H}^+\text{nH}_2\text{O}$) в выбранных условиях. Поскольку эти условия одинаковы для обеих пипеток (один и тот же раствор кислоты, равные отверстия пипеток и практически одинаковая напряженность электрического поля), то можно считать, что

$$b_- = b_+ \quad (\text{II})$$

Тогда, с учетом уравнения (5), мы получим:

$$\frac{dz_-}{d\tau} / - \frac{dz_+}{d\tau} = \frac{S_0}{S_+ - Z_+} = \frac{S_0}{S_n^+} \geq 5 \quad (\text{I2})$$

Из (I2) получается соотношение

$$\left| \frac{z_-}{z_+} \right| \geq 5 \quad (\text{I3})$$

и следовательно разница в оптических плотностях растворов из пипеток дается в первом приближении уравнением:

$$\Delta D = D_- - D_+ = 1 \cdot \epsilon \cdot (S_- + Z_-) - 1 \cdot \epsilon (S_+ - Z_+) \approx \epsilon \cdot 1 \cdot Z_- \quad (\text{I4})$$

Деля ΔD на оптическую плотность раствора в стакане (D_0) и учитывая уравнение (9), мы получим:

$$\frac{\Delta D}{D_0} = \frac{Z_-}{S_0} = b_- \tau \quad (\text{I5})$$

Величину b_- , входящую в уравнение (I5) можно представить в виде:

$$b_- = \frac{[\text{SH}^+]}{[S]_0} \cdot v \cdot U \cdot F_1 \quad (\text{I6})$$

где $[\text{SH}^+]/[S]$ - соотношение концентрации заряженной формы вещества S к его стехиометрической концентрации, v - скорость движения ионов SH^+ (или $\text{S}\dots\text{H}^+\text{nH}_2\text{O}$), U - приведенная напряженность постоянного электрического поля и F_1 - константа пропорциональности, учитывающая в первую очередь геометрию использованной аппаратуры.

Скорость движения ионов SH^+ ($\text{S} \dots \text{H}^+ \text{nH}_2\text{O}$) v зависит от концентрации серной кислоты в использованном растворе. В первом приближении это связано с изменением вязкости среды (η) I^2

$$v_i \eta_i = v_0 \cdot \eta_0 = \text{пост.} \quad (I7)$$

Поскольку геометрия аппаратуры не меняется в ходе экспериментов, величину U в первом приближении можно считать пропорциональной к приложенному к электродам напряжению E . Однако при этом мы не исключаем ошибку, связанную с потенциалом разложения серной кислоты в выбранных условиях. Поэтому лучше зафиксировать ток (i), проходящий через систему. Величина U связана с током i .

$$U = \frac{1}{\kappa} k \quad (I8)$$

где κ - эквивалентная электропроводность данного раствора серной кислоты и k - постоянная, зависящая от геометрии использованной аппаратуры.

Комбинируя уравнения (I6), (I7) и (I8) мы получим

$$b_- = \frac{[\text{SH}^+]}{[\text{S}]_0} \cdot \frac{1}{\kappa \cdot \eta} \cdot F_2 \quad (I9)$$

где $F_2 = F_1 \cdot v_0 \cdot \eta_0 \cdot k = \text{пост.}$

Из (I5) и (I9) мы получим теперь:

$$\frac{[\text{SH}^+]}{[\text{S}]_0} \cdot F_2 = \frac{A \cdot D}{D_0} \cdot \frac{\eta \cdot \kappa}{1 \tau} = \varphi \quad (20)$$

Если значения φ для данного основания S измерены в растворах серной кислоты в достаточно широком диапазоне значений функции кислотности H_0 , можно вычислить численное значение для константы основности (K_{a_s}) вещества S . При этом предполагается конечно, что для количественного описания рассматриваемого протолитического равновесия функция кислотности H_0 применима. В таком случае K_{a_s} может быть вычислена по стандартной методи-

ке, используемой для обработки результатов кинетических измерений ^{5,13}.

Экспериментальная часть

В качестве основания S использовались основания, для которых численные значения константы основности (квазиосновности ^{3,5,6}) известны: п- и о-нитроанилины и ацетон.

п-Нитреанилин перекристаллизовывался многократно из смеси этанола с водой и имел т.пл. $148,1 \pm 0,3^{\circ}\text{C}$.

о-Нитроанилин перекристаллизовывался многократно из смеси этанола с водой и имел т.пл. $71,4 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

Ацетон (ч.д.а.) обрабатывался с KMnO_4 , K_2CO_3 и ректифицировался. Собиралась фракция с т.кип. $56,1^{\circ}\text{C}$ и $n_d^{20} = 1,35880$.

Растворы серной кислоты готовились из бидистиллята и серной кислоты марки "о.ч.". Использовалась также серная кислота марки "о.ч.", перегнанная при атмосферном давлении с целью дальнейшей очистки. Растворы серной кислоты приготавливались весовым способом.

п-Нитроанилин и о-нитроанилин вводились в стакан в виде водных стандартных растворов с концентрациями $5,33 \cdot 10^{-3}\text{M}$ и $8,39 \cdot 10^{-3}\text{M}$ соответственно. При каждом опыте с этими веществами прибавлялось 2-4 мл стандартного раствора к 60 мл раствора серной кислоты в стакане. Из-за этого возникло небольшое различие в концентрациях серной кислоты в пипетках с одной стороны и в стакане с другой стороны.

Методика эксперимента описана выше. Источником напряжения служил селеновый двухполупериодный выпрямитель, позволяющий плавно менять выходное напряжение. Напряжение, подаваемое на электроды, подбиралось в пределах от 3,3 до 18,2 вольт. При этом ток, проходящий через раствор, был $0,7 + 7,0$ ма. Точность измерения тока была около $\pm 1\%$. В ходе эксперимента происходили небольшие из-

менения концентрации серной кислоты в пипетках. Так, например, если в стакане концентрация серной кислоты было 1,57% по весу, тогда при $\tau = 3$ часа и $i = 7$ ма в конце эксперимента концентрация серной кислоты в анолите и в католите было соответственно 1,79% и 1,40%. Изменений в таком направлении следовало и ожидать¹⁴.

Из-за повышения температуры раствора вблизи отверстий пипеток возникли термические потоки в анолите и католите. Следовательно, анолит и католит постоянно перемешивались. Это явление могло привести к электрохимическим превращениям прибавленного основания S на электродах. Для проверки отсутствия такого рода превращений снимались спектры поглощения прибавленного основания S в достаточно широком участке спектра. Оказалось, что в случае применения серной кислоты марки "о.ч." использованные основания практически не подвергались электрохимическим превращениям на электродах, так как качественных изменений в спектрах поглощения этих веществ не было обнаружено (см. рис. 2-4). Следует добавить, что в случае применения серной кислоты марки "ч.д.а" всегда обнаруживались значительные качественные изменения в спектрах поглощения прибавленных оснований.

Для применения выведенного уравнения (20) необходимо, чтобы длительность эксперимента (τ) была бы достаточно короткой, иначе сделанные при выводе уравнения (20) приближения не выполняются. Это требование относительно τ удовлетворено, если наблюдается линейная зависимость между τ и $\frac{\Delta D}{D_0}$ (15). При этом все другие условия эксперимента должны быть постоянными. Как видно из рис. 5 между τ и $\frac{\Delta D}{D_0}$ наблюдается достаточно хорошая линейная зависимость при условии $\tau \leq 4$ часа. В связи с этим длительность экспериментов τ была как правило не больше 2 часов, часто не более 30-40 мин. Длительность эксперимента подбиралась всегда так, чтобы оп-

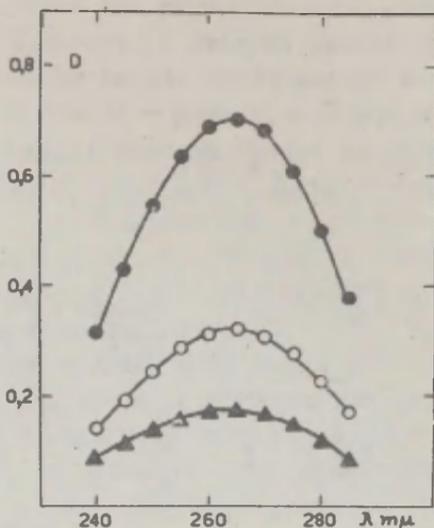


Рис. 2

Спектры поглощения ацетона в 1,57% H_2SO_4 .

- - раствор из стакана (D_0)
- - раствор из катодного пространства (D_-)
- ▲ - раствор из анодного пространства (D_+).

тические плотности анолита и католита (D_+ и D_- соответственно) были бы значительно меньше оптической плотности раствора в стакане (D_0). В таком случае можно ожидать, что вышеуказанная линейная зависимость между τ и $\frac{\Delta D}{D_0}$ соблюдается.

Стакан с раствором термостатировался путем нагревания воды из ультратермостата с темп. $20,0 \pm 0,1^\circ C$ через водяную рубашку стакана.

На рис. 6 и 7 представлены значения $\lg \varphi(20)$ в зависимости от функции кислотности Хамметта H_0 . Числен-

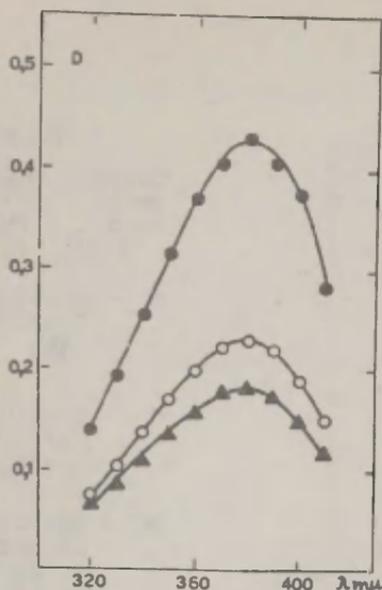


Рис. 3.
Спектры поглощения п-нитроанилина в 0,11% H_2SO_4

- - раствор из стакана $\frac{D_0}{5}$
- - раствор из катодного пространства (D_-)
- ▲ - раствор из анодного пространства (D_+)

ные значения N_0 взяты из работы¹⁵. Значения φ (20) получены с использованием следующих единиц измерения τ (сек.), J (а), η (сп) и \mathcal{E} ($10^3 \text{ см}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Обсуждение результатов

При всех экспериментах оптическая плотность катода (D_-) была больше оптической плотности анода (D_+). Это свидетельствует о том, что под влиянием наложенного постоянного электрического поля имеет место движение к катоду заряженных частиц, образовавшихся из прибавленных оснований. В случае нитроанилинов этими заряженными частицами являются, согласно общепринятой точке зрения, соответствующие протонизованные молекулы (SH^+). Вероятно

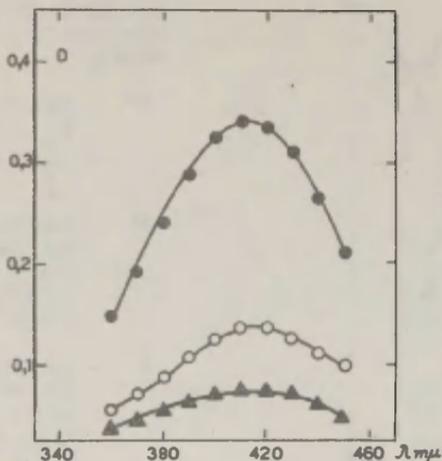


Рис. 4.
Спектры поглощения о-нитроанилина в 4,04% H_2SO_4 .

- - раствор из стакана $\frac{D_0}{2}$
- - раствор из катодного пространства (D_-)
- ▲ - раствор из анодного пространства (D_+)

они гидратированы (SH^+aH_2O) I6-18. В случае ацетона неравенство $D_- > D_+$ указывает отчетливо на образование заряженных частиц с участием в их составе молекул ацетона. Это является прямым подтверждением ранее сделанного вывода об образовании в этих условиях комплексов между молекулами ацетона и гидратированными протонами типа $S...H^+nH_2O^{1,2,3,5,6}$. Эти комплексы передвигаются в постоянном

электрическом поле аналогично протонизованным частицам типа SH^+ . Следует подчеркнуть, что вышеуказанные выводы можно сделать без привлечения каких-либо количественных соотношений, выведенных в первой части настоящей работы. Сделанные выше качественные выводы могут служить основой для попытки количественной обработки полученных данных.

В случае ацетона (рис.6) применима стандартная ме-

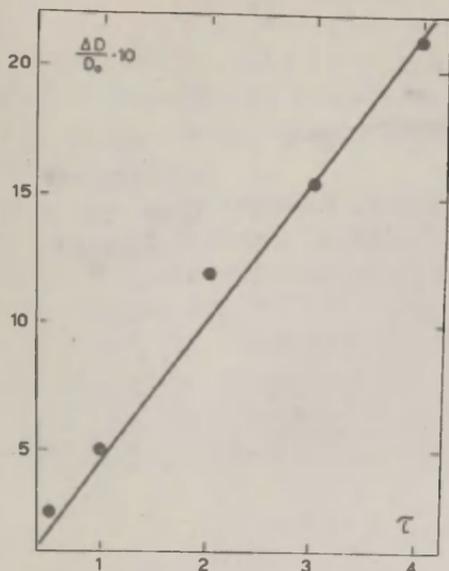


Рис. 5.
Зависимость $\frac{\Delta D}{D_0}$
от τ в
случае ацето-
на (20°C).

тодика определения значения константы основности, разработанная для обработки результатов измерения кинетики кислотно-каталитической реакции ^{5,13}. Уравнение (20) можно переписать в виде

$$\varphi = \frac{h_0}{h_0 + K_{aS}} \cdot F_2 \quad (21)$$

где K_{aS} — константа основности основания S, h_0 — кислотность среды ¹⁵. При этом предполагается, что наблюдаемое протолитическое равновесие описывается количественно функцией кислотности Хамметта H_0 ¹⁵.

Постоянство значений $\lg \varphi$ (рис. 6) при значениях $H_0 \ll 1,5$ может быть интерпретировано как доказательство практически полной протонизации исследуемого основания S

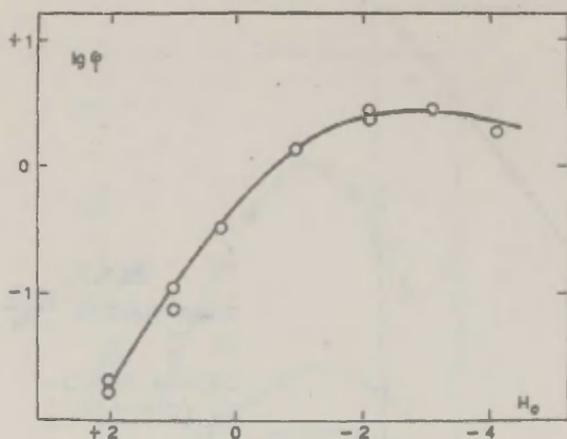


Рис.6
Зависимость
 $\lg \varphi$ от H_0 для
ацетона

в этих условиях, т.е.:

$$\frac{h_0}{h_0 + K_{aS}} = \frac{[SH^+]}{[S]_0} \approx 1 \quad (22)$$

Следовательно, при значениях $H_0 \leq -1,5$

$$\varphi \approx F_2 \quad (23)$$

Используя значение F_2 , полученные по (23), можно вычислить значения K_{aS} согласно уравнению

$$K_{aS} = h_0 \left(\frac{F_2}{\varphi} - 1 \right) \quad (24)$$

полученному из (21).

Можно показать, что при значениях $h_0 \ll K_{aS}$
($H_0 \geq pK_{aS} + 1$) (21) переходит в

$$K_{aS} = \frac{h_0 F_2}{\phi} \quad (25)$$

и следовательно между $\lg \phi$ и H_0 должна существовать линейная зависимость с наклоном $-1,00$. Фактически наблюдается в случае ацетона линейная зависимость с наклоном $-0,94$.

По вышеописанной методике были вычислены значения K_{aS} для ацетона. Среднее значение pK_{aS} для ацетона $-0,43$ удовлетворительно совпадает с соответствующими значениями pK_{aS}^{3-6} , полученными другими методами (см. табл. I). Необходимо отметить, что значения pK_{aS} характеризующие равновесие (I) могут быть вычислены согласно (24) при условии, что активность воды является практически постоянной величиной.

Таблица I

Значения pK_{aS} ацетона

Метод исследования и условия эксперимента	pK_{aS}	Литература
Влияние малых добавок ацетона на электропроводность водных растворов		
H_2SO_4 (15°C)	-0,31	(5)
HCl (20°C)	-0,63	(5)
Теплоты смешивания ацетона с водными растворами		
H_2SO_4 (20°C)	-0,24	(6)
Получено в настоящей работе (20°C)	-0,43	

В случае *p*- и *o*-нитроанилинов зависимость $\lg \phi$ от H_0 (рис. 7, 8) имеет несколько иной характер по сравнению с аналогичной зависимостью, полученной для ацетона. Во-первых, в области, где соответствующий амин

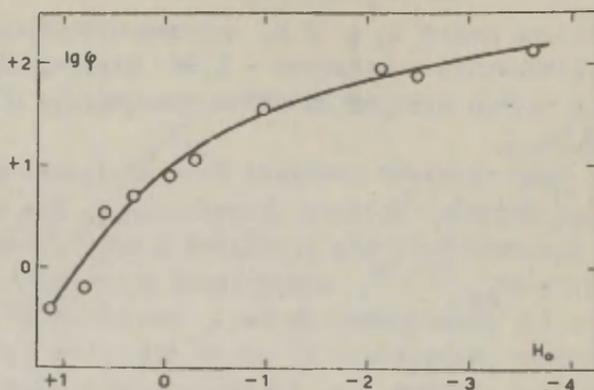


Рис.7. Зависимость $\lg \phi$ от H_0 для о-нитроанилина

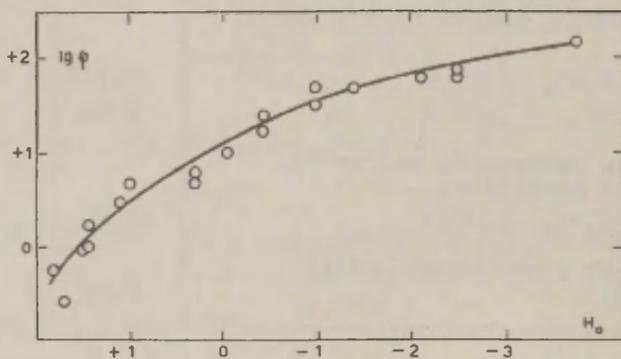


Рис.8. Зависимость $\lg \phi$ от H_0 для п-нитроанилина.

протонизован еще в незначительной степени, т.е. $K_{a_s} \gg h_0$.
 (для п-нитроанилина $H_0 \gg 1,2$ и для о-нитроанилина $H_0 \gg 0$)
 наклон прямой

$$\lg \phi = 0 + mH_0 \quad (26)$$

m имеет значения $m \approx -1,2$ как для п- так и для о-нитроанилина.

Во-вторых, в области, где исследуемый амин протонизован практически полностью, т.е. $h_0 \gg K_{a_s}$ (для п-нитроанилина $H_0 \leq 0$ и для о-нитроанилина $H_0 \leq -1,5$)¹⁵ наблюдается рост величины ϕ (20) при увеличении концентрации серной кислоты.

Такое поведение величины ϕ (20) не предсказывается общими теоретическими положениями. Скорее всего оно является результатом многих упрощений, сделанных при выводе уравнения (20), а также специфики о- и п-нитроанилинов.

Из рис.7,8 видно, что зависимость между $\lg \phi$ и H_0 имеет линейный характер (по крайней мере в области где $h_0 \gg K_{a_s}$) и может быть описана уравнением

$$\lg \phi = \lg \phi_0 + nH_0 \quad (27)$$

Линейный вид зависимости $\lg \phi$ от H_0 не вызывает удивления с точки зрения принципа парциальной линейности¹⁹. согласно которому величина H_0 в (27) представляет собой функцию, описывающую изменения свойств (группы элементарных параметров) среды, а п-чувствительность данного вещества к изменениям свойств среды, охватываемых функцией H_0 .

Для вычисления констант основности о- и п-нитроанилинов необходимо пользоваться соответствующими значениями величины ϕ (20), "очищенными" от ошибок, связанных с вышеупомянутыми упрощениями. Такие "чистые" или приведенные значения введенные в уравнение (27) обозначены через ϕ_0 . Из рис.7 и 8 получено $p=0,196$ и $p=0,245$ для

о- и п-нитроанилинов соответственно. Эти значения и определялись в области, где $h_o \gg K_{aB}$ и следовательно $h_o (h_o + K_{aB})^{-1} \approx 1$.

Следует отметить, что зависимость между полученными по уравнению (27) значениями $\lg \varphi_o$ и H_o не отличается от аналогичной зависимости в случае ацетона и поэтому для вычисления K_{aB} нитроанилинов применимы уравнения (21-25) при условии, что вместо φ пользуются значениями φ_o . Можно показать, что соотношение F_2/φ_o , входящее в (24) и (25) не зависит от линейных преобразований функции H_o (т.е. смещение шкалы H_o или изменение его масштаба не влияют на величину F_2/φ_o) в таблице.2 приведены значения K_{aB} о- и п-нитроанилина, полученные согласно (24) и спектрофотометрическим методом¹⁵.

Таблица 2
Константы основности о- и п-нитроанилинов

Вещество	Значение	$pK_{aB} \pm \sigma$
	получено согласно (29)	спектрофотометрическим методом ¹⁵
о-нитроанилин	$-0,41 \pm 0,08$	$- 0,13$
п-нитроанилин	$+0,62 \pm 0,09$	$+ 1,11$

Как видно из табл.2 значения K_{aB} полученные согласно (24) больше, чем соответствующие значения, полученные спектрофотометрическим методом.

В ы в о д ы

I. Исследовано поведение ацетона, а также о- и п-нитроанилинов в растворах серной кислоты (0,053 + 54,2% H_2SO_4) под влиянием постоянного электрического поля.

2. Обнаружено, что в указанных условиях имеет место явление некоторого накопления добавленных органических веществ в катодном пространстве. Это связано с электропереносом соответствующих протонизованных частиц.

3. Описанная методика может дать по крайней мере качественные сведения о протолитических равновесиях с участием прибавленных органических веществ. Предложен приближенный метод расчета значений соответствующих констант равновесия.

4. Подтверждается гипотеза об образовании комплексов между ацетоном и гидратированных протонов ($S...H^+nH_2O$) в умеренно кислых растворах серной кислоты.

Л и т е р а т у р а

1. В.А. Палым, Ю.Л. Халдна, А.И. Тальвик, А.Э. Мей, *Ж. Физ.химии* 36, 2499, 1962.
2. В.А. Палым, Ю.Л. Халдна, А.И. Тальвик, А.Э. Мей *Уч.зап.Тартуского гос.университета* 127, 91, 1962.
3. Ю.Л. Халдна, А.И. Тальвик, *Тр.конф.по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии I Изд.Тартуск.гос.ун-та* 1962.
4. Ю.Л. Халдна, Х.И. Куура, Х.Э. Лаанесте, Р.К. Пюсс *Ж.Физ.химии* 38, 863, 1964.
5. Ю.Л. Халдна, *Исследование основности ацетона, канд. дисс. Тартуский гос.ун-т, Тарту, 1962.*
6. Ю.Л. Халдна, Р.К. Пюсс, *Ж.Физ.химии* 38, 2807, 1964.
7. J.T.Edward, J.B. Leane, I.C. Wang, *Canad.J.Chem.* 40, 1521, 1962.
8. E. Högföldt, *Arkiv för Kemi* 21, N^o25, 285, 1963.
9. В.В. Скорчеллетти. *Теоретическая электрохимия, Госхимиздат, Ленинград 1959.*

10. Э.А. Мельвин-Хьюз, Физическая химия 2. Изд.иностр. лит.: Москва, 1962.
11. С.Д. Герцрикен, И.Я. Дехтяр. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. Физматиздат, Москва 1960.
12. В.А. Киреев. Курс физической химии, Госхимиздат, Москва, 1955.
13. А.И. Тальвик, В.А. Палым, Ж.физ.химии 33, 1214, 1959.
14. Н.П. Федотьев, А.Ф. Алабышев, А.Л. Ротинян, П.М. Вячеславов, П.Б. Животинский, А.А. Гальнбек. Прикладная электрохимия, Госхимиздат, Ленинград, 1962.
15. А.И. Гельбоштейн, Г.Г. Щеглова, М.И. Темкин. Ж.неорг.химии I, 282, 1956.
16. В.W. Taft, Jr., J.Am.Chem.Soc., 82, 2965, 1960.
17. D. Rosenthal, J.S. Dwyer, Canad.J.Chem. 41, 80, 1963.
18. J.F. Bunnett, J.Am.Chem.Soc., 83, 4973, 1961.
19. В.А. Палым, Реакционная способность органических соединений I, 7, 1964.

The Use of Mobilities of the Protonated Forms of
Organic Compounds in the Permanent Electric Field for the
Investigation of the Protolytic Equilibria

U.L. Haldna, H.J. Kuura, R.K. Püss
Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R.

Received March 10, 1965.

S u m m a r y

The protonated forms of the electroneutral organic bases ($\text{SH}^+\text{aH}_2\text{O}$, $\text{S}\dots\text{H}^+\text{nH}_2\text{O}$) may be considered as charged particles and therefore it is plausible to assume that they move towards the cathodic space in the permanent electric field. For the examination of this assumption a simple apparatus was used (Fig.1). The thermostated vessel (N²1, Fig.1) was filled up with water-sulfuric acid mixture and equal portions of this mixture (about 5 ml) came into the pipettes (N²3, Fig.1). After that the pipettes were closed with the teflon stoppers (N²2, Fig.1) and a small amount of organic compound was added. The compounds used in this study were p-nitroaniline, o-nitroaniline and acetone. The added compound was dissolved by the use of a magnetic stirrer. After the stirrer was switched off the apertures of the pipettes were opened again and a permanent current was switched on simultaneously. The permanent current (0,7 - 7 mA) passed through both pipettes and the vessel. After a certain period of time (from 20 to 120 min.) the concentrations of the added organic compounds in both pipettes and in the vessel were determined spectrophotometrically. The absorbance curves of these three solutions were quite similar (Fig.2-4), not taking into consideration different concentrations of the absorbing compound, of course. Consequently, no changes

of these compounds occurred during the experiment. The concentration of the added compound in the first pipette (cathodic space) was always found to be higher than in the second pipette (anodic space). In the absence of permanent current these concentrations were equal. These facts indicate that a transport of the protonated forms of the added compound is towards the cathodic space. It is important to consider that this phenomenon can be used for obtaining some qualitative information about the protonization of the added organic compound without any mathematical calculations. In spite of this an approximate mathematical method is suggested for calculation of the basicity constant (pK_{a_g}) for the added compound from the obtained experimental data. For acetone a value of $pK = -0,43$ was calculated according to the equations (20, 24). This is in a good agreement with the pK values, obtained from other experimental method (Table 1). All these pK values for acetone (Table 1) are in fact equilibrium constants for the complexformation reaction between acetone and hydrated protons in the dilute aqueous solutions of sulfuric acid or hydrochloric acid, Consequently it is a direct evidence of the complex formation between acetone and hydrated protons.

In the case of p- and o-nitroanilines the calculation of the pK values from experimental data was a little more complicated, while the approximations, made at the derivation of some equations used have apparently some significance in the case of these compounds. The calculated pK values for p- and o-nitroanilines are $+0,62$ and $-0,41$ correspondingly. They differ about $0,2 + 0,6$ logarithmic units from the values, obtained spectrophotometrically (Table 2).

КИНЕТИКА МЕТАНОЛИЗА ХЛОРИСТОГО ПИКРИЛА

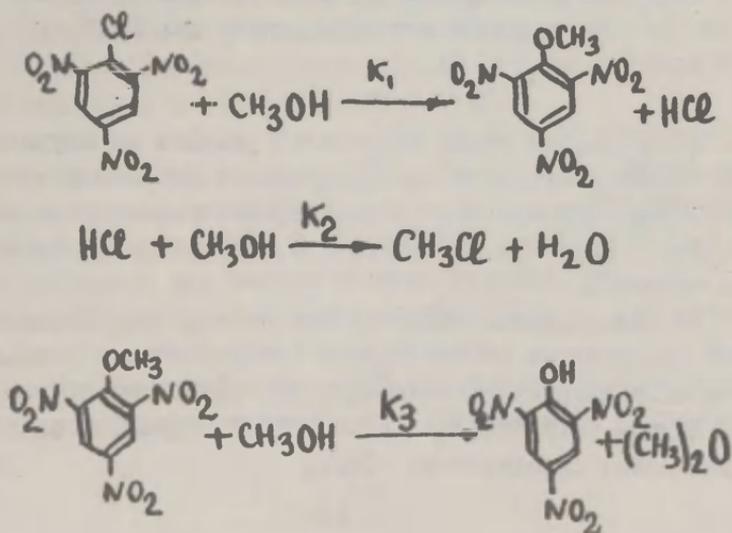
В. А. Соколенко

Новосибирский институт органической химии Сибирского отделения АН СССР

Поступило 16 марта 1965 г.

Бивен и Хирст [1] показали, что конечным продуктом метанолиза хлористого пикрила является пикриновая кислота, а кинетическая кривая хлористого водорода имеет максимум. На этом основании они предположили, что образующиеся при метанолизе 2,4,6-тринитроанизол и хлористый водород реагируют между собой с образованием пикриновой кислоты и хлористого метила.

Нами в продуктах метанолиза хлористого пикрила с помощью газожидкостной хроматографии идентифицированы хлористый метил и диметилловый эфир. Кроме того, мы показали, что 2,4,6-тринитроанизол реагирует в этих условиях с метанолом с образованием пикриновой кислоты. Учитывая эти факты, а также то, что хлористый водород реагирует с метиловым спиртом [2,3], мы предположили следующую схему метанолиза хлористого пикрила:



относительная
концентрация

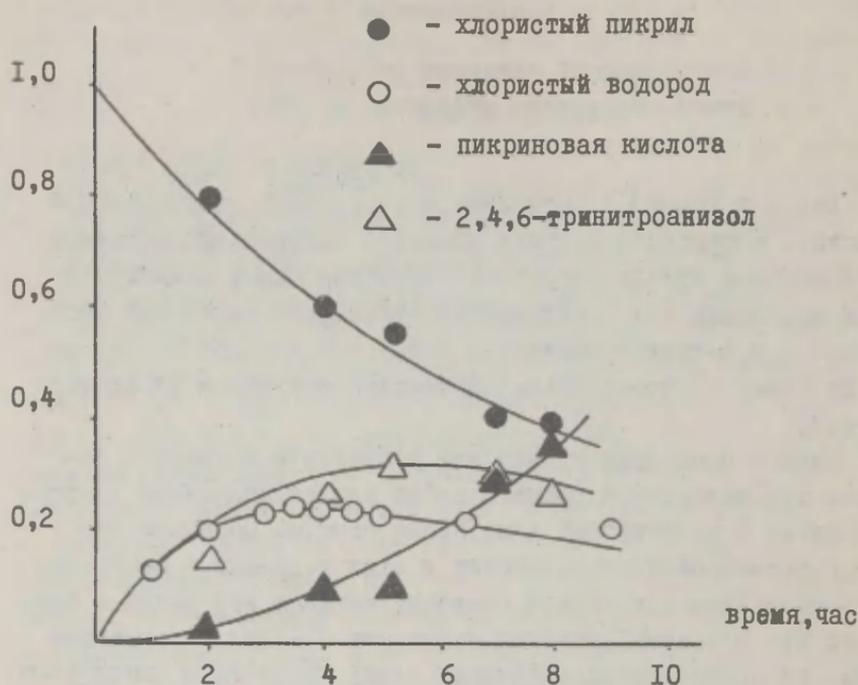


Рис. I Кинетические кривые хлористого пикрила и продуктов его метанолиза при $85,2^{\circ}$.

Для проверки схемы протекания реакции мы изучили кинетику метанолиза хлористого пикрила по хлористому водороду, хлористому пикрилу, 2,4,6-тринитроанизолу и пикриновой кислоте (см.рис.I). Метанолиз 2,4,6-тринитроанизола был изучен отдельно.

По нашим данным скорость метанолиза 2,4,6-тринитроанизола практически не изменяется при добавлении эквивалентных количеств хлористого водорода, что противоречит предположению Бивена и Хирста [1]. Кроме того, их схема не объясняет образование диметилового эфира.

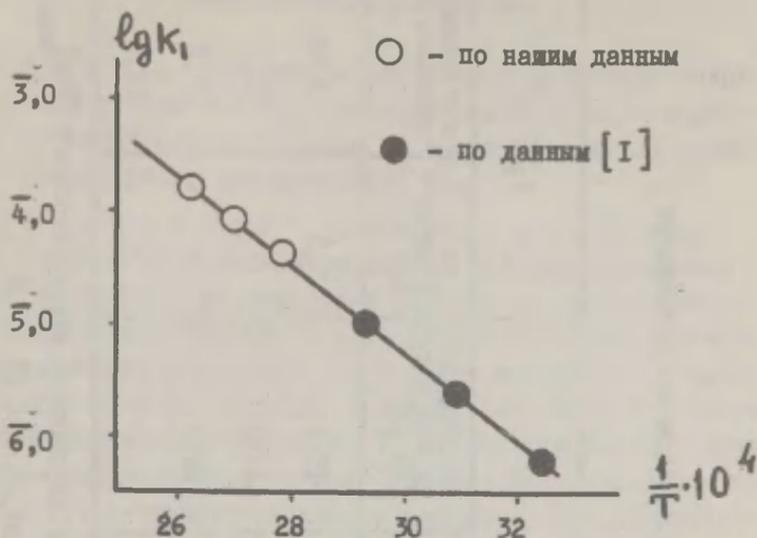


Рис. 2. Зависимость константы скорости метанолиза хлористого пикрила от температуры.

В таблице I представлены константы скоростей, рассчитанных исходя из предложенной нами схемы, в сравнении с известными литературными значениями или полученными в отдельных опытах. K_1 определяли по убыли хлористого пикрила. Кроме того, K_1 и K_2 рассчитывали по положению точки максимума на кинетической кривой хлористого водорода. K_1 и K_3 рассчитывали из условий максимума по 2,4,6-тринитроанизолу.

Как видно из таблицы I, значения K_1, K_2 и K_3 , полученные различными способами, удовлетворительно совпадают. Кроме того, значения K_1 хорошо укладываются на прямую в аррениусовских координатах со значениями K_1 , полученными в работе [1] по начальным скоростям при низких температурах (см. рис. 2).

Таким образом, все эти факты подтверждают предложенную нами схему метанолиза хлористого пикрила.

В недавно вышедшей работе [4] показано, что 2,4,6-тринитроанизол подвергается метанолизу с образованием пикриновой кислоты.

Таблица I. Константы скоростей первого порядка при метанолизе хлористого пикрила

Температура °C	$K_1 \cdot 10^5$			$K_2 \cdot 10^5$		$K_3 \cdot 10^5$	
	по формуле (3)	по убыли хлористого пикрила	по формуле (4)	по формуле (1)	по литературным данным [2]	по формуле (2)	определено отдельно
85,2	4,7	3,3	4,05	9,7	10,1	5,3	4,45
97,2	9,5	-	-	31,0	31,7	-	11,6
107,8	19,0	-	-	90,0	81,3	-	28,5
115,0	-	-	-	-	-	-	55,9

K_2 по данным [2] рассчитано для концентрации хлористого водорода равной $[HCl]_{max}$
 K_2 не совпадает с вычисленными значениями из работы [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Р е а к т и в ы. Применялся абсолютный метиловый спирт [5]. Хлористый пикрил и 2,4,6-тринитроанизол перекристаллизовывали из хлороформа и бензола до постоянных точек плавления, соответствующих литературным [6].

К и н е т и ч е с к и е и з м е р е н и я. Во всех опытах начальная концентрация исходных веществ составляла 0,05 моль/л. Метанолиз хлористого пикрила и 2,4,6-тринитроанизола проводили в ампулах. Ионный хлор определяли потециометрически. Нелетучие продукты метанолиза хлористого пикрила анализировались по ИК-спектрам в хлороформе методом разностного спектрофотометрирования. Для этого метанол предварительно отгоняли при комнатной температуре под вакуумом. Скорость метанолиза 2,4,6-тринитроанизола измерялась спектрофотометрически по появлению пикриновой кислоты ($\lambda = 352\text{ м м}$, спектрофотометр СФ-4). В присутствии хлористого водорода скорость метанолиза 2,4,6-тринитроанизола измерялась при концентрации исходных веществ равных максимальной концентрации хлористого водорода при метанолизе хлористого пикрила (см. табл. 2).

Таблица 2. Максимальная концентрация хлористого водорода и время её достижения при метанолизе хлористого пикрила.

Температура °С	Максимальная концент- рация хлористого во- дорода, моль/л	Время достижения максимальной концентрации хлористого водо- рода, мин
85,2	$11,2 \cdot 10^{-3}$	234
97,2	$8,25 \cdot 10^{-3}$	92,5
107,8	$6,25 \cdot 10^{-3}$	36,5

Зависимость константы скорости метанолиза 2,4,6-тринитроанизола от температуры описывается уравнением:

$$\lg k_3 = 9,88 - 23400/2,3RT$$

В случае последовательных реакций константы скоростей рассчитывались по положению точки максимума на кривой промежуточного продукта по формулам:

$$k_2 = \ln \frac{[XII]_0}{[HCl]_{max}} \cdot \frac{1}{t_{max}^{HCl}} \quad (1)$$

$$k_3 = \ln \frac{[XII]_0}{[TNA]_{max}} \cdot \frac{1}{t_{max}} \quad (2)$$

$$t_{max}^{HCl} (k_2 - k_1) = \ln k_2/k_1 \quad (3)$$

$$t_{max} (k_3 - k_1) = \ln k_3/k_1 \quad (4), \text{ где}$$

k_1 - константа скорости метанолиза хлористого пикрила.

k_2 - константа скорости реакции хлористого водорода с CH_3OH .

k_3 - константа скорости метанолиза 2,4,6-тринитроанизола.

$[XII]_0$ - начальная концентрация хлористого пикрила.

$[HCl]_{max}$ - максимальная концентрация хлористого водорода.

$[TNA]_{max}$ - максимальная концентрация 2,4,6-тринитроанизола.

t_{max}^{HCl} - время достижения максимальной концентрации хлористого водорода.

t_{max} - время достижения максимальной концентрации 2,4,6-тринитроанизола.

Определение продуктов реакции. 0,3 г 2,4,6-тринитроанизола и I мл абс. CH_3OH нагревали в ампуле 8 часов при 94° . Метанол отгоняли и получали 0,25 г (88%) пикриновой кислоты с т.пл. $119-121^\circ$, которая не даёт депрессии с заведомым веществом. ИК-спектр идентичен спектру заведомой пикриновой кислоты.

1,5 г хлористого пикрила и 6 мл абс. CH_3OH нагревали в ампуле 8 часов при 110° . Жидкость отгоняли в приёмник, охлаждаемый до -70° . С помощью газожидкостной хроматографии методом добавки заведомых продуктов в дистиллате идентифицированы хлористый метил и диметиловый эфир.

Автор выражает благодарность Е.С.Рудакову за ценные замечания при выполнении этой работы.

Л и т е р а т у р а

1. G. Bevan, J. Hirst, J. Chem. Soc., 1956, 254.
2. C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1935, 599.
3. В. Палы, А. Адерманн, А. Кыргесаар, Уч. зап. Тартуского ун-та, 95, 24 (1960).
4. A. Kirkien-Konaszewicz, A. Maccoll, J. Chem. Soc., 1964, 1267.
5. H. Lund, J. Bjerrum, Ber., 64, 210 (1931).
6. Словарь орг.соед., т.3, стр. 485 и 490.

Kinetics of Methanolysis of Picryl Chloride.

V.A.Sokolenko

Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian
Branch of the U.S.S.R. Academy of Sci., Novosibirsk

Received March 16, 1965

Summary

The kinetics of the methanolysis of picryl chloride has been studied. By means of vapor-liquid chromatography methyl chloride and methyl ether have been identified in products of methanolysis. Besides, it has been proved that 2,4,6-trinitroanisole reacts with methanol forming picric acid.

Proceeding from these data, the scheme of the methanolysis of picryl chloride was proposed (see the Russian text). In order to check up this scheme the kinetics of the methanolysis of picryl chloride was followed by detecting the quantities of hydrogen chloride, picryl chloride, 2,4,6-trinitroanisole and picric acid.

The rate constants calculated on the basis of the given scheme are in satisfactory agreement with the values found in literature or obtained experimentally by us. This fact proves the proposed scheme of the methanolysis of picryl chloride.

КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ
И ХИМИЧЕСКИМ СДВИГОМ ФТОРИСТОГО ЦЕЗИЯ

В.А.Соколенко, М.Л.Афанасьев, П.Н. Молин, Г.Г. Якобсон

Новосибирский институт органической химии
Сибирского отделения АН СССР

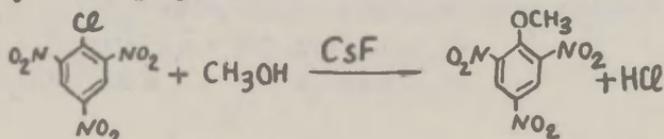
Институт химической кинетики и горения
Сибирского отделения АН СССР

Поступило 16 марта 1965 г.

Известно, что фториды щелочных металлов являются эффективными катализаторами реакций галогенпроизводных со спиртами, аминами, меркаптанами [1,2]. Каталитическое действие фторидов проявляется и в ряде других реакций [3].

Было высказано предположение, что каталитическое действие обусловлено основными свойствами фторидов щелочных металлов. Например, предположено, что при реакции галогенпроизводных со спиртами фторид образует алколят-ион, который далее реагирует с галогенпроизводным [2]. Однако, по нашим данным бифторид калия катализирует реакцию хлористого пикрилла с метанолом примерно также как фтористый калий. Эти результаты противоречат тому, что катализ подобных реакций фторидами щелочных металлов обусловлен их основными свойствами.

Нами предпринято изучение механизма действия фторидов на примере взаимодействия хлористого пикрилла с метиловым спиртом в присутствии фтористого цезия.



- 216 -

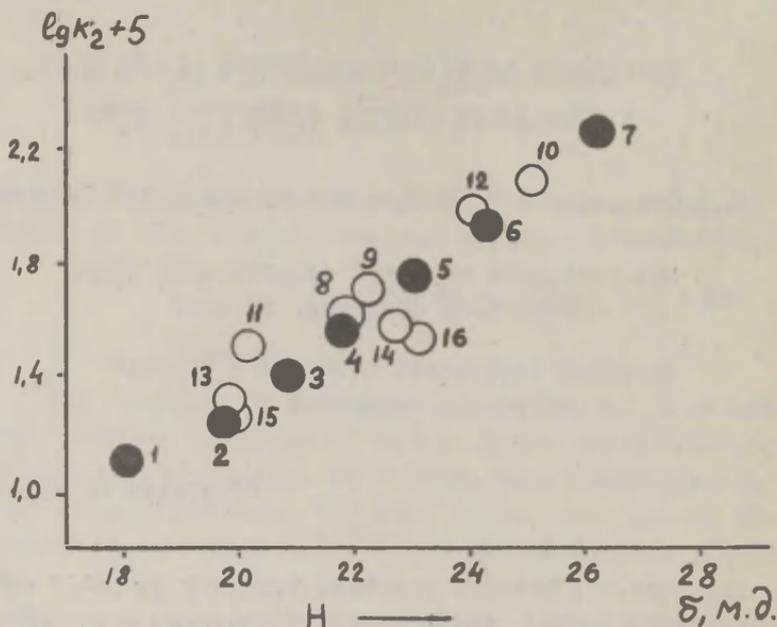


Рис. I Зависимость логарифма константы скорости K_2 (K_2 в л/моль сек) от химического сдвига F^{19} во фториде цезия.

● от концентрации фторида цезия:

- | | |
|---------------------|---------------------|
| 1. 0,25 моль/л CsF. | 5. 1,25 моль/л CsF. |
| 2. 0,5 моль/л CsF. | 6. 1,5 моль/л CsF. |
| 3. 0,75 моль/л CsF. | 7. 2,0 моль/л CsF. |
| 4. 1,0 моль/л CsF | |

○ от добавок к фтористому цезию:

(проценты объёмные)

- | | |
|--|-------------------------------------|
| 8. 0,75 моль/л CsF + 15% C_6F_6 . | 11. 0,42 моль/л CsF + 20% диоксана. |
| 9. 0,5 моль/л CsF + 30% C_6F_6 . | 12. 0,42 моль/л CsF + 50% диоксана. |
| 10. 0,5 моль/л CsF + 50% C_6F_6 . | 13. 0,5 моль/л CsF + 20% C_6H_6 . |
| 14. 0,5 моль/л CsF + 50% C_6H_6 . | |
| 15. 0,5 моль/л CsF + 0,25 моль/л CF_3COOCs . | |
| 16. 0,5 моль/л CsF + 1 моль/л CF_3COOCs . | |

Константа скорости второго порядка метанолиза хлористого пикрида определялась по формуле:

$$\frac{d[ce^-]}{dt} = k_2 [C_5F][X\eta]$$

Исследования в широком интервале концентраций фтористого цезия (0,25 до 2 моль/л) показали, что определенная таким образом величина K_2 является экспоненциальной функцией концентрации фтористого цезия.

Мы предположили, что эти изменения каталитической активности связаны с изменениями состояния фторида цезия в растворе. Поэтому было проведено исследование концентрационного хода химического сдвига ЯМР F^{19} раствора фтористого цезия в метаноле. Было установлено, что химический сдвиг F^{19} линейно зависит от концентрации фторида. Из этого следует, что логарифм константы скорости связан с химическим сдвигом F^{19} линейной зависимостью (см. рис. I).

Интересно отметить, что линейная корреляция между логарифмом константы скорости и химическим сдвигом сохраняется при добавлении трифторацетата цезия, который ускоряет исследуемую реакцию. Отдельными опытами было показано, что в отсутствие фторида цезия трифторацетат цезия не катализирует метанолиз хлористого пикрида.

Корреляция сохраняется и при добавлении малополярных растворителей (бензол, диоксан, гексафторбензол). Добавление этих растворителей увеличивает скорость реакции и соответственно сдвигает сигнал ЯМР в сторону сильного поля.

Таким образом, можно констатировать, что каталитическая активность фторида зависит от его состояния в растворе метанола, что и фиксируется по изменению положения сигнала ЯМР F^{19} .

Можно предположить, что каталитическая активность фторидов обусловлена образованием водородной связи с гидроксильным водородом спирта. Действительно, с увеличением концентрации фторида сигнал ЯМР H^I гидроксила сдвигается в сторону слабого поля (см. рис. 2).

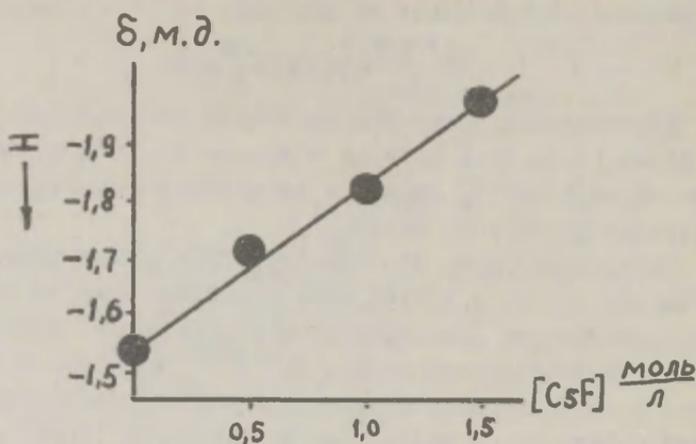


Рис.2 Влияние фторида цезия на химический сдвиг гидроксильного протона метилового спирта. (Измерено относительно метильной группы).

Подобный эффект, свидетельствующий об усилении водородной связи, косвенно подтверждает наше предположение.

Экспериментальная часть

Хлористый пикрил перекристаллизовывали из хлороформа и бензола. Т.пл. 83° ; по литературным данным т.пл. 83° [4]. Фтористый цезий ч.д.а. Метанол абсолютировали по [5]. Продуктом реакции является 2,4,6-тринитроанизол. В наших условиях реакцией метанола с хлористым водородом и 2,4,6-тринитроанизолом, а также скоростью некаталитического метанолиза хлористого пикрила можно пренебречь [6]. Начальная концентрация хлористого пикрила 0,02 моль/л. Скорость реакции определяли при $16,9^{\circ}$ по ионному хлору, который титровали потенциметрически. Реакции останавливали, выливая пробу в серную кислоту. Константу скорости второго порядка определяли графически.

Спектры ЯМР регистрировались на приборе JNM-3 (40 мгц). Химические сдвиги F^{19} определялись относительно гексафторбензола, который служил либо внутренним, либо внешним стандартом. Все приведенные на рис. I данные пересчитаны к внутреннему стандарту.

Л и т е р а т у р а

1. Н.Н.Ворожцов-мл., Г.Г.Якобсон, *ЖОХ*, 28, 40 (1958).
2. Н.Н.Ворожцов-мл., Г.Г.Якобсон, *ЖОХ*, 27, 1672 (1957);
K.Wallenfels, W.Draber, *Ber.*, 90, 2819 (1957).
3. L.Rand, W.Wagner, P.Warner; L.Kovac, *J.Org.Chem.*, 27,
1034 (1962).
4. Словарь орг. соед. , т.3, стр.487, ИЛ (1949).
5. H.Lund, J.Bjerrum, *Ber.*, 64, 210 (1931).
6. В.А.Соколенко, этот сборник , стр. 208

The Correlation between Catalytic Activity and NMR
Chemical Shift of CsF.

V.A.Sokolenko, M.L.Afanasyev, Y.N.MOLIN,
G.G.Jakobson

Received March 16, 1965

Summary

The methanolysis of picryl chloride in the presence of CsF was investigated. The concentration of CsF was varied in a wide range (0.25 - 2 mole.l⁻¹). It was found that the second order rate constant depends exponentially on the CsF concentration. It was also established that the F¹⁹ NMR chemical shift is linearly related to the CsF concentration. Consequently the rate constant of methanolysis is also related to the F¹⁹ chemical shift the lgk value being linear on this shift.

This relationship was also found to be present when nonpolar (benzene, dioxane, hexafluorobenzene) or polar compounds (CF₃COOCs) were added. Catalytic activity of fluoride depends on its state in the solution. When the CsF concentration increases the F¹⁹ NMR downfield shift was present.

It was suggested that the catalytic activity of CsF is mainly caused by the formation of hydrogen bonding between the proton of methanol's OH-group and fluorine anion.

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА
ФЕРМЕНТАТИВНОГО КАТАЛИЗА. ВЛИЯНИЕ ЗМЕИНЫХ ЯДОВ НА СКО-
РОСТЬ ГИДРОЛИЗА п-НИТРОФЕНИЛАЦЕТАТА

А.А.Аавиксаар, Т.Я.Илометс, В.А.Палым
Тартуский государственный университет,
кафедра органической химии, г.Тарту, Эст.ССР.

Поступило 18 марта 1965г

В результате многих исследований доказано присут-
ствие целого ряда ферментов в ядах различных змей^{1,2,3}.
В связи с этим змеиные яды, будучи замечательно устойчи-
выми ферментными системами, являются интересными объек-
тами изучения ферментативного катализа. В последнее время
во многих работах исследовалась протеолитическая актив-
ность нативных змеиных ядов, а также их активность отно-
сительно некоторых эфиров аминокислот^{3,4,5,6}.

В данной работе исследовалась каталитическая
активность змеиных ядов относительно гидролиза п-нитро-
фенилацетата (КФ З.І.І. - гидролазы эфиров карбоновых
кислот⁷).

По известным нам литературным данным этот вопрос
затронут только в работе И.Мурата и др.⁶. Установлено,
что инкубирование змеиных ядов из семейства Crotalidae
(*A.halus blomhoffi*, *T.flavoviridis*) с растворами
п-нитрофенилацетата (рН 7,8, комн.темп., время 30 мин.)
или β-нафтилацетата (рН 7,4, темп.37°C, время 5 или
20 мин.) не вызывает образования п-нитрофенола или
β-нафтала соответственно.

Большую активность ядов семейства Elapidae по
отношению к этим субстратам авторы объяснили общеизвест-
ным присутствием фермента холинэстеразы (ФК З.І.І.8.) в
указанных ядах.

В ряде работ показано, что яды семейства Viperi-

дае не содержат холинэстеразы^{8,9,10,11}. Представляет интерес исследовать, обладают ли они эстеразной активностью, обусловленной какими-либо другими составляющими.

Э к с п е р и м е н т а л ь н а я ч а с т ь

А. Используемые реактивы и препараты.

- п-нитрофенилацетат: т.пл. 78,0-78,5°C перекрист. разб.
(в дальнейшем ПНФА) этанола.
- ацетон: суш. K_2CO_3 . Ректифицировался, фракция с
темпер. кип. 56,28-56,30°C при
763 мм Нг, $n_D^{20} = 1,3588$
- Na - веронал: "х.ч.", перекрист. бидист., суш. 110°C
- Змеиные яды: крист. препараты *Vipera berus berus*
Vipera ursini
Vipera lebetina
Akistrodon halys
Naja naja oxiana.

Б. Методика эксперимента,

Скорость гидролиза ПНФА измерялась спектрофотометрически (СФ-4) по образованию продукта реакции п-нитрофенола (ПНФ) при длине волны $\lambda = 400 \mu$. На возможность такого определения эстераз указали Хуггинс и Лапидес уже в 1947 году¹². Позднее на этой основе были разработаны кинетические методы высокой чувствительности, что позволяет работать с малыми количествами фермента^{13, 14, 15, 16}. Анализ кинетических данных позволяет идентифицировать эстеразы даже в смеси белков, в присутствии больше чем одной эстеразы^{17, 18}. Опыты проводили в прямоугольных термостатированных ($\pm 0,1^\circ C$) кварцевых кюветах с толщиной слоя 1,00 см.

Содержание реакционной смеси (в порядке добавления компонентов):

- 1) при ферментативном гидролизе:
 1 мл водного раствора змеиного яда
 1 мл воды (бидистиллят)
 1 мл буферного раствора (Na - веронал - HCl)
 0,05 мл раствора ПНФА в сухом ацетоне
- 2) при спонтанном гидролизе:
 2 мл воды (бидистиллята)
 1 мл буферного раствора (Na - веронал - HCl)
 0,05 мл раствора ПНФА в сухом ацетоне

Глубина превращения не превышала 5%.

В. Полученные результаты.

Во всех случаях кинетические кривые в координатах оптической плотности (D) - время представляли собой прямые (см.рис.1).

Скорости вычислялись по формуле

$$v = \frac{\Delta D}{\Delta t \cdot \epsilon}$$

где ϵ - молярный коэффициент поглощения
 D - оптическая плотность
 t - время

Во всех случаях от полученных скоростей вычиталась скорость спонтанного гидролиза, которую измеряли в отдельной смеси, как было указано выше.

В таблице I приведены определенные нами скорости каталитического гидролиза ПНФА для ядов трех представителей *Viperidae* и для *Agkistrodon halys* (*Crotalidae*), *Naja naja exilana* (*Elapidae*). На примере яда *Vipera lebetina* (наиболее доступным) была исследована зависимость скорости реакции от концентрации как яда при постоянстве концентрации ПНФА, так и от концентрации субстрата при постоянной концентрации яда. Полученные результаты приведены в таблицах 2 и 3.

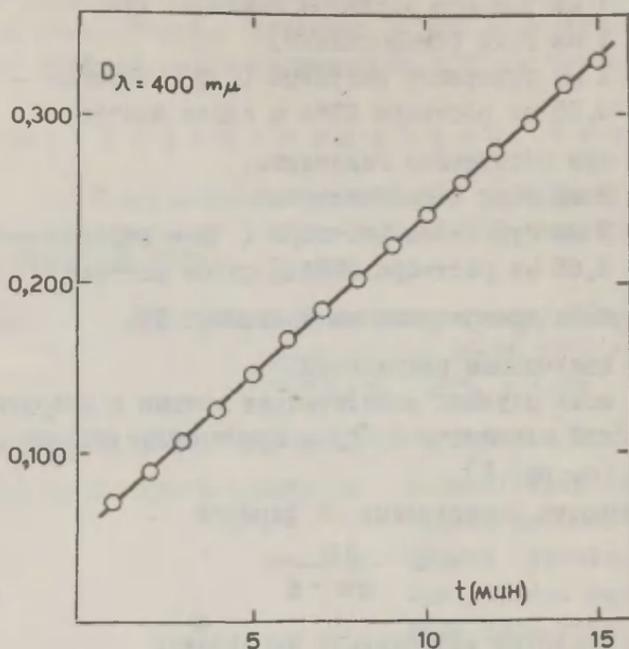


Рис.1. Увеличение оптической плотности реакционной смеси в зависимости от времени. Конц.яда *Vipera lebetina* 0,5 мг/мл. Конц.ПНФА $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. рН=7,8 (Na - веронал - HCl), темп.25°C, 1,6% водный раствор ацетона.

Обсуждение результатов

Из данных, приведенных в таблице I, видно, что все три использованных яда змей семейства *Viperidae* обладают каталитическим действием относительно гидролиза ПНФА, причем в смысле активности на весовую единицу нативного яда они мало отличаются друг от друга. Тем не менее обнаруженные различия между ними носят вполне объективный характер.

Таблица 1

Скорость каталитического гидролиза ПНФА под действием
разных змеиных ядов
Конц.яда 1,0 мг/мл. Конц.ПНФА $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
рН = 7,8 (Na - веронал - HCl), темп. 25°C, 1,6% вод-
ный раствор ацетона

Змеиный яд	$v \cdot 10^8$ моль ПНФ/л сек
<i>Vipera berus berus</i> (обыкно- венная гадюка)	4,6
<i>Vipera ursini</i> (степная гадюка)	3,2
<i>Vipera lebetina</i> L. (гюрза)	2,6
<i>Agkistrodon halys</i> (цитомордник)	2,6
<i>Naja naja oxiana</i> (средне- азиатская кобра)	180

Таблица 2

Зависимость скорости каталитического гидролиза ПНФА
от концентрации яда
Конц.ПНФА $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, рН = 7,8 (Na - веронал - HCl))
темп. 25°C, 1,6% водный раствор ацетона

Концентрация яда мг/мл	0,25	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00
$v \cdot 10^8$ $\frac{\text{моль ПНФ}}{\text{л сек.}}$	0,77	1,32	1,97	2,63	4,12	4,99

В отличие от данных И. Мурата и др.⁶ нами был обнаружен определенный каталитический эффект также и в случае яда цитомордника (*Agkistrodon*) из семейства *Crotalidae*. В согласии с литературными данными большая

Таблица 3

Зависимость скорости каталитического гидролиза ПНФА
от концентрации субстрата

Яд *Vipera lebetina* конц. 0,5 мг/мл и 1,0 мг/мл.

pH = 7,8 (Na - веронал - HCl), темп. 25°C

1,6% водный раствор ацетона

[ПНФА] · 10 ³ моль/л	v · 10 ⁸ моль ПНФ/л сек	
	Конц. яда 0,5 мг/мл	Конц. яда 1,0 мг/мл
0,12	-	0,64
0,20	0,41	0,82
0,33	0,67	1,34
0,66	1,04	2,11
1,00	1,33	2,65
1,66	2,03	4,06

активность яда средне-азиатской кобры (*Naaja naaja oxiana*) из семейства Elapidae объясняется присутствием в нем холинэстеразы.

Для яда *Vipera lebetina* в рассмотренном интервале скорость каталитического гидролиза ПНФА пропорциональна концентрации нативного яда в данной концентрации ПНФА.

На рис. 2 приведена также зависимость суммарной скорости гидролиза ПНФА от концентрации яда. Экстраполируя эту прямую до $[T]_0 = 0$, можно определить скорость спонтанного гидролиза. Полученная таким экстраполированием скорость спонтанного гидролиза совпала с результатом непосредственного измерения.

Зависимость начальной скорости каталитического гидролиза от концентрации субстрата при постоянной концентрации яда (*Vipera lebetina*) не соответствует классической кинетической схеме Михаелиса-Ментена (см. напр. ¹⁹).

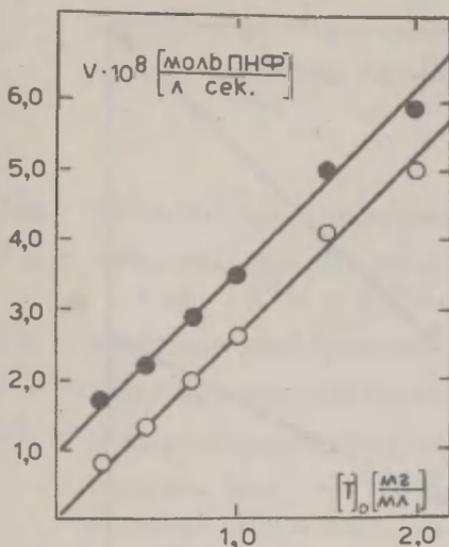


Рис.2.

Зависимость скорости гидролиза ПНФА от концентрации яда *Vipera lebetina* Конц. ПНФА $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, рН = 7,8 (Na-веронал-НСl), темп. 25°C , 1,6% водный раствор ацетона

- — суммарная скорость гидролиза (вместе со спонтанным).
- — скорость каталитического гидролиза

для ферментативного катализа: начиная с определенной величины ПНФА, начальная скорость реакции становится линейно зависимой от концентрации субстрата (см. рис.3), вместо того, чтобы перестать зависеть от нее.

Это указывает, по-видимому, на то, что даже при большом избытке субстрата, весь фермент не переходит в комплекс Михаелиса, а наоборот, концентрация последнего остается намного меньше общей концентрации фермента. В этом, собственно говоря, не было бы ничего в принципе невозможного, если бы скорость реакции была бы пропорциональной концентрацией субстрата во всем диапазоне изменения последнего, однако, как видно из рис.3, это не так. В связи с этим, в качестве рабочей гипотезы, может быть предложена следующая интерпретация полученных данных.

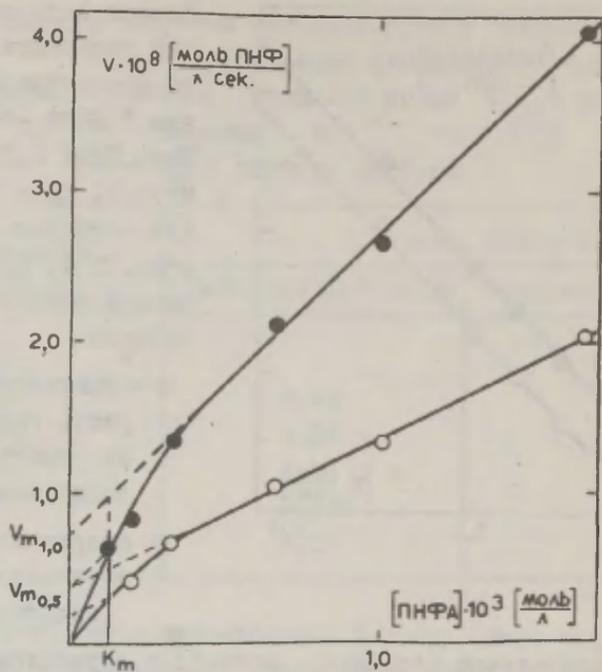
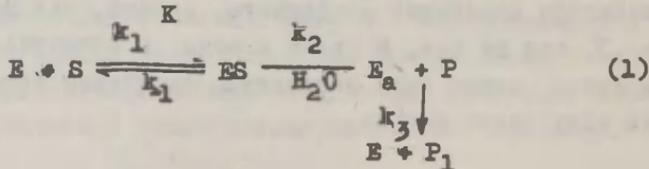
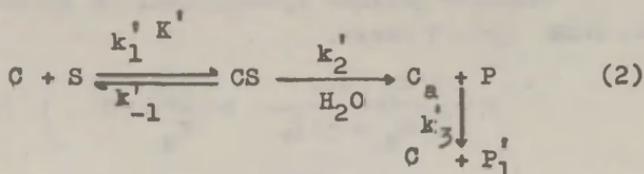


Рис.3. Зависимость скорости каталитического гидролиза ПНФА от концентрации субстрата. Яд *Viperina* Lebetina, pH = 7,8 (Na-веронал - HCl), temp. 25°C, 1,6% водный раствор ацетона

- - конц.яда 1,0 мг/мл
- - конц.яда 0,5 мг/мл

Предположим, что в растворе, содержащем змеиный яд, осуществляются параллельно две реакции, согласно схеме:





$[E]_0$ - начальная конц. фермента, $[E]_0 = \alpha [T]_0$.

$[C]_0$ - начальная конц.какого-то другого катализатора, $[C]_0 = \beta [T]_0$.

$[T]_0$ - начальная конц.нативного яда

$[S]_0$ - начальная конц.субстрата (ПНФА)

$[P]$ - конц.измеряемого продукта (п-нитрофенола)

В данных условиях $[S]_0 \gg [E]_0$, $[S]_0 \gg [C]_0$

В случае (I) мы имеем дело с "типичным" ферментативным катализом:

$$[E] = [E]_0 + [ES],$$

$$[S] = [S]_0$$

В случае (2): $K' \ll 1$, $[C] = [C]_0$, $[S] = [S]_0$.

Применяя принцип стационарного состояния $\frac{d[ES]}{dt}$,

$\frac{d[CS]}{dt} = 0$ к обоим реакциям, получим:

$$v_1 = \frac{k_2 [E]_0 [S]_0}{K_m + [S]_0} \quad (3)$$

$$v_2 = \frac{k_2'}{K_m'} [C]_0 [S]_0, \text{ где} \quad (4)$$

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \text{ и } K_m' = \frac{k_{-1}' + k_2'}{k_1'}$$

Для общей скорости $v = \frac{d[P+P']}{dt} = v_1 + v_2$:

$$v = \frac{k_2 [E]_0 [S]_0}{K_m + [S]_0} + \frac{k_2'}{K_m'} [C]_0 [S]_0 \quad (5)$$

Скорость реакции пропорциональна концентрации яда, если $[S]_0 = \text{const.}$

$$v = \left(\frac{k_2 [S]_0}{K_m + [S]_0} + \frac{k_2'}{K_m} [S]_0 \right) [T]_0 \quad (6)$$

Для получения зависимости скорости реакции от $[S]_0$ при постоянном $[T]_0$, преобразуем уравнение (5) к следующему виду:

$$v = \left(\frac{v_m}{K_m + [S]_0} + \frac{k_2'}{K_m} [C]_0 \right) [S]_0, \quad v_m = k_2 [E]_0 \quad (7)$$

При небольших концентрациях субстрата ($[S]_0 \ll K_m$) получится пропорциональная зависимость:

$$v = \left(\frac{v_m}{K_m} + \frac{k_2'}{K_m} [C]_0 \right) [S]_0 \quad (8)$$

При больших концентрациях субстрата ($[S]_0 \gg K_m$) когда скорость ферментативного гидролиза уже достигла максимума, получится линейная зависимость:

$$v = v_m + \frac{k_2'}{K_m} [C]_0 [S]_0 \quad (9)$$

На основе этой трактовки возможно приближенно определить константы v_m и K_m характеризующие ферментативный гидролиз (см.рис.4).

v_m определяется от экстраполируемой до $[S]_0 = 0$ прямой $v_m + \frac{k_2'}{K_m} [C]_0 [S]_0$, как показано на рисунке 4.

Для определения K_m рассуждаем так:

Расстояние Δ между экстраполируемой прямой и кривой при умеренных $[S]_0$ (в окрестности $[S]_0 \approx K_m$), вычисляется (см.рис.4) следующим образом:

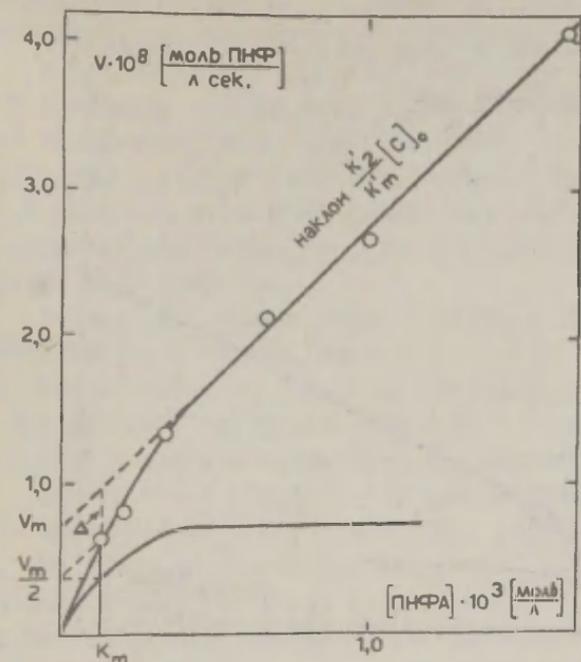


Рис. 4. Определение K_m и V_m . Зависимость скорости каталитического гидролиза ПНФА от концентрации субстрата. Яд *Vipera lebetina*. Конц. 1,0 мг/мл. рН = 7,8 (Na - веронал - HCl), темп. 25°C, 1,6% водный раствор ацетона.

$$\Delta = v[s]_0 \rightarrow \infty - v = v_m + \frac{k_2'}{K_m'} [C]_0 [S]_0 - \frac{v_m [S]_0}{K_m + [S]_0} - \frac{k_2'}{K_m'} [C]_0 [S]_0 = \frac{v_m K_m}{K_m + [S]_0}$$

В точке $[S]_0 = K_m$ $\Delta = \frac{v_m}{2}$, что можно использовать для определения K_m .

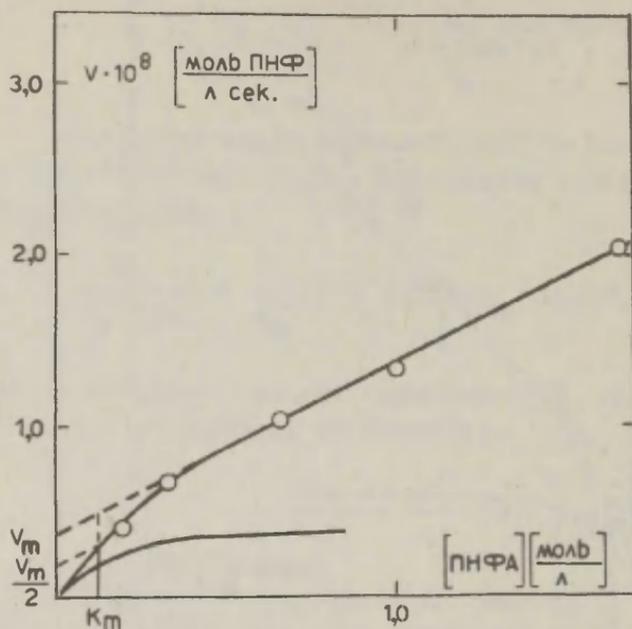


Рис.5. Определение K_m и V_m . Зависимость скорости каталитического гидролиза ПНФА от концентрации субстрата. Яд *Vipera lebetina*, Конц. 0,5 мг/мл. рН = 7,8 (Na-веронал - HCl) темп. 25°C. 1,6% водный раствор ацетона.

Для системы яда *Vipera lebetina* - ПНФА в 1,6% водном растворе ацетона при рН = 7,8 (Na-веронал - HCl) и темп. 25°C соответствующие константы имеют значения:

При конц. яда 0,5 мг/мл: $V_m = 0,36 \cdot 10^{-8}$ моль ПНФ/л сек.
 $K_m = 0,13 \cdot 10^{-3}$ моль /л

При конц. яда 1,0 мг/мл: $V_m = 0,74 \cdot 10^{-8}$ моль ПНФ/л сек.
 $K_m = 0,13 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Так видно, что для этой системы V_m пропорциональна концентрации фермента, а K_m при данной температуре и рН постоянная, что подтверждает предложенную схему.

В работе Хартли и Кильби¹⁴ было показано, что инсулин и полностью ингибированный химотрипсин обладают некоторой каталитической активностью в реакции гидролиза ПНФА. Указанное явление было ими названо "белковым" катализом. В работе с очищенными ферментами указанный эффект может остаться незаметным на фоне громадной эффективности ферментативного катализа.

Так как полученные нами скорости каталитического гидролиза ПНФА для змеиных ядов имеют тот же порядок величины, что и указанные данные для инсулина, можно допустить присутствие "белкового" катализа и в случае змеиных ядов, наряду с обычным ферментативным катализом.

На рис. 4 и 5 скорость "белкового" катализа вычиталась от общей скорости каталитического гидролиза ПНФА. Видно, что яд *Vipera lebetina* обладает ничтожно малой эстеразной активностью. Если предположить, что обнаруженный фермент обладает примерно такой же активностью, как, например химотрипсин²⁰, то в яде *Vipera lebetina* она должна присутствовать в количестве $3 \cdot 10^{-7}\%$.

В ы в о д ы

1. Спектрофотометрически исследовалось влияние змеиных ядов на кинетику гидролиза п-нитрофенилацетата (ПНФА), (рН = 7,8, темп. 25±0,1°C).

Показано, что яды ряда змей обладают различной каталитической активностью относительно этой реакции.

2. Показано, что скорость каталитического гидролиза ПНФА при постоянной нач. концентрации субстрата пропорциональна концентрации нат. яда *Vipera lebetina*.

3. Измерена зависимость скорости каталитического гидролиза ПНФА от концентрации ПНФА при постоянной нач.

концентрации нативного яда *Vipera lebetina*. Предложена кинетическая схема для интерпретации полученных результатов.

Л и т е р а т у р а

1. E.A. Zeller, in J.B. Sumner, K.Myrbäck "The Enzymes", 1, 2, 1951.
2. "Venoms", American Association for the Advancement of Science, Washington, 1956.
3. E.Kaiser, H.Milche, "Die Biochemie der tierischen Gifte", Wien, 1958.
4. H.E.Deutch, C.R.Diniz, in "Venoms", Washington 1956, p.199.
5. E.Habermann, Ann.N.Y.Acad.Sci., 1963, 104, N^o1, 130-132.
6. Y.Murata, M.Satake, T.Suzuki, J.Biochem.(Tokyo) 53, 431-7(1963).
7. Классификация и номенклатура ферментов, М.ИЛ 1962.
8. N.K. Iynegar, K.B.Sehra, B.Mukerji, R.N.Chopra, Curr.Sci, 7, 51(1938).
9. B.N.Ghosh, P.K.Dutt, D.K.Chowdhury, J.Indian.Chem. Soc., 16, 75(1939).
10. E.A.Zeller, Helv.chim.Acta, 32, 94(1949).
11. L.A.Mounter, Biochem.J. 50, 122(1951).
12. Ch.Huggins, J.Lapides, J.Biol.Chem., 170, 467(1947).
13. B.S.Hartley, B.A.Kilby, Biochem.J., 50, 672(1952).
14. B.S.Hartley, B.A.Kilby, Biochem.J., 56, 288(1954).
15. C.J.Martin, J.Golubow, A.E.Axelrod, J.Biol.Chem. 234, 294(1959).
16. M.Privat de Garilche, M.Laskowsky, Biochim.Biophys. Acta, 18, 370(1955).

17. B.H.J.Hofstee, J.Biol.Chem., 199, 357(1952).
18. B.H.J.Hofstee, J.Pharmacol.Exptl.Therap., 123, 108(1958).
19. J.A.Leeson, Research, 11, 9(1958).
20. H.Gutfreund, J.M.Sturtevant Biochem.J., 63, 656(1956).

Investigations in the Area of Kinetics and Mechanisms
of the Enzymatic Catalysis. The Influence of Snake
Venoms on the p-Nitrophenyle Acetate Hydrolysis Rate.

A.A.Aaviksaar, T.J.Ilomets, V.A.Palm

Received March 18, 1965

Summary

Native snake venoms are exclusively stable enzyme systems and therefore represent convenient objects for investigation. In this paper the results of the study of the esterase activity of some venoms, listed in Table 1 (Russian text), are reported. The p-nitrophenyle acetate (PNFA) hydrolysis rates were measured spectrophotometrically (Fig.1). The rates ($\text{mole PNFA} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$) at 25°C , $\text{pH} = 7.8$, conc. of venom = $1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ and conc of PNFA = $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$ in 1.6 per cent acetone are listed in Table 1.

For the venom of *Vipera lebetina* the dependence of the PNFA hydrolysis rate on the venom and substrate concentrations were investigated. The results are represented in Tables 2 and 3 and in Figs. 2 and 3 (Table 2: $[\text{PNFA}] = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$, first line - conc. of venom in $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$; Table 3: first column - $[\text{PNFA}]$ in $\text{mole} \cdot \text{l}^{-1}$, second and third columns - the hydrolysis rates by the conc. of venom of 0.5 and 1.0 $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ respectively).

The results are discussed according to the suggestion that the parallel enzymatic and protein¹⁴ catalysis should be presented (see Schema (I) and (2) and equations (3) - (9) in the Russian text: $[\text{E}]_0 = \alpha [\text{T}]_0$ - the total conc. of esterase, proportional to the concentration $[\text{T}]_0$ of the venom, $[\text{C}]_0$ - the total conc. of protein, $[\text{S}]_0$ - the initial conc. of PNFA, $[\text{P}]$ - the conc. of reaction product - p-nitrophenole).

The maximum rate of enzymatic hydrolysis equals

$0.74 \cdot 10^{-8}$ by $[T]_0 = 1.0 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, the Michaelis const. $K_m = 0.13 \cdot 10^{-3}$.

The very low esterase activity of this venom could be considered as proof that only traces of esterase are present. The existence of protein catalysis for PNFA is confirmed.

ОТ РЕДАКЦИИ

Настоящий сборник издается Тартуским государственным университетом по согласованию с Научным советом по теории химического строения, кинетики и катализа АН СССР в целях лучшей координации исследований в области разработки и применения методов расчета скоростей и равновесий органических реакций в зависимости от строения реагирующих молекул и от растворителя.

Наряду с работами сотрудников ТГУ для публикации в этих сборниках будут приниматься статьи других советских авторов, сотрудничающих с редакцией, посвященных следующим проблемам:

а) Разработка и применение методов расчета констант скоростей и равновесия органических соединений путем применения метода корреляционных уравнений и другие вопросы, связанные с этими уравнениями и принципом линейности свободных энергий.

б) Количественные работы, посвященные изучению кинетики и механизма органических реакций в растворах, преследующие цель установления и точной характеристики отдельных элементарных стадий или содержащие сведения, представляющие существенный общетеоретический интерес.

Максимальный допустимый размер статей — 12 стр. машинописи, включая рисунки, список литературы и т.д., за исключением английского резюме. В целях избежания недоразумений, публикацию статей по тематике, указанной в пункте б) желательно предварительно согласовать с редакцией. После предварительного согласования могут быть приняты для публикации также статьи по другим вопросам физической органической химии, представляющие почему-либо особый интерес с точки зрения основной тематики сборников, а также такие, размер которых превышает указанный вы-

ше предел. Предпочтительной формой такого предварительного согласования могла бы служить присылка одного экземпляра текста предлагаемой статьи (к оформлению которого не предъявляется каких-либо особых требований), но можно и ограничиться изложением основных полученных данных и результатов.

По проблематике, указанной выше, будут приниматься для публикации также краткие и предварительные сообщения размером до 2-3 страниц машинописи русского текста, не считая перевода (см. ниже). Присылку кратких сообщений по разделу тематики б) предварительно согласовывать не обязательно. Эти сообщения должны заключать в первую очередь информацию о полученных цифровых данных измерений или вычислений и, в самых общих чертах, описание методики и основные выводы.

Как статьи, так и краткие сообщения будут приниматься только от тех авторов, которые являются постоянными подписчиками сборников и согласны регулярно присылать в адрес редакции копии текстов или оттиски своих статей, связанных с тематикой сборников, направленных для опубликования в другие издания.

За границу сборники будут посылаться ряду (более ста) ученым, работающим в области физической органической химии, в обмен на их научные труды. Кроме того, в порядке межбиблиотечного обмена, сборники будут посылаться многим крупным библиотекам мира и в редакции реферативных журналов.

Порядок подписи

В Советском Союзе сборники будут распространяться путем подписки со стороны организаций и отдельных лиц. Подписка может быть постоянной (без необходимости возобновления ка каждый год) или на один год, что соответственно указывается на бланке для подписки или письменной заявке.

В целях сокращения объема технической работы по рассылке сборников просьба сотрудникам каждого института

или вуза оформить подписку коллективно на имя одного из подписчиков, с приложением списка остальных. Сборники могут высылаться наложенным платежом, однако, в целях сокращения объема технической работы, было бы желательно, чтобы индивидуальные подписчики перевели бы сумму годовой подписки по почте в начале каждого года. Остаток в конце года будет учтен при оплате подписки за последующий год.

Цена подписки составит не более 1 руб. за выпуск (до 250 стр.) плюс почтовые расходы. В 1964 году предполагается издать 4 выпуска и сумма годовой подписки составит соответственно около 5 руб. Все корреспонденцию следует направлять по адресу:

Зст. ССР, г. Тарту, ул. В. Кингисеппа 16, Тартуский гос. университет, кафедра органической химии, Пальму Виктору Алексеевичу.

Заказывать сборники можно в любое время начиная с первого номера, при условии наличия остатка тиража.

Порядок издания сборников

В целях достижения максимальной оперативности сборники будут размножаться на ретапринте. Это позволит сократить цикл технической работы при выпуске очередного номера до одного месяца. Таким образом в сборник, выходящий в конце марта, будут включены все принятые статьи и сообщения, поступившие до 1-го марта; материалы поступившие с 1-го марта по 1-е июня, будут включены во второй номер сборника, выходящий в конце июня и т.д. Следовательно, максимальный срок между поступлением и публикацией материалов будет 4 месяца, а минимальный - около одного месяца. Ориентировочный тираж - 800 экз.

Сборники будут публиковаться по мере накопления материала. В случае наличия необходимого количества статей предпочтительными сроками публикации очередного номера будут: март (апрель), июнь (июль), сентябрь (октябрь) и декабрь (январь).

Правила оформления статей и сообщений

Все публикуемые материалы будут печататься с матриц, получаемых путем фотографирования присланного оригинала и, следовательно, иметь тождественный с последним вид. В связи с этим прилагаемый текст, включая рисунки и таблицы, должен быть оформлен и окончательно отредактирован со всей тщательностью самим автором.

К каждой статье необходимо приложить подробное резюме на английском языке размером до 1/4 объема статьи. Краткие и предварительные сообщения должны снабжаться английским переводом текста, без повторения рисунков и табличных данных.

Машинписанный текст должен быть четким и контрастным (использовать новую ленту) через 1,5 интервала. Для получения большей контрастности под листом первого экземпляра необходимо помещать дополнительную перевернутую копировку с тем, чтобы на тыльной стороне получалась бы зеркальная печать. Формулы, написанные от руки, должны быть выполнены четко черной тушью, избегая слишком тонких линий. То же относится к рисункам, которые следует помещать среди текста по усмотрению авторов, но желательно более симметрично.

Текст должен быть напечатан на белой канцелярской бумаге стандартного формата 21 x 29,5 см и занимать вместе с рисунками и таблицами место в 15,5 x 23,5 см с равномерным оставлением чистых полей сверху, снизу, справа и слева.

Заглавия статей или кратких сообщений следует оформить следующим образом:

Название статьи (заглавными буквами)

Инициалы и фамилии авторов

Название и краткий адрес научного учреждения

Поступило.....(дата
ставится редакцией)

Заглавия английских резюме и переводов оформляются аналогичным образом, добавляя в середине внизу " Summary " или " Translation " соответственно.

Номерация страниц должна быть поставлена серым карандашом в верхнем правом углу страниц и легко удаляться резинкой.

Ко всем присылаемым материалам следует приложить документацию, необходимую для их публикации в открытой печати. Статьи необходимо представить в 2-х экз.^{*}

В случае необходимости внесения изменений в статью или невозможности ее опубликования в сборнике, об этом будет сообщено автору в двухнедельный срок.

Для опубликования в сборнике будут приниматься материалы также и от заграничных авторов либо на русском языке, с английским резюме, либо только на английском языке.

Статьи и переписку направлять по указанному выше адресу.

Состав редколлегии

Ответственный редактор: В.А. Пальм

Члены: А.И. Тальвик

Ю.Л.Халдна

РЕДКОЛЛЕГИЯ

^{*} 2-ой экз. может быть обычной машинописной копией.

FROM the EDITOR

The series "Organic Reactivity" consists of periodically issued collections of express publications in the field of Linear Free Energy Relationships and closely related topics dealing with the mechanism problems. Besides papers from Soviet authors communications from authors abroad could also be accepted. The latter should be written in English only, if there are difficulties in presenting these in Russian. All Russian texts will be provided with English summaries detailed enough to enable one to understand the main contents of the papers.

"Organic Reactivity" will be distributed abroad free of charge to those scientists who agree to send us reprints of all their current publications in the field of physical organic chemistry. The collections of papers will be sent regularly to the main libraries throughout the world as well as to the editorial offices of abstracting journals.

The initial list of distribution has been set down by the Editorial Board. If there is anybody not included in this list who should wish to receive our publication "Organic Reactivity" regularly, it is sufficient for him to send us a set of his own reprints in the field of physical organic chemistry together with a letter asking for our publications and containing a promise to send us his reprints and preprints regularly.

On the basis of current publications in scientific journals the Editorial Board will regularly try to find out the chemists working actively in the field of organic reactivity and mechanisms, in order to involve them in the exchange system described.

For those who may wish to send their papers for publication in "Organic Reactivity" it is useful to know

the following.

Contributions to "Organic Reactivity" can be articles and short or preliminary communications. The size of an article should not exceed 12 typed pages in Russian and its English summary should be not longer than 4 pages. An article in English may be up to 12 pages in length. The size of short or preliminary communication may be up to 3 pages (English summary 1 - 2 pp.)

Contributions will accepted only if they deal with the following topics:

(a) The development and use of the quantitative structure - reactivity and solvent-reactivity relationships based on the use of Linear Free Energy and Extrathermodynamic Relationships (the so called correlation equations, etc.) and all problems connected with these relationships.

(b) The detailed investigations of the mechanisms of organic reactions in solutions if the elementary steps are detected and the respective kinetical and (or) thermodynamical parameters determined.

To avoid any misunderstanding the authors are advised to reach a preliminary agreement with the Editorial Board by sending a letter describing the main contents of the paper proposed (or a rough copy of the latter) if the topic (b) is being considered.

The papers of size over 12 pages in length can be accepted only after a preliminary agreement is achieved.

Short or preliminary communications will be accepted without any preliminary agreement regardless of whether the topic (a) or (b) is considered.

Beginning with September 1964 our periodical will be published every 3 months: March (or April), June (July), September (October) and December (January). To be included in the current issue a contribution will have to be

received before the 20 th day of the month before those mentioned above (e.g. February 20, etc.)

If there is a danger of a backlog of MSS. accumulating as a result of too many papers accepted, their maximum limit of 12 pages may have to be decreased.

In order to achieve greater operativity, the "Organic Reactivity" will be printed by the rotaprint (photoprint) technique. Therefore the papers submitted should be carefully worded and prepared. They will be reproduced in exactly the same form as submitted by the authors (only the date of reception will be typed by the Editor).

The following requirements should be complied with. The size of the space on a page filled by text or figures must be 15.5 x 23.5 cm. The text should be typed using a new black ribbon and the carbon paper placed facing the back side of the paper. As clear and black a letter print as possible should be obtained. The figures and formulas should be drawn in india ink as distinctly as possible. The titles should be typed as may be seen in this issue.

All the contributions should be in 2 copies the 2-d one being usual typed copy.

Within a fortnight after the day of reception a reply will be sent to the author stating whether the paper submitted has been accepted or not.

The address for correspondence is:

Docent V.Palm, Chemistry Department, Tartu State University, Tartu, Estonian S.S.R., U.S.S.R.

Editorial Board

Тартуский государственный университет
ЭССР. г. Тарту, ул. Кликкооли, 18
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
Том II, вып. I, апрель 1965 г.
На русском и английском языках

Редактор В.А. Палым
Корректор М.В. Куклина

=====
Ротапринт ТГУ 1965. Печ. л. 14,75 (условных 13,42).
Учет.-издат. л. 12,75. Тираж 800. Сдано в печать
13/IV 1965 г. МВ - 03238. Заказ № 131,

Цена 1 руб.

Цена I руб.