



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XVI  
ВЫП. I(57)  
Май 1979

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XVI  
ВЫП. I(57)  
Май 1979

ТАРТУ

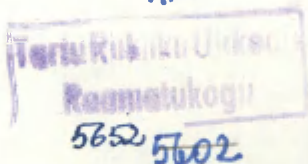
Редакционная коллегия:  
В.Пальм (отв. редактор)  
Ю.Халдна  
И.Коппель

От редакции

В предыдущем сборнике XV том, 4(56) в сообщении "Сравнительное изучение реакций нуклеофильного замещения при фосфорильной и карбонильной группах. 3. Неаддитивное влияние факторов строения, среды и температуры на щелочной гидролиз фенилацетатов" на стр. 540 в табл. 9 были допущены опечатки. Строку, соответствующую коэффициенту  $a_4$  в корреляции В.4 этой таблицы следует читать как  $1.092 \pm 0.067$ . В корреляциях D.1, D.2, D.3 и D.4 потерян коэффициент  $a_3$ , который для этих корреляций равен  $0.979 \pm 0.072$ ,  $0.938 \pm 0.055$ ,  $0.989 \pm 0.037$  и  $0.992 \pm 0.022$  соответственно.

Авторы приносят свои извинения редакции сборника и его читателям.

Am.



## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

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

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

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

Ю.Л. Халдна, Х.Я. Куус, Сравнение значений $pK_{BH^+}$ слабых оснований, вычисленных по методу Н. Марзиано и Кокса-Эйтса .....	7
Ю.Л. Халдна, Л.Р. Орасте, П.Н. Грихин, Зависимость дифференциально-кондуктометрического эффекта от структуры сильных оснований. УІ. Пропил- и бутилзамещенные аммониевые ионы в водных растворах хлорной кислоты.....	18
Б.И. Истомин, Н.А. Сухорукова, Т.В. Сокина, Ю.И. Сухоруков, Количественное описание влияния факторов строения, температуры и среды на сольволиз замещенных бензолсульфокислот. I. Сольволиз в чистых спиртах.....	26
В.П. Черных, В.И. Макуррина, П.А. Безуглый, З.Ф. Черных, ИК-спектры амидов и гидразидов павелевой кислоты.....	40
А.А. Зеркаленков, О.И. Качурин, Кинетика алкилирования бензолсульфокислоты в системе $H_2SO_4$ - $i$ -PrOH- $H_2O$ Свидетельства ассоциации сульфонат-аниона.....	44
Н.Ф. Мусаева, М.С. Салахов, С.Н. Сулейманов, Кинетика и механизм реакции диеновой конденсации гексахлорциклопентадиена с циклическими диенофилами. ХУІ. Влияние заместителей на реакционную способность <b>N</b> -арилимидов эндо-бицикло/2,2,1/-гептен-5-дикарбоновой-2,3-кислоты.....	56
М.С. Салахов, Н.Ф. Мусаева, С.Н. Сулейманов, Кинетика и механизм реакции диеновой конденсации гексахлорциклопентадиена с циклическими диенофилами. ХУІІ. Взаимосвязь реакционной способности и конфигурации <b>N</b> ( <i>p</i> - и <i>m</i> -арил)имидов эндо- и экзо-бицикло/2,2,1/-гептен-5-дикарбоновой-2,3-кислоты.....	65

- М.С. С а л а х о в, Н.Ф. М у с а е в а, С.Н. С у л е й-  
м а н о в, А.А. Б а й р а м о в, Кинетика и меха-  
низм реакции диеновой конденсации гексахлорцикло-  
пентадиена с циклическими диенофилами. XIX, ПМР-  
-спектры и реакционная способность N(П-арил)ими-  
дов эндо- и экзо-бицикло/2,2,1/-гепт-5-ен-дикарбо-  
новой-2,3-кислоты..... 75
- Р.Г. М а к и т р а, Я.Н. П и р и г, Влияние свойств  
растворителей на коэффициенты распределения. IV.  
Применение линейного пятипараметрового уравнения  
для описания распределения фенолов между водой и  
органической фазой..... 84
- В.В. З а м а щ и к о в, С.Л. Л и т в и н е н к о, Е.С.  
Р у д а к о в, Кинетика гидролиза алкилгалогенидов  
(MeI, EtBr, EtI, i-PrCl, i-PrBr, i-PrI) под действием  
аква-палладия(II)..... 95
- Р.Г. М а к и т р а, Я.Н. П и р и г, Сопоставление шкал  
основностей  $V_{RHON}$  и донорных чисел DN ..... 103
- В.П. Ч е р н ы х, Ж.П. Б у л а д а, П.А. Б е з у г л ы й  
В.И. М а к у р и н а, З.Ф. Ч е р н ы х, ИК-спектры  
и кислотно-основные свойства замещенных амидов  
2-амино-1,3,4-тиадиазол-5-сульфонилксиаминовой кис-  
лоты..... 108
- Э.А. П о н о м а р е в а, Т.Л. П е р в и ш к о, Г.Ф.  
Д в о р к о, Изучение реакций  $S_N1$  с помощью три-  
фенилвердазилов. I. Кинетика ионизации дифенилбром-  
метана в ацетонитриле..... 113
- Ю.Л. Х а л д н а, Сравнение значений  $pK_{BH^+}$  слабых осно-  
ваний, вычисленных по методам Баннета-Олсена и  
Кокса-Эйтса..... 129

СРАВНЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ  $pK_{BH^+}$  СЛАБЫХ  
ОСНОВАНИЙ, ВЫЧИСЛЕННЫХ ПО МЕТОДАМ

Н. МАРЗИАНО И КОКСА-ЭЙТСА

Ю. Л. Халдна, Х. Я. Куус

Тартуский государственный университет  
Кафедра аналитической химии, Тарту, Эст.ССР

Поступило 5 января 1979 г.

Проведено сравнение значений  $pK_{BH^+}$  слабых оснований, рассчитанных из одних и тех же спектрометрических данных методами Марзиано и Кокса. В этих целях рассмотрено 28 гипотетических оснований, полупротонирующихся в интервале от 20 до 80 %  $H_2SO_4$  (по массе). Их сольватационный параметр  $m^{\#}$  (по Коксу) варьировался в пределах от 0,4 до 1,6. Установлено, что для оснований, полупротонирующихся в 20, 40 и 60 %  $H_2SO_4$  (по массе), значения  $pK_{BH^+}$  по Марзиано и по Коксу практически совпадают. Однако, этого нельзя сказать относительно  $pK_{BH^+}$  очень слабых оснований, полупротонирующихся в 80 %  $H_2SO_4$  (по массе). Для указанных оснований методы Марзиано и Кокса дают  $pK_{BH^+}$ , отличающиеся друг от друга до 2-х единиц  $pK_{BH^+}$ . Поэтому сделан вывод, что по крайней мере одна из функций  $M_c$  и  $X$  требует дальнейшего уточнения для интервала 60 — 95 %  $H_2SO_4$  (по массе).

Двумя исследовательскими группами (Н. К. Марзиано и др. <sup>1, 2</sup> и Р. А. Кокс, К. Эйтс <sup>3</sup>) был предложен по существу один и тот же метод расчета значений  $pK_{BH^+}$  для слабых оснований, в заметной степени протонирующихся только в сильноокислых растворах.



Обе группы исходили из принципа линейности свободных энергий<sup>2, 3</sup>:

$$\log \frac{f_{H^+} \cdot f_B}{f_{BH^+}} = m \log \frac{f_{H^+} \cdot f_{B^*}}{f_{B^*H^+}} \quad (1)$$

где B и B\* - два произвольно выбранных слабых оснований. Соблюдение этой линейности проверено в ряде работ<sup>2-7</sup>.

Чтобы вывести общий метод для расчета значений  $pK_{BH^+}$ , обеими группами была разработана шкала значений  $\log(f_{H^+} \cdot f_{B^*}/f_{B^*H^+})$  для некоего гипотетического стандартного основания B\*, охватывающая весь интервал концентраций сильной кислоты от нуля до концентрированной кислоты. Обе указанные группы решили эту проблему путем обработки большинства из доступных в литературе данных о протонизации слабых оснований с помощью итерационных вычислительных процедур<sup>2, 3</sup>.

Н. К. Марзиано и др.<sup>1, 2</sup> ввели обозначение

$$- \log \frac{f_{H^+} \cdot f_{B^*}}{f_{B^*H^+}} = M_c \quad (2)$$

и назвали  $M_c$  функцией от коэффициентов активностей.

Р. А. Кокс и К. Эйтс<sup>3</sup> применили выражение

$$\log \frac{f_{H^+} \cdot f_{B^*}}{f_{B^*H^+}} = X \quad (3)$$

и назвали X "избыточной кислотностью". Из таблицы I видно, что  $-M_c \neq X$

Несмотря на это, если уравнение (1) соблюдается, то значение  $pK_{BH^+}$  для слабого основания B может быть вычислено как коэффициент регрессии<sup>2, 3</sup>:

$$\log \frac{[B]}{[BH^+]} + \log C_{\text{кислоты}} = n_B M_c - pK_{BH^+} \quad (4)$$

$$- \log \frac{[B]}{[BH^+]} - \log C_{H^+} = m X + pK_{BH^+} \quad (5)$$

Т а б л и ц а I

Значения  $M_c$ ,  $X$  и  $\log C_{H^+}$  в водных  
растворах серной кислоты ( $25^{\circ}C$ )

$C_{H_2SO_4}$ в % по массе	$- M_c$ <sup>2</sup>	$X$ <sup>3</sup>	$\log C_{H^+}$ <sup>3</sup>
5	0,0172	0,103	- 0,205
10	0,0354	0,231	0,117
15	0,0555	0,387	0,315
20	0,0785	0,573	0,461
25	0,1053	0,790	0,577
30	0,1358	1,038	0,674
35	0,1706	1,317	0,757
40	0,2096	1,628	0,828
45	0,2526	1,969	0,891
50	0,2999	2,345	0,945
55	0,3514	2,763	0,992
60	0,4075	3,238	1,033
65	0,4682	3,795	1,069
70	0,5338	4,459	1,097
74	0,5896	5,080	1,118
80	0,6786	6,150	1,143
84	0,7427	6,906	1,133
90	0,8547	7,985	0,996
95	0,9809	8,989	- 0,654
99	-	10,754	- 0,153

где  $C_{\text{кислоты}}$  - общая концентрация кислоты в моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{H}^+}$  - концентрация гидратированного протона, вычисленная из спектров комбинационного рассеяния (см. табл. I);  $v_B$  и  $m^{\pm}$  - множители перед  $M_C$  и  $X$  соответственно.

Для практического применения методов расчета  $pK_{\text{BH}^+}$  слабых оснований, разработанных исходя из принципа линейности свободных энергий (уравнение I), существенное значение имеет вопрос о том, насколько хорошо совпадают  $pK_{\text{BH}^+}$ , рассчитанные методами Марзиано<sup>2</sup> (I4) и Кокса<sup>3</sup> (5). Цель настоящей работы - нахождение ответа на этот вопрос. Сравнение значений  $pK_{\text{BH}^+}$ , вычисленных по уравнениям (4) и (5) возможно только для водных растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , поскольку значения функции  $M_C$  для водных растворов  $\text{HClO}_4$  не опубликованы.

Следует отметить, что значения функции  $M_C$  даны с величинами соответствующих доверительных интервалов, а для функции  $X$  доверительные интервалы не указаны<sup>3</sup>. В случае водных растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нельзя ожидать пропорциональности между значениями  $M_C$  и  $X$ , так как значения  $M_C$  вычислены с применением  $C_{\text{кислоты}}$ , а значения  $X$  с использованием  $C_{\text{H}^+}$ . Однако, сопоставление обеих функций (рис. I) показывает, что между ними наблюдается достаточно хорошая линейная зависимость. Для оценки расхождений между значениями  $pK_{\text{BH}^+}$ , рассчитанными по уравнениям (4) и (5), нами подобран ряд гипотетических слабых оснований, полупротонирующихся в 20 %, 40 %, 60 % и 80 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (по массе). Кроме того, варьировался и сольватационный параметр, обозначаемый в подходе Р. А. Кокса как  $m^{\pm}$ . Поскольку обычно  $0,4 \leq m^{\pm} \leq 1,6$ <sup>3</sup>, то задавались следующие значения для  $m^{\pm}$ : 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4 и 1,6.

Значения  $pK_{\text{BH}^+}$  для таких гипотетических оснований были рассчитаны по уравнению

$$pK_{\text{BH}^+} (\text{ур.5}) = - m^{\pm} X - \log C_{\text{H}^+}, \quad (6)$$

полученного из уравнения (5) при условии  $[B] = [\text{BH}^+]$ . Вычисленные по (6) значения  $pK_{\text{BH}^+}$  приведены в таблице 2.

Следующим шагом было вычисление интервала концентраций  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в пределах которого отношение  $\log([B]/[\text{BH}^+]) = \log I$

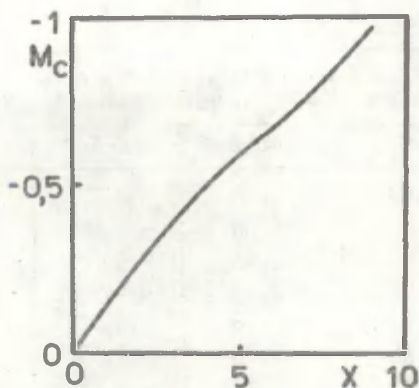


Рис. I. Сопоставление функций  $M_c$  и  $X$  в водных растворах серной кислоты.

изменяется от  $-I$  до  $+I$ , как это обычно наблюдается в экспериментальных исследованиях <sup>3</sup>:

$$\log I = -m^{\text{II}} X - \log C_{\text{H}^+} - pK_{\text{BH}^+} \quad (\text{ур. 5}) \quad (7)$$

где значение  $pK_{\text{BH}^+}$  вычислено по уравнению (6). Найденный таким образом интервал концентраций  $\text{H}_2\text{SO}_4$  был делен на 10 равных частей и в результате этого получено 11 значений концентрации кислоты  $C_1, C_2, \dots, C_{11}$ . Для каждого отдельного значения  $C_j$  были затем рассчитаны следующие параметры:

I) значение  $\log I$  по уравнению (7), используя значения

Т а б л и ц а 2

Значения  $pK_{BH^+}$  (уравнение 5) для ряда гипотетических оснований \*

m <sup>ж</sup>	$pK_{BH^+}$ для оснований, имеющих $\log I = 0$ в растворах $H_2SO_4$ с концентрацией в % по массе			
	20 %	40 %	60 %	80 %
0,40	- 0,69	- 1,48	- 2,33	- 3,61
0,60	- 0,81	- 1,80	- 2,98	- 4,84
0,80	- 0,92	- 2,13	- 3,63	- 6,07
1,00	- 1,04	- 2,45	- 4,28	- 7,30
1,20	- 1,15	- 2,78	- 4,92	- 8,53
1,40	- 1,26	- 3,10	- 5,57	- 9,76
1,60	- 1,38	- 3,43	- 6,22	-10,99

\* вычислены по уравнению (6).

- X и  $C_{H^+}$ , соответствующие концентрации кислоты  $C_1$  ;  
 2) значение функции  $M_c$  (см. эксп. часть), и  
 3) относительный доверительный интервал функции  $M_c$   
 $E(M_c)$  в %-ах (см. эксп. часть).

Значения  $\log I$  умножались на соответствующие статистические веса, вычисленные по функции ошибок спектрометрического определения  $I$ . В итоге с помощью взвешенных значений  $\log I$  и соответствующих значений  $M_c$  путем стандартного регрессионного анализа по уравнению (4) рассчитывались значения  $pK_{BH^+}$  по Марзиано и др. <sup>2</sup> (см. таблицу 3).

Для оценки влияния  $E(M_c)$  на  $pK_{BH^+}$  (ур. 4), последняя вычислялась трижды, подставляя в уравнение (4) последовательно значения  $M_c$ ,  $M_c \cdot (1 + 0,01 E(M_c))$  и  $M_c \cdot (1 - 0,01 E(M_c))$ . Половину разности между вторым и третьим значением  $pK_{BH^+}$ , обозначенную как  $E(\Delta)$ , в некотором приближении можно рассматривать как вероятную ошибку  $pK_{BH^+}$  (ур. 4), обусловлен-

ную вероятными ошибками значений  $\Pi_c$ . Разности

$$\Delta = pK_{BH^+} \text{ (ур. 4)} - pK_{BH^+} \text{ (ур. 5)} \quad (8)$$

приведены в таблице 4. Из этой таблицы видно, что для не очень слабых оснований ( $\log I = 0$  в  $\leq 60$  %-ных растворах  $H_2SO_4$ ) разности  $\Delta$  (8) незначительны. В случае более слабых оснований, полупротонирующихся в  $> 60$  %  $H_2SO_4$  (по

Т а б л и ц а 3

Значения  $pK_{BH^+}$  (уравнение 4) для ряда гипотетических оснований.

$m^{\pm}$	$pK_{BH^+}$ (ур. 4) $\pm E(\Delta)$ для оснований, имеющих $\log I = 0$ в растворах $H_2SO_4$ с концентрацией в % по массе			
	20 %	40 %	60 %	80 %
0,40	-0,63 $\pm$ 0,01	-1,40 $\pm$ 0,01	-2,25 $\pm$ 0,02	-3,80 $\pm$ 0,06
0,60	-0,75 $\pm$ 0,01	-1,74 $\pm$ 0,02	-2,93 $\pm$ 0,02	-5,63 $\pm$ 0,11
0,80	-0,87 $\pm$ 0,01	-2,07 $\pm$ 0,02	-3,61 $\pm$ 0,03	-7,35 $\pm$ 0,15
1,00	-1,00 $\pm$ 0,02	-2,41 $\pm$ 0,03	-4,31 $\pm$ 0,04	-9,00 $\pm$ 0,20
1,20	-1,12 $\pm$ 0,02	-2,74 $\pm$ 0,04	-5,02 $\pm$ 0,05	-10,67 $\pm$ 0,24
1,40	-1,24 $\pm$ 0,02	-3,08 $\pm$ 0,04	-5,72 $\pm$ 0,06	-12,31 $\pm$ 0,29
1,60	-1,36 $\pm$ 0,03	-3,42 $\pm$ 0,05	-6,43 $\pm$ 0,08	-13,95 $\pm$ 0,34

массе), уравнения (4) и (5) дают заметно отличающиеся значения  $pK_{BH^+}$ . В этих случаях (см. табл. 4) величины  $\Delta$  существенно зависят от  $m^{\pm}$ . Необходимо отметить, что значения  $E(\Delta)$ , т.е. вероятные ошибки  $pK_{BH^+}$  (ур. 4), обусловленные ошибками функции  $M_c$ , при любых концентрациях  $H_2SO_4$  не играют существенной роли.

Совпадение значений  $pK_{BH^+}$ , вычисленных с помощью методов Марзиано и др. и Кокса-Эйтса для оснований, у которых  $\log I=0$  в  $\leq 60$  %  $H_2SO_4$ , является важным критерием надежности этих методов, которые оба выведены из принципа линейности свободных энергий.

Т а б л и ц а 4

Разности  $\Delta$  между значениями  $pK_{BH^+}$  (уравн. 4) и  $pK_{BH^+}$  (уравн. 5) для ряда гипотетических оснований.

$m^{\pm}$	$\Delta \pm E(\Delta)$ при концентрациях $H_2SO_4$ в% по массе			
	20 %	40 %	60 %	80 %
0,4	$0,06^{+0,01}$	$0,08^{+0,01}$	$0,08^{+0,02}$	$-0,19^{+0,06}$
0,6	$0,06^{+0,01}$	$0,06^{+0,02}$	$0,05^{+0,02}$	$-0,79^{+0,11}$
0,8	$0,05^{+0,01}$	$0,06^{+0,02}$	$0,02^{+0,03}$	$-1,28^{+0,15}$
1,0	$0,04^{+0,02}$	$0,04^{+0,03}$	$-0,03^{+0,04}$	$-1,70^{+0,20}$
1,2	$0,03^{+0,02}$	$0,04^{+0,04}$	$-0,10^{+0,05}$	$-2,14^{+0,24}$
1,4	$0,02^{+0,02}$	$0,02^{+0,04}$	$-0,15^{+0,06}$	$-2,55^{+0,29}$
1,6	$0,02^{+0,03}$	$0,01^{+0,05}$	$-0,21^{+0,08}$	$-2,96^{+0,34}$

С другой стороны, различия в значениях  $pK_{BH^+}$  для оснований, имеющих  $\log I=0$  в  $>60\%$   $H_2SO_4$ , показывают что, по меньшей мере, одна из функций  $\mu_C$  и  $X$  требует уточнения в интервале концентраций  $60 \div 95\%$ .

Вследствие отличающихся икал функций  $\mu_C$  и  $X$  соответствующие сольватационные параметры  $\nu_B$  и  $m^{\pm}$  также имеют разные значения. Однако отношение  $\nu_B / m^{\pm}$  имеет почти постоянное значение около 8, возрастающее лишь в случае очень слабых оснований до 11,8 (см. таблицу 5).

Т а б л и ц а 5

Отношение сольватационных параметров

 $\rho_B / \mu^{\text{III}}$ , входящих в уравнения

(4) и (5).

$\mu^{\text{III}}$	$\rho_B / \mu^{\text{III}}$ при концентрациях $\text{H}_2\text{SO}_4$ в % по массе			
	20%	40 %	60 %	80 %
0,40	$8,38 \pm 0,25$	$8,08 \pm 0,13$	$7,95 \pm 0,08$	$9,50 \pm 0,13$
0,60	$8,18 \pm 0,27$	$8,05 \pm 0,12$	$8,05 \pm 0,07$	$10,95 \pm 0,13$
0,80	$8,06 \pm 0,28$	$8,04 \pm 0,13$	$8,15 \pm 0,08$	$11,40 \pm 0,14$
1,00	$8,00 \pm 0,27$	$8,04 \pm 0,12$	$8,22 \pm 0,07$	$11,57 \pm 0,15$
1,20	$7,97 \pm 0,27$	$8,03 \pm 0,12$	$8,30 \pm 0,07$	$11,69 \pm 0,16$
1,40	$7,94 \pm 0,26$	$8,03 \pm 0,11$	$8,34 \pm 0,07$	$11,75 \pm 0,16$
1,60	$7,92 \pm 0,26$	$8,03 \pm 0,11$	$8,39 \pm 0,07$	$11,79 \pm 0,17$

Экспериментальная часть

Значения функции X вычислялись по соответствующему эмпирическому уравнению, приведенному в работе Р. А. Кокса <sup>3</sup> :

$$X = -1,21924(z-1) + 1,74213(z^2-1) - 0,629724(z^3-1) + \\ + 0,116376(z^4-1) - 0,0104567(z^5-1) + \\ + 0,00036118(z^6-1),$$

где  $z = 10^{0,01\rho}$  и  $\rho$  - концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в % - ах (по массе).

Значения функции  $M_C$  вычислялись по уравнению:

$$M_C = 0,860976(z-1) + 0,335635(z^2-1) - 0,0950794(z^3-1) + \\ + 0,0132739(z^4-1) - 0,00103897(z^5-1) + \\ + 0,000037054(z^6-1),$$



где  $z = 10^{0,01p}$  и  $p$  - концентрация  $H_2SO_4$  в % - ах (по массе).

Процентные концентрации  $H_2SO_4$  пересчитывались в молярные (моль/дм<sup>3</sup>) по уравнению:

$$C = 0,101752 p + 1,57523 \cdot 10^{-4} p \cosh(p \cdot 10^{-2}) + 4,85216 \cdot 10^{-4} p^2 + 2,8528 \cdot 10^{-6} p^3,$$

где  $p$  - концентрация  $H_2SO_4$  в % - ах (по массе).

Доверительные интервалы  $E(M_c)$  в % - ах из соответствующих значений функции  $M_c$  вычислялись по уравнению:

$$E(M_c) = 6,7769 - 12,1946 c - 0,128184(1 + \sqrt{c})/c^2 - 13,5534 \log(1 + c) + 6,07738 / \sqrt{c} - 2651(1 - \sqrt{1 + 0,01 c}),$$

где  $c$  - концентрация  $H_2SO_4$  в молях/дм<sup>3</sup>.

Концентрации гидратированных протонов  $C_{H^+}$  можно рассчитать из уравнения:

$$C_{H^+} = p(0,119016 + 0,0169089 z + 0,020324 z^2 - 0,0141916 z^3 + 0,00314939 z^4 - 0,000059195 z^6),$$

если  $p > 65$  и

$$C_{H^+} = p(9,44835 - 6,2132 z + 0,517897 z^2 + 0,420937 z^3 - 0,0881593 z^4 + 0,000713638 z^6),$$

если  $5 \leq p \leq 65$ .

В последних двух уравнениях  $z = 0,05p$  и  $p$  - концентрация  $H_2SO_4$  в % - ах (по массе).

Все расчеты выполнялись на ЭВМ "Наири - 2".

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. C. Marziano, G. M. Cimino, R. C. Passerini, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1915 (1973).

2. N. C. Marziano, P. G. Traverso, A. Tomasin, R. C. Passerini, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 309 (1977).
3. R. A. Cox, K. Yates, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 3861 (1978).
4. J. F. Bunnett, F. Olsen, *Can. J. Chem.*, 44, 1899 (1966).
5. K. Yates, H. Wai, G. Welch, R. A. MacClelland, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 418 (1973).
6. N. C. Marziano, P. G. Traverso, R. C. Passerini, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 306 (1977).
7. R. Passerini, N. C. Marziano, P. Traverso, *Gazzetta Chim. Italiana*, 105, 901 (1975).
8. A. J. Kresge, H. J. Chen, *Anal. Chem.*, 41, 74 (1969).

ЗАВИСИМОСТЬ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО  
ЭФФЕКТА ОТ СТРУКТУРЫ СИЛЬНЫХ ОСНОВАНИЙ  
VI ПРОПИЛ- И БУТИЛЗАМЕЩЕННЫЕ АММОНИЕВЫЕ ИОНЫ В  
ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

Ю.Л.Халдна, Л.Р.Орасте, П.Н.Грихин

Тартуский государственный университет  
Кафедра аналитической химии, Тарту, Эст. ССР

Поступило 5 января 1979 г.

Измерена зависимость дифференциально-кондуктометрического эффекта  $y = \Delta \kappa / c$  для  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ ,  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ ,  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ ,  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$  и трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  от концентрации водных растворов хлорной кислоты (25,0 С). Проведен анализ зависимостей  $y = f(\% \text{HClO}_4)$  для соответствующих ионов с использованием гидратационной модели М.Карельсона. Определены объемы слоя переструктурированной воды на г-ион вышеуказанных соответствующих заряженных частиц. Найдено, что  $V_s$  для  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_n\text{NH}_{4-n}^+$   $>$   
 $> V_s$  для  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_n\text{NH}_{4-n}^+$   $>$   $V_s$  для  $(\text{C}_2\text{H}_5)_n\text{NH}_{4-n}^+$   $>$   
 $> V_s$  для  $(\text{CH}_3)_n\text{NH}_{4-n}^+$ .

В предыдущих сообщениях<sup>1-3</sup> приведены зависимости дифференциально-кондуктометрического эффекта ( $y = \Delta \kappa / c$ ) от концентрации водных растворов хлорной кислоты, характеризующие замену небольшого количества  $\text{H}^+$ -ионов на метил- и этилзамещенные аммониевые ионы. В настоящей работе измерены аналогичные зависимости для пропил- и бутилзамещенных аммониевых

ионов (см. табл. I). Поскольку добавление к водным растворахлорной кислоты свободных оснований и соответствующих солей приводит к совпадающим зависимостям  $y = f(\% \text{HClO}_4)$  <sup>I-3</sup>, то в настоящей работе дифференциально-кондуктометрический эффект пропиль- и бутилазамещенных аммониевых ионов измерялся только путем добавления к водным растворам  $\text{HClO}_4$  свободных оснований:  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ ,  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ ,  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ , трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  и  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$ . Методика вычисления значений  $y = \Delta \kappa / c$  изложена в работах <sup>I, 4, 5</sup>. Попытки измерить дифференциально-кондуктометрический эффект для  $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NOH}$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$  и  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$  оказались неудачными из-за низкой растворимости соответствующих перхлоратов.

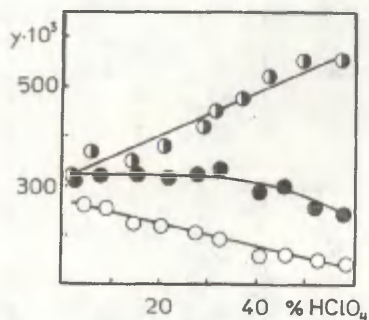


Рис. 1. Зависимость дифференциально-кондуктометрического эффекта ( $y$ ) от числа пропильных групп:

- -  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$
- -  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$
- ◐ -  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$

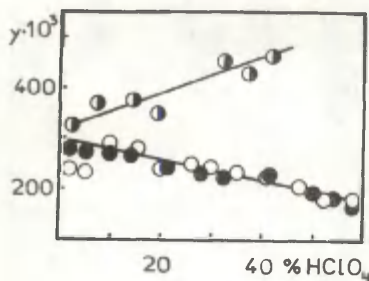


Рис. 2. Зависимость дифференциально-кондуктометрического эффекта ( $y$ ) от числа бутильных групп:

- -  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$
- - трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$
- ◐ -  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$

Таблица I  
 Дифференциально-кондуктометрический эффект  $y = \frac{\Delta \kappa}{c}$   
 при добавлении пропил- и бутиламинов к водным раство-  
 рам хлорной кислоты (25,0°C).

% HClO <sub>4</sub>	y · 10 <sup>3</sup>	% HClO <sub>4</sub>	y · 10 <sup>3</sup>	% HClO <sub>4</sub>	y · 10 <sup>3</sup>
H-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>		(H-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> NH		(H-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> N	
4,4	266	2,3	311	2,2	319
8,8	256	8,1	320	6,2	368
14,8	225	15,6	323	14,6	347
20,5	219	21,8	314	20,8	379
27,5	207	28,0	323	29,2	421
32,8	193	32,4	335	31,6	451
40,5	159	40,6	288	37,2	475
46,0	162	45,4	300	42,4	520
52,5	150	52,0	260	49,4	550
58,4	141	58,2	243	57,4	555
H-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub>		трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub>		(H-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> NH	
1,2	243	1,1	282	2,5	324
5,2	234	5,1	275	7,3	369
10,4	293	10,2	270	14,7	373
15,4	283	13,9	267	19,5	347
20,2	243	21,7	244	32,3	453
26,3	252	28,0	233	37,5	430
29,9	243	32,4	224	42,2	467
35,2	233	41,4	227		
40,8	226	54,1	183		
47,6	206	50,2	195		
52,7	182	58,2	178		
58,2	179				

На рис. I приведены зависимости  $y = f(\% \text{HClO}_4)$  для пропилзамещенных аммониевых ионов. Из этих данных видно, что при заданной концентрации хлорной кислоты дифференциально-кондуктометрический эффект ( $y = \Delta\kappa/c$ ) увеличивается по мере замещения атомов водорода на пропильные группы. Такое же явление наблюдается и в случае замещения атомов водорода на бутильные группы (см. рис. 2.). В рамках подхода, изложенного в работах М. М. Карельсона<sup>6,7</sup> отмеченный рост значений  $y = \Delta\kappa/c$  объясняется увеличением размеров соответствующих ионов, что в свою очередь приводит к росту объема переструктурированного слоя воды вокруг каждого иона. Предполагается, что ионы электролита, попавшие в слой переструктурированной воды не участвуют в электропроводности раствора<sup>6,7</sup>. Естественно, чем больше объем этого слоя ( $V_S$ , см<sup>3</sup>/моль), тем больше и наблюдаемый дифференциально-кондуктометрический эффект<sup>2</sup>:

$$10^3 y = \kappa V_S + \lambda_{\text{H}^+} - \lambda_{\text{BH}^+} \quad (1)$$

где  $\lambda_{\text{H}^+}$  и  $\lambda_{\text{BH}^+}$  - эквивалентные электропроводности гидратированных протонов и  $\text{BH}^+$ - ионов соответственно, а  $\kappa$  - удельная электропроводность раствора.

Нами вычислены зависимости  $V_S = f(\% \text{HClO}_4)$  для пропили- и бутилзамещенных аммониевых ионов (см. рис. 3 и 4)<sup>3</sup>:

$$V_S = \frac{1}{\kappa} (10^3 y - \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{BH}^+}) \quad (2)$$

Значения  $\lambda_{\text{H}^+}$  для 0 - 40%  $\text{HClO}_4$  взяты из работы<sup>8</sup>, а для интервала 40 - 55%  $\text{HClO}_4$  они вычислены методом, описанным в работе<sup>2</sup>. Зависимость  $\lambda_{\text{BH}^+}$  от концентрации хлорной кислоты задавалась приближенным уравнением, рассмотренным в работе<sup>2</sup>. При этом принимались следующие значения  $\lambda_{\text{BH}^+}$  при бесконечном разбавлении<sup>9</sup>: 30,6 для  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ , 27,0 для  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ , 24,6 для  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$ , 25,4 как для  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  так и для трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ , 22,4 для  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$ .

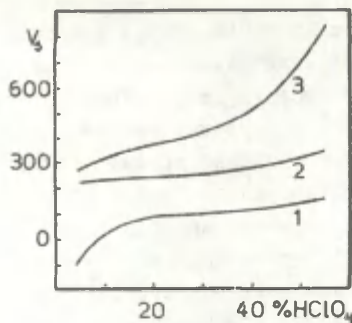


Рис.3. Зависимость  $V_s$  от числа пропильных групп:

- 1 -  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$
- 2 -  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$
- 3 -  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$

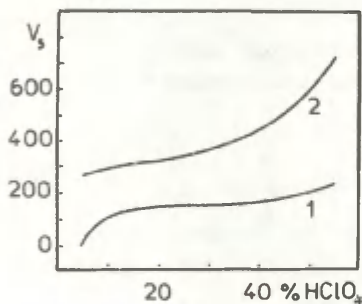


Рис.4. Зависимость  $V_s$  от числа бутильных групп:

- 1 -  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$
- 2 -  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$

Из рис.3 видно, что для всех пропилазамещенных аммониевых ионов  $V_s > 0$ . Это указывает на то, что эти ионы окружены слоями воды, где эквивалентная электропроводность  $\text{H}^+$  и  $\text{ClO}_4^-$  - ионов меньше, чем в остальной воде. Причина этого эффекта рассмотрена в работе<sup>2</sup>. Сравнение значений  $V_s$  для пропила- и бутилазамещенных аммониевых ионов позволяет заключить, что при всех остальных равных условиях значения  $V_s$  для пропилазамещенных аммониевых ионов меньше, чем для аналогичных бутилазамещенных аммониевых ионов. В этом нет ничего удивительного, так как с увеличением объема заместителя должен расти и объем слоя растворителя вокруг него.

Это иллюстрируется рисунками 5,6 и 7. Небезынтересно отметить и тот факт, что дифференциально-кондуктометрический эффект  $y = \Delta \kappa / c$  для  $n - C_4H_9NH_2$  и для трет -  $C_4H_9NH_2$  совпадают (см. рис.2). Поэтому зависимости  $V_S = f(\% HClO_4)$  тоже совпадают для этих ионов. Следовательно, в данном случае разветвление углеродной цепи не оказывает заметного влияния на значения  $V_S$ .

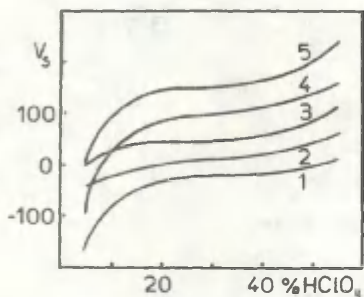


Рис.5. Зависимость  $V_S$  для монозамещенных алкил-аммониевых ионов от концентрации  $HClO_4$ :

- 1 -  $NH_3$
- 2 -  $CH_3NH_2$
- 3 -  $C_2H_5NH_2$
- 4 -  $n - C_3H_7NH_2$
- 5 -  $n - C_4H_9NH_2$

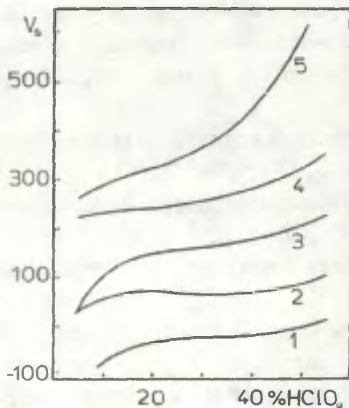


Рис.6. Зависимость  $V_S$  для дизамещенных алкил-аммониевых ионов от концентрации  $HClO_4$ :

- 1 -  $NH_3$
- 2 -  $(CH_3)_2NH$
- 3 -  $(C_2H_5)_2NH$
- 4 -  $(n - C_3H_7)_2NH$
- 5 -  $(n - C_4H_9)_2NH$



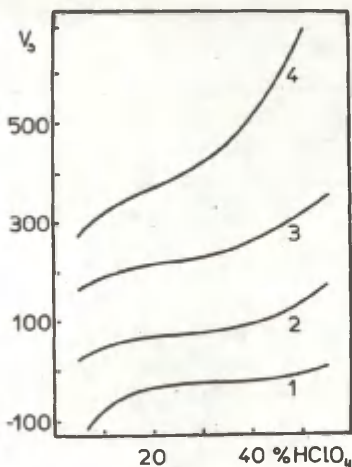


Рис.7. Зависимость  $V_g$  для тризамещенных алкил-аммониевых ионов от концентрации  $HClO_4$ :

- 1 -  $NH_3$
- 2 -  $(CH_3)_3N$
- 3 -  $(C_2H_5)_3N$
- 4 -  $(n-C_3H_7)_3N$

### Экспериментальная часть

Использовались следующие реактивы:

н-Пропиламин с т.кип.  $47,0 - 49,0^\circ C$  и  $d_4^{25} = 0,712 \text{ г/см}^3$

Ди-н-пропиламин с т.кип.  $109,0 - 110,0^\circ C$  и  $d_4^{25} = 0,736 \text{ г/см}^3$ .

Три-н-пропиламин синтезировался исходя из н-пропилабромида ("ч") и аммиака ("ч") в автоклаве. Препарат очищался перегонкой. Использовалась фракция с т.кип.  $154,0 - 156,0^\circ C$  ( $d_4^{25} = 0,751 \text{ г/см}^3$ ).

н-Бутиламин ("ч") очищался перегонкой. Использовалась фракция с т.кип.  $78,0^\circ C$  ( $d_4^{25} = 0,739 \text{ г/см}^3$ ).

трет-Бутиламин ("ч") очищался перегонкой. Использовалась фракция с т.кип.  $44,5 - 45,2^\circ C$  ( $d_4^{25} = 0,693 \text{ г/см}^3$ ).

Ди-н-бутиламин ("ч") очищался перегонкой. Использовалась фракция с т.кип.  $158,5 - 159,5^\circ C$  ( $d_4^{25} = 0,756 \text{ г/см}^3$ ).

Концентрация хлорной кислоты определялась методом весового титрования по буре. Водные растворы хлорной кислоты готовились весовым способом из концентрированной хлорной кислоты марки "х.ч." и бидистиллята.

Использовалась аппаратура и методика дифференциально-кондуктометрических измерений описанные в работах<sup>1,5</sup>.

Авторы выражают свою глубокую благодарность Х.И.Куура за синтез дипропиламина и В.А.Островскому за предоставленный пропиламин.

#### Л и т е р а т у р а

1. Ю.Л. Халдна, Л.Р. Орaste, П.Н. Грихин, Реакц. способн. орг. соед., 14, 3(51), 348 (1977).
2. Ю.Л. Халдна, Л.Р. Орaste, Реакц. способн. орг. соед., 14, 3(51), 357 (1977).
3. Ю.Л. Халдна, Я.Ю. Вене, Л.Р. Орaste, Реакц. способн. орг. соед., 15, 2(54), 195 (1978).
4. Ю.Л. Халдна, В.А. Пальм, ДАН СССР, 135, 667 (1960).
5. Ю.Л. Халдна, Х.И. Куура, в. физ. химии, 41, 2787 (1967).
6. М.М. Карельсон, Реакц. способн. орг. соед., 13, 4(48), 541 (1976).
7. М.М. Карельсон, Реакц. способн. орг. соед., 14, 1(49), 79 (1977).
8. R. Naase, P.F. Sauermann, K.H. Drücker, Zeitschr. für Physik. Chemie, Fr. a. M., 43, 218 (1964).
9. P. Робинсон, P. Стокс, Растворы электролитов, Изд. ИЛ, Москва, 534 (1963).

УДК: 541.124(541.132 + 541.127)547.232

Количественное описание влияния факторов строения, температуры и среды на сольволиз эфиров замещённых бензолсульфокислот.

I. Сольволиз в чистых спиртах

Б.И.Истомин, Н.А.Сухорукова, Т.В.Соснина,  
Д.И.Сухоруков

Иркутский государственный университет,  
химический факультет, Иркутск, 664003

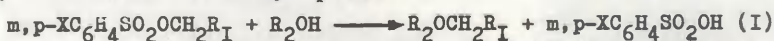
Поступило 7 января 1979 г.

На литературных данных по сольволизу (I)  $m, p- \text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{R}_1$  в чистых спиртах  $\text{R}_2\text{OH}$  при различных температурах подтверждена эффективность использования планов  $3^3$  для проведения многофакторных экспериментов с целью построения, в рамках аксиоматики корреляционного анализа, многомерных моделей влияния различных факторов на реакционную способность органических соединений. Показана также эффективность использования для этих целей "внутренних" шкал влияния различных факторов. Найдено, что влияние строения заместителей  $\text{X}$ ,  $\text{R}_1$  и  $\text{R}_2$  и температуры на этот процесс может быть адекватно описано в рамках уравнения (7) со статистически значимыми коэффициентами  $a_0, a_4, a_6, a_8$  и  $a_{10}$  (см. табл. 2 и 3). При этом обработка 135 значений  $\lg k$ , полученных объединением 5 выборок  $3^3$ , отвечающих различным  $\text{R}_1$ , и всей совокупности экспериментальных данных (612 величины  $\lg k$ ) приводят к равноценным регрессионным моделям.

Неаддитивное влияние различных факторов на реакционную

способность органических соединений является в настоящее время хорошо установленным экспериментальным фактом для многих реакций<sup>1-3</sup>. Поэтому важной проблемой в формальном подходе к количественному описанию органических реакций является поиск новых критериев<sup>2,3</sup> их механизмов в рамках аксиоматики корреляционного анализа. Одним из путей решения этой проблемы является, на наш взгляд, построение для различных органических реакций многомерных регрессионных моделей, описывающих влияние на реакционную способность соединений по возможности всех факторов, которые доступны варьированию в реальном химическом эксперименте. Это требует постановки специальных многофакторных экспериментов. Ранее предложено<sup>1</sup> использовать для этой цели планы полных факторных экспериментов 3<sup>n</sup>.

Для дополнительной проверки эффективности таких планов в настоящей работе предпринята попытка описания в рамках единого многомерного регрессионного уравнения влияния факторов строения, температуры и среды на кинетику сольволиза м,п-замещённых бензолсульфонатов



Для этого процесса, представляющего собой нуклеофильное замещение при атоме C<sub>sp<sup>3</sup></sub>, имеется большое количество несогласованных кинетических данных, полученных Сендегой с соавт.<sup>4</sup> Этими авторами в одинаковых условиях подробно исследовано влияние на кинетику сольволиза (I) температуры (30° ÷ 70°) и строения сульфонатов (X = p-OCH<sub>3</sub>, p-CH<sub>3</sub>, H, p-Cl, p-Br, m-Cl, p-NO<sub>2</sub>, m-NO<sub>2</sub>; R<sub>1</sub> = -CH=CH<sub>2</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, -C≡CH, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) в большом наборе сред (спирты MeOH, EtOH, n-PrOH, n-BuOH, i-PrOH, t-BuOH и различные бинарные смеси, всего 29 сред). Попыток описания всех кинетических данных единым уравнением в работах Сендеги с соавт. не предпринималось. Однако принципиальная возможность такого описания показана нами в работе<sup>5</sup>.

Ниже рассмотрен сольволиз (I) только в чистых спиртах (612 величин<sup>4</sup> lg k). Особое внимание уделено выяснению эффективности использования "внутренних" шкал<sup>2,5-7</sup> влияния факторов и, в частности, возможности описания влияния среды

одним параметром.

Согласно ППД<sup>2, 5-8</sup>, изменение свободной энергии (т.е. величина  $\lg k$ ) в процессе (I) должно описываться уравнением

$$\lg k = a_0 + a_1 X + a_2 t + a_3 S + a_4 Xt + a_5 XS + a_6 tS + a_7 XtS \quad (2)$$

если характер (формальный тип или механизм<sup>2</sup>) влияния любого из факторов X (строение уходящей группы  $m, p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{O}$ ), t (температура реакции) или s (среда или  $R_2$  в  $R_2\text{OH}$ ) на этот процесс одинаков при различных уровнях двух других факторов, а их совместное действие полностью неаддитивно.

В уравнении (2) X, s и t — обобщённые меры влияния соответствующих факторов. При произвольном выборе за стандартную "нулевую" точку<sup>2</sup> значения  $\lg k_{000} = \lg k(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, 40^\circ\text{C}, \text{MeOH}) = -4.028$  (см.<sup>4</sup>) для сольволиза аллилфенилсульфоната при  $40^\circ\text{C}$  в метаноле и определении "внутренних" мер влияния факторов строения уходящей группы, температуры и среды на процесс (I) как разностей<sup>5</sup>

$$X_1 = \lg k(X_1\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, 40^\circ, \text{MeOH}) - \lg k(\text{PhSO}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, 40^\circ, \text{MeOH}) \quad (3)$$

$$t_j = \lg k(\text{PhSO}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, t_j^\circ, \text{MeOH}) - \lg k(\text{PhSO}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, 40^\circ, \text{MeOH}) \quad (4)$$

$$S_k = \lg k(\text{PhSO}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, 40^\circ, R_k\text{OH}) - \lg k(\text{PhSO}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, 40^\circ, \text{MeOH}) \quad (5)$$

соответственно. ППД налагает<sup>2, 5-8</sup> на коэффициенты уравнения (2) следующие априорные ограничения:  $a_0 = \lg k_{000}$  и  $a_1 = a_2 = a_3 = 1$ . Следовательно, критерием пригодности уравнения (2) со шкалами (3) - (5) для адекватного описания экспериментальных данных<sup>4</sup> для процесса (I) должны быть не только хорошие статистические показатели соответствующей этому уравнению регрессии, но также и соблюдение выше указанных ограничений в пределах неопределённости оценок соответствующих коэффициентов. Однако, согласно (3) - (5), эти ограничения должны соблюдаться только для  $m, p$ -замещённых аллилбензолсульфонатов, т.к. в случае

других алифатических групп  $R_I$  величины коэффициентов уравнения (2) могут, в принципе, зависеть от природы этих групп (см. уравнение (7)).

Из табл. I, где сведены результаты статистической обработки в координатах уравнения (2) величин  $\lg k$  процесса (I) для сульфонов с различными алифатическими группами  $CH_2R_I$  очевидно, что:

1. Уравнение (2) удовлетворительно описывает полные массивы величин  $\lg k$  сольволиза различных сульфонов при разных температурах и во всех исследованных спиртах; стандарт регрессии минимален для аллилсульфонов, его увеличение в случае других алифатических групп может быть связано с неудачным выбором "нулевой" точки.

2. Оценки  $a_0 + a_2$  в регрессии для аллилсульфонов хорошо удовлетворяют ограничениям ПШ; некоторая смещённость оценки  $a_3$  в этой регрессии возникает, вероятно, из-за включения в регрессию статистически незначимых вкладов.

3. Во всех регрессиях статистически незначимы коэффициенты  $a_4$  и  $a_6$ , а оценки  $a_0$  совпадают с соответствующими экспериментальными значениями  $\lg k$ ; оценки других коэффициентов мало изменяются при изменении алифатической группы  $CH_2R_I$ .

4. Все регрессии, найденные по величинам  $\lg k$ , выбранным из данных<sup>4</sup> для различных групп  $CH_2R_I$  в соответствии с планом  $3^n$ , не отличаются значимо от найденных по полным массивам как по оценкам соответствующих коэффициентов, так и по показателям  $R$  и  $S_0^+$ , хотя имеет в общем случае большие неопределённости.

Следовательно, такие выборки являются вполне репрезентативными и могут быть использованы для поиска, в рамках аксиоматики корреляционного анализа, количественных взаимосвязей между реакционной способностью соединений и определяющими её факторами.

5. Влияние факторов строения уходящей группы и температуры удовлетворительно описывается "внутренними" шкалами

---

<sup>4</sup>Кроме того случая, когда  $R_I = -C(CH_3)=CH_2$ ; см. табл. I

Таблица I

Результаты статистической обработки по уравнению (2) величин  $\lg k$  для сольволиза соединений  $m, p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{R}_1$

Кoeff-ты и статистики	$R_1 = \text{-CH=CH}_2$		$R_1 = \text{-CH}_2\text{-CH}_3$		$R_1 = \text{-CH=CH}$	
	A <sup>a</sup>	B <sup>b</sup>	A	B	A	B
$a_0$	-4.035 $\bar{7}$ 0.005	-4.025 $\bar{7}$ 0.009	-5.680 $\bar{7}$ 0.047	-5.661 $\bar{7}$ 0.062	-5.208 $\bar{7}$ 0.040	-5.187 $\bar{7}$ 0.067
$a_1$	0.990 $\bar{7}$ 0.009	0.999 $\bar{7}$ 0.013	0.890 $\bar{7}$ 0.074	0.980 $\bar{7}$ 0.098	0.896 $\bar{7}$ 0.068	0.896 $\bar{7}$ 0.107
$a_2$	1.050 $\bar{7}$ 0.013	1.037 $\bar{7}$ 0.024	1.041 $\bar{7}$ 0.081	1.042 $\bar{7}$ 0.106	1.086 $\bar{7}$ 0.069	1.044 $\bar{7}$ 0.115
$a_3$	0.959 $\bar{7}$ 0.008	0.952 $\bar{7}$ 0.014	0.980 $\bar{7}$ 0.076	1.090 $\bar{7}$ 0.090	1.065 $\bar{7}$ 0.064	1.113 $\bar{7}$ 0.098
$a_4$	-0.051 $\bar{7}$ 0.023	-0.044 $\bar{7}$ 0.034	-0.012 $\bar{7}$ 0.127	-0.025 $\bar{7}$ 0.169	-0.025 $\bar{7}$ 0.116	-0.035 $\bar{7}$ 0.183
$a_5$	-0.247 $\bar{7}$ 0.014	-0.254 $\bar{7}$ 0.196	-0.192 $\bar{7}$ 0.120	-0.235 $\bar{7}$ 0.144	-0.343 $\bar{7}$ 0.109	-0.366 $\bar{7}$ 0.156
$a_6$	0.183 $\bar{7}$ 0.021	0.199 $\bar{7}$ 0.035	0.163 $\bar{7}$ 0.131	0.140 $\bar{7}$ 0.155	0.201 $\bar{7}$ 0.111	0.178 $\bar{7}$ 0.168
$a_7$	0.039 $\bar{7}$ 0.036	0.020 $\bar{7}$ 0.050	-0.013 $\bar{7}$ 0.206	-0.016 $\bar{7}$ 0.247	0.064 $\bar{7}$ 0.188	0.059 $\bar{7}$ 0.268
$n$	142 <sup>B</sup>	27	105 <sup>P</sup>	27	144 <sup>A</sup>	27
$R$	0.9993	0.9997	0.9826	0.9935	0.9838	0.9924
$S_0$	0.028	0.028	0.147	0.114	0.136	0.124
$\Delta \lg k$	3.477		3.431		3.441	

<sup>a</sup>Результаты обработки всего массива данных<sup>4</sup> для данного  $R_1$ .

<sup>b</sup>Результат обработки данных, составляющих выборку  $3^N$  из данного массива. Во всех случаях  $X = p\text{-OCH}_3, p\text{-Cl}, m\text{-NO}_2$  (для  $R_1 = \text{-CH=CH}_2$  использована точка  $p\text{-NO}_2$ ); температура 30°, 40° и 50° ( $R_1 = \text{-CH=CH}_2$  и  $\text{-C(CH}_3\text{)=CH}_2$ ); 40°, 50° и 60° ( $R_1 = \text{-CH}_2\text{CH}_3$  и  $\text{-CH=CH}$ ); 50°, 60° и 70° ( $R_1 = \text{-CH(CH}_3\text{)}_2$ ); спирты: метанол,  $n$ -бутанол, трет-бутанол.

<sup>B</sup>Исходное число точек 144. Исключены из-за значимых отклонений величины  $\lg k$  для  $X = p\text{-Br}$  и  $m\text{-NO}_2$  в  $1\text{-PrOH}$  при 40°.

Таблица I (продолжение)

Коэф-ты и статистики	$R_I = -C(CH_3)=CH_2$		$R_I = -CH(CH_3)_2$	
	A	B	A	B
$a_0$	-3.598 $\bar{7}$ 0.016	-3.645 $\bar{7}$ 0.054	-6.854 $\bar{7}$ 0.051	-6.807 $\bar{7}$ 0.098
$a_1$	1.047 $\bar{7}$ 0.033	1.074 $\bar{7}$ 0.087	0.889 $\bar{7}$ 0.099	0.829 $\bar{7}$ 0.156
$a_2$	0.953 $\bar{7}$ 0.042	0.996 $\bar{7}$ 0.140	1.110 $\bar{7}$ 0.053	1.104 $\bar{7}$ 0.103
$a_3$	1.391 $\bar{7}$ 0.028	1.257 $\bar{7}$ 0.079	0.987 $\bar{7}$ 0.090	1.057 $\bar{7}$ 0.143
$a_4$	-0.104 $\bar{7}$ 0.086	-0.193 $\bar{7}$ 0.223	0.016 $\bar{7}$ 0.104	0.014 $\bar{7}$ 0.164
$a_5$	-0.208 $\bar{7}$ 0.056	-0.001 $\bar{7}$ 0.127	-0.190 $\bar{7}$ 0.164	-0.255 $\bar{7}$ 0.229
$a_6$	0.237 $\bar{7}$ 0.074	0.673 $\bar{7}$ 0.204	0.066 $\bar{7}$ 0.094	0.090 $\bar{7}$ 0.150
$a_7$	-0.172 $\bar{7}$ 0.149	-0.752 $\bar{7}$ 0.325	0.038 $\bar{7}$ 0.172	0.028 $\bar{7}$ 0.240
$n$	123 <sup>e</sup>	27	83 <sup>ж</sup>	27
$r$	0.9935	0.9881	0.9927	0.9941
$s_0$	0.085	0.160	0.086	0.105
$\Delta \lg k$	3.614		3.362	

<sup>Г</sup>Исходное число точек 108. Исключены из-за значимых отклонений: X = m-NO<sub>2</sub> в i-PrOH при 40°, 50° и 60°.

<sup>Д</sup>Нет исключенных точек.

<sup>Е</sup>Исходное число точек 126. Исключены из-за значимых отклонений величины lg k для X = p-Ome при 40° и 50° и X = H при 40° в трет-бутаноле.

<sup>Ж</sup>Исходное число точек 90. Исключены из-за значимых отклонений величины lg k для X = p-Me и H в трет-бутаноле при 30°, 40° и 50°.



X и t при любых группах  $\text{CH}_2\text{R}_I$ , что является следствием описания влияния этих факторов уравнениями Гамметта и Аррениуса в частных реакционных сериях. Возможность описания эффекта среды единой обобщенной мерой S свидетельствует о практической независимости механизма влияния исследованных спиртов от природы уходящей группы и температуры, т.е. о постоянстве соотношения вкладов разных механизмов сольватации в общий эффект среды на процесс (I).

Обработка полных массивов данных для различных алифатических групп методом I последовательного включения факторов привела во всех случаях к уравнениям с неотличавшимися значимо от приведённых в табл. I оценками коэффициентов  $a_0 \div a_7$  и их стандартов.

В табл. I обращает внимание близость оценок коэффициентов  $a_I \div a_7$  в регрессиях для различных групп  $\text{CH}_2\text{R}_I$ , т.е. влияние этого фактора на реакционную способность сульфонатов мало зависит от строения уходящей группы и температуры. Можно поэтому ожидать, что все данные могут быть описаны одним многомерным регрессионным уравнением, если меру R влияния фактора строения  $\text{CH}_2\text{R}_I$  определить, по аналогии с (3) - (5), как

$$R_I = \lg k(\text{PhSO}_2\text{OCH}_2\text{R}_I, 40^\circ, \text{MeOH}) - \lg k(\text{PhSO}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, 40^\circ, \text{MeOH}) \quad (6)$$

При полной неаддитивности влияния четырёх рассматриваемых факторов на процесс (I) должно соблюдаться уравнение

$$\lg k = a_0 + a_I X + a_2 t + a_3 S + a_4 R + a_5 Xt + a_6 XS + a_7 XR + a_8 tS + a_9 Rt + a_{10} RS + a_{11} XtS + a_{12} XRS + a_{13} Xrt + a_{14} Rts + a_{15} XrtS \quad (7)$$

Однако большая часть коэффициентов  $a_5 \div a_{15}$  этого уравнения, в согласии с результатами табл. I, должна быть статистически незначима. На коэффициенты  $a_0 \div a_4$  уравнения (7) ПШ налагает ограничения:  $a_0 = \lg k_{000}$  и  $a_I = a_2 = a_3 = a_4 = I$ .

Обработка по уравнению (7) массива данных, составленного объединением описанных выше выборок ( $5 \times 27 = 135$  величин  $\lg k$ ), для сульфонатов с различными алифатическими группами, привела к результатам, представленным в

таблице 2. Из их анализа очевидно, что:

1. Совокупность этих данных удовлетворительно описывается уравнением (7) в форме рег. I (табл. 2), коэффициенты  $a_0 + a_4$  которой удовлетворяют ограничениям ПШ. Вклады четверного, тройных и части двойных взаимодействий статистически незначимы, значимость коэффициента  $a_3$  согласуется с результатами таблицы I; стандарты всех регрессий в этой таблице не больше таковых для большинства регрессий табл. I.

2. Исключение всех перекрестных членов несколько ухудшает стандарт регрессии (см. рег. 2) и приводит к существенному смещению оценок коэффициентов  $a_2$  и  $a_4$ , что свидетельствует<sup>6</sup> о фактической значимости некоторых из перекрестных членов.

3. Включение в уравнение регрессии значимых в рег. I вкладов  $a_6 X_S$  и  $a_8 St$  (см. рег. 3 и 4) "поднимает" оценку  $a_2$  до её математического ожидания, однако оценка  $a_4$  остаётся несколько ниже I. 00, что, по-видимому, связано с фактической значимостью некоторых из перекрестных членов, содержащих фактор  $R_1$ .

4. Включение в уравнение вклада  $a_{10} R_S$  приводит к его значимости (рег. 5) и совпадению оценки  $a_4$  с её ожиданием. Включение в последнее уравнение вкладов  $a_5 X^t$  (рег. 6),  $a_7 X^R$  (рег. 8) или  $a_9 R^t$  (рег. 7) приводит к их значимости при небольшой абсолютной величине коэффициентов  $a_5$ ,  $a_7$  или  $a_9$ . Одновременное включение этих трёх вкладов (рег. 9) или любого их парного сочетания приводит к незначимости соответствующих коэффициентов.

В рег. 5+9 обращают внимание два обстоятельства: равенство оценок  $a_0 + a_4$  для этих регрессий при их удовлетворении ограничениям ПШ и устойчивость оценок коэффициентов  $a_6$ ,  $a_8$  и  $a_{10}$ , что свидетельствует о реальной значимости соответствующих вкладов. Включение различных вкладов других двойных, а также тройных и четверного взаимодействий<sup>+</sup> приводит к незначимости последних. В таблице 2 ограниче-

---

+Кроме приведённых в таблице 2 регрессий нами было рассмотрено ещё 22 варианта вида уравнения (7).

Таблица 2

Результаты статистической обработки по уравнению (7) объединенных выборок из данных<sup>4</sup> для сольволиза (I) замещенных эфиров бензолсульфокислот в чистых спиртах

Кэф-ты и статистики	Пер. 1	Пер. 2	Пер. 3	Пер. 4	Пер. 5
$a_0$	-3.970 $\bar{7}$ 0.030	-3.987 $\bar{7}$ 0.027	-3.955 $\bar{7}$ 0.024	-3.976 $\bar{7}$ 0.028	-3.943 $\bar{7}$ 0.027
$a_1$	1.007 $\bar{7}$ 0.046	1.045 $\bar{7}$ 0.024	0.925 $\bar{7}$ 0.032	0.931 $\bar{7}$ 0.034	0.925 $\bar{7}$ 0.031
$a_2$	1.028 $\bar{7}$ 0.072	0.888 $\bar{7}$ 0.037	0.905 $\bar{7}$ 0.032	0.954 $\bar{7}$ 0.046	1.014 $\bar{7}$ 0.049
$a_3$	1.105 $\bar{7}$ 0.044	1.059 $\bar{7}$ 0.031	1.148 $\bar{7}$ 0.031	1.078 $\bar{7}$ 0.039	1.171 $\bar{7}$ 0.041
$a_4$	0.950 $\bar{7}$ 0.029	0.912 $\bar{7}$ 0.016	0.911 $\bar{7}$ 0.013	0.912 $\bar{7}$ 0.014	0.955 $\bar{7}$ 0.020
$a_5$	-0.136 $\bar{7}$ 0.107				
$a_6$	-0.152 $\bar{7}$ 0.066		-0.248 $\bar{7}$ 0.047	-0.214 $\bar{7}$ 0.050	-0.247 $\bar{7}$ 0.046
$a_7$	0.069 $\bar{7}$ 0.046				
$a_8$	0.385 $\bar{7}$ 0.105			0.126 $\bar{7}$ 0.059 $\bar{7}$	0.208 $\bar{7}$ 0.072
$a_9$	-0.015 $\bar{7}$ 0.039				
$a_{10}$	0.044 $\bar{7}$ 0.043				0.084 $\bar{7}$ 0.030
$a_{11}$	-0.300 $\bar{7}$ 0.157				
$a_{12}$	-0.061 $\bar{7}$ 0.060				
$a_{13}$	0.074 $\bar{7}$ 0.068				
$a_{14}$	0.084 $\bar{7}$ 0.057				
$a_{15}$	0.160 $\bar{7}$ 0.088				
$n$	135	135	135	135	135
$R$	0.9935	0.9908	0.9933	0.9922	0.9938
$S_0$	0.142	0.161	0.138	0.149	0.134
$\Delta \lg k$	5.654	5.654	5.654	5.654	5.654

Таблица 2(продолжение)

Коеф-ты и статистики	Per. 6	Per. 7	Per. 8	Per. 9
$a_0$	-3.953± 0.027	-3.946± 0.029	-3.960± 0.027	-3.957± 0.027
$a_1$	0.961± 0.033	0.931± 0.033	0.984± 0.035	0.985± 0.035
$a_2$	1.045± 0.049	0.965± 0.058	1.014± 0.047	0.985± 0.054
$a_3$	1.175± 0.040	1.127± 0.042	1.174± 0.039	1.173± 0.039
$a_4$	0.956± 0.020	0.978± 0.024	0.940± 0.020	0.959± 0.022
$a_5$	-0.106± 0.039			-0.039± 0.051
$a_6$	-0.250± 0.045	-0.215± 0.049	-0.250± 0.044	-0.249± 0.044
$a_7$			0.053± 0.016	0.042± 0.021
$a_8$	0.203± 0.070	0.254± 0.076	0.204± 0.069	0.205± 0.069
$a_9$		-0.052± 0.023		-0.035± 0.020
$a_{10}$	0.084± 0.029	0.082± 0.032	0.084± 0.029	0.084± 0.029
$a_{11}$				
$a_{12}$				
$a_{13}$				
$a_{14}$				
$a_{15}$				
$n$	135	135	135	135
$R$	0.99941	0.9929	0.9943	0.9945
$S_0$	0.131	0.144	0.129	0.129
$\Delta \lg k$	5.654	5.654	5.654	5.654

ниями ПШ на коэффициенты  $a_0 + a_7$  лучше всего отвечает со статистической точки зрения рег. 7.

Таким образом, на основе таблицы 2 можно сделать вывод о том, что экспериментальные данные<sup>4</sup> по сольволизу сульфонов с различным строением алифатической части и уходящей группы в рассмотренном наборе спиртов и исследованном интервале температур удовлетворительно описываются уравнением (7) с достоверно значимыми, но малыми вкладами двойных взаимодействий  $a_6XS$ ,  $a_8St$  и  $a_{10}RS$ , свидетельствующими о зависимости энергии активации процесса (I) от среды и о влиянии среды на эффекты строения алифатической части и уходящей группы молекулы сульфоната. Этот вывод находится на согласии с общепринятыми представлениями<sup>9,10</sup> о механизме реакции замещения при атоме  $C_{sp^3}$  и результатами<sup>4</sup> однофакторных корреляций<sup>+</sup>. Возможно также, что энергия активации процесса (I) слабо зависит от строения уходящей группы (значимость вклада  $a_5Xt$  в регр. 6), или строения алифатической части (значимость вклада  $a_9tR$  в рег. 7) или имеется некоторая неаддитивность во влиянии строения уходящей группы и алифатической части молекулы сульфоната на этот процесс (значимость вклада  $a_7XR$  в рег. 8). Достоверного вывода о реальной значимости любого из этих вкладов нельзя сделать на основе анализируемых экспериментальных данных.

В таблице 3 сведены результаты обработки по уравнению (7) всего массива данных (612 констант<sup>4</sup>  $\lg k$ ) для сольволиза (I). Сравнение аналогичных регрессий таблиц 2 и 3 свидетельствует о том, что обработка объединенных выборок  $3^3$  (135 величин  $\lg k$ ) приводит к уравнениям регрессии, которые не

<sup>+</sup>Найденные авторами при всех рассмотренных алифатических группах величины  $\rho$  уравнения Гамметта для влияния уходящей группы на сольволиз (I), и величины  $\rho^*$  уравнения Тафта, для эффекта растворителя, зависят от природы спирта и заместителя в арильной части соответственно, что свидетельствует о неаддитивности влияния уходящей группы и среды на данный процесс.

Таблица 3. Результаты<sup>а</sup> статистической обработки по УР-м (7) всей совокупности данных по сольволизу (I) замещенных афиров бензолсульфонилсодет в чистых спиртах

Коэф-тн и статистики	Reg. 2	Reg. 3	Reg. 4	Reg. 5	Reg. 6	Reg. 7
a <sub>0</sub>	-3,99170,011	-3,95370,011	-3,96670,012	-3,94770,013	-3,94770,013	-3,94070,013
a <sub>1</sub>	1,07370,011	0,92470,020	0,92570,020	0,92270,020	0,95170,020	0,92470,020
a <sub>2</sub>	0,93370,015	0,93370,014	0,97370,022	1,04070,026	1,06270,026	1,02170,027
a <sub>3</sub>	1,07470,017	1,14870,0187	1,12470,021	1,17270,023	1,17370,023	1,17170,023
a <sub>4</sub>	0,91970,007	0,91970,006	0,91970,006	0,96470,011	0,96670,011	0,97370,012
a <sub>5</sub>					-0,08670,021	
a <sub>6</sub>						-0,28870,031
a <sub>7</sub>						
a <sub>8</sub>						
a <sub>9</sub>						
a <sub>10</sub>						
л	612	612	612	612	612	612
н	0,9916	0,9926	0,9927	0,9930	0,9931	0,9930
с	0,139	0,131	0,131	0,128	0,127	0,128

<sup>а</sup>Приведенные здесь регрессии получены при значении критерия Стюдента  $t=3$ . На примере регрессии 3 найдено, что при использовании  $t=0,05$   $t=1,96$  происходит наименьшее исключение 48 точек, имевших небольшие, но статистически значимые отклонения. При этом время решения задачи на ЭВМ "ОДРА-1403" увеличилось на 40 мин. После исключения этих точек наблюдается некоторое улучшение показателей R (до 0,997) и  $s_0$  (до 0,081). Однако оценки коэффициентов модели и их стандарты практически не изменяются. Номера уравнений регрессии в этой таблице совпадают с номерами аналогичных уравнений в табл. 2.

отличаются значимо как по оценкам отдельных коэффициентов, так и по статистическим показателям качества описания, от найденных обработкой всей совокупности данных. Это подтверждает удовлетворительную репрезентативность объединенных выборок и доказывает эффективность подобного способа организации многофакторного эксперимента, конечной целью которого является построение, в рамках аксиоматики корреляционного анализа, многомерных моделей, описывающих влияние различных факторов на реакционную способность органических соединений. Сам факт удовлетворительного описания единым уравнением типа (7) большой совокупности экспериментальных данных по сольволизу (I) алифатических бензолсульфонатов свидетельствует о том, что в охваченных уравнением интервалах изменения строения уходящей арильной группы, алифатической части молекулы, среды и температуры, процесс (I) представляет, с точки зрения формализма корреляционного анализа, единую реакционную серию, характеризуемую, по-видимому, общностью детального механизма реакции.

Все приведенные выше зависимости получены на ЭЦВМ "БЭСМ-4", "И-222" и "Одра-1304" ВЦ ИГУ по программам множественного регрессионного анализа, основанным на алгоритмах<sup>II</sup> с некоторыми нашими модификациями<sup>I,8</sup>. Точность и правильность этих программ проверена на тестах руководства<sup>II</sup>.

#### Л и т е р а т у р а

1. Финкельштейн Б.Л., Сухоруков Д.И., Пивоваров С.А., Донских В.И., Истомина Б.И., Этот сборник, 13, 358 (1976); см; также цитируемые там работы.
2. Пальм В.А., Основы количественной теории органических реакций, 2-ое издание, "Химия", Л., 1977.
3. Пальм В.А., Истомина Б.И., этот сборник, 6, 427 (1969).
4. Сендега Р.В., Визгер Р.В., Михалевиц М.К., Этот сборник, 7, 512 (1970); Сендега Р.В., Михалевиц М.К., Визгер Р.В., Этот сборник, 7, 636 (1970); 8, 153 (1971).
5. Истомина Б.И., Сухоруков Д.И., Сухорукова Н.А., Финкель-

- штейн Б.Л., Этот сборник, 14, 476 (1977).
6. Истомин Б.И., Баранский В.А., Этот сборник, 15, 215 (1978).
7. Истомин Б.И., Елисеева Г.Д., Финкельштейн Б.Л., Этот сборник 15, 525, (1978).
8. Истомин Б.И., Финкельштейн Б.Л., Сухоруков Ю.И., Донских В.И., Этот сборник, 14, 492 (1977).
9. Беккер Г., Введение в электронную теорию органических реакций, гл. 4. "Мир", М., 1977.
- Ю.Ингольд К., Теоретические основы органической химии, гл. 7. "Мир", М., 1973.
- II. Дрейпер Г., Смит Т., Прикладной регрессионный анализ, "Статистика", М., 1973.



## ИК-СПЕКТРЫ АМИДОВ И ГИДРАЗИДОВ ШАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

В.П.Черных, В.И.Макурина, П.А.Безуглый, З.Ф.Черных

Харьковский фармацевтический институт

Харьков, УССР

Поступило 10 января 1979 г.

Синтезированы замещенные амиды и гидразиды шавелевой кислоты, для которых сняты и интерпретированы ИК-спектры. Осуществлена корреляция частот валентных колебаний CO и SO<sub>2</sub> групп с  $\epsilon$ -константами Гаммета.

Ранее [1-4] нами был получен ряд производных шавелевой кислоты, для которых изучены кислотно-основные и спектральные свойства и проведена корреляция последних с  $\epsilon$ -константами Гаммета.

Продолжая исследование реакционной способности производных шавелевой кислоты мы синтезировали гидразиды замещенных ариламинов шавелевой кислоты  $RC_6H_4NHNHCONHNH_2$  (I), фениламины аренсульфогидразидов шавелевой кислоты  $p-RC_6H_4SO_2NHNHCONHNC_6H_5$  (II), ароилгидразиды бензолсульфогидразидов шавелевой кислоты  $C_6H_5NHNHCONHNHNSOC_6H_4R-p$  (III) и замещенные ароилгидразиды  $p$ -толуолсульфогидразидов шавелевой кислоты  $p-CH_3C_6H_4SO_2NHNHCONHNHNSOC_6H_4R-p$  (IV).

Синтез гидразидов (I) проводился в результате гидразинолиза эфиров арилоксиаминовой кислоты, соединения (II) - по реакции амидирования эфиров аренсульфогидразидов шавелевой кислоты первичными ароматическими аминами, а ацилгидразиды (III) и (IV) получены ацилированием гидразидов аренсульфогидразидов шавелевой кислоты хлорангидридами карбоновых кислот.

Синтезированные соединения представляют собой бесцветные кристаллические вещества, растворимые в водных щелочах и органических растворителях.

Идентификация полученных соединений производилась с помощью ИК-спектров (табл.). ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в области 800-3600  $\text{см}^{-1}$  на призмах NaCl и LiF в таблетках KBr, концентрация 0,5%.

Таблица  
ИК-спектры соединений (I-IV)

№ соединения	R	$\nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{CO}}$	$\nu_{\text{SO}_2^{\text{ас}}}$	$\nu_{\text{SO}_2^{\text{с}}}$
I-1	p-CH <sub>3</sub>	3300	1680		
I-2	m-CH <sub>3</sub>	3335	1690		
I-3	H	3336, 3300	1676		
I-4	p-OCH <sub>3</sub>	3330, 3292	1685		
I-5	p-Cl	3350, 3300	1670		
I-6	m-Cl	3340, 3300	1680		
I-7	p-Br	3350, 3300	1670		
I-8	p-NO <sub>2</sub>	3345, 3285	1665		
II-1	H	3350, 3320, 3270	1712, 1690	1355	1174
II-2	CH <sub>3</sub>	3310, 3190	1705, 1690	1360	1170
II-3	OCH <sub>3</sub>	3360, 3305, 3270	1712, 1690	1362	1165
II-4	Br	3360, 3325, 3275	1718, 1692	1365	1175
II-5	NO <sub>2</sub>	3365, 3310, 3275	1710, 1690	1350	1178
III-1	H	3362, 3268, 3218	1690	1355	1180
III-2	Br	3370, 3288, 3218	1695	1358	1180
III-3	NO <sub>2</sub>	3190, 3130	1710, 1680	1358	1182
IV-1	H	3350, 3268, 3212	1695	1355	1178
IV-2	Br	3358, 3285, 3212	1690	1360	1178
IV-3	NO <sub>2</sub>	3180, 3128	1708	1355	1178

ИК-спектры всех групп соединений содержат полосы поглощения, характеризующие валентные колебания NH-групп (3130-3370  $\text{см}^{-1}$ ), а также карбонильных групп в области 1700  $\text{см}^{-1}$ . Для соединений (II-IV), кроме того, характерны полосы поглощения симметричных (1165-1182  $\text{см}^{-1}$ ) и ассимметричных (1355-1362  $\text{см}^{-1}$ ) валентных колебаний сульфонильной группы.

Для гидразидов (II-5), (III-3) и (IV-3), содержащих в своем составе группу  $\text{NO}_2$  проявляются частоты валентных колебаний этой группы в области  $1540 \text{ см}^{-1} (\nu_{\text{NO}_2^{\text{ас}}})$  и  $1330 \text{ см}^{-1} (\nu_{\text{NO}_2^{\text{с}}})$ .

Исследуемые соединения имеют в своем составе две карбонильные группы, связанные друг с другом простой связью. Как отмечается в литературе [5] для подобных соединений должна наблюдаться одна полоса валентных колебаний CO групп в области  $1700 \text{ см}^{-1}$ , если соединения имеют транс-расположение карбонильных групп и две полосы поглощения в этой области в случае цис-расположения CO групп. Дублетный характер карбонильных полос в ИК-спектрах соединений (II) свидетельствует о том, что для них проявляются симметричные колебания групп CO, что может быть связано с их цис-расположением. Для гидразидов (I, III, IV), по-видимому, характерно транс-расположение карбонильных групп.

Наличие у исследуемых соединений NH, CO и  $\text{SO}_2$  групп создает благоприятные условия для образования водородных связей как межмолекулярных так и внутримолекулярных. Такое предположение подтверждается ИК-спектрами гидразидов (I-IV). Поглощение, вызванное NH группами того же порядка, что и поглощения, обычно проявляемые при образовании водородных связей типа  $\text{NH} \cdots \text{O}$ .

ИК-спектральный анализ исследуемых соединений позволил выявить влияние заместителей в бензольном кольце аренсульфогидразидной части молекулы на характеристические колебания CO и  $\text{SO}_2$  групп. Для гидразидов (II) получено корреляционное уравнение связи между  $\nu_{\text{SO}_2^{\text{с}}}$  и  $\epsilon$ -константами Гаммета имеет вид:  $\nu_{\text{SO}_2^{\text{с}}} = 1171 + 22,3 \cdot \epsilon$  ( $r = 0,971$ ,  $s_0 = 5,3$ ). Из общей корреляции выпадает точка, соответствующая  $R = \text{NO}_2$ . Частоты валентных колебаний CO группы соединений (I) коррелируются с  $\epsilon$ -константами Гаммета:  $\nu_{\text{CO}} = 1679 - 16,8 \cdot \epsilon$  ( $r = 0,968$ ,  $s_0 = 6,1$ ). В общую корреляцию не включались  $\nu_{\text{CO}}$  мета-заместителей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П.А.Петюнин, В.П.Черных, В.И.Макурина, Реакц. способн. орган. соед., IX, в.1, 153 (1972).
2. В.П.Черных, В.И.Макурина, П.А.Петюнин, Реакц. способн. орган. соед., XI, в.1, 13 (1974).
3. П.А.Петюнин, В.П.Черных, В.И.Макурина, ЖОрХ, X, в. 12, 2584 (1974).
4. В.П.Черных, В.И.Макурина, П.А.Петюнин, ЖОрХ, XI, в. 3, 556 (1975).
5. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, изд. " Мир ", М., 143, (1971).

КИНЕТИКА АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ В СИСТЕМЕ  $H_2SO_4 - i-C_3H_7OH - H_2O$ . СВИДЕТЕЛЬСТВА АССОЦИАЦИИ СУЛЬФОНАТ-АНИОНА.

А.А.Зеркаленков, О.И.Качурин

Институт физико-органической химии и углеродимии АН УССР  
г. Донецк

Поступило 12 января 1979 г.

В плане осуществления программы изучения кислот-нокатализируемого С-алкилирования ароматических соединений<sup>1,2</sup> в данной работе исследовано влияние среды на скорость изопропилирования бензолсульфокислоты в системе  $H_2SO_4 - i-C_3H_7OH - H_2O$ . Область составов указанной системы выбрана так, чтобы получить сведения о реакционной способности как недиссоциированной сульфокислоты, так и сульфонат-аниона.

## Результаты и их обсуждение.

Реакция изучалась в условиях псевдопервого порядка по субстрату и постоянном соотношении бензолсульфокислота (натриевая соль) : изопропанол : серная кислота, равном 1:100:300. Количество воды в системе варьировалось от 0,18 до 1,35 молей на моль серной кислоты, что позволило перекрыть диапазон функции кислотности  $H_0$  системы от -8,8 до -6,14. Константы скорости первого порядка и изомерный состав кумолсульфокислот для различных сред приведены в табл. I.

Изопропилирование бензолсульфокислоты в системе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ - $\text{H}_2\text{O}$  при 25°C.  
Таблица I.

Концентрация используемой кислоты вес%.	Кислотность среды, -Но.	$k \cdot 10^6$ , мин <sup>-1</sup> .	Соотношение молярных долей		
			орто	мета	
96,85	8,82	140	1,1	88,6	10,3
95,67	8,64	78	1,4	89,9	8,6
94,50	8,45	62	1,5	88,6	10,0
92,95	8,20	33	1,5	88,4	10,1
92,00	8,05	26	1,8	88,6	9,6
90,90	7,87	23	1,6	88,1	10,3
89,91	7,72	15	2,3	87,4	10,3
88,79	7,54	10	2,3	86,5	11,2
87,05	7,26	5,6	2,9	86,1	11,1
85,03	6,93	3,0	3,9	84,7	11,4
83,07	6,62	1,9	4,8	82,1	13,0
80,12	6,14	0,81	5,6	81,7	12,8

Известно, что в водно-сернокислотных растворах бензолсульфокислота диссоциирована наполовину при кислотности  $\text{pH} = -7,9^4$ . В системе  $\text{H}_2\text{SO}_4 - i\text{-PrOH} - \text{H}_2\text{O}$ , как показывает рис. I, при близких значениях кислотности также происходит изменение спектра бензолсульфокислоты, которое можно приписать ионизации (индикаторное отношение  $\alpha_{\text{вн}}/\alpha_{\text{в}} = 1$  при  $\text{pH} = -7,7$ ).

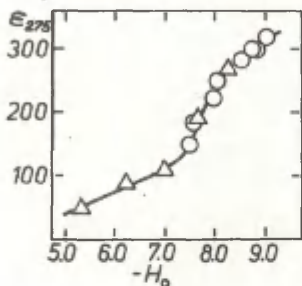


Рис. I. Зависимость молярного коэффициента экстинкции бензолсульфокислоты в системе  $\text{H}_2\text{SO}_4 - i\text{-PrOH}(n\text{-PrOH}) - \text{H}_2\text{O}$  от кислотности среды при  $25^\circ\text{C}$ ;  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 4,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, кювета 0,200 см.  $\Delta$  - Данные для  $i\text{-PrOH}$ ;  $\circ$  - для  $n\text{-PrOH}$ .

Таким образом, кинетика алкилирования бензолсульфокислоты изучалась в диапазоне кислотности, включающем область ионизации субстрата.

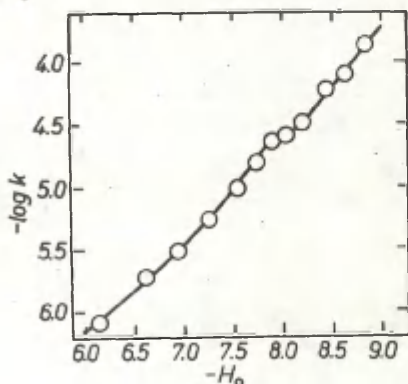


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости изопропилирования бензолсульфокислоты от кислотности среды  $\text{pH}$ .

На рис.2 представлена зависимость логарифма константы скорости алкилирования бензолсульфокислоты от функции кислотности системы. Как видно, в области  $7,8 < -\text{No} < 8,4$  линия зависимости сигмоидно искривлена. Поэтому, и учитывая также, что в той же области кислотности происходит изменение спектра бензолсульфокислоты (см.рис.1), можно связать перегиб зависимости  $\lg k$  от  $\text{No}$  с ионизацией субстрата. Обращает, однако, на себя внимание чрезвычайно малые различия реакционной способности недиссоциированной сульфокислоты и предполагаемого сульфонат-иона: взаимное вертикальное смещение ветвей кривой, отвечающих этим двум формам, составляет всего 0,12 логарифмической единицы (около 30% в значении константы). В то же время появление единичного заряда на заместителе обычно изменяет его  $\sigma$ -константу на  $0,5 + 1,3$  единицы, что должно было выразиться в изменении константы скорости алкилирования не менее, чем на порядок. Для оценки воспользуемся известными значениями  $\sigma_{\text{SO}_3^-} = 0,05^5$  и  $\sigma_{\text{SO}_3\text{H}} = 0,56^6$ . Отсутствующее в литературе значение реакционной постоянной  $\rho$  можно вычислить на основании ряда данных<sup>7-13</sup> по изопропилированию толуола в различных условиях, что приводит к средней ее величине  $-2,5$ . Учитывая, что основным продуктом реакции на стадии монозамещения является мета-изомер и что его количество в интервале кислотности  $7,5 < -\text{No} < 8,5$  меняется незначительно (см. табл.1) получим:

$$\lg \frac{k_{\text{SO}_3^-}}{k_{\text{SO}_3\text{H}}} \approx \lg \frac{f_{\text{SO}_3^-}}{f_{\text{SO}_3\text{H}}} = -2,5 \cdot (0,05 - 0,56) = 1,28$$

Разительное несоответствие между наблюдаемыми и вычисленными эффектами диссоциации  $\text{SO}_3\text{H}$ -группы в скоростях реакции, по-видимому, обусловлено характером реакционной среды. В водно-сернокислотной системе, как показывает анализ литературных данных, подобные несоответствия не имеют места. В качестве примера можно рассмотреть данные по сульфированию 2-фенилэтан-1<sup>4</sup> и 3-фенилпропан-1-сульфокислот<sup>15</sup>. Эти сульфокислоты ионизированы наполовину в 82-84%-ной серной кислоте<sup>16</sup>



и вблизи этого интервала составов среды (см.рис.3) также наблюдается сигмоидное искривление профиля скоростей против активности  $H_2S_2O_7$ . Разности логарифмов констант, отвечающих сульфокислоте и сульфонат-аниону (интерполированных к точке перегиба) можно рассчитать по данным работы<sup>15</sup> для 3-фенилпропан-1-сульфокислоты и приближенно для 2-фенилэтан-1-сульфокислоты<sup>14</sup> - в последнем случае имеющиеся данные не полностью перекрывают область ионизации кислоты. Соответствующие экспериментальные значения равны 0,30 и  $\geq 0,70$ . Ра с чет, подобный приведенному выше, но с учетом фактора проводимости метиленового звена  $Z = 0,39$  и значения  $\rho$  сульфирования  $-7,3^*$ ) дает величины удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными, а именно, 0,22 и 0,57.

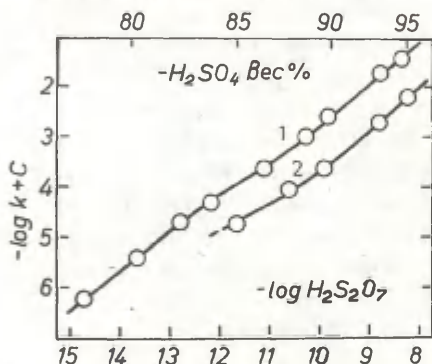


Рис.3. Зависимость логарифма константы скорости сульфирования 3-фенилпропан-1-сульфокислоты(1) и 2-фенилэтан-1-сульфокислоты(2) от активности  $H_2S_2O_7$ <sup>15, 14</sup>. (1) -  $C=0$ ; (2) -  $C=2$ .

Различное поведение сульфокислот в системе  $H_2SO_4 - H_2O$  и в тройной системе с изопропанолом (1/3 моля на моль  $H_2SO_4$ ) вероятно объясняется высокой склонностью сульфонат-анионов к ассоциации<sup>18, 19</sup>, чему должно способствовать снижение диэлектрической проницаемости среды.

Это объяснение полностью согласуется с различным УФ-спектральным поведением бензолсульфокислоты в изучаемой

\* ) Рассчитано по интерполированному (83%-ная  $H_2SO_4$ ) значению фактора селективности  $S_f$  сульфирования толуола<sup>17</sup>.

системе и в водной серной кислоте<sup>4</sup>. Положение и интенсивность полосы поглощения неионизированной формы бензолсульфо­кислоты в области запрещенного перехода  ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$  прак­тически одинаковы в обеих системах. Молярные коэффициенты экстинкции в максимуме полосы составляют:  $\epsilon_{\text{BH}}^{263} = 1110$  для системы  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$  и  $\epsilon_{\text{BH}}^{263} = 1140$  для водных раство­ров серной кислоты. В то же время максимальные различия в поглощении сульфокислоты и ее аниона в системе с изопро­панолом существенно меньше. Величины  $\Delta \epsilon^\lambda = \epsilon_{\text{BH}}^\lambda - \epsilon_{\text{B}^-}^\lambda$  соот­ветственно равны 90 и 600. Если учесть, что возмущающее  $\pi$ -электронную систему ядра влияние заместителя должно уве­личиваться в ряду: свободный сульфонат-анион ( $\epsilon_{\text{H}_2\text{SO}_4^-} = 0,09$ <sup>5</sup>) < ионная пара ( $\epsilon_{\text{H}_2\text{SO}_4^+ \text{H}^+} = 0,35$ <sup>18</sup>) < неионизированная суль­фогруппа ( $\epsilon_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,56$ <sup>6</sup>), то наблюдаемое в тройной систе­ме уменьшение различий между  $\epsilon_{\text{BH}}$  и  $\epsilon_{\text{B}^-}$  можно считать вполне закономерным.

Существенное различие рассматриваемых систем прояв­ляется также в величинах угловых коэффициентов зависимости логарифма индикаторного отношения от кислотности среды.

$$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}^4 : \lg J = -(0,73 \pm 0,03) \cdot \text{H}_0 - (7,9 \pm 0,1)$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O} : \lg J = -(2,0 \pm 0,2) \cdot \text{H}_0 - (15,4 \pm 1,5)$$

Поскольку переход из одной системы в другую почти не влия­ет на величину  $\epsilon_{\text{BH}}$ , указанные различия следует, по-види­мому, отнести за счет неодинакового поведения заряженной формы сульфокислоты. В первом случае оно сходно с поведе­нием протонированных первичных амидов ( $\lg J$  следует функ­ции  $\text{H}_A^4$ ), во втором - ионизированных трифенилкарбинолов ( $\lg J$  следует функции  $\text{H}_R$ ). Согласно Баннету<sup>20</sup> эти два клас­са оснований характеризуются существенно различными зна­чениями сольватационной постоянной:  $\varphi \approx 0,5$  для первичных амидов и  $-1,5 \leq \varphi \leq -1,0$  для трифенилкарбинолов. Если допу­стить, что в системе  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$  сульфонат-анион ассоци­ирован, то указанное сходство его поведения с ионами три­фенилкарбония не является неожиданным. Сольватационные тре-

бования ионной пары безусловно должны быть существенно меньшими, чем свободного сульфат-аниона.

Весьма показательны, что наблюдаемые в области перегиба кинетической зависимости и при меньших значениях кислотности среды изменения состава продуктов моноалкилирования (рис.4.) наиболее резко выражены для орто-изомера, т.е., в положении, ближайшем к возникающему заряженному центру.

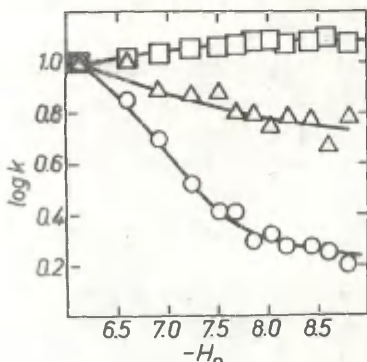


Рис.4. Влияние кислотности среды на изомерный состав продуктов моноалкилирования бензолсульфокислоты.  $\square$ ,  $\triangle$ ,  $\circ$  — соответственно относительное изменение количества мета-, пара-, и орто-кумолсульфокислот. За единицу для каждого изомера принято его содержание в среде с  $H_0 = -6,14$ .

Интересно, что содержание этого изомера продолжает расти и за пределом области ионизации. При этом одновременно наблюдаются отклонения от линейной зависимости  $\log k$  против  $H_0$  (см. ниже) в сторону увеличения констант скоростей. Эти факты могут свидетельствовать о том, что по мере разбавления системы водой происходит изменение структуры или частичная диссоциация участвующих в реакции ионных пар.

В интервале около  $\pm 0,8$  единиц  $H_0$  от области перегиба обе ветви зависимости могут быть аппроксимированы прямыми

$$\log k = -1,00 \cdot H_0 - 12,5 \quad S_0 = 0,02 \quad (\text{нижняя ветвь})$$

$$\log k = -0,96 \cdot H_0 - 12,3 \quad S_0 = 0,04 \quad (\text{верхняя ветвь})$$

с единичным наклоном. Близкие значения угловых коэффициентов получены нами ранее при изопрониировании ариламмониевых ио-

нов:  $-0,92$  для фениламмония<sup>1</sup> и  $-1,22$  для бензиламмония<sup>2</sup>. Подобный результат можно рассматривать как указание на то, что в переходном состоянии реакции участвует не свободный карбениевый ион, а частица оксониевopodobной структуры с сильно разрыхленной, но еще сохраняющейся связью между алкильной группой и кислородом<sup>21</sup>.

### Экспериментальная часть

Методика проведения опытов и анализ продуктов. Охлажденный в ледяной бане раствор  $\text{Na}$ -соли бензолсульфокислоты в серной кислоте смешивали с изопропанолом при  $t^\circ \leq 25^\circ\text{C}$  и термостатировали при  $25^\circ\text{C}$  в течение времени, необходимого для достижения глубины превращения 15-20%. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ГХ-анализа летучих производных образующихся алкилсульфокислот - соответствующих сульфотригидов, синтезируемых по одной из модификаций обычной методики<sup>22</sup>.

Пробы реакционной массы разбавляли ледяной водой, нейтрализовали раствором  $\text{NaOH}$ , упаривали и высушивали. Из полученной смеси соли сульфокислот выделяли экстракцией кипящим 90%-ным водным этанолом. Растворитель затем удаляли и переводили соли в сульфохлориды ( $\text{POCl}_3$ ,  $110^\circ\text{C}$ , 30 мин) и далее в сульфотригиды ( $\text{KF}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $150^\circ\text{C}$ , 1 час в ампуле). Анализ полученной смеси сульфотригидов проводили на приборе ЛХМ-8МД с пламенно-ионизационным детектором в условиях: колонка Эм/Эм с 5% силикона ХЕ-60 на Хроматоне N-AW-DMCS фр. 0,160-0,200мм, температура  $150^\circ\text{C}$ , скорость гелия 25 мл/мин. При этом наблюдалось полное разделение изомерных кумолсульфотригидов. Соотношение изомеров проведено по продуктам заведомо известного строения. Степень превращения определяли на основании расчета хроматограмм по методу внутренней нормировки. Для продуктов реакции вводились поправочные молярные коэффициенты чувствительности, определенные по отношению к бензолсульфотригиду на искусственных смесях.

**Спектральные измерения.** Особенность спектрального поведения системы  $H_2SO_4 - i-PrOH - H_2O$  состоит в том, что она имеет собственное поглощение в ближней УФ-области, которое возрастает с уменьшением количества присутствующей в ней воды и с течением времени. По этой причине в работе использовалась дифференциальная схема измерений, т.е., экстинкция субстрата определялась как разность между общим поглощением раствора при данной длине волны и собственным поглощением системы. В каждом случае для приготовления раствора субстрата и заполнения кюветы сравнения использовалась одна и та же свежеприготовленная смесь спирта с серной кислотой. Длина кювет (0,200 см) и концентрация бензолсульфокислоты ( $4,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) были выбраны таким образом, чтобы обеспечить надежность измерений во всем исследуемом диапазоне составов среды. В области с малым содержанием воды вместо изопропанола в систему вводили (см. рис. I) эквивалентное количество спирта нормального строения, как более устойчивого в этих условиях. Корректность такой замены была нами показана ранее<sup>3</sup>. Соблюдение закона Ламберта-Бугера-Бера было проверено для ряда длин волн в области сосуществования нейтральной и заряженной форм субстрата. В интервале концентраций бензолсульфокислоты от  $2,5 \cdot 10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л между величинами  $D$  и  $\epsilon_{\text{экст}}$  соблюдаются четкие линейные зависимости.

Измерения оптической плотности проводили при 25°C на спектрофотометре СФ-4А, несомненно большую чувствительность, чем регистрирующие приборы. Это обстоятельство оказалось существенным в виду значительного фонового поглощения исследуемой системы. На рис. 5 показан масштаб изменений интенсивности поглощения в области  ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$  перехода бензольного ядра, сопровождающих ионизацию субстрата ( $6,16 \leq -\text{Но} \leq 8,93$ ). Видно, что максимальные различия, как и в случае водно-сернистокислотных растворов бензолсульфокислоты<sup>4</sup>, наблюдаются на "хвосте" полосы. Молярные коэффициенты экстинкции при длине волны 275 нм приведены в таблице 2. Как видно из рис. I обе величины  $\epsilon_b$  и  $\epsilon_{\text{экст}}$  подвержены "эффекту среды"<sup>4</sup> их значения являются линейной функцией состава систе-

мы. По этой причине индикаторное отношение для различных сред рассчитывали на основании экстраполированных в область ионизации значений  $\epsilon_{\text{в}}$  и  $\epsilon_{\text{м}}$ . При этом полагали<sup>4</sup>, что линейный характер изменения этих величин сохраняется и в указанной области.

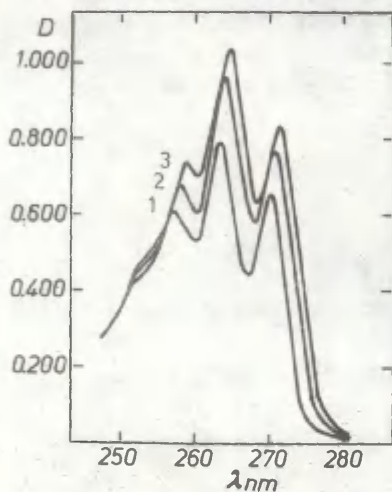


Рис. 5. Кривые поглощения бензолсульфокислоты в средах различной кислотности. Значения  $\lambda_0$  для 1, 2 и 3 соответственно равны: -6,16, -7,96 и -8,93.

Таблица 2.

Молярные коэффициенты экстинкции бензолсульфокислоты при  $\lambda = 275\text{nm}$  в средах различной кислотности.

$\lambda_{275}$	-Но	$\lambda_{275}$	-Но	$\lambda_{275}$	-Но
49	5,3	190	7,7	300	8,8
87	6,2	220	8,0	300	8,9
110	7,0	250	8,1	320	9,1
150	7,5	270	8,3		
180	7,6	280	8,6		

**Реактивы.** Для кинетических опытов использовались продажные препараты: изопропанол "хч", серная кислота "хч", моногидрат  $\text{Na}$ -соли бензолсульфокислоты "чда". Спектральные измерения проводили с изопропанолом "для УФ-спектроскопии" и н-пропанолом "хч"; серную кислоту "хч" дважды перегоняли

(первый раз над  $K_2Cr_2O_7$ ). Растворы серной кислоты необходимой концентрации во всех случаях готовили из трех запасных растворов с концентрациями 40, 95 и 100%. Точную концентрацию этих растворов устанавливали на основании пикнометрического измерения удельных весов. Для первого раствора - непосредственно, а для более концентрированных с предварительным их разбавлением известным количеством первого раствора до концентрации 55 - 60%. Средняя погрешность определения  $\pm 0,03\%$ .

### Литература

1. А.А.Зеркаленков, В.Г.Чехута, О.И.Качурин, ИВХО им Д.И. Менделеева, 22, № 4, 464, (1977).
2. А.А.Зеркаленков, О.И.Качурин, Кинетика и катализ, № 4, 1043, (1977).
3. А.А.Зеркаленков, О.И.Качурин, Деп. ВИНТИ № 2418 - 76 от 29.VI.1976.
4. H. Cerfontain, B.W. Schnitger, Res. Trav. Chim, 91, 199, (1972).
5. H. Zollinger, W. Buchler, C. Wittwer, Helv. Chim. Acta, 36, 1711, (1953).
6. A.C. Hopkinson, P.A.H. Wyatt, J. Chem. Soc., B, 530, (1970).
7. J. Olah, S.H. Flood, S.J. Kuhn, M.S. Moffat, N.A. Overchuck, J. Am. Chem. Soc., 86, 1046, (1964).
8. R. Sakae, O. Kurihara, A. Takematsu, J. Org. Chem., 36, 2753, (1971).
9. R. Sovacic, J. J. Hiller, J. Org. Chem., 30, 1581, (1965).
10. J. Olah, J. Nishimura, J. Am. Chem. Soc., 96, 2214, (1974).
11. E.H. Allen, L.D. Yates, J. Am. Chem. Soc., 83, 2799, (1961).
12. О.И.Качурин, Н.А. Дереза, Реакц. способн. орган. соедин. 13, вып. 3(47), 309, (1976).
13. H.C. Brown, C.R. Smoot, J. Am. Chem. Soc., 78, 6255, (1956).
14. A. Koeberg-Telder, Z.R.H. Nienhuis, H. Cerfontain, Canad. J. Chem., 51, 462, (1973).
15. H. Cerfontain, Z.R.H. Schaasberg-Nienhuis, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1413, (1973).

16. A. Koeberg-Telder, H. Cerfontain; J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 226 (1975)
17. H. Cerfontain, A. W. Kaandorp, L. Vollbracht, Rec. Trav. Chim., 82, 923, (1963).
18. В. М. Нуммерт, М. К. Уудак, Реакц. способн. орган. соедин., II, вып. 3(41), 599, (1975).
19. В. М. Нуммерт, там же, 13, вып. I(45), 153, (1976).
20. J. F. Bunnett, P. P. Olsen, Can. J. Chem., 44, 1899, (1966).
21. R. H. Boyd, R. W. Taft, Jr, A. P. Wolf, D. R. Christman, J. Am. Chem. Soc., 82, 4729, (1960).
22. А. П. Зарайский, О. И. Качурин, Реакц. способн. орган. соедин., 10, вып. I(35), 57, (1973).



КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ДИЕНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ ГЕКСАХЛОРЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИЕНОФИЛАМИ.

ХУП. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ N-АРИЛИМИДОВ ЭНДО-БИЦИКЛО/2,2,1/-ГЕПТЕН-5-ДИКАРБОНОВОЙ-2,3-КИСЛОТЫ.

М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, С.Н.Сүлейманов

Институт хлорорганического синтеза АН  
Азербайджанской ССР, г.Сумгаит.

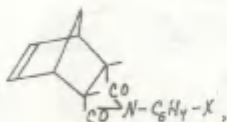
Поступило 15 января 1979 г.

Изучено влияние заместителей и температуры на скорость реакции диеновой конденсации гексахлорциклопентадиена (ГХЦПД) с N-(п- и м-арил)имидами эндо-бицикло/2,2,1/-гептен-5-дикарбонОВОЙ-2,3-кислоты (БГДК) в нитробензоле. Определены кинетические и термодинамические параметры активации реакции. Обнаружена линейная корреляция между логарифмами констант скоростей и  $\sigma$ -константами заместителей Гаммета. Проверено соблюдение изокINETического соотношения и определено значение изокINETической температуры для данной реакционной серии. Показано, что скорость реакции увеличивается по мере возрастания электронодонорных свойств заместителей.

Ранее<sup>1-3</sup> мы сообщили результаты изучения кинетики реакции диеновой конденсации гексахлорциклопентадиена (ГХЦПД) с ангидридами цис-4-циклогексен-1,2-дикарбонОВОЙ кислоты (4-ЦГДК) и эндо-бицикло/2,2,1/-гептен-5-дикарбонОВОЙ-2,3-кислоты (эндо-БГДК) и показали, что ангидрид эндо-БГДК активнее ангидрида цис-4-ЦГДК в 1,5-1,8 раза. Далее, сопоставление этих данных с данными для ангидридов цис, цис- и цис, транс-3-метил-4-ЦГДК показало большую диенофильную активность ангидрида эндо-БГДК (примерно в 2-3 раза) по сравнению с указанными ангидридами. На основании этих данных сделано заклю-

чение о том, что эндо-метиленовый мостик вносит существенный положительный вклад в активацию двойной связи эндо-БГДК.

В данной работе мы задались целью сопоставить диенофильную активность N-арилмидов эндо-БГДК с таковой аналогичных имидов цис-4-ЦГДК<sup>4</sup> в реакции с ГХЩД. В качестве диенофилов использованы N(п- и м-арил)имиды эндо-БГДК общей формулы:



I-УП

где X: п-ОН(I), п-ОСН<sub>3</sub>(II),  
п-СН<sub>3</sub>(III), Н(IV), м-ОСН<sub>3</sub>(V),  
п-Br(VI), п-NO<sub>2</sub>(VII).

Полученные значения констант скоростей вместе с уже известными <sup>4-6</sup> могут быть использованы для установления количественной связи между реакционной способностью и структурой исследованных соединений.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

Кинетика реакции имидов (I-УП) эндо-БГДК с ГХЩД изучалась полярографически как указано в наших предыдущих работах, при соотношении диенофила к диену равном 2:1, в нитробензоле в интервале температур 110-150°, продолжительность - 6 часов.

Константы скорости вычислены как средние из 2-3 параллельных опытов с применением методов математической статистики при надежности 0,95<sup>7</sup> и приведены в табл. I.

Как видно из данных этой таблицы, скорость реакции закономерно уменьшается с уменьшением степени электронодонорности заместителей; причем для заместителей п-ОН и п-NO<sub>2</sub> скорость реакции уменьшается в 8-4 раза в зависимости от температуры (при возрастании температуры указанная разница уменьшается).

Данные таблицы показывают, что реакционная способность исследованных диенофилов изменяется в зависимости от природы заместителя в следующей последовательности: п-ОН > п-ОСН<sub>3</sub> > п-СН<sub>3</sub> > Н > м-ОСН<sub>3</sub> > п-Br > п-NO<sub>2</sub>.

Таблица I.

Константы скорости реакции диеновой конденсации ГХЩД с N (п- и м-арил)имидами эндо-бицикло/2,2,1/-5-гептен-2,3-дикарбоновой кислоты в нитробензоле.

X	$k \cdot 10^6, \text{л/моль.сек. при } t, ^\circ\text{C}$				
	110	120	130	140	150
п-ОН	13,24 $\pm$ 0,13	23,56 $\pm$ 0,10	39,40 $\pm$ 0,22	71,33 $\pm$ 0,22	130,63 $\pm$ 0,78
п-ОСН <sub>3</sub>	10,47 $\pm$ 0,15	19,02 $\pm$ 0,26	33,99 $\pm$ 0,26	61,19 $\pm$ 0,25	111,11 $\pm$ 0,46
п-СН <sub>3</sub>	8,70 $\pm$ 0,11	16,22 $\pm$ 0,13	30,33 $\pm$ 0,26	56,07 $\pm$ 0,25	102,19 $\pm$ 0,54
н	6,48 $\pm$ 0,08	12,49 $\pm$ 0,17	19,52 $\pm$ 0,22	41,57 $\pm$ 0,31	77,39 $\pm$ 0,21
м-ОСН <sub>3</sub>	5,55 $\pm$ 0,09	10,59 $\pm$ 0,16	19,35 $\pm$ 0,39	36,25 $\pm$ 0,19	69,19 $\pm$ 0,34
п-Вг	4,21 $\pm$ 0,07	8,53 $\pm$ 0,09	16,58 $\pm$ 0,12	32,05 $\pm$ 0,38	61,65 $\pm$ 0,71
п-NO <sub>2</sub>	1,70 $\pm$ 0,06	3,28 $\pm$ 0,11	7,06 $\pm$ 0,25	14,65 $\pm$ 0,20	31,93 $\pm$ 0,36

Сопоставление полученных результатов с опубликованными ранее данными о реакционной способности N (п-арил)имидов пнс-4-ЦГДЖ<sup>4</sup> свидетельствует о более высокой реакционной способности (табл.2) N (п-арил)имидов БГДЖ.

Таблица 2.

Относительные данные констант скоростей реакции диеновой конденсации ГХЩД с N (п-арил)имидами эндо-БГДЖ и пнс-4-ЦГДЖ в нитробензоле.

X	t, °C			
	120	130	140	150
ОН	1,60	1,80	2,05	1,89
ОСН <sub>3</sub>	1,55	1,66	1,89	1,70
СН <sub>3</sub>	1,69	2,29	2,11	1,82
н	1,89	1,88	1,98	1,88
Вг	1,71	1,89	2,02	1,98

На рис. I приведена зависимость логарифмов констант ско-

ростей от  $\delta$  -констант заместителей Гаммета. Прямолинейный характер этой зависимости свидетельствует о том, что в ряду соединений (I-VI) определяющее влияние на реакционную способность оказывает индукционный эффект заместителя.

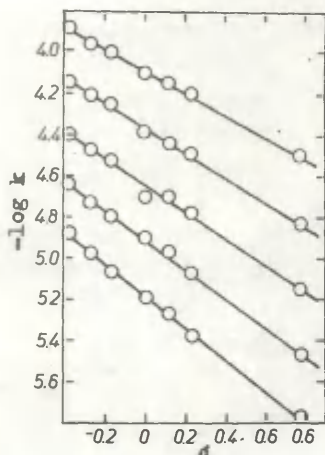


Рис. I Зависимость логарифмов констант скоростей от  $\delta$  - констант заместителей.

Для проверки этого условия нами проведен корреляционный анализ величин логарифмов констант скоростей ( $lg k$ ) с  $\delta$  -константами заместителей. Установлено, что  $lg k$  соединений (I-VI) в реакции с ГХЩД превосходно коррелируют с  $\delta$  -константами Гаммета, что соответствует нашим ранним результатам.<sup>4-6</sup>

В табл.3 приведены корреляционные уравнения, описывающие линейную зависимость  $lg k$  от заместителей.

Интересно заметить, что найденные корреляционные зависимости (табл.3) в сочетании с установленными ранее<sup>4-6</sup> для реакции с ГХЩД, правильно описывают поведение варьируемого заместителя X в Нарильном фрагменте

Таблица 3.

Корреляционные зависимости логарифмов констант скоростей с  $\delta$  -константами заместителей Гаммета.

$t, ^\circ C$	Корреляционные уравнения	$r$	$S$
110	$lg k = -5,183 - 0,764 \delta$	0,998	0,016
120	$lg k = -4,908 - 0,724 \delta$	0,998	0,014
130	$lg k = -4,647 - 0,645 \delta$	0,995	0,028
140	$lg k = -4,393 - 0,590 \delta$	0,998	0,015
150	$lg k = -4,089 - 0,524 \delta$	0,997	0,015

имидов соответствующих кислот; электронодонорные заместители во всех изученных реакционных сериях увеличивают, а электроноакцепторные снижают константу скорости. Это следует так же из отрицательных значений реакционной константы (табл. 3)

Найденные значения реакционной константы  $\beta$  близки по своей абсолютной величине к аналогичной константе приведенной в работах <sup>4-6</sup> для *N*-арилими́дов пнс-4-ЦГДК и пнс, пнс-3-Ме-4-ЦГДК. Следовательно, переходные состояния в реакциях диенового синтеза с участием изученных имидов этих рядов сходны по своей структуре.

Таблица 4.

Кинетические и термодинамические параметры активации реакции диеновой конденсации ГХЩД с *N*-(*p*- и *m*-арил)имидами (I-УП) эндо-БГДК в нитробензоле.

( $t = 110-150^\circ\text{C}$ ,  $\alpha = 0,95$ ,  $n = 6$ ,  $t_\alpha = 2,57$ )

№ со- еди- не- ния	X	$E_a$	$\lg A$	$\Delta H^\ddagger$	$-\Delta S^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger(403^\circ)$
		$\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$		$\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	э.е.	
I	<i>p</i> -ОН	$18,17 \pm 0,12$ $\gamma = 0,998$	$5,48 \pm 0,31$ $S = 0,024$	$17,42 \pm 0,46$ $\gamma = 0,998$	$35,96 \pm 1,16$ $S = 0,091$	$31,92$
II	<i>p</i> -ОСН <sub>3</sub>	$18,07 \pm 0,09$ $\gamma = 0,999$	$5,76 \pm 0,22$ $S = 0,017$	$18,07 \pm 0,36$ $\gamma = 0,999$	$34,71 \pm 0,89$ $S = 0,070$	$32,06$
III	<i>p</i> -СН <sub>3</sub>	$19,71 \pm 0,11$ $\gamma = 0,999$	$6,18 \pm 0,27$ $S = 0,022$	$18,95 \pm 0,28$ $\gamma = 0,999$	$32,79 \pm 0,70$ $S = 0,055$	$32,16$
IV	H	$20,38 \pm 0,23$ $\gamma = 0,996$	$6,40 \pm 0,55$ $S = 0,043$	$19,65 \pm 0,84$ $\gamma = 0,997$	$31,72 \pm 2,03$ $S = 0,159$	$32,43$
У	<i>m</i> -ОСН <sub>3</sub>	$20,11 \pm 0,10$ $\gamma = 0,999$	$6,21 \pm 0,25$ $S = 0,020$	$19,30 \pm 0,42$ $\gamma = 0,999$	$32,77 \pm 1,04$ $S = 0,082$	$32,50$
VI	<i>p</i> -Вγ	$21,39 \pm 0,13$ $\gamma = 0,998$	$6,83 \pm 0,32$ $S = 0,025$	$20,64 \pm 0,26$ $\gamma = 0,999$	$29,80 \pm 0,65$ $S = 0,051$	$32,64$
VII	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	$23,49 \pm 0,23$ $\gamma = 0,997$	$7,61 \pm 0,56$ $S = 0,045$	$22,76 \pm 0,81$ $\gamma = 0,998$	$26,19 \pm 1,99$ $S = 0,158$	$33,31$

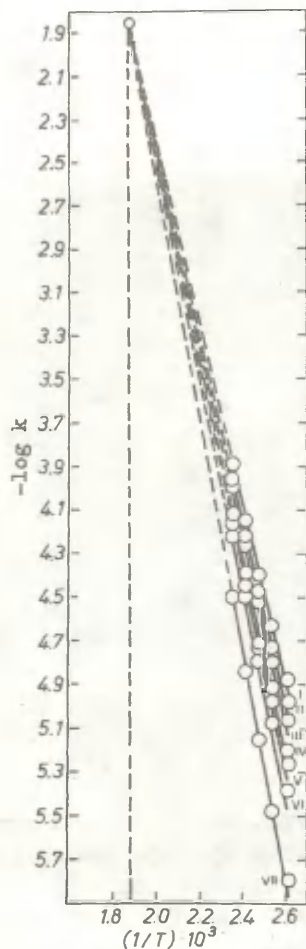


Рис.2. Зависимость логарифмов констант скоростей от обратной температуры.

относятся к одной изокINETической серии. Это вытекает также

В табл.4 представлены параметры активации изучаемой реакции, вычисленные из зависимости  $\lg k = f(1/T)$  (рис.2). Выяснилось, что характер изменения энтальпии ( $\Delta H^\ddagger$ ) и энтропии ( $\Delta S^\ddagger$ ) активации подобен таковым в ранее исследованных реакционных сериях<sup>4-6</sup>

Несмотря на сравнительно малое различие в численных значениях энергии активации ( $E_a$ ) и предэкспоненциального множителя ( $\lg A$ ) наблюдается закономерное увеличение этих параметров с уменьшением электронодонорных свойств заместителей (рис.2).

Изменения же в величинах свободной энергии активации ( $\Delta F^\ddagger$ ) в пределах исследованной реакционной серии незначительны, что связано с наличием компенсационного эффекта.

Проверка соблюдения изокINETической зависимости осуществлена несколькими методами.

Пересечение экстраполированных аррениусовских прямых в одной точке (рис.2), компенсационный характер изменения энтальпии и энтропии активации при сравнительно небольших изменениях свободной энергии активации в N-арилмидном фрагменте (рис.3а) свидетельствуют о том, что изученные реакции

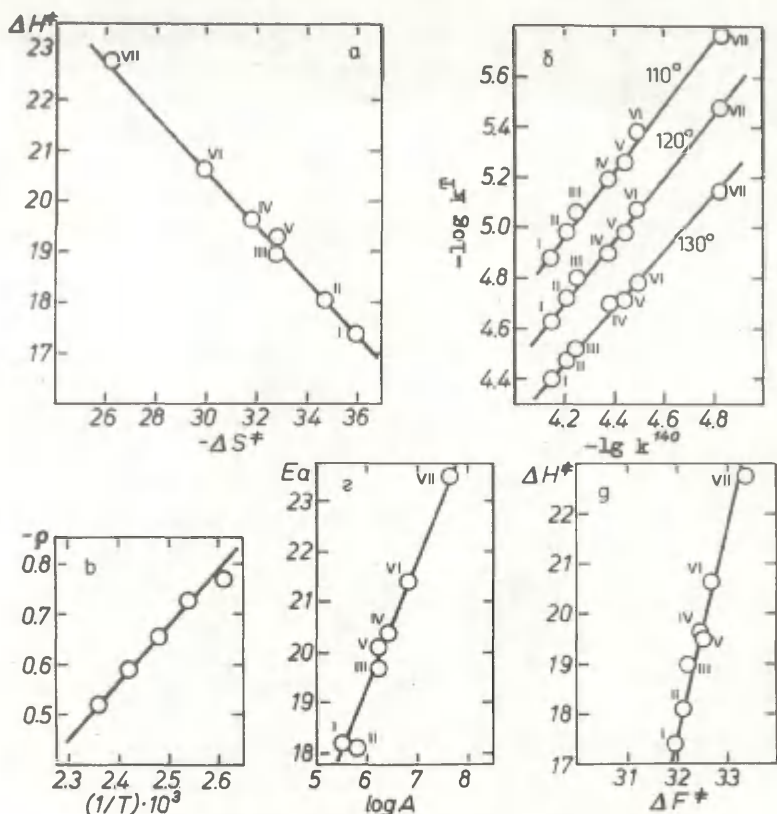


Рис.3(а-д). Зависимость энthalпии активации от энтропии активации (а), логарифмов констант скоростей при двух температурах (б), реакционной константы от температуры (в), энергии активации от предэкспоненциального множителя (г) и энthalпии активации от свободной энергии активации (д) реакции диеновой конденсации ГХЦД с имидами (I-VII).

из прямолинейности зависимостей Экспнера  $\lg k_{T_2} = (\lg k_{T_1})^2$  где  $T_2 > T_1$  (рис.3б), реакционной константы  $\rho$  от температуры (рис.3в), энергии активации от предэкспоненциального множителя (рис.3г), энтальпии активации от свободной энергии активации (рис.3д). Наличие указанных зависимостей позволяет достаточно надежно вычислить значения изокINETической температуры.

Таблица 5.

Корреляционные параметры уравнений  $y=ax+b$ , зависимостей кинетических и активационных параметров реакции диевой конденсации N-арилмидов эндо-БГДЖ и изокINETическая температура.

№ уравнения	X	Y	a	b	r	s	$\beta, K^\circ$
Ia	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$\lg k^T$	$-3,976 \pm 0,125$	$5,48 \pm 0,31$	0,998	0,024	555
Iб			$-4,122 \pm 0,088$	$5,76 \pm 0,22$	0,999	0,017	
Iв			$-4,314 \pm 0,110$	$6,18 \pm 0,27$	0,998	0,021	
Iг			$-4,399 \pm 0,102$	$6,21 \pm 0,25$	0,999	0,020	
Id			$-4,466 \pm 0,229$	$6,40 \pm 0,56$	0,996	0,043	
Iг			$-4,680 \pm 0,127$	$6,83 \pm 0,32$	0,998	0,025	
Iж			$-5,140 \pm 0,231$	$7,61 \pm 0,56$	0,997	0,045	
2a	$\lg k_{T_0}$	$\lg k_{110}$	$1,291 \pm 0,045$	$0,453 \pm 0,014$	0,997	0,025	564
2б		$\lg k_{120}$	$1,224 \pm 0,039$	$0,537 \pm 0,012$	0,997	0,022	534
2в		$\lg k_{130}$	$1,094 \pm 0,035$	$0,132 \pm 0,011$	0,997	0,020	560
3	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$\rho$	$-0,982 \pm 0,083$	$1,788 \pm 0,084$	0,990	0,016	549
4	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$543 \pm 15,40$	$36912 \pm 962$	0,998	0,121	543
5	$\Delta F^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$3,736 \pm 0,304$	$-101,62 \pm 0,395$	0,979	0,345	550
6	$\lg A$	$E_a$	$2,637 \pm 0,188$	$3,432 \pm 0,516$	0,988	0,311	576

Из данных таблицы 5 видно, что среднее значение изокINETической температуры ( $554 \pm 5^\circ K$ ) заметно выше температур эксперимента. Это предполагает основное влияние заместителей на энтро-



пийную составляющую свободной энергии активации<sup>9</sup>.

На основании полученных результатов можно прийти к выводу, что механизм реакции циклоприсоединения исследованной реакционной серии подобен ранее предложенному, включающему предреакционный комплекс с переносом электронов от диенофила к диену, лишь с той разницей, что благодаря жесткой структуре имидов эндо-БГДК по сравнению с имидами дис-4-ЦГДК, предреакционный комплекс имеет более организованную структуру.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Синтез исходных N-арилимидов эндо-БГДК (I-VII), очистка их, выходы и физико-химические характеристики приводятся в работе.<sup>10</sup>

Методика полярографического определения скорости реакций описана в предыдущих работах.<sup>1,4-6.</sup>

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, М.М.Гусейнов, С.Н.Сулейманов, *ЖОрХ*, 13, 561, 1977.
2. Н.Ф.Мусаева, С.Н.Сулейманов, А.А.Алескеров, М.С.Салахов сб. "Вопросы стереохимии" (1978) ( в печати).
3. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, С.Н.Сулейманов, сб. "Вопросы стереохимии " ( в печати).
4. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, Р.С.Салахова, А.А.Алескеров, С.Н.Сулейманов, Реакц.способн.орг.соед., 14, 307, 317 (1977)
5. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, А.А.Алескеров, С.Н.Сулейманов, Реакц.способн.орг.соед., 15(2), (1978).
6. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, С.Н.Сулейманов, А.А.Алескеров, Реакц.способн.орг.соед., 15, 3(1978).
7. Л.М.Батунер, М.Е.Позин, Математические методы в химической технике, Л., "Химия", 1971.
8. O. Exner, *Nature*, 201, 488 (1964).
9. В.А.Пальм "Основы количественной теории органических реакций", "Химия", Л., 1977.
10. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, С.Н.Сулейманов, А.А.Байрамов, *ЖОрХ* ( в печати).

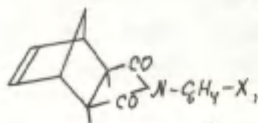
## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ДИЕНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ ГЕКСАХЛОРЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИЕНОФИЛАМИ.

XIII. Взаимосвязь реакционной способности и конфигурации N(п- и м-арил)имидов эндо- и экзо-бицикло/2,2,1/-гепт-5-дикарбоновой-2,3-кислоты.

Н.Ф.Мусаева, М.С.Салахов, С.Н.Сүлейманов

Исследована кинетика реакции диеновой конденсации N-арилимидов экзо-бицикло/2,2,1/-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (БГДК) с гексахлорциклопентадиеном (ГХЦПД) в нитробензоле при различных температурах. Определены кинетические и термодинамические параметры активации процесса. Обнаружена превосходная корреляция между логарифмами констант скоростей и индукционными  $\Sigma$ -константами Гаммета. Выявлена большая реакционная способность диенофилов экзо-конфигурации по сравнению с соответствующими эндо-соединениями. Вычислены значения изокинетической температуры, на основании чего сделан вывод о единстве механизма реакции диенофилов изучаемой реакционной серии.

В одной из предыдущих работ<sup>1</sup> нами на примере эндо- и экзо-ангидридов и фенилимидов бицикло/2,2,1/-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (БГДК) показано, что реакционная способность диенофилов экзо-конфигурации в реакции с гексахлорциклопентадиеном (ГХЦПД) больше таковой соответствующих эндо-соединений. В плане дальнейшего изучения этого вопроса в настоящей работе нами исследована кинетика реакции диеновой конденсации N-арилимидов экзо-БГДК<sup>2</sup> общей структуры



I-VII

X: п-OH(I), п-OCH<sub>3</sub>(II),  
п-CH<sub>3</sub>(III), H(IV), м-OCH<sub>3</sub>(V)  
п-Br(VI), п-IO<sub>2</sub>(VII).

с ГХЩД в условиях аналогичных условиям предыдущей работы<sup>3</sup>, а полученные кинетические закономерности процесса использованы для описания вклада экзо-конфигурации в их реакционную способность.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.

Кинетика исследуемой реакции описывается уравнением общего второго порядка: первого-по диену и первого-по диенофилу. Константы скорости, полученные из этого уравнения на основании уменьшения концентрации ГХЩД, измеренные полярографически по 2-3 параллельным опытам, приведены в табл. I.

Таблица I.

Константы скорости ( $k \cdot 10^6$ , л/моль.сек) реакции диеновой конденсации N-арилмидов экзо-БГДК (I-УП) с ГХЩД в нитро-бензоле при различных температурах.

X	I10	I20	I30	I40	I50
p-OH	23,67±0,16	41,45±0,06	68,77±0,46	119,73±0,41	213,06±2,45
p-OSn	18,50±0,64	32,61±0,31	57,04±0,23	100,69±0,20	175,35±1,17
p-CH <sub>3</sub>	15,41±0,23	27,95±0,36	50,22±1,09	92,70±1,06	165,45±1,43
H	11,45±0,15	22,40±0,28	35,16±0,34	69,01±1,72	126,97±1,00
m-OSn	10,06±0,23	18,62±0,20	33,16±0,33	61,22±0,58	116,02±0,27
p-Vt	7,45±0,14	14,85±0,08	28,81±0,20	54,75±0,31	101,99±0,63
p-NO <sub>2</sub>	3,11±0,17	5,83±0,23	12,48±0,18	25,59±0,40	54,73±0,26

Из табл. I видно, что константа скорости в ряду исследованных соединений увеличивается с ростом температуры и электронодонорных свойств заместителей. Аналогичные закономерности были установлены для реакции диеновой конденсации N-арилмидов эндо-БГДК с ГХЩД<sup>3</sup>: электронодонорные заместители ускоряют реакцию, а электроноакцепторные - тормозят.

При рассмотрении параметров активации процесса (табл. 2) видно, что величины энергии активации и  $\lg A$ , в основном, возрастают с уменьшением электронодонорных свойств заместите-

Таблица 2.

Кинетические и термодинамические параметры активации реакции деновой конденсации  
 ГХЩС с N-(п-к м-арил) имидами экзо-цикло/2,2,1/-гептен-5-дикарбоновой-2,3-  
 кислоты в нитробензоле.

№ со- еди X не ний	$E_a$ , ккал/моль	$\lg A$	$\tau$	$\delta$	$\Delta H$ , ккал/моль	$-\Delta S^\ddagger$ , э.е.	$\tau$	$\delta$	$\Delta S^\ddagger$ (403°K), ккал/ моль
I п-OH	17,41±0,137	5,30±0,34	0,9980	0,0270	16,67±0,44	36,76±1,10	0,9989	0,0866	31,48
II п-OCH <sub>3</sub>	17,99±0,110	5,53±0,273	0,9989	0,0216	17,22±0,29	35,80±0,73	0,9995	0,0578	31,65
III п-CH <sub>3</sub>	19,01±0,078	6,03±0,193	0,9995	0,0152	18,24±0,41	33,50±1,03	0,9992	0,0812	31,74
IV H	19,14±0,82	5,90±1,98	0,9460	0,1564	18,38±0,68	33,75±1,64	0,9970	0,1296	31,99
V м-OCH <sub>3</sub>	19,45±0,16	6,09±0,370	0,9979	0,0305	18,67±0,47	33,25±1,16	0,9990	0,0914	32,07
VI п-Br	20,91±0,078	6,80±0,193	0,9995	0,0152	20,15±0,25	29,94±0,62	0,9998	0,0493	32,21
VII п-INO <sub>2</sub>	23,06±0,192	7,59±0,48	0,9978	0,0378	22,28±0,81	26,25±2,02	0,9980	0,1599	32,86

ля в N-арилимидном фрагменте, при этом в координатах  $\lg k - \frac{1}{T}$  обнаружено пересечение прямых в интервале температур 532±5°K, что указывает на возможность существования изокINETического соотношения в исследуемой реакционной серии (рис. 1).

Полученные значения энтальпии ( $\Delta H^\ddagger$ ) и энтропии ( $\Delta S^\ddagger$ ) активации хорошо согласуются с предположением об участии в реакции донорно-акцепторных комплексов с переносом заряда<sup>4</sup>; сильно отрицательные значения энтропии активации можно объяснить образованием высокоорганизованного переходного состояния. Величина  $\Delta S^\ddagger$  уменьшается при увеличении электронодонорного характера заместителя.

Надо отметить, что реакционная способность исследуемых серий N-арилимидов экзо-БГДК (I-III) превосходно коррелирует с  $\Sigma$ -константами Гаммета (рис. 2). Это позволяет выяснить общность линейного характера изменения свободной энергии в эндо- и экзо-ряду N-замещенных имидов БГДК в данной реакции.

Относительно небольшие отрицательные значения реакционной константы  $\rho$  (табл. 3) для экзо-соединений указывают на меньшую чувствительность реакции к электронным влияниям заместителей (как и в случае эндо-изомеров<sup>3</sup>) и свидетельствуют о незначительном разделении зарядов в переходном состоянии. Это подтверждает и молекулярный механизм реакции диенового синтеза.

Таблица 3.

Параметры корреляционной зависимости  $\lg k$  соединений (I-III) от  $\Sigma$ -констант заместителей.

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho$	$\lg k_0$	$r$	$S$
110	-0,753±0,042	-4,926±0,055	0,992	0,040
120	-0,723±0,018	-4,660±0,024	0,998	0,017
130	-0,641±0,019	-4,410±0,031	0,997	0,018
140	-0,575±0,016	-4,140±0,027	0,998	0,015
150	-0,502±0,015	-3,873±0,029	0,998	0,014

Для количественной оценки вклада конфигурации в реакцион-

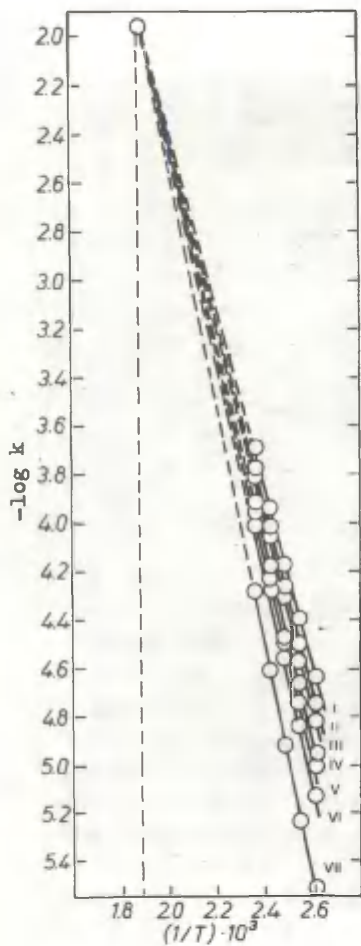


Рис. 1. Зависимость логарифмов констант скоростей от обратной температуры.

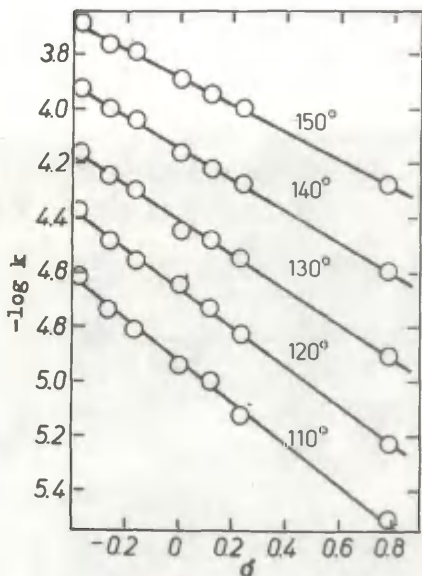


Рис. 2. Зависимость логарифмов констант скоростей от  $\sigma$ -констант заместителей.

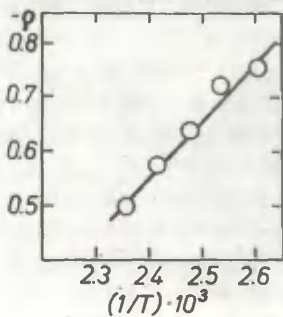


Рис. 3. Зависимость реакционной константы  $\rho$  от температуры.

был способностью нами проведен (табл.4) сопоставительный анализ констант скоростей N-арилмидов эндо- и экзо-БГДК.

Таблица 4.

Относительные величины констант скоростей N-арилмидов  
БГДК экзо- и эндо-конфигурации в реакции с ГХЩД

X	$k_{экзо} / k_{эндо}$ , при $t, ^\circ C$					Среднее
	110	120	130	140	150	
p-OH	1,78	1,76	1,74	1,68	1,65	1,71 $\pm$ 0,03
p-OCH <sub>3</sub>	1,76	1,71	1,68	1,64	1,58	1,67 $\pm$ 0,03
p-CH <sub>3</sub>	1,77	1,72	1,66	1,65	1,62	1,68 $\pm$ 0,02
H	1,76	1,79	1,80	1,66	1,64	1,73 $\pm$ 0,03
m-OCH <sub>3</sub>	1,81	1,74	1,71	1,69	1,67	1,73 $\pm$ 0,02
p-Cl	1,76	1,74	1,73	1,70	1,68	1,72 $\pm$ 0,01
p-NO <sub>2</sub>	1,82	1,79	1,76	1,74	1,71	1,76 $\pm$ 0,01

Как видно из данных таблицы 4 скорость реакции диеновой конденсации с ГХЩД заметно зависит от эндо- и экзо-конфигурации имидного кольца исходных N-арилмидов БГДК; влияние заместителей в случае экзо-конфигурации проявляется в большей степени ( в 1,6-1,8 раза), чем в случае диенофилов эндо-ряда.<sup>3</sup> Причем отношение  $k_{экзо} / k_{эндо}$  для каждой температуры практически не зависит от электронодонорной и -акцепторной природы заместителей фенильного кольца. Этот факт указывает на то, что индукционное действие заместителей ароматического кольца на реакционный центр имеет единый характер в ряду N-арилмидов эндо- и экзо-БГДК.

Относительно меньшее значение скорости реакции для эндо-диенофилов может быть связано с уменьшением электронной плотности у двойной связи бициклопентенового кольца, обусловленной сопряжением с  $\pi$ -электронами атомов углерода карбонильных групп через пространство и, таким образом, приводящим к сниже-

нию стабилизации ориентировочного комплекса.

Интересно заметить, что отношение  $k_{\text{экзо}}/k_{\text{эндо}}$  для всех заместителей с ростом температуры линейно убывает (табл.4) и имеет общую точку пересечения (см.рис.4г), отвечающую изокинетической температуре, равной  $(434 \pm 4)^\circ\text{K}$ . Закономерное уменьшение отношения  $k_{\text{экзо}}/k_{\text{эндо}}$  при увеличении температуры процесса хорошо согласуется с существованием изокинетической зависимости в ряду аналогичных соединений. Так, в предыдущих работах, посвященных реакции диеновой конденсации N-замещенных арилимидов дис-4-ЦДК<sup>5,6</sup>, дис, дис-3-метил-4-ЦДК<sup>4,6</sup> и эндо-БГДК<sup>3</sup> было найдено существование изокинетической зависимости с температурой  $\beta$ , соответственно равной 499, 578 и  $554^\circ\text{K}$ . Изокинетическая температура ( $\beta$ ) для настоящей реакционной серии была определена целым рядом методов, рекомендуемых теорией<sup>7</sup>, а также нами на основании изменения относительных величин констант скоростей N-арилимидов БГДК экзо- и эндо-конфигурации в зависимости от температуры, а её значения составили (табл.5) из зависимостей  $\lg k - \frac{1}{T}$  (рис.1),  $\rho - \frac{1}{T}$  (рис.3),  $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$ ,  $\lg k_{\text{эндо}} - \lg k_{\text{экзо}}$ ,  $E_{\text{эндо}} - E_{\text{экзо}}$ ,  $\Delta H^\ddagger - \Delta F^\ddagger$ ,  $k_{\text{эндо}}/k_{\text{экзо}} - \frac{1}{T}$  (рис.4а-г), в среднем  $(532 \pm 3)^\circ\text{K}$ .

Существование изокинетической зависимости и близость значений изокинетической температуры к значениям в предыдущих работах говорят о том, что соединения настоящей реакционной серии не изменяют основного направления протекания реакции диеновой конденсации ГХЦД с N-замещенными арилимидами изученных рядов.

Таким образом, данные, полученные в настоящей работе хорошо согласуются с данными о влиянии заместителей на скорость реакции диеновой конденсации ГХЦД с N-арилимидами различных циклических диенофилов и подтверждают ранее сделанный вывод об образовании донорно-акцепторных комплексов с переносом заряда в переходном состоянии.



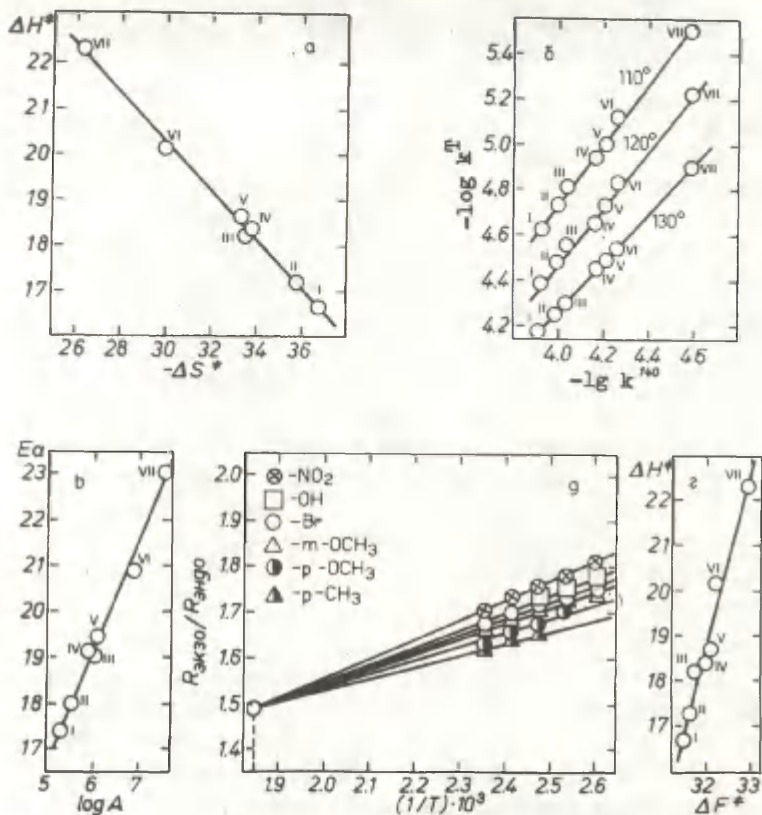


Рис.4 (а-д) Зависимость энthalпии активации от энтропии активации (а), логарифмов констант скоростей при двух температурах (б), энергии активации от предэкспоненциального множителя (в), энthalпии активации от свободной энергии активации (г), отношение констант скоростей экзо- и эндо-*N*-ариллимидов от обратной температуры (д) реакции диеновой конденсации ГХЩД с имидами (I-VII)

Таблица 5.

Корреляционные параметры уравнений  $y=ax+b$ , зависимостей кинетических и активационных параметров реакции диевой конденсации N-(п- и м-арил)имидов экзо-БГДК и изокинетическая температура.

№ уравнения	x	y	a	b	r	S	$T, K^{\circ}$
Iа			$-3,812 \pm 0,137$	$5,30 \pm 0,34$	0,998	0,027	532
Iб			$-3,937 \pm 0,110$	$5,53 \pm 0,27$	0,998	0,022	
Iв			$-4,161 \pm 0,079$	$6,03 \pm 0,19$	0,999	0,015	
Iг	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$\lg k^T$	$-4,256 \pm 0,155$	$6,09 \pm 0,37$	0,997	0,030	
Id			$-4,187 \pm 0,82$	$5,90 \pm 1,98$	0,946	0,156	
Ie			$-4,576 \pm 0,079$	$6,81 \pm 0,19$	0,999	0,015	
Iж			$-5,046 \pm 0,191$	$7,59 \pm 0,48$	0,997	0,038	
2а		$\lg k_{110}$	$1,313 \pm 0,044$	$0,507 \pm 0,013$	0,997	0,024	551
2б		$\lg k_{120}$	$1,252 \pm 0,044$	$0,523 \pm 0,013$	0,997	0,024	518
2в		$\lg k_{130}$	$1,1141 \pm 0,016$	$0,2025 \pm 0,005$	0,999	0,009	528
3	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$\rho$	$-1,042 \pm 0,092$	$1,947 \pm 0,230$	0,987	0,018	535
4	$\Delta S^{\ddagger}$	$\Delta H^{\ddagger}$	$526 \pm 14,10$	$36028 \pm 1090$	0,981	0,124	526
5	$\Delta S^{\ddagger}$	$\Delta H^{\ddagger}$	$4,065 \pm 0,365$	$-11126 \pm 0,456$	0,980	0,480	534
6	$\lg A$	$E_a$	$2,418 \pm 0,088$	$4,630 \pm 0,324$	0,997	0,169	528

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, С.Н.Сулейманов, сб. "Вопросы стереохимии, (1978) ( в печати).
2. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, С.Н.Сулейманов, А.А.Байрамов, ЖОРХ ( в печати).
3. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, С.Н.Сулейманов, предыдущее со-общение.
4. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, А.А.Алескеров, С.Н.Сулейманов, Реакт.способн.орг.соед., 15, 272 (1978).
5. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, Р.С.Салахова, А.А.Алескеров,

- С.Н.Сулейманов, Реакт.способн.орг.соед.,14, 313(1977).
6. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, С.Н.Сулейманов, А.А.Байрамов, А.А.Алескеров, Реакт.способн.орг.соед.,15, (3)(1978).
7. В.А.Пальм, "Основы количественной теории органических реакций", Химия, Л., 1977г.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ДИЕНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ ГЕКСАХЛОРОЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИЕНОФИЛАМИ.

XIX. ПМР-СПЕКТРЫ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ N(П-АРИЛ)ИМИДОВ ЭНДО- И ЭКСО-БИЦИКЛО/2,2,1/-ГЕПТ-5-ЕН-ДИКАРБОНОВОЙ-2,3-КИСЛОТЫ

М.С.Салахов, Н.Ф.Мусиева, С.Н.Сулейманов  
А.А.Байрамов

Институт хлороорганического синтеза АН  
Азерб.ССР, г.Сумгаит

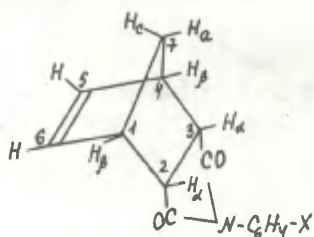
Поступило 14 января 1979 г.

Исследованы ПМР-спектры N-замещенных фенил-имидов ряда эндо- и экзо-бицикло/2,2,1/-гепт-5-ен-дикарбоновой-2,3-кислоты.

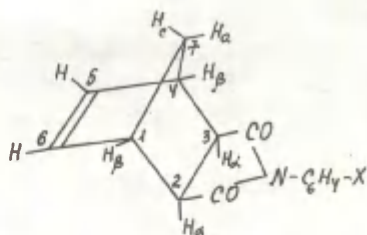
Выявлена линейная зависимость химических сдвигов протонов двойной связи от  $\rho$ -констант заместителей Гаммета, а также их логарифмов констант скоростей реакции исследованных имидов и с гексахлорциклопентадиеном.

В одной из наших предыдущих работ<sup>1</sup> сделана попытка изучить зависимость реакционной способности N-замещенных фенил-имидов дис-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (дис-4-ЦГДК) в реакции с гексахлорциклопентадиеном (ГХЦПД) от химических сдвигов ( $\delta$ ) протонов двойной связи циклогексенового кольца. Наблюдалась приблизительная корреляция между логарифмами констант скоростей этих реакций и химсдвигами протонов двойной связи.

В продолжение этих исследований в этом сообщении рассматриваются корреляционные зависимости химсдвигов в ПМР-спектрах N(п-арил)имидов эндо-(I-VI) и экзо-(VII-XII) бицикло/2,2,1/-гепт-5-ен-дикарбонowych-2,3-кислот (эндо- и экзо-БГДК) от  $\rho$ -констант заместителей Гаммета, а также от их реакционной способности в реакции Дильса-Альдера с ГХЦПД.



I-VI



VII-XII

где X: *p*-OH (I-VI), *p*-OCH<sub>3</sub> (VII-IX), *p*-CH<sub>3</sub> (X, XI),  
H (XII-X), *p*Br (XIII-XV), *p*-ClO<sub>2</sub> (XVI-XVII).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.

В таблице I представлены данные ПМР-спектров **II** (*p*-арил) имидов эндо- и экзо-БГДК, впервые измеренные в ходе настоящих исследований. Эндо- и экзо-конфигурация указанных имидов вытекает из способов получения и идентификации их структур химическим и ПМР-спектроскопическим методами, которые описаны нами в работе.<sup>2</sup>

Как видно из данных табл. I химсдвиги протонов изменяются в зависимости от природы заместителей в фенильном кольце. Так, для эндо- и экзо-рядов **II**-замещенных имидов БГДК наблюдаются довольно заметные сдвиги протонов при переходе от **II**-фенилимидов к **II** (*p*-арил)замещенным имидам. Например, химсдвиги  $H^7$  син- и  $H^7$  анти-протонов значительно зависят от природы заместителя в ароматическом кольце и отличаются от незамещенных в фенильном кольце соединений.

В случае имидов БГДК, как и прежде<sup>1</sup>, наблюдается увеличение значений химсдвигов с ростом электроакцепторности заместителей в ароматическом кольце, что означает уменьшение электронной плотности по кратной связи<sup>3</sup>. Механизм такой передачи индукционного эффекта **II**-заместителя сегодня не ясен, хотя в наших ранних работах<sup>4,5</sup> изменение реакционной способности таких диенофилов в реакции с ГХДД интерпретировалось

Таблица I.

Влияние заместителей на химсдвиги протонов в ПМР-спектрах N-(п-арил)имидов эндо-(I-VI) и экзо-(VII-XII) бицикло/2,2,1/-гепт-5-ен-дикарбоновой-2,3-кислоты.

(Нумерация соединений соответствует тексту)

№ соедине- ния.	Замести- тель, X	Химические сдвиги протонов, $\delta$ , м.д.				
		H <sup>7</sup> анти	H <sup>7</sup> син	H <sub><math>\alpha</math></sub>	H <sub><math>\beta</math></sub>	CN=CH
I	OH	1.40	1.60	3.20		6.01
II	CH <sub>3</sub> O	1.43	1.62	3.23		6.08
III	CH <sub>3</sub>	1.47	1.65	3.27		6.10
IV	H	1.49	1.69	3.30		6.15
V	Br	1.57	1.75	3.45		6.18
VI	NO <sub>2</sub>	1.70	1.85	3.55		6.21
VII	OH	1.27	1.43	2.69	3.15	6.12
VIII	CH <sub>3</sub> O	1.29	1.48	2.67	3.16	6.15
IX	CH <sub>3</sub>	1.35	1.54	2.72	3.22	6.20
X	H	1.37	1.56	2.78	3.28	6.25
XI	Br	1.38	1.58	2.80	3.30	6.27
XII	NO <sub>2</sub>	1.40	1.68	2.87	3.32	6.32

как результат электронного взаимодействия имидного кольца с реакционным центром через пространство.

Исходя из этих результатов можно было ожидать, что для N-арилимидов БГДК эндо- и экзо-рядов зависимость химсдвигов протонов от  $\delta$ -констант заместителей будет иметь различный характер.

С этой целью нами проведен корреляционный анализ величин  $\delta$  протонов бициклогептенового кольца с  $\delta$ -константами заместителей Гаммета (табл.2) по уравнению:

$$\delta = a + b\sigma$$

где  $b$  -параметр, оценивающий чувствительность химсдви-

гов протонов к изменению природы заместителей, характеризующей  $\delta$ -константами Гаммета;  $a$  — свободный член.

Таблица 2.

Корреляционные зависимости, связывающие химсдвиги протонов в N(п-арил)имидах эндо- и экзо-БГДК с  $\delta$ -константами заместителей Гаммета.

№ ур-я	Соединение	Корреляционное уравнение	$r$	$S$
1	N(п-арил) имида эндо-БГДК	$\delta_{\text{NH}} = (6,155 \pm 0,214) + (0,155 \pm 0,036)\delta$	0,900	0,035
2		$\delta_{\text{NH}}^2 = (1,501 \pm 0,020) + (0,259 \pm 0,005)\delta$	0,999	0,005
3		$\delta_{\text{NH}}^3 = (1,683 \pm 0,040) + (0,220 \pm 0,008)\delta$	0,998	0,008
4		$\delta_{\text{NH},\beta} = (3,319 \pm 0,100) + (0,317 \pm 0,032)\delta$	0,979	0,031
5	N(п-арил) имида экзо-БГДК	$\delta_{\text{NH}} = (6,20 \pm 0,160) + (0,167 \pm 0,028)\delta$	0,946	0,027
6		$\delta_{\text{NH}}^2 = (1,337 \pm 0,103) + (0,199 \pm 0,013)\delta$	0,977	0,012
7		$\delta_{\text{NH}}^3 = (1,538 \pm 0,134) + (0,195 \pm 0,027)\delta$	0,959	0,026
8		$\delta_{\text{NH}} = (2,749 \pm 0,142) + (0,171 \pm 0,025)\delta$	0,959	0,024
9		$\delta_{\text{NH},\beta} = (3,235 \pm 0,233) + (0,151 \pm 0,040)\delta$	0,878	0,038

Из уравнений (1) и (5), табл.2 видно, что чувствительность протонов двойной связи к влиянию заместителей увеличивается незначительно при переходе от N(п-арил)имидов эндо-БГДК к таковым экзо-БГДК. Причем, протоны метиленовой группы в соединениях эндо-БГДК более чувствительны ( в 1,5-1,7 раза) к влияниям заместителей по сравнению с протонами двойной связи ( уравн.2 и 3 табл.2), а также по сравнению с соответствующими протонами в экзо-соединениях ( уравн.6 и 7 табл.2).

Это дает основание допустить возможность передачи индукционного эффекта заместителей на реакционный центр (СН-СН) через остов бициклической структуры с участием мостиковых связей. При этом уменьшение плотности заряда у мостикового углерода будет способствовать смещению электронов двойной связи в сторону этого углеродного атома и тем самым затруднять пе-

передачу заряда от диенофила к диену, т.е. приведет к уменьшению реакционной способности эндо-диенофила в реакции с ГХЩД, что фактически и наблюдается.

Следует, однако заметить, что такое индукционное влияние на реакционный центр в случае эндо-иминов будет намного слабее, чем индукционная передача через перекрывания  $\pi$ -орбиталей карбонильных групп  $\pi$ -орбиталями  $sp^2$  углеродных атомов реакционного центра (эффект поля), благодаря фронтальному сближению этих орбиталей.

Понятно, что в случае экзо-иминов, наоборот, передача индукционного эффекта осуществляется только через остов молекулы из-за экзо-направленности карбонильных групп (отсутствие эффекта поля). О возможности передачи индукционного эффекта заместителей через мостиковый углеродный атом свидетельствует наличие корреляций (уравн. 6 и 7, табл. 2) между  $\delta_{\alpha}$ -заместителями фенильного кольца и химсдвигами  $H_{\text{син}}^{\alpha}$  и  $H_{\text{анти}}^{\alpha}$ -протонов. Причем, в случае  $H_{\text{син}}^{\alpha}$ -протонов чувствительность примерно в 2 раза больше, что можно объяснить наличием,  $W$ -взаимодействия  $^{2,6}$  между этими и  $H_{\alpha}$ -протонами. Это, вероятно, служит причиной увеличения реакционной способности экзо-иминов в реакции с ГХЩД  $^{7,8}$ .

Далее, из анализа данных табл. 3, можно заметить приближительную корреляцию между химсдвигами  $H_{\alpha}$  и  $H_{\beta}$  протонов бициклопентенового кольца и  $\delta$ -константами заместителей (уравнения 4, 8, 9) причем чувствительность  $H_{\alpha,\beta}$ -протонов в N(п-арил)имидах эндо-БГДК (которая выявляется в спектрах ПМР одним синглетом  $^2$ ) к влиянию заместителя, приблизительно равна сумме чувствительностей химсдвигов  $H_{\alpha}$  и  $H_{\beta}$  протонов в имидах экзо-БГДК.

Следует отметить, что уравнениями (1-9) можно пользоваться для предсказания (на основании расчетных данных)  $\delta$ -констант таких заместителей в указанных реакционных сериях, экспериментальное определение которых связано с определенными трудностями.

Далее было обнаружено, что логарифмы констант скоростей реакций между исследуемыми диенофилами и ГХЩД связаны линейными корреляционными соотношениями с химсдвигами протонов



двойной связи бициклопептенового фрагмента. Величины констант скоростей имидов (I-XII) с ГХЩД взяты из наших предыдущих работ <sup>7,8</sup> и представлены в табл.3.

Таблица 3.

Логарифмы констант скоростей\* реакции диеновой конденсации N-(п-арил)имидов (I-XII) эндо- и экзо-БГДК с ГХЩД при различных температурах в нитробензоле.

№ соединен.	$-\lg k$ , при $t$ , °C				
	I10	I20	I30	I40	I50
I	4.88	4.63	4.40	4.15	3.88
II	4.98	4.72	4.47	4.21	3.95
III	5.06	4.79	4.52	4.25	3.99
IV	5.19	4.90	4.70	4.38	4.11
V	5.37	5.07	4.78	4.49	4.21
VI	5.76	5.48	5.15	4.83	4.49
VII	4.63	4.38	4.16	3.92	3.67
VIII	4.73	4.49	4.24	3.99	3.76
IX	4.81	4.55	4.29	4.03	3.78
X	4.94	4.65	4.45	4.16	3.89
XI	5.13	4.82	4.54	4.26	3.99
XII	5.51	5.23	4.90	4.59	4.26

\* Константы скорости определены по трем параллельным опытам с точностью 4-6%.

Использование корреляций  $\delta$  протонов двойной связи и  $\lg k$  приводит к линейным соотношениям, указанным в табл.4.

Следует отметить, что найденные корреляционные зависимости между химсдвигами и  $\sigma$ -константами заместителей, а также между первыми и  $\lg k$ , в сочетании с аналогичными зависимостями, установленными ранее для реакции ГХЩД с N-(п-арил)имидами и экс-4-ГДК<sup>I</sup>, правильно описывают поведение заместителя в N-арильном фрагменте исследованных диенофилов. Исходя из этих соображений сигналы протонов двойной связи в ПМР-спектрах имидов с электронодонорными и электроноакцепторными диенофилами должны проявляться в относитель-

Таблица 4.

Корреляционные зависимости, связывающие логарифмы констант скоростей с химическими сдвигами протонов двойной связи в N(п-арил)имидах эндо- и экзо-БГДК.

Соединение	Корреляционное уравнение		
N(п-арил) имида эндо-БГДК	$\lg k_{110} = 19,316 - 4,007 \delta_{CH=CH}$	0,915	0,144
	$\lg k_{120} = 18,263 - 3,790 \delta_{CH=CH}$	0,897	0,152
	$\lg k_{130} = 16,278 - 3,423 \delta_{CH=CH}$	0,908	0,128
	$\lg k_{140} = 14,341 - 3,059 \delta_{CH=CH}$	0,893	0,126
	$\lg k_{150} = 12,948 - 2,786 \delta_{CH=CH}$	0,915	0,099
N(п-арил) имида экзо-БГДК	$\lg k_{110} = 20,673 - 4,122 \delta_{CH=CH}$	0,958	0,102
	$\lg k_{120} = 19,184 - 3,839 \delta_{CH=CH}$	0,931	0,125
	$\lg k_{130} = 17,009 - 3,448 \delta_{CH=CH}$	0,957	0,088
	$\lg k_{140} = 15,118 - 3,100 \delta_{CH=CH}$	0,948	0,086
	$\lg k_{150} = 12,884 - 2,698 \delta_{CH=CH}$	0,952	0,073

но сильных и слабых полях, соответственно, что и наблюдается на самом деле (табл.1).

Кроме этого, приведенные в табл.4 корреляционные зависимости, связывающие логарифмы констант скоростей с химсдвигами, могут быть пригодными для приближенной оценки скоростей реакций диенофилов с ГХЩД, для которых определение таковых экспериментальным путем затруднительно (трудная растворимость в обычных растворителях, изомеризация при высоких температурах и т.д.).

Для проверки соблюдения этого предположения, мы, подставляя в корреляционные уравнения табл.4 значения  $\delta_{CH=CH}$  для ряда N(п-арил)имидов эндо- и экзо-БГДК, вычислили соответствующие константы скорости.

Таблица 5.

Величины экспериментальных и вычисленных на основе корреляционных уравнений констант скоростей реакции имидов ряда БГДК с ГХЦД при различных температурах в нитробензоле.

№ соединен.	X	t, °C	k · 10 <sup>6</sup> , л/моль.сек	
			Экспер.	Вычисл.
II	OCH <sub>3</sub>	140	61.19	58.85
		150	111.11	103.60
У	Br	140	32.05	33.93
		150	61.65	64.72
VII	OCH <sub>3</sub>	130	57.04	62.90
		140	100.69	110.95
XI	Br	110	7.45	6.99
		150	101.99	95.37

Как видно из данных табл. 5 вычисленные значения констант скоростей согласуются с таковыми, определенными из экспериментальных данных в пределах погрешностей.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Синтезы и свойства N (п-арил)имидов эндо- и экзо-БГДК (I-XI) описаны в работе <sup>2</sup>.

ПМР-спектры снимались на радиоспектрометре "Tesla" марки BS 487B, 80 мгц, при комнатной температуре, в растворе CCl<sub>4</sub> с ГМДС в качестве внутреннего стандарта.

Параметры корреляционных уравнений вычислялись по методу наименьших квадратов. Достоверность их проверялась при помощи t-критерия Стьюдента, с надежностью 0.95.

#### ЛИТЕРАТУРА.

- I. М.С. Садахов, Н.Ф. Мусаева, С.Н. Сулейманов, А.А. Байрамов, А.А. Алескеров, Реакц. способн. орг. соед., 15, вып. 3(55) (1978).

2. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, С.Н.Сүлейманов, А.А.Байрамов, ЖОРХ, ( в печати).
3. А.И.Кольцов, Б.А.Ершов, Ядерный магнитный резонанс в органической химии, Из-во Ленинградского ун-та, 1968; R.N.Eastman, K.Tamaribuchi, *J. Org. Chem.* 30, 1671 (1965); P.A. Гавар, Я.П.Страдинь, Реакц.способн.орг.соед., 2, 22 (1965); C.K.Fay, J.B.Trizner, L.F.Johnson, S.Sternhell, and R.W. Westermann, *J. Org. Chem.*, 38, 3123 (1973).
4. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, М.М.Гусейнов, С.Н.Сүлейманов ЖОРХ, 13, 561, 1977.
5. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, Р.С.Салахова, А.А.Алескеров, С.Н.Сүлейманов, Реакц.способн.орг.соед., 14, 307, 313 (1977)
6. Н.Бхакка, Д.Уильямс, Применение ЯМР в органической химии, Изд. "Мир", 207, 151 (1966).
7. Н.Ф.Мусаева, М.С.Салахов, С.Н.Сүлейманов, Реакц.способн. орг.соед. ( в печати).
8. М.С.Салахов, Н.Ф.Мусаева, С.Н.Сүлейманов, Реакц.способн. орг.соед. ( в печати).

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
 IУ. ПРИМЕНЕНИЕ ЛИНЕЙНОГО ПЯТИПАРАМЕТРОВОГО УРАВНЕНИЯ  
 ДЛЯ ОПИСАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ МЕЖДУ ВОДОЙ  
 И ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗОЙ

Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг

Институт геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР,

Львов

Поступило 17 января 1979 г.

Путем математической обработки литературных сведений по распределению фенолов между водой и органическими растворителями подтверждена применимость для описания процесса экстракции предложенного ранее уравнения, связывающего константу распределения с параметрами растворителей:

$$\lg K = A_0 + A_1 f(n) + A_2 f(\varepsilon) + A_3 \delta^2 + A_4 B + A_5 E$$

Для 26 фенолов получена удовлетворительная корреляция ( $R \geq 0,95$ ); не подчиняются уравнению только сильно ионизированные пикриновая и пикраминная кислоты. В большинстве случаев пятипараметровое уравнение можно с достаточной точностью заменить более простым уравнением, учитывающим только полярность, поляризуемость и основность растворителя, причем первый из этих параметров понижает, а два других повышают величину  $\lg K$ .

В предыдущих сообщениях<sup>1,2</sup> нами было показано, что процесс распределения веществ между двумя жидкими фазами, водной и органической, можно описать линейным пятипараметровым уравнением, учитывающим следующие свойства растворителей: поляризуемость, полярность, плотность энергии когезии, основность и электрофильность:

$$\lg K = A_0 + A_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + A_2 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + A_3 \delta^2 + A_4 B + A_5 E$$

С целью подтверждения общей применимости этого уравнения желательным было проверить его на более широком числе случаев. В настоящем сообщении обработаны результаты работ по распределению фенолов<sup>3-17</sup> между водой и органической фазой. В табл. I приведены логарифмы констант распределения 28 фенолов между водой и 12-22 органическими растворителями  $K = C_{\text{орг}}/C_{\text{вод}}$ . Как показано авторами работ<sup>3-17</sup> фенолы практически не ассоциируют в органической фазе (т.е.  $n = 1$ ) и нет необходимости использовать для рассмотрения константы распределения при бесконечном разбавлении. Параметры растворителей приведены в сообщении II<sup>2</sup>.

В той же таблице I приведены общие коэффициенты корреляции  $R$  и среднеквадратичные ошибки  $S$ . Как видно, в большинстве случаев сразу удается достичь хорошей или удовлетворительной корреляции ( $R \geq 0,95$ ); однако для некоторых фенолов для достижения удовлетворительной корреляции необходимо исключить данные для 1-3 растворителей; соответствующие значения  $\lg K$  отмечены в табл. I звездочкой (\*). В большинстве случаев исключаемый растворитель это *n*-гептан, возможно, это связано с систематической ошибкой в определении концентрации фенола в этом растворителе. Новые значения  $R'$  и  $S'$ , полученные после исключения "сомнительных" точек, также приведены в табл. I.

Таким образом на 26 примерах подтверждена применимость линейного полипараметрового уравнения для описания процесса распределения фенолов между двумя несмешивающимися фазами. Не удалось добиться удовлетворительной корреляции для пикриновой кислоты №24 и только при исключении пяти растворителей из рассмотрения - в случае пикраминовой кислоты №23.

Так как величины парных коэффициентов корреляции не отражают надлежащим образом значимости отдельных параметров, для ее определения было произведено последовательное исключение отдельных параметров с каждоразовым определением  $R$  и  $S$  по<sup>18</sup>. При этом оказалось, что для большинства фенолов процесс их экстракции достаточно точно описывается двух- или трехпараметровыми уравнениями. Исключение из уравнения плотности энергии когезии  $\delta^2$  и электрофильности  $E$  не пони-

Таблица I

## Логарифмы констант распределения фенолов

№ Растворитель	Фенолы			
	дифенил пропан [3]	фенол [4]	о-крезол [4]	м-крезол [5]
I. н-пентанол	3,543	1,565	2,235	-
2. н-гексанол	3,415	1,499	2,176	2,176
3. н-октанол	3,322	1,495	2,045	2,017
4. бутилацетат	3,579	1,685	-	-
5. амилацетат	3,322	1,642	2,309	-
6. нитробензол	2,352	0,897	1,676	1,322
7. дихлорэтан	1,558	0,602	1,361	1,042
8. дихлорметан	1,303	0,690	-	-
9. хлороформ	1,161	0,267	1,230	0,886
10. бензол	1,187	0,322	1,140	0,785
11. толуол	1,075	0,217	1,079	0,699
12. хлорбензол	0,924	0,255	1,072	0,770
13. бромбензол	0,918	0,176	1,021	0,612
14. иодбензол	0,880	0,096	0,934	0,398
15. о-ксилол	0,908	0,274	1,009 <sup>*</sup>	0,643
16. м-ксилол	0,844	0,209	1,004	0,653
17. п-ксилол	0,812	0,187	1,009	0,612
18. о-дихлорбензол	0,568	0,130	-	-
19. CCl <sub>4</sub>	0,000	-0,260	0,672	0,230
20. циклогексан	-0,824	-0,658	0,176	-0,155
21. н-гептан	-1,047	-0,825	0,245 <sup>*</sup>	-0,200
22. этилацетат	-	-	-	-
R	0,959	0,957	0,926	0,976
S	0,443	0,243	0,281	0,173
R'			0,958	
S'			0,214	

Таблица I (продолжение)  
Логарифмы констант распределения фенолов

№	Фенолы						
	п-кре- зол [5]	этил- фенол [6]	2,4-кси- нол [7]	3,5-кси- ленол [7]	тимол [8]	о-Хлор фенол [9]	н-Хлор фенол
I.	2,284	2,389	2,389	2,398	3,04I	2,955	-
2.	2,245	2,352	2,352	2,373	3,033	2,146	2,602
3.	2,167	2,255	2,30I	2,3II	3,0I3	2,120	2,522
4.	2,3I4	2,447	2,5I2	2,5I0	3,107	2,24I	2,68I
5.	2,196	2,389	2,462	2,456	3,097	2,196	2,633
6.	I,462	I,857	I,886	I,902	-	I,774	I,809
7.	I,176	I,672	I,658	I,672	2,8I2	I,59I	I,348
8.	-	-	-	-	-	-	-
9.	I,064	I,475	I,498	I,580	2,799	I,362	I,020
IO.	0,892	I,380	I,336	I,330	2,638	I,455	I,120
II.	0,832	I,279	I,255	I,292	2,602	I,369	I,048
I2.	0,799	I,30I	I,246	I,265	2,748	I,365	I,000
I3.	0,77I	I,243	I,155	I,170	2,667	I,352	0,929
I4.	0,68I	-	-	-	-	I,320	0,857
I5.	0,732	I,272	I,2I5	I,30I	2,544	I,352	I,068
I6.	0,778	I,243	I,204	I,274	2,5I2	I,369	I,049
I7.	0,755	I,255	I,16I	I,262	2,544	I,328	0,996
I8.	-	-	-	-	-	-	-
I9.	0,462	0,832	0,778	0,8I9	2,388*	I,190	0,490
20.	-0,155	0,332	0,342	0,380	I,748	0,863	0,078
2I.	-0,056	0,290*	0,342*	0,322*	I,690*	0,844	-0,076
22.	-	-	2,574	2,577	/-	2,30I	-
R	0,965	0,943	0,950	0,946	0,842	0,964	0,966
S	0,240	0,264	0,263	0,267	0,270	0,14I	0,257
R'		0,968	0,97I	0,972	0,978		
S'		0,185	0,19I	0,182	0,090		



Таблица I (продолжение)  
Логарифмы констант распределения фенолов

№	Фенолы					
	п-хлорфе- нол [9]	2,4-дихлор фенол [9]	о-фтор- фенол [10]	о-бромфе- нол [10]	п-бромфе- нол [11]	о-иодфе- нол [10]
1.	2,512	-	1,728	2,369	2,555	2,670
2.	2,476	-	1,710	2,356	2,476	2,668
3.	2,398	-	1,638	2,334	2,431	2,644
4.	2,510	-	1,913	2,464	2,521	2,781
5.	2,469	-	1,880	2,441	2,498	2,738
6.	1,863	2,199	1,130	2,021	1,929	2,275
7.	1,332	2,114	0,839	1,851	1,405	2,021
8.	-	-	-	-	-	-
9.	1,012	-	0,568	1,643	1,068	1,967
10.	1,134	1,916	0,551	1,682	1,230	1,906
11.	1,079	1,872	0,456	1,612	1,146	1,850
12.	1,042	1,943	0,502	1,688	1,030	1,888
13.	0,964	1,902	0,447	1,656	1,000	1,872
14.	0,902	1,832	0,398	1,640	0,968	1,838
15.	1,052	1,950	0,490	1,579	1,176	1,861
16.	0,991	1,890	0,438	1,620	1,143	1,849
17.	0,919	1,904	0,414	1,556	1,114	1,846
18.	-	-	-	-	-	-
19.	0,486	1,652	-0,046	1,491	0,556	1,568
20.	0,079	1,385	-0,301	1,164	0,146	1,255
21.	-0,108	1,269	-0,432	1,045*	-0,076*	1,000*
22.	-	-	2,000	2,520	-	2,838
R	0,965	0,973	0,963	0,955	0,959	0,944
s	0,252	0,079	0,236	0,151	0,267	0,198
R'				0,977	0,975	0,976
s'				0,102	0,195	0,118

Таблица I (продолжение)  
Логарифмы констант распределения фенолов

№	Фенолы					
	п-нолфе- нол [I1]	гваякол [I2]	о-нитрофе- нол [I3]	м-нитро- фенол [I3]	п-нитро- фенол [I3]	пикрамин. к-та [I4]
I.	-	I,463	-	-	-	-
2.	-	I,428	I,972	2,II4	2,037	I, I32
3.	2,929	I,352	I,785	2,000	I,954	0,924
4.	3,II8	-	2,30I	2,422	2,322	2,086
5.	3,06I	-	2, I90	2,322	2,220	2,029
6.	2,40I	I,628	2,704	I,623	I,455	2,060*
7.	2,883*	I,622	2,596	0,944	0,732	I,522
8.	-	-	-	-	-	-
9.	I,562	I,699*	2,348*	0,602	0,204	0,990
IO.	I,653	I,322	2,322*	0,342	-0,06I	I, I52*
II.	I,602	I,255	2,260	0,204	-0, I87	I,060*
I2.	I,562	I, I88	-	-	-	-
I3.	I,552	-	-	-	-	0,949
I4.	I,502	-	-	-	-	0,838
I5.	I,606	I,207	-	-	-	I, I43
I6.	I,556	I, I47	-	-	-	I,086
I7.	I,544	I,230	-	-	-	I, II7
I8.	-	-	-	-	-	-
I9.	I,049	0,978	I,9I3	+0,638	-0,92I	0,064*
20.	0,568	0,476	I,447	-I,220	-I,699	-0,854*
2I.	0,342*	0,362	I,40I	-I,398	-2,000	-I,000*
22.	-	-	-	-	-	-
R	0,925	0,8I3	0,7II	0,96I	0,964	0,793
s	0,376	0,277	0,39I	0,5I2	0,546	0,543
R'	0,973	0,963	0,945			0,963
s'	0,2I2	0,II3	0,2I6			0, I40

Таблица I (продолжение)  
Логарифмы констант распределения фенолов

№	Фенолы				
	пикриновая к-та [14]	гидрохинон [15]	$\alpha$ -нафтол [16]	1-нитрозо- нафтол [17]	2-нитрозо- 1-нафтол
I.	-	0,799	2,353	2,130	2,397
2.	I,626	0,735	2,574	-	-
3.	I,444	0,612	2,370	2,278	2,567
4.	2,100	0,672	-	2,504	2,254
5.	I,979	0,602	-	2,491	2,176
6.	I,900	0,431	-	-	-
7.	I,759	0,322	I,882	3,267*	2,204
8.	-	-	-	-	-
9.	I,228	0,230	I,816	3,041	2,041
10.	I,643	0,146	I,854	2,633	I,447
11.	I,556	-	I,813	2,602	I,431
12.	-	-	I,816	2,806	I,662
13.	I,272*	-	I,839	2,857	I,690
14.	I,164	-	-	-	-
15.	I,798*	-	I,681	2,623*	I,447
16.	I,782	-	I,709	2,590	I,424
17.	I,786	-	I,708	2,568	I,388
18.	-	-	-	-	-
19.	I,491*	0,041	I,233	2,130*	0,954*
20.	I,322	-	0,580*	I,380	0,301
21.	-0,785*	0,053	0,518	I,278	0,204*
22.	-	0,792	-	-	-
	0,600	0,982	0,882	0,628	0,902
	0,620	0,072	0,337	0,503	0,305
	0,820		0,981	0,970	0,972
	0,189		0,123	0,140	0,176

цвет или почти не понижает величины  $R$ , т.е. не ухудшает корреляции. Исключением являются м-крезол, тимол, 2,4-дихлорфенол, гваякол и нафтолы. Основным параметром, влияющим на величину константы распределения, является основность растворителей В, однако корреляция существенно улучшается при учете неспецифической сольватации, т.е. параметров полярности и поляризуемости, причем первый из этих параметров понижает, а второй повышает величину  $\lg K$ . Такие зависимости, в общем, понятны - фенолы являются слабыми кислотами и должны тем лучше извлекаться из воды, чем сильнее будет их взаимодействие с экстрагентом, определяемое основностью. Напротив, увеличение электрофильности экстрагента будет понижать степень его взаимодействия с кислым фенолом. Полярность растворителя способствует кислотно-основному взаимодействию. Есть, однако, и исключения - напр. в случае нитрофенолов определяющую роль играет полярность растворителя, а основность только незначительно влияет на величину  $\lg K$ . Возможно, вследствие более высокой кислотности нитрофенолов кислотно-основное взаимодействие играет отрицательную роль, так как способствует частичному извлечению основных растворителей нитрофенолами в водный слой.

Ниже приведены полипараметровые уравнения (после исключения незначимых параметров), описывающие процесс экстракции, соответствующие им значения  $R$  и  $S$  и парных коэффициентов корреляции по основности  $Z_{OB}$  (или электрофильности  $Z_{OE}$ ). Фенолы, для которых значащими являются другие параметры, кроме полярности, поляризуемости и основности, подчеркнуты.

1. Дифенилпропан:  $\lg K = -1,365 + 5,568 f(n) + 0,0112B$ .

$$R = 0,959, S = 0,420, Z_{OB} = 0,904$$

2. Фенол

$$\lg K = -0,607 - 1,321 f(n) + 3,055 f(\epsilon) + 0,00559B$$

$$R = 0,955, S = 0,233, Z_{OB} = 0,896$$

3. о-Крезол

$$\lg K = 1,741 - 5,279 f(n) + 2,546 f(\epsilon) + 0,00272B$$

$$R = 0,948, S = 0,217, Z_{OB} = 0,801$$

4. м-Крезол

$$\lg K = -1,459 + 22,764 \delta^2 + 0,00336B$$

$$R = 0,967, S = 0,183, Z_{OB} = 0,866$$

5. п-Крезол	$\lg K = 0,442 - 2,683 f(n) + 2,812 f(\epsilon) + 0,00582B$ $R = 0,964, s = 0,225, z_{OB} = 0,924$
6. Этилфенол	$\lg K = 1,967 - 5,345 f(n) + 2,378 f(\epsilon) + 0,00334B$ $R = 0,960, s = 0,188, z_{OB} = 0,890$
7. 2,4-Ксиленол	$\lg K = 2,329 - 6,753 f(n) + 2,462 f(\epsilon) + 0,00341B$ $R = 0,961, s = 0,202, z_{OB} = 0,892$
8. 3,5-Ксиленол	$\lg K = 2,417 - 6,824 f(n) + 2,394 f(\epsilon) + 0,00326B$ $R = 0,964, s = 0,191, z_{OB} = 0,892$
<u>9. Тимол</u>	$\lg K = 6,521 - 17,535 f(n) + 18,080 \delta^2 - 0,185E$ $R = 0,974, s = 0,092, z_{OB} = 0,891$
<u>10. о-Хлорфенол</u>	$\lg K = 0,742 + 1,441 f(\epsilon) + 0,00459B - 0,0339E$ $R = 0,957, s = 0,144, z_{OB} = 0,924$
11. м-Хлорфенол	$\lg K = 0,012 - 0,857 f(n) + 2,795 f(\epsilon) + 0,00768B$ $R = 0,965, s = 0,244, z_{OB} = 0,930$
12. п-Хлорфенол	$\lg K = -0,263 + 2,973 f(n) + 0,00681B$ $R = 0,963, s = 0,241, z_{OB} = 0,923$
<u>13. 2,4-Дихлорфенол</u>	$\lg K = 0,699 + 11,034 \delta^2 + 0,00502B$ $R = 0,970, s = 0,073, z_{OB} = 0,801$
14. о-Фторфенол	$\lg K = -0,612 + 2,523 f(\epsilon) + 0,00633B$ $R = 0,950, s = 0,255, z_{OB} = 0,917$
15. о-Бромфенол	$\lg K = 1,981 - 2,877 f(n) + 1,313 f(\epsilon) + 0,00270B$ $R = 0,958, s = 0,128, z_{OB} = 0,914$
16. п-Бромфенол	$\lg K = 1,016 - 3,089 f(n) + 2,345 f(\epsilon) + 0,00584B$ $R = 0,968, s = 0,206, z_{OB} = 0,933$
17. о-Иодфенол	$\lg K = 2,229 - 3,221 f(n) + 1,474 f(\epsilon) + 0,00310B$ $R = 0,962, s = 0,138, z_{OB} = 0,919$
18. п-Иодфенол	$\lg K = 1,414 - 3,331 f(n) + 2,757 f(\epsilon) + 0,00646B$ $R = 0,965, s = 0,218, z_{OB} = 0,922$
<u>19. Гваякол</u>	$\lg K = -2,284 + 8,810 f(n) + 10,079 \delta^2 - 0,00135B + 0,0947E$ $R = 0,962, s = 0,109, z_{OB} = 0,425$
<u>20. о-Нитрофенол</u>	$\lg K = 1,165 - 2,137 f(n) + 5,125 f(\epsilon) - 0,00216B - 0,0696E$ $R = 0,943, s = 0,196, z_{OB} = 0,142$
<u>21. м-Нитрофенол</u>	$\lg K = -1,780 + 7,795 f(\epsilon) - 8,619 \delta^2 + 0,00674B$ $R = 0,960, s = 0,450, z_{OB} = 0,862$
22. п-Нитрофенол	$\lg K = -2,748 + 7,457 f(\epsilon) + 0,00824B$ $R = 0,958, s = 0,511, z_{OB} = 0,867$

23. Пикраминовая кислота  $\lg K = 4,332 - I_2, I39 f(n) + I, 809 f(\epsilon) + 0, 0013B + 0, 050E$ ;  $R = 0, 963$ ,  $S = 0, I40, 2_{OB} = 0, 426$
24. Пикриновая к-та Нет удовлетворительной корреляции, для пяти параметров  $R = 0, 600$
25. Гидрохинон  $\lg K = 0, 253 - I, 609 f(n) + I, 086 f(\epsilon) + 0, 00182B$   
 $R = 0, 973$ ,  $S = 0, 077$ ,  $2_{OB} = 0, 938$
26.  $\alpha$ -Нафтол  $\lg K = -2, 927 + I4, 987 f(n) + 0, 245E$   
 $R = 0, 977$ ,  $S = 0, I2I$ ,  $2_{OE} = 0, 766$
27.  $\alpha$ -Нитрозо- $\beta$ -нафтол  $\lg K = -3, 490 + 27, 446 f(n) + 4, 908 f(\epsilon) - 4I, 378\delta^2$   
 $-0, 00397B + 0, 368E$ ;  $R = 0, 970$ ,  $S = 0, I40$ ,  $2_{OB} = 0, 57$
28.  $\beta$ -Нитрозо- $\alpha$ -нафтол  $\lg K = 6, 446 - 22, 248 f(n) + 22, 377\delta^2 - 0, I6IE$   
 $R = 0, 960$ ,  $S = 0, I86$ ,  $2_{OE} = 0, 694$

Таким образом, также и распределение фенолов удовлетворительно описывается (за исключением сильно диссоциированных пикриновой и пикраминовой кислот) линейным пятипараметровым уравнением свободных энергий, а анализ значимости отдельных факторов позволяет сделать определенные выводы относительно механизма экстракции фенолов.

С целью проверки значимости кислотно-основного взаимодействия для процесса экстракции было исследовано наличие корреляции между величинами логарифмов констант распределения  $\lg K$  и  $pK$  фенолов в воде. Однако наличия линейной зависимости не обнаружено, также, как и между величинами  $\lg K$  или  $A_4$  (коэффициента при параметре основности) и  $b$ -константами уравнения Гаммета, что еще раз подтверждает сложный характер взаимодействия экстрагируемого фенола с органическим растворителем и необходимость учета как специфической, так и неспецифической сольватации.

#### Л и т е р а т у р а

- И. Р. Г. Макитра, Я. Н. Пириг, А. М. Зелизный, М. А. Даниель де Агуар, В. Л. Миколаев, В. А. Романов. Реакц. способн. органич. соед. **14**, 437 (1977).
2. Р. Г. Макитра, Я. Н. Пириг. Реакц. способн. органич. соед. (в печати).
3. Я. И. Куренман, А. А. Горохов. **ЖФХ**, **47**, 2058 (1973).

4. Я.И.Коренман, В.В.Перешейн. Труды по химии и хим.технол.. Горьковский госуниверситет, 1969, вып.1(22), 66
5. Я.И.Коренман. Труды по химии и хим.технол.Горьковский госуниверситет, 1973, вып.3(34), 136.
6. Я.И.Коренман, Т.К.Платонова.Труды по химии и хим.технол. Горьковский госуниверситет, 1969, вып.2(23), 116.
7. Я.И.Коренман.Ж.прикл.хим., 46, 380(1973).
8. Я.И.Коренман, Т.И.Платонова, Л.Н.Шарова.Труды по химии и хим.технологии, Горьковский госуниверситет, 1970, вып.1, 81.
9. Я.И.Коренман, Ж.прикл.хим., 47, 2079 (1974).
10. Я.И.Коренман, Т.В.Макарова, Ж.прикл.хим.47, 1624 (1974).
11. Я.И.Коренман, Ж.прикл.хим., 46, 2599 (1973).
12. Я.И.Коренман, Ж.прикл.хим., 46, 1305 (1973).
13. Я.И.Коренман, Л.Б.Котелянская, Т.А.Нефедова, Ж.прикл.хим. 49, 1112 (1976).
14. Я.И.Коренман, Т.А.Нефедова, Р.И.Дюкова, ЖДХ 51, 1242 (1977).
15. Я.И.Коренман, Ж.прикл.хим., 47, 1816 (1974).
16. Я.И.Коренман, Л.А.Свиридова.Труды по химии и хим.технол. Горьковский госуниверситет, 1968, вып.2(20), 122.
17. Я.И.Коренман, В.Т.Пазанин, Ж.аналит.хим. 27, 814 (1972).
18. N.B.Chapman, M.R.J.Back, D.J.Newman, J.Shorter, R.Wilkinson J.Chem.Soc.1974, Perkin Trans.II, 963.

## КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ (MeI, EtBr, EtI, i-PrCl, i-PrBr, i-PrI) ПОД ДЕЙСТВИЕМ АКВА-ПАЛЛАДИЯ(II)

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

Институт физико-органической химии и углеродной химии АН УССР,  
г.Донецк

Поступило 20 января 1979 г.

Исследована кинетика гидролиза MeI, EtBr, EtI, i-PrCl, i-PrBr и i-PrI в водных хлорнокислых растворах палладия(II). Кинетическое уравнение учитывает вклад реакции с растворителем ( $k_0$ ) и ионами палладия:  $-d[RX]/dt = k_0 [RX] + k_1 [RX][Pd^{2+}]$ . Значения  $k_1$  (в  $M^{-1} \text{сек}^{-1}$ ), экстраполированные к нулевой ионной силе, при 25°C равны  $2,75 \cdot 10^{-4}$  (MeI),  $6,31 \cdot 10^{-5}$  (EtBr),  $2,09 \cdot 10^{-3}$  (EtI),  $2,09 \cdot 10^{-5}$  (i-PrCl),  $3,98 \cdot 10^{-3}$  (i-PrBr),  $5,75 \cdot 10^{-1}$  (i-PrI). Скорости реакций EtBr и RI с  $d^8$ -комплексами палладия значительно выше ожидаемых на основании корреляционного уравнения, предложенного ранее для  $M^+ - S_N2$  реакций алкилгалогенидов с комплексами переходных металлов, таких как  $Hg^{2+}$  и  $Ag^+$ . Это указывает на возможность дополнительных взаимодействий между RX и  $Pd^{2+}$ , которые не учитывает обычная  $M^+ - S_N2$  модель переходных состояний.

Ранее (см./I-4/) детально изучена кинетика взаимодействия первичных и вторичных алкилгалогенидов RX (R = Me, Et, i-Bu, i-Pr, X=Cl, Br, I) с аква-комплексами  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Nb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  и  $Tl^{3+}$ . Эти ионы, имеющие заполненные d-оболочки ускоряют гидролиз RX за счет электрофильного содействия гетеролизу связи углерод-галоген (механизм  $M^+ - S_N2$ ). Эффект  $M^+$  растет пропорционально константе устойчивости ( $K_{MX}$ ) образуемого в лимитирующей стадии комплекса MX:

$$\lg(k_1^0 / k_0) = \lg K_{MX} - P_R P_X P_M \quad (I)$$



где  $k_1^0$  и  $k_0$  - константы скорости реакций  $RX$  с  $M^+$  и растворителем при нулевой ионной силе и  $25^\circ C$ ;  $P_R$ ,  $P_X$  и  $P_M$  - параметры, зависящие от свойств  $R$ ,  $X$  и  $M^+$ , соответственно.

Интересно было исследовать кинетику гидролиза алкилгалогенидов под действием  $d^8$ -комплексов, таких как  $Pd(H_2O)_4^{2+}$ . Благодаря незаполненности  $d$ -оболочки и координационной насыщенности палладия(II) могут иметь место дополнительные взаимодействия между  $Pd^{2+}$  и  $RX$ , которые не учитываются уравнением (I). Действительно, мы установили, что закономерности взаимодействия  $RX$  с ионами металлов меняются при переходе от  $Hg^{2+}$  (и других подобных ионов) к  $Pd^{2+}$ , и что в случае палладия(II) уравнение (I) не выполняется.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость взаимодействия алкилгалогенидов с водными хлорнокислыми растворами  $Pd^{2+}$  отвечает кинетическому уравнению:

$$-\frac{d[RX]}{dt} = k_0 [RX] + k_1 [RX] [Pd^{2+}] \quad (2)$$

Первое слагаемое учитывает реакцию с растворителем, второе - индуцированный гидролиз. Константы скорости второго порядка  $k_1$  для  $MeI$ ,  $EtBr$ ,  $EtI$ ,  $i-PrCl$ ,  $i-PrBr$  и  $i-PrI$  приведены в табл. I.

Таблица I

Константы скорости второго порядка реакции алкилгалогенидов с палладием(II)

$RX$	$t, ^\circ C$	$[Pd^{2+}] \cdot 10^3, M$	$[HClO_4], M$	$k_1^2 \cdot 10^2, M^{-1} \text{сек}^{-1}$
I	2	3	4	5
	73,0	7,35	0,69	5,59
	73,0	7,35	0,69	5,46
	73,0	9,80	0,92	5,81
	73,0	9,80	0,92	5,83
	73,0	14,7	1,38	6,14
	MeI	80,0	2,45	0,23
80,0		4,90	0,46	9,76
80,0		7,35	0,69	9,18

Таблица I (продолжение)

I	2	3	4	5
MeI	80,0	9,80	0,92	10,7
	80,0	14,7	1,38	11,8
	80,0	7,35	1,58	11,9
	96,3	14,7	1,38	34,5
EtBr	73,0	14,7	1,38	0,91
	80,0	14,7	1,38	1,73
	96,3	7,35	0,69	7,29
EtI	73,0	4,90	0,46	22,0
	73,0	7,35	0,69	24,2
	73,0	9,80	0,92	24,6
	73,0	9,80	0,92	23,1
	80,0	14,7	1,38	51,1
	80,0	14,7	1,38	53,5
	96,3	7,35	1,38	144
i-PrCl	73,0	7,35	0,69	7,71
	73,0	9,80	0,92	8,06
	73,0	14,7	1,38	9,59
	80,0	7,35	0,69	18,2
	80,0	10,8	1,01	18,3
	80,0	14,7	1,38	22,0
	80,0	7,35	1,58	21,1
	96,3	7,35	0,69	137
i-PrBr	25,0	14,7	1,38	1,28
i-PrI	25,0	7,35	0,69	103

<sup>a</sup> слабый рост  $k_T$  с увеличением  $[HClO_4]$  отвечает солевому эффекту хлорной кислоты (см. ур.3). Значения  $k_T^0$  для i-PrBr и i-PrI находили по ур.3 с использованием значения  $(V - V^\infty) = 0,4$ , взятого из /12/.

Прямые измерения скорости гидролиза при 25° и низких концентрациях палладия ( $Pd^{2+} \leq 0,02M$ ) оказались возможными лишь в случае наиболее быстрых реакций i-PrBr и i-PrI

(табл. I). Увеличение концентрации  $\text{Pd}^{2+}$  приводит к образованию полядерных комплексов /5/. Поэтому путь определения  $k_I$  для  $i\text{-PrCl}$ ,  $\text{EtBr}$ ,  $\text{EtI}$  и  $\text{MeI}$  состоял в экстраполяции к  $25^\circ$  значений констант скоростей, измеренных при более высоких температурах (табл. I). Процедура расчета включала также учет вклада в наблюдаемую скорость реакции  $\text{RX}$  с растворителем и экстраполяции  $k_I$  к нулевой ионной силе по линейной зависимости между  $\lg k_I$  и концентрацией  $\text{HClO}_4$  (см. /I, 6/):

$$\lg k_I = \lg k_I^0 + (V - V^\ddagger) [\text{HClO}_4], \quad (3)$$

где  $V$  и  $V^\ddagger$  коэффициенты высаливания для основного и переходного состояний. Отметим, что значения  $k_I^0$  в случае  $\text{MeCl}$ ,  $\text{MeBr}$  и  $\text{EtCl}$  определить не удалось, поскольку для этих субстратов при высоких температурах скорость реакции с растворителем значительно превосходит скорость реакции с палладием(II).

Значения  $k_I^0$ ,  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$  для реакций  $\text{RX}$  с аква-комплексами палладия(II) при  $25^\circ\text{C}$  суммированы в табл. 2. В двух последних столбцах приведены константы скорости реакций  $\text{RX}$  с растворителем, взятые из работ /8, 9/ и константы устойчивости моногалогенидных комплексов  $\text{PdX}^+$ . Значения  $\lg K_{\text{PdCl}^+}$  и  $\lg K_{\text{PdBr}^+}$  найдены экстраполяцией к нулевой ионной силе по уравнению Васильева /10/ данных /II/; величина  $\lg K_{\text{PdI}^+}$  оценена по линейной корреляции между величинами  $\lg K_{\text{PdX}^+}$  и  $\lg K_{\text{H}_3\text{O}^+}$ .

При вариации  $\text{RX}$  значения  $k_I$  увеличивается в ряду  $\text{Me} < \text{Et} < i\text{-Pr}$ . В противоположном направлении меняются энтальпия и энтропия активации. Сравнение величин  $\lg k_I^0$ ,  $\lg k_0$  и  $\lg K_{\text{PdX}^+}$  указывает на необычный для индуцированного гидролиза характер изменения скорости при вариации галогена: при переходе от изопропилхлорида к изопропилиодиду отношение  $k_I^0/k_0$  возрастает более чем на 3 порядка, тогда как константа устойчивости комплексов  $\text{PdX}^+$  увеличивается только на 2 порядка. Для ионов непреходного металла - ртути(II) такое увеличение составляет, например, 5 и

6 порядков, соответственно /I/. Более отчетливо различия между системами  $RX-Pd^{2+}$  и  $RX-Hg^{2+}$  проявляются при обработке результатов в координатах уравнения (I):

$\lg(k_I^0 / k_{0R_{MX}}) - P_R P_X$ . Данные для реакций изученных субстратов (R= Me, Et, i-Pr; X= Cl, Br, I) со ртутью(II)

Таблица 2

Значения констант скоростей и параметры активации реакций  $RX$  с аква-комплексами палладия(II) при нулевой ионной силе и  $25^\circ C$ .

RX	$-I \lg k_I^0$	$\Delta H^\ddagger$ кдж/моль	$\Delta S^\ddagger$ дж/моль·град	$-\lg k_0^a$	$\lg k_{PdX}^b$
MeI	3,56	87	-20	7,13	7,0 <sup>B</sup>
EtBr	4,20	88	-22	6,42	5,8
EtI	2,68	81	-21	6,82	7,0 <sup>B</sup>
i-PrCl	4,68	82	140	6,68	5,1
i-PrBr	2,40	-	-	5,42	5,8
i-PrI	0,28	-	-	5,56	7,0 <sup>B</sup>

<sup>a</sup> по данным /8,9/

<sup>б</sup> по данным /II/

<sup>B</sup> оценка с помощью линейной корреляции между величинами  $\lg k_{PdX}^+$  и  $\lg k_{HgX}^+$ .

отвечает линейной зависимости с наклоном, равным  $P_{Hg^{2+}}$  (рис.). На основании близости величин сродства к электрону ионов  $Pd^{2+}$  и  $Hg^{2+}$  в газовой фазе и существования корреляции между таким сродством и значениями  $P_m$  /I2/ можно было ожидать, что  $P_{Pd^{2+}} \approx P_{Hg^{2+}} = 12,8$ , и данные для реакций  $RX$  с  $Pd^{2+}$  должны лежать на той же прямой. Однако скорости реакций  $EtBr$  и  $EtI$  с палладием(II) значительно выше ожидаемых на основании уравнения (I) и значения  $P_{Pd^{2+}} = 12,8$ . Данные для системы  $RX-Pd^{2+}$  образуют три линии, наклон которых уменьшается при переходе от хлоридов к бромидам и йодидам (12,8:10:6,5, соответственно).

Если принять, что характеристики системы  $i-PrCl-Pd^{2+}$

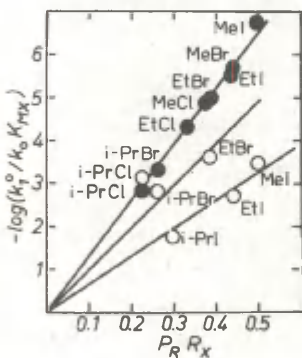


Рис. Корреляция между величинами  $\lg(k_1^0/k_0^0 k_{MX})$  и произведением параметров  $P_R P_X$  для систем  $RX-Hg^{2+}$  (● - данные /12/) и  $RX-Pd^{2+}$  (○).

уравнение (I) не описывает всех особенностей взаимодействия, отвечающих  $M^+-S_N2$ -модели переходного состояния:  $H_2O \dots R^{\delta+} \dots X^{\delta-} \dots M^+$ , и эта неполнота описания ярко проявилась при переходе к  $d^8$ -комплексам палладия. Эти вопросы нуждаются в дальнейшем исследовании.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику изучали ГЛХ методом /1/ по убыли  $RX$  в условиях равновесного распределения субстрата между газом и раствором. Необходимые для расчетов истинных констант скорости (см./16/) значения коэффициентов распределения  $\alpha = [RX]_1^T/[RX]_1^P$  непосредственно измерены по методу /17/ и удовлетворительно согласуются (табл.3) с данными, полученными кинетическим методом /16/. Средняя теплота растворения алкилгалогенидов, оцененная на основании получен-

отвечает нормальным для  $M^+-S_N2$  взаимодействий, то следует считать, что отклонения от такого взаимодействия, приводящие к завышению скорости, растут в ряду  $Cl < Br < I$ .

Интересно отметить, что данные для разных  $R$  при  $X = Br$  или  $I$  располагаются на общих прямых (рис.). Таким образом, формально уравнение (I) сохраняется, но надо принять, что либо параметр  $P_{Pd^{2+}}$  зависит от природы галогена, либо параметры  $P_X$  в случае взаимодействия  $RX$  с комплексами палладия иные, чем при взаимодействии алкилгалогенидов с комплексами непереходных металлов. Пока трудно сказать, являются ли эти отклонения следствием проявления новых механизмов активации  $RX$ , возможность реализации которых предполагалась в /13,14/, или

ных данных, составляет 25 кДж/моль.

Растворы  $\text{Pd}^{2+}$  готовили растворением свежесажденной гидроксиды палладия(II) в  $\text{HClO}_4$  (х.ч.). Спектр растворов соответствовал спектру аква-палладия (II)/II/.

Таблица 3  
Значения коэффициентов распределения  $\text{RX}^{\text{I}}$   
( $\alpha = [\text{RX}]^{\text{I}}/[\text{RX}]^{\text{II}}$ ) в воде

RX	t, °C	$[\text{HClO}_4]$ , M	$\alpha$
MeI	25,0	0,00	0,23 <sup>a</sup>
MeI	73,0	0,69	0,89
MeI	73,0	1,38	0,83
MeI	80,0	0,69	1,10
MeI	80,0	1,00	0,68 <sup>b</sup>
EtBr	25,0	0,00	0,32 <sup>a</sup>
EtBr	73,0	1,38	1,14
EtBr	80,0	1,38	1,60
EtBr	80,0	0,50	1,66 <sup>b</sup>
EtI	25,0	0,00	0,32 <sup>a</sup>
EtI	73,0	0,69	0,91
EtI	73,0	1,38	0,86
EtI	80,0	1,78	1,38
i-PrCl	25,0	0,00	0,69
i-PrCl	73,0	0,69	3,16
i-PrCl	73,0	0,92	3,0
i-PrCl	73,0	1,38	2,77
i-PrCl	80,0	0,00	4,60
i-PrCl	80,0	0,69	4,36
i-PrCl	80,0	1,01	3,94
i-PrCl	80,0	1,38	3,47
i-PrBr	25,0	1,38	0,30
i-PrI	25,0	0,00	0,47 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Данные из работы /12/.

<sup>b</sup> Расчет на основании серии кинетических опытов при различных соотношениях объемов газа и жидкости в реакторе (см./I/).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е.С.Рудаков, В.В.Замашиков, Реакц. способн. орган. соедин., 9, 301 (1972).
2. Е.С.Рудаков, И.В.Кожевников, В.В.Замашиков, Усп.химии, 43, 707 (1974).
3. В.В.Замашиков, И.Р.Чанышева, О.И.Бобров, Докл. АН УССР, сер. Б, 1098 (1976).
4. В.В.Замашиков, Е.С.Рудаков, И.Р.Чанышева, С.Л.Литвиненко, Докл. АН УССР, сер. Б, 135 (1978).
5. Б.И.Наби ванец, Л.В.Калабина, Аналит.химии, 27, 1134 (1972).
6. Е.С.Рудаков, Реакц. способн. орган. соедин., 7, 779 (1970).
7. R.E. Robertson, Progr. Phys. Org. Chem., 4, 213 (1967).
8. R.L. Herollette, R.E. Robertson, Canad. J. Chem., 44, 677 (1966).
9. В.П.Васильев, Теор. и экспер. химия, 2, 353 (1966).
10. L.I. Elding, Acta Chem. Scand., 24, 1331 (1970).
11. В.В.Замашиков, Канд. диссерт., Донецкий гос. университет, 1973.
12. В.В.Замашиков, Е.С.Рудаков, С.Л.Литвиненко, И.Р.Чанышева, Координацион. хим., 3, 129 (1977).
13. Е.С.Рудаков, В.В.Замашиков, С.Л.Литвиненко. Докл. АН СССР, 238, 634 (1978).
14. Н.В.Кожевников, Е.С.Рудаков, Н.Н.Школьная, Реакц. способн. орган. соедин., 8, 499 (1971).
15. Е.С.Рудаков, В.В.Замашиков, В.Д.Беляев, Е.Г.Гушина, Реакц. способн. орган. соедин., 8, 219 (1971).
16. А.И.Луцкий, Е.С.Рудаков, В.П.Третьяков, С.В.Суйков, А.А.Галенин, Докл. АН УССР, сер. Б, 528 (1978).

СОПОСТАВЛЕНИЕ ШКАЛ ОСНОВНОСТЕЙ  $V_{PhOH}$  И ДОНОРНЫХ  
ЧИСЕЛ  $DN$ 

Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг

Институт геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР,  
Львов

Поступило 2 февраля 1979 г.

Показано, что калориметрическая шкала основностей донорных чисел по Гутману  $DN$  и спектральная  $V_{PhOH}$  по Коппелю-Пальму взаимосвязаны уравнением:

$$DN = 8,200 + 0,0876 V - 35,734 \frac{n^2-1}{n^2+2} ; R = 0,974; S = 3,32.$$

При рассмотрении сольватационных эффектов одной из важнейших характеристик растворителей является их основность. Наиболее распространенной в литературе шкалой основности является шкала донорных чисел  $DN$  по Гутману<sup>1</sup>, основанная на определении теплот смешения растворителей с сильным акцептором  $SbCl_5$ . Однако недостатком шкалы является то, что она составлена для довольно незначительного числа веществ. Значительно большее число веществ (до 200) содержит шкала основностей  $V_{PhOH}$  по Коппелю-Пав<sup>2</sup>, основанная на определении сдвигов полосы  $OH$  фенола в его ИК-спектре в присутствии соответствующих растворителей. В той же работе показана эквивалентность данной шкалы с рядом других шкал основностей, основанных также на спектральных измерениях, в частности на сдвиге полосы  $OD$  дейтерометанола  $V_{CH_3OD}$ <sup>3</sup>.

Недавно нами было показано, что калориметрическая шкала основностей Гутмана и спектральная Коппеля-Пальма эквивалентны - между ними наблюдается линейная зависимость с коэффициентом корреляции  $R = 0,857$ , а между  $DN$  и  $V_{CH_3OD}$  с  $R = 0,959$ <sup>4</sup>.

Так как за последнее время в литературе появились новые значения величин  $DN$ , в том числе для растворителей



с высокой основностью типа аминов, то целесообразным было повторное определение взаимосвязи между  $DN$  и  $B$  с использованием этих новых данных. В связи с тем, что на кинетические и спектральные явления, происходящие в растворах, определенное воздействие оказывает неспецифическая сольватация, интересным было провести сравнение этих двух шкал с учетом неспецифической сольватации посредством линейного полипараметрового уравнения.

В таблице I приведены донорные числа  $DN$  растворителей по Гутману<sup>1</sup> и другим дополнительным источникам, основности по Коппелю-Пальму-Пау<sup>2</sup>, а также параметры неспецифической сольватации - поляризуемость  $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ , полярность по Кирквуду  $\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$  и плотность энергии когезии  $\delta^2 = \frac{\Delta H_{исп} - RT}{V}$ . Расчеты проводились на ЭЦВМ "Мир-2".

Между  $DN$  и  $B$  существует линейная зависимость с  $R = 0,958$  (удовлетворительная корреляция). В дальнейшем из рассмотрения мы исключили наиболее отклоняющиеся данные для аммиака (точка №40). Для оставшихся 40 растворителей была получена следующая зависимость:

$$DN = -0,687 + 0,0877 B; R = 0,970; S = 3,48$$

При осуществлении четырехпараметровой корреляции общий коэффициент корреляции  $R$  повышается только незначительно:

$$DN = 7,377 + 0,0879 B - 1,701 \frac{n^2-1}{n^2+2} - 32,840 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} + 5,976 \delta^2; R = 0,974; S = 3,384$$

Однако влияние параметров полярности и плотности энергии когезии крайне незначительно - при их исключении корреляция практически не ухудшается и окончательно зависимость между  $DN$  и  $B$  хорошо описывается двухпараметровым уравнением:

$$DN = 8,200 + 0,0876 B - 35,734 \frac{n^2-1}{n^2+2}; R = 0,973; S = 3,32$$

Таким образом, шкалы основностей, полученные калориметрически ( $DN$ ) и спектрально ( $B$ ) оказываются равноценными; член, включающий поляризацию, т.е. соответствующий неспецифической сольватации веществ относительно малозна-

Таблица I

Донорные числа и параметры растворителей

№	Растворитель	DN	B	$\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$	$\delta^2$
1	n-Гексан	0	0	0,185	0,2289	0,054
2	CCl <sub>4</sub>	0	0	0,225	0,2742	0,076
3	Дихлорэтан	0,1	40	0,431	0,2661	0,108
4	Бензол	0,1 <sup>5</sup>	48	0,231	0,2947	0,085
5	Нитрометан	2,7	63	0,481	0,2386	0,167
6	Нитробензол	4,4	67	0,479	0,3215	0,113
7	Уксусный ангидрид	10,5 <sup>5</sup>	100	0,465	0,2371	0,141
8	Бензонитрил	11,9	155	0,471	0,3084	0,123
9	Этилхлорацетат	12,8 <sup>7</sup>	125	0,463	0,2545	0,096
10	Ацетонитрил	14,1	160	0,480	0,2106	0,140
11	Сульфолан	14,8	157	0,483	0,2849	0,133
12	Диоксан	14,8 <sup>5</sup>	237	0,223	0,2543	0,110
13	Бутиронитрил	15,4	166	0,464	0,2339	0,111
14	Диэтилкарбонат	16,0	145	0,274	0,2341	0,079
15	Пропионитрил	16,1	162	0,474	0,2237	0,105
16	Метилпропионат	16,2 <sup>7</sup>	174	0,376	0,2300	0,076
17	Метилацетат	16,5	170	0,395	0,2218	0,091
18	Этилпропионат	16,8 <sup>3</sup>	174	0,387	0,2338	0,072
19	Ацетон	17,0	224	0,465	0,2201	0,095
20	Этилацетат	17,1	181	0,374	0,2275	0,082
21	Метилэтилкетон	17,4 <sup>7</sup>	209	0,461	0,2309	0,084
22	Циклогексанон	17,8 <sup>7</sup>	242	0,461	0,2699	0,104
23	Диизопропил.эфир	17,8	279	0,329	0,2256	0,052
24	Вода	18,0	156	0,494	0,2057	0,592
25	Диэтиловый эфир	19,2	280	0,345	0,2167	0,057
26	Метанол	18,9 <sup>8</sup>	218	0,478	0,2034	0,201
27	Этанол	19,2 <sup>8</sup>	235	0,461	0,2214	0,167
28	Бутанол	19,5 <sup>8</sup>	231	0,458	0,2421	0,108
29	Тетрагидрофуран	20,0	287	0,404	0,2451	0,076
30	Диглим	24,0	238	0,400	0,2315	0,091
31	Трибутилфосфат	23,7	283	0,397	0,2555	0,040

Таблица I (продолжение)

№	Растворитель	$DN$	$B$	$\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$	$\delta^2$
32	Диметилформамид	26,6	29I	0,488	0,2584	0,198
33	N-метилпирролидон	27,3 <sup>5</sup>	3I9	0,488	0,2773	0,12I
34	Диметилацетамид	27,8	343	0,48I	0,2627	0,199
35	Диметилсульфоксид	29,8	362	0,485	0,2826	0,225
36	Пиридин	33,1	472	0,44I	0,2989	0,104
37	Гексаметилфосфо- триамид	38,8	47I	0,475	0,2730	0,096
38	Этиламин	55,5 <sup>5</sup>	667	0,388	0,2265*	0,086
39	Изобутиламин	57,0 <sup>5</sup>	537**	0,347	0,2388	0,066
40	Аммиак	59,0 <sup>5</sup>	473	0,457	0,20I2	0,2I2
4I	Триэтиламин	6I,0	650	0,243	0,2430	0,05I

Примечания: Все данные по  $DN$ , за исключением особо отмеченных, взяты из<sup>I</sup>.

\* Показатель преломления вычислен на основании рефракций по аддитивной схеме.

\*\* Принято значение  $B$  для н-бутиламина

чим. Предложенная зависимость может служить для взаимного перевода шкал и более широкой интерпретации экспериментальных литературных данных по влиянию растворителей на кинетические и спектральные характеристики растворенных веществ.

#### Л и т е р а т у р а

1. В.Гутман. Химия координационных соединений в неводных растворах. "Мир", М.1971.
2. И.А.Коппель, А.И.Пау. Реакц.способн.органич.соед. II, I2I (1974).
3. И.А.Коппель, В.А.Пальм. Реакц.способн.органич.соед. 8, вып. I, 29I (1971).
4. Р.Г.Макитра, Я.М.Пиріг, Р.В.Сендега, О.Е.Туркевич. ДАН УРСР, 1976, 998.

5. V.Gutmann, Chem. Technol. 7, 255 (1977).
6. I.A.Kopel, V.A.Falsh, in "Advances in Linear Free Energy Relationships", Plenum, London, 1972.
7. G.Olofson, Acta Chem.Scandin.22, 377 (1968).
8. Е.А.Каневский, А.И.Зарубин, Г.Р.Павловская, В.Б.Ренгевич, А.В.Волкухина. ЖОХ 45, 130 (1975).

ИК-СПЕКТРЫ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ  
АМИДОВ 2-АМИНО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛ-5-СУЛЬФОНИЛОКСАМИНОВОЙ  
КИСЛОТЫ

В.П.Черных, И.П.Булада, П.А.Безуглый, В.И.Макурина,  
З.Ф.Черных  
Харьковский фармацевтический институт  
Харьков, УССР

Поступило 7 февраля 1979 г.

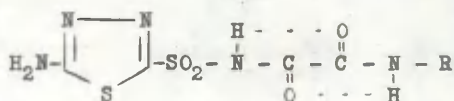
Осуществлен синтез замещенных амидов 2-амино-1,3,4-тиадиазол-5-сульфоноксиминовой кислоты. Для полученных соединений сняты и интерпретированы ИК-спектры, а также методом потенциометрического титрования изучены кислотно-основные равновесия в 60% водном диоксиде и 70% водном диметилсульфоксиде. Проведена корреляция  $pK_a$  и частот валентных колебаний  $CO$  и  $SO_2$  групп с  $\epsilon$ -константами Гаммета. Обсужден механизм передачи эффекта заместителей на реакционный центр.

Продолжая изучение связи между строением и свойствами сульфамидных производных оксаминовых кислот [1-4], мы получили замещенные амиды 2-амино-1,3,4-тиадиазол-5-сульфоноксиминовой кислоты. Синтез названных соединений осуществлялся по реакции ацилирования натриевой соли 2-амино-1,3,4-тиадиазол-5-сульфамида эфирами  $N$ - $R$ -замещенной оксаминовой кислоты.

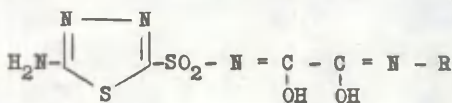
Синтезированные соединения - бесцветные кристаллические вещества, легко растворимые в водных растворах щелочей, аммиака и органических растворителях. Идентификация полученных соединений проводилась по данным элементного анализа и ИК-спектров (табл.).

В ИК-спектрах полученных соединений в области 3200-3400  $\text{см}^{-1}$  проявляются полосы валентных колебаний NH групп. Валентные колебания сульфонильной группы представлены двумя полосами  $\nu\text{SO}_2^{\text{ас}}$  (1350-1370  $\text{см}^{-1}$ ) и  $\nu\text{SO}_2^{\text{с}}$  (1170-1190  $\text{см}^{-1}$ ). Карбонильная группа характеризуется одной полосой поглощения (1680-1710  $\text{см}^{-1}$ ), что свидетельствует о транс-расположении CO групп [5].

Наличие в гетерилсульфилоксиамидах (I) протонированного атома водорода в сульфамидной группе, а также транс-расположение CO групп оксамидного остатка способствует образованию внутримолекулярных водородных связей (ВВС), что обеспечивает передачу электронных эффектов заместителей в молекулах амидов (I):



Передача электронных влияний заместителей на реакционные центры может осуществляться также и через систему сопряженных связей, которые в структуре оксамидов (I) можно представить следующим образом:



II

ИК-спектральный анализ исследуемых соединений позволил установить влияние природы заместителя в бензольном кольце оксамидов (I) на частоты валентных колебаний CO и  $\text{SO}_2$  групп. Корреляционные уравнения связи  $\nu\text{CO}$  и  $\nu\text{SO}_2^{\text{ас}}$  с  $\rho$ -константами Гаммета имеют вид:

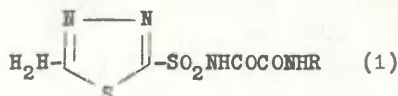
$$\nu\text{CO} = 1693 - 35,7 \cdot \rho \quad (\tau = 0,986; \rho_D = 3,3)$$

$$\nu\text{SO}_2^{\text{ас}} = 1369 - 17,8 \cdot \rho \quad (\tau = 0,991; \rho_D = 1,8)$$

( в корреляцию включены значения частот валентных колебаний амидов (I), содержащих пара заместители в бензольном кольце).

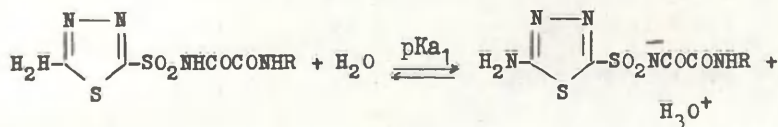
Таблица

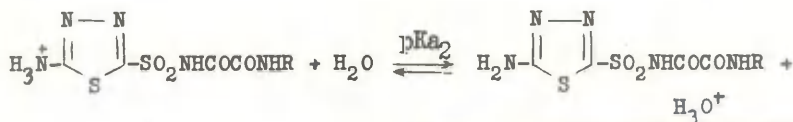
Кислотно-основные и спектральные характеристики замещенных амидов 2-амино-1,3,4-тиадиазол-5-сульфилоксиаминовой кислоты



№ соедине- ния	R	pKa <sub>1</sub> в 60% <sup>1</sup> водном диокса- не	pKa <sub>2</sub> в 70% <sup>2</sup> водном ДМСО	ИК-спектры, см <sup>-1</sup>			
				ν <sub>NH</sub>	ν <sub>CO</sub>	ν <sub>SO<sub>2</sub><sup>ас</sup></sub>	ν <sub>SO<sub>2</sub><sup>с</sup></sub>
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6,84	3,85	3340, 3245	1690	1368	1193
2	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -м	6,56	3,90	3330, 3265	1692	1365	1180
3	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> O-п	7,15	3,90	3365, 3290	1705	1372	1180
4	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> O-м	6,52	3,81	3325, 3268	1690	1358	1180
5	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-м	6,57	3,80	3330, 3270	1690	1360	1180
6	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br-п	6,56	3,78	3330, 3265	1685	1365	1180
7	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br-м	6,64	3,75	3330, 3250	1690	1365	1185
8	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I-п	6,63	3,72	3355, 3275	1680	1358	1179
9	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -п	6,16	3,65	3315, 3288	1668	1352	1180

Для синтезированных соединений методом потенциометрического титрования были изучены также кислотно-основные равновесия. Процесс кислотной и основной диссоциации соединений (I) можно представить следующей схемой:





Константы кислотной диссоциации ( $pK_{a1}$ ) определены в 60% водном диоксане, а основной диссоциации ( $pK_{a2}$ ) в 70% водном ДМСО и представлены в таблице.

Как видно из данных таблицы, природа радикалов, связанных с амидным азотом оксамоильного остатка оказывает влияние на акцепторные свойства как сульфониальной, так и карбонильной групп, что выражается в изменении констант диссоциации амидов (I), кислотность которых возрастает с введением в бензольное кольцо электроноакцепторных и уменьшается с введением электронодонорных заместителей. Сравнивая кислотные свойства изученных ранее замещенных ариламинов бензолсульфонилоксиамидов [I] и гетерилоксиамидов (I) можно отметить, что последние обладают значительно меньшей кислотностью, что вызвано донорными свойствами триадиазольного остатка.

Оксиамиды (I), содержащие мета-заместители в бензольном кольце характеризуются приблизительно одинаковой кислотностью ( $pK_{a1}$  соединений № 2, 4, 5, 7 см. таб.). Это связано с тем, что в растворах гетерилоксиамидов (I) передача эффекта заместителей, по-видимому, осуществляется через систему сопряженных связей (структура II), и мета-заместители, которые не включаются в систему конъюгации, не оказывают существенного влияния на кислотность сульфамидной группы.

Константы основной диссоциации ( $pK_{a2}$ ) исследуемых соединений незначительно изменяются в зависимости от природы радикала в бензольном кольце, что объясняется значительной удаленностью последнего от реакционного центра. Количественная оценка влияния заместителей на кислотность сульфамидной группы осуществлялась с помощью уравнения Гаммета. Полученное корреляционное уравнение зависимости  $pK_{a1}$  от  $\sigma$  Гаммета имеет вид:

$$pK_{a1} = 6,79 - 0,79 \cdot \sigma \quad (r = 0,993; sp = 0,062).$$



## Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в КВг (концентрация вещества 0,5%).

Константы диссоциации определяли методом потенциометрического титрования с помощью рН-метра рН-340 со стеклянным и хлорсеребряными электродами в 60% водном диоксиде ( $pK_{a1}$ ) и 70% водном ДМСО. Величины  $pK_a$  рассчитывали как рН в точке 50% нейтрализации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В.П.Черных, В.И.Макурина, В.И.Гридасов, П.А.Петюнин, Реакц. способн. орган. соедин., II, 7 (1974).
2. П.А.Петюнин, В.П.Черных, В.И.Макурина, ЖОрХ, 10, 2584 (1974).
3. В.П.Черных, В.И.Макурина, П.А.Петюнин, ЖОрХ, II, 556 (1975).
4. В.П.Черных, В.И.Макурина, П.А.Петюнин, Реакц. способн. орган. соедин., II, 13 (1974).
5. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, изд. " Мир ", М., 1971.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ  $S_N1$  С ПОМОЩЬЮ ТРИФЕНИЛВЕРДАЗИЛОВ.  
 I. КИНЕТИКА ИОНИЗАЦИИ ДИФЕНИЛБРОММЕТАНА В АЦЕТО-  
 НИТРИЛЕ

Э.А.Пономарева, Т.Л.Первишко, Г.Ф.Дворко

Киевский политехнический институт  
 Киев-56, Брест-Литовский проспект, 39

Поступило 9 февраля 1979 г.

Спектрофотометрически по падению концентрации трифенилвердазила ( $RN^*$ ) и возрастанию концентрации трифенилвердазильного бромида ( $RN^+Br^-$ ) изучена кинетика ионизации  $Ph_2CNBr$  в  $CH_3CN$ ,  $-d[RN^*]/2dt = d[RN^+Br^-]/dt = k_1 [Ph_2CNBr]$ . Скорость реакции линейно возрастает с увеличением концентрации воды, порядок по воде равен 0,35. Предполагается, что в лимитирующей стадии реакции происходит образование ионной пары  $Ph_2CN^+Br^-$ , которая затем быстро реагирует с водой (образование  $Ph_2CNOH$  и  $HBr$ ) и  $RN^*$  (образование 1,2,5,6-тетрагидро-1,3,5-трифенил-2-дифенилметил-1,2,4,5-тетразина и  $RN^+Br^-$ ). Образующийся  $HBr$  быстро и количественно реагирует с  $RN^*$  до  $RN^+Br^-$  и лейковердазила. В лимитирующей стадии ионизации  $Ph_2CNBr$  образуется более полярное переходное состояние, чем при ионизации  $t-BuBr$ . Сделан вывод, что трифенилвердазилов можно использовать в качестве теста на ионные пары.

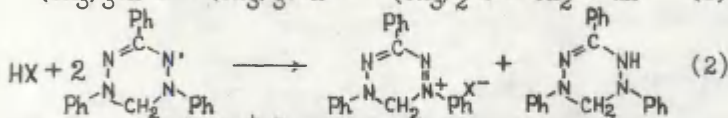
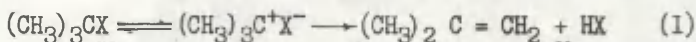
Дифенилгаллоидметаны наряду с трет.-бутилгалогенидами являются основными объектами исследования кинетики и механизма ионизации связи углерод - галоген (реакции мономолекулярного сольволиза,  $S_N1$ ,  $E1$ ) [1,2]. Данные этих исследований вносят существенный вклад в построение теории органических превращений. Многие стороны механизма мономолекулярного сольволиза были выяснены при изучении ионизации ди-

фенилгалоидметаное в протонных растворителях и их смесях с различными апротонными растворителями [1-3]. Однако в этих условиях мономолекулярность реакции имеет условный характер. Так, предполагается, что сольволиз  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  в спиртах [4] протекает по смешанному механизму ( $\text{S}_{\text{N}}1 + \text{S}_{\text{N}}2$ ), а в смеси бензол - спирт [5] - по тримолекулярному механизму ( $v = k[\text{Ph}_2\text{CHBr}][\text{ROH}]^2$ ). Более определенную информацию дает изучение реакций первого порядка, которые не сопровождаются сольволизом ( $\text{S}_{\text{N}}1$ ). Такие данные получают при изучении нуклеофильного замещения в апротонных растворителях. Для дифенилгалоидметаное (в основном  $\text{Ph}_2\text{CHCl}$ ) имеются сведения о реакциях в жидком  $\text{SO}_2$  [1], ДМФ и ДМСО [6], ацетоне [7,8] и ацетонитриле [8-10]. Изучена, в основном, реакция Финкельштейна; предполагается, как правило, смешанный механизм ( $\text{S}_{\text{N}}1 + \text{S}_{\text{N}}2$ ). Скорость реакции  $\text{Ph}_2\text{CHCl}$  с  $\text{PhOK}$  в ацетонитриле описывается мономолекулярным кинетическим уравнением ( $v = k_1[\text{Ph}_2\text{CHCl}]$ ), а с  $\text{Bu}_3\text{N}$  и 2,6-дитрет.-бутил-4-метилфенолятом - бимолекулярным кинетическим уравнением [9]. В последнем случае в лимитирующей стадии происходит перенос электрона с нуклеофила на ионную пару  $\text{Ph}_2\text{CH}^+\text{Cl}^-$ .

Авторы [10] не без основания считают, что "механизм реакций  $\text{S}_{\text{N}}1$  очень запутан". Это в первую очередь относится к дифенилгалоидметанам. Нуклеофильное замещение в дифенилгалоидметанах изучено мало, имеющиеся в литературе сведения носят неопределенный ( $\text{S}_{\text{N}}1 + \text{S}_{\text{N}}2$  или  $\text{S}_{\text{N}}1$  + солевые эффекты?) [6,8] и противоречивый характер [1,6,7]. Дальнейшее изучение кинетики и механизма этих реакций тормозится отсутствием эффективного метода контроля скорости ионизации  $\text{Ph}_2\text{CHX}$ .

Скорость нуклеофильного замещения в  $\text{Ph}_2\text{CHX}$  контролируют обычно титрометрически [3], радиоизотопным методом [6,8], спектроскопически (при  $\lambda_{\text{макс}} \text{Ph}_2\text{CHX}$ ) [10] и методом ЯМР [11]. Эти методы требуют обычно больших степеней превращения субстрата (>20%), исключение составляет радиоизотопный метод (~4%). Изучение кинетики при значительных степенях конверсии субстрата сильно затрудняет исследование солевых эффектов.

Мы поставили цель изучить кинетику ионизации дифенил-галюидметанов в апротонных органических растворителях с использованием трифенилвердазильных радикалов в качестве внутренних индикаторов. Недавно [12] эти радикалы были использованы для контроля скорости ионизации трет.-бутилгалюидов (реакция E1). Галюгеноводород, отщепляющийся в этом случае после скоростьюлимитирующей стадий<sup>\*</sup>), быстро и количественно реагирует с трифенилвердазилем ( $RN^{\bullet}$ , в ацетонитриле  $\lambda_{\text{макс}}$  720 нм,  $\epsilon = 4330$ ) с образованием равных количества трифенилвердазильевой соли ( $RN^+Br^-$ ,  $\lambda_{\text{макс}}$  540 нм,  $\epsilon = 12170$ ) и лейковердазила ( $RNH$ ,  $\lambda_{\text{макс}}$  280 нм)



Добавки  $RN^{\bullet}$ ,  $RN^+X^-$  и  $RNH$  не влияют на скорость реакции (1). Контроль за скоростью ионизации осуществлялся спектрофотометрически по поглощению  $RN^{\bullet}$  и  $RN^+X^-$ . В этих условиях

$$- \frac{d[RN^{\bullet}]}{2dt} = \frac{d[RN^+X^-]}{dt} = k_1 [t-BuX] \quad (3)$$

Применение этого метода позволило подробно изучить кинетику ионизации  $t$ -BuX в различных апротонных органических растворителях [12,13].

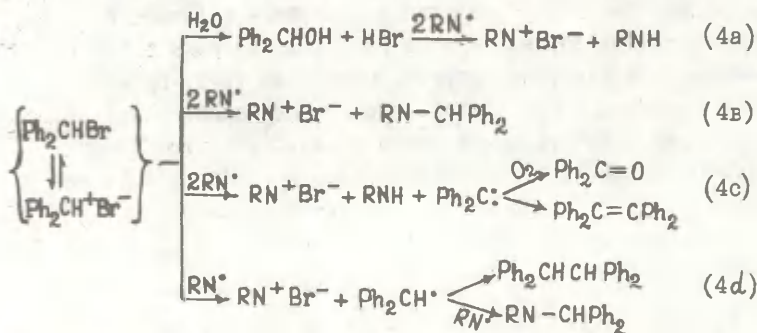
В настоящем сообщении мы приводим данные по кинетике ионизации  $Ph_2CHBr$  в ацетонитриле.

### Результаты и обсуждение

Препаративные и кинетические опыты проводили в  $CH_3CN$ , содержащем  $\sim 4,5 \cdot 10^{-2}$  М или больше воды. Отдельные кинетические опыты проводили в безводном ацетонитриле.

\* ) Образование контактной ионной пары.

При добавке трифенилвердазила к раствору  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  во влажном  $\text{CH}_3\text{CN}$  можно ожидать протекания следующих реакций:



Реакция гидролиза (4а) может происходить по механизму  $\text{S}_{\text{N}}1$  (взаимодействие с  $\text{Ph}_2\text{CH}^+\text{Br}^-$ ) или  $\text{S}_{\text{N}}2$  (взаимодействие с  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$ ). Имеющиеся в литературе сведения противоречивы [1,14]. Образующийся в этой реакции  $\text{HBr}$  реагирует согласно схеме (2).

Взаимодействие двух молекул радикала с одной молекулой  $\text{Ph}_2\text{CH}^+\text{Br}^-$  может приводить к образованию вердазилиевой соли и 1,2,5,6-тетрагидро-1,3,5-трифенил-2-дифенилметил-1,2,4,5-тетразина ( $\text{RN}-\text{CHPh}_2$ ) (реакция 4в) или  $\text{RN}^+\text{Br}^-$ ,  $\text{RNN}$  и дифенилкарбена (1,1-элиминирование) (реакция 4с). Отщепление  $\text{HBr}$  может происходить и от неионизированной молекулы  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$ . Образующийся дифенилкарбен должен превращаться в  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ , тетрафенилэтилен и тетрафенилэтан [15]. При взаимодействии  $\text{RN}^\bullet$  с  $\text{Ph}_2\text{CH}^+\text{Br}^-$  может происходить также перенос электрона с радикала на ионную пару с образованием  $\text{RN}^+\text{Br}^-$  и дифенилметильного радикала (реакция 4d), последний в этом случае будет димеризоваться до  $\text{Ph}_2\text{CHCHPh}_2$  или рекомбинировать с  $\text{RN}^\bullet$  до  $\text{RN}-\text{CHPh}_2$ . Известно, что ионная пара  $\text{Ph}_2\text{CH}^+\text{O}^- (\text{Br}^-)$  в реакции с пространственно затрудненными нуклеофилами реагирует с образованием  $\text{Ph}_2\text{CH}^\bullet$  [9]. Параллель правомочна, поскольку трифенилвердазил является сильным электронодонором, реакционный центр которого пространственно экранирован [16].

Мы нашли, что во всех случаях из 1 моля трифенилверда-

зильного радикала, вступившего в реакцию с  $\text{Ph}_2\text{CBr}$ , всегда образуется 0,5 моля  $\text{RN}^+\text{Br}^-$  (доказано спектроскопически). Другими продуктами этой реакции являются  $\text{RN}-\text{CPh}_2$  (доказано спектроскопически и количественным превращением в  $\text{RN}^+$  при действии минеральной кислоты, а также по температуре плавления смешанной пробы), лейковердазил (выделен в виде бромистоводородной соли) и  $\text{Ph}_2\text{CNOH}$  (ИК-спектр),  $\text{Ph}_2\text{CO}$  (ИК-спектр),  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CPh}_2$  и  $\text{Ph}_2\text{CNCPh}_2$  в реакционной смеси не были обнаружены. Эти данные говорят о том, что в нашем случае имеют место реакции 4а, 4в, а реакции 4с, 4д не происходят. Кинетические данные подтверждают этот вывод.

На рис.1 приведен ряд характерных кинетических кривых. Нисходящие кривые показывают изменение концентрации  $\text{RN}^+$  в опыте, а восходящие - изменение концентрации  $\text{RN}^+\text{Br}^-$  (\*). При избытке  $\text{Ph}_2\text{CBr}$  по сравнению с  $\text{RN}^+$  примерно в 50 раз скорость реакции в каждом отдельном опыте удоемлеторительно описывается кинетическим уравнением нулевого порядка

$$-\frac{d[\text{RN}^+]}{2dt} = \frac{d[\text{RN}^+\text{Br}^-]}{dt} = k_0 \quad (5)$$

Действительно, наклон кривых на рис.1 не зависит от концентрации  $\text{RN}^+$  (опыты 6,8,9), а концентрации радикала и вердазилеозой соли линейно изменяются во времени, пока концентрация  $\text{RN}^+\text{Br}^-$  не достигнет величины  $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  М. При дальнейшем прохождении реакции скорость ее замедляется и изменение концентраций  $\text{RN}^+$  и  $\text{RN}^+\text{Br}^-$  становится криволинейным (опыт 11). Это начинает проявляться, по-видимому, солевым эффектом  $\text{RN}^+\text{Br}^-$  (\*\*). Расчет кинетических опытов методом наименьших квадратов производили по линейным участкам кинетических кривых.

Опыты, проведенные при различных концентрациях  $\text{Ph}_2\text{CBr}$  (табл.1, рис.1, оп.9,11) показывают, что скорость реакции

\*) Скачкообразное изменение концентрации  $\text{RN}^+$  ( $\text{RN}^+\text{Br}^-$ ) в начале опыта связано, по-видимому, с быстрой реакцией  $\text{RN}^+$  с  $\text{Ph}_2\text{C}^+\text{Br}^-$  и  $\text{HBr}$ , образовавшимися до начала измерений.

\*\*) Солевые эффекты в этой реакции будут предметом следующего сообщения.

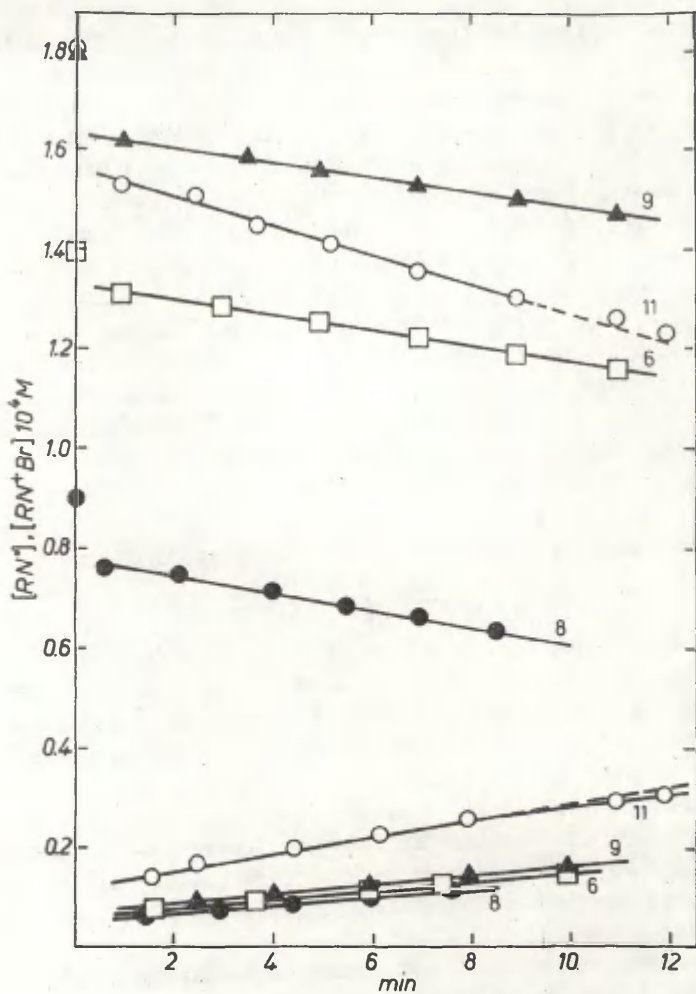


Рис.1. Кинетика полимеризации  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  в ацетонитриле.

Таблица I  
Кинетика ионизации  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  во влажном  $\text{CH}_3\text{CN}$  а)  
в присутствии трифенилвердазильных радикалов

№ оп.	$[\text{RN}^{\cdot}] \cdot 10^4 \text{M}$	$[\text{Ph}_2\text{CHBr}] \cdot 10^3 \text{M}$	$t, ^\circ\text{C}$	$10^6 \cdot k_1 \text{ c}^{-1} \text{ d)}$		$10^6 \cdot k_1 \text{ c}^{-1} \text{ ср. c-I}$
				по $\text{RN}^{\cdot}$	по $\text{RN}^+\text{Br}^-$	
1	1,43	10,3	13,0	0,68	0,68	0,68
2	1,73	9,30	17,0	$1,11 \pm 0,01$	$1,18 \pm 0,02$	$1,10 \pm 0,04$
3	1,73	9,41	17,0	$1,08 \pm 0,10$	$1,15 \pm 0,04$	
4	1,01	5,77	25,0	2,44	2,35	
5	1,01	5,77	25,0	2,43	2,44	$2,5 \pm 0,06$
6	1,34	5,07	25,0	2,49	2,51	
7	1,34	5,07	25,0	2,49	2,51	
8	0,901	5,13	25,0	$2,61 \pm 0,01$	$2,64 \pm 0,04$	
9	1,80	5,16	25,0	$2,54 \pm 0,04$	$2,63 \pm 0,01$	
10	1,85	5,02	25,0	$2,37 \pm 0,02$	$2,49 \pm 0,05$	
11	1,80	10,02	25,0	$2,50 \pm 0,02$	$2,59 \pm 0,13$	
12	1,29	3,38	30,5	$3,62 \pm 0,02$	$3,80 \pm 0,04$	$3,67 \pm 0,11$
13	1,31	3,07	30,5	$3,81 \pm 0,06$	$3,90 \pm 0,01$	
14	1,31	3,50	30,5	$3,50 \pm 0,02$	$3,79 \pm 0,02$	
15	1,87	4,84	33,8	$5,33 \pm 0,05$	$5,40 \pm 0,02$	$5,35 \pm 0,05$
16	1,87	4,84	33,8	$5,38 \pm 0,01$	$5,33 \pm 0,05$	
17 б)	1,96	5,16	25,0	$2,55 \pm 0,03$	-	
18 в)	1,64	5,02	25,0	$2,46 \pm 0,01$	$2,49 \pm 0,01$	

а) Ацетонитрил содержал  $(4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \text{M H}_2\text{O}$ .

в) Опыт проведен с 1,5-дифенил-3-(4-нитрофенил)-вердазиллом.

с) Опыт проведен с 1,5-дифенил-3-(4-метоксифенил)-вердазиллом.

д) Значения констант вычислены из двух параллельных опытов.



описывается кинетическим уравнением первого порядка

$$-\frac{d[\text{RN}^{\bullet}]}{2dt} = \frac{d[\text{RN}^{\bullet}\text{Br}^{-}]}{dt} = k_1[\text{Ph}_2\text{CHBr}] \quad (6)$$

Условия и результаты кинетических опытов, проведенных во влажном  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\sim 4,5 \cdot 10^{-2}$  М  $\text{H}_2\text{O}$ ) приведены в табл.1. Из таблицы видно, что контроль скорости реакции по расходу  $\text{RN}^{\bullet}$  или образованию  $\text{RN}^{\bullet}\text{Br}^{-}$  приводит к удовлетворительно совпадающим значениям  $k_1$  (5 и 6 графы таблицы). Параллельные опыты хорошо сходятся (оп. 4-7). Скорость реакции удовлетворительно описывается уравнением (6) и не зависит от концентрации и природы используемого радикала (опыты 4-11 и 17,18). Это говорит о том, что радикал вступает в реакцию после скоростylimитирующей стадии.

Степень превращения  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  в наших опытах составляла  $\sim 0,1\%$ .

В лимитирующей стадии реакции может происходить взаимодействие  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  с водой и/или образование ионной пары  $\text{Ph}_2\text{CH}^{\oplus}\text{Br}^{-}$ , которая затем быстро реагирует с радикалом и водой. Для выяснения этого вопроса мы подробно изучили влияние воды. Скорость реакции линейно возрастает с увеличением концентрации воды в растворе (рис.2).

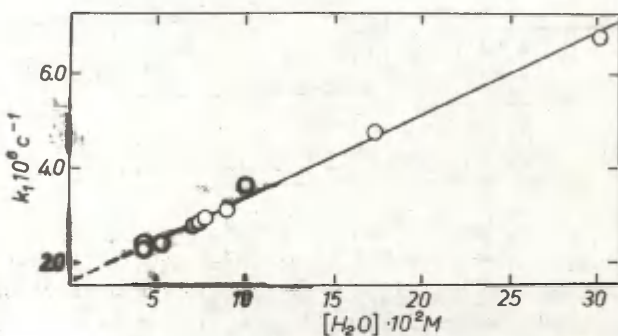


Рис.2. Влияние воды на скорость ионизации  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$

При построении рис.2 учитывалось содержание воды в исходном  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Экстраполяция прямой рис.2 на нулевое содержание воды приводит к величине  $k_1 = (1,67 \pm 0,14) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$  (рассчитано методом наименьших квадратов). Порядок изучаемой реакции по воде составляет 0,35.

В табл.2 приведены результаты и условия кинетических опытов, проведенных в безводном ацетонитриле (обработка  $\text{CaH}_2^*$ ). Скорость реакции контролировали по расходу  $\text{RN}^*$ . Во всех случаях скорость реакции хорошо описывается уравнением (6).

Таблица 2

Кинетика ионизации  $\text{Ph}_2\text{CNBr}$  в безводном  $\text{CH}_3\text{CN}$  в присутствии трифенилвердазила

$[\text{RN}^*] \cdot 10^4 \text{ M}$	$[\text{Ph}_2\text{CNBr}] \cdot 10^3 \text{ M}$	$10^6 \cdot k_1^* \text{ с}^{-1}$ (по $\text{RN}^*$ )
1,25	6,32	$1,98 \pm 0,13$
1,28	6,07	$1,69 \pm 0,15$
1,55	9,89	$1,90 \pm 0,10$
1,55	8,42	$1,88 \pm 0,03$
		ср.: $1,86 \pm 0,1$

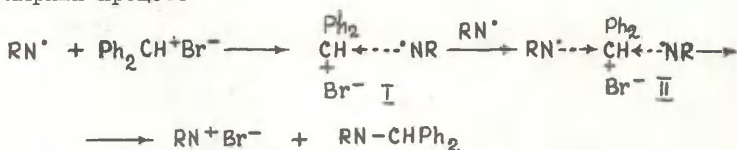
\* Среднее значение из 2-3 определений.

Значения  $k_1$  удовлетворительно сходятся, а среднее значение  $k_1$  в безводном  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $1,86 \pm 0,1$ ) практически совпадает со значением  $k_1$ , найденным экстраполяцией из рис.2. Это свидетельствует о том, что ионизация  $\text{Ph}_2\text{CNBr}$  происходит и в отсутствие воды, добавки последней лишь несколько увеличивают ее скорость, порядок по воде значительно меньше единицы. Все это говорит о том, что в лимитирующей стадии реакции вода не выступает в качестве нуклеофильного реагента.

\* По данным [17], остаток воды при этом составляет  $\sim 10^{-8} \text{ M}$ .

Ее роль сводится к каталитическому эффекту путем образования Н-комплексов  $\text{Ph}_2\text{CHBr} \cdots \text{HON}$  [1,2].

Таким образом, мы приходим к выводу, что в наших условиях в лимитирующей стадии реакции происходит ионизация связи С-Br с образованием ионной пары (контактной или сольватноразделенной). В последующих быстрых стадиях ионная пара вступает в реакцию с  $\text{RN}^\bullet$  или водой. Последняя реакция протекает, по-видимому, по бимолекулярному механизму. Взаимодействие трифенилвердазила с  $\text{Ph}_2\text{CH}^+\text{Br}^-$  протекает как тримолекулярный процесс



Вначале образуется донорно-акцепторный комплекс I, в котором не происходит полного переноса электрона с  $\text{RN}^\bullet$  на  $\text{Ph}_2\text{CH}^+\text{Br}^-$ , как это наблюдается при действии  $\text{Bu}_3\text{N}$  и аниона ионола [9]. Перенос электрона происходит в катион-дирадикальном комплексе II [18], который аналогично  $\text{H}_3^+$  [19] образуется за счет трехцентровой молекулярной орбитали, включающей две верхние заполненные орбитали  $\text{RN}^\bullet$  и нижнюю вакантную орбиталь  $\text{Ph}_2\text{CH}^+$ . Действительно, известно, что скорость реакции трифенилвердазилов с катионоидными реагентами зависит от квадрата концентрации  $\text{RN}^\bullet$  [20]. Поэтому альтернативный механизм - перенос электрона с  $\text{RN}^\bullet$  на  $\text{Ph}_2\text{CH}^+$  и последующая реакция  $\text{Ph}_2\text{CH}^\bullet$  со второй молекулой  $\text{RN}^\bullet$  в клетке - маловероятен.

В литературе имеются данные о скорости мономолекулярного замещения хлора в  $\text{Ph}_2\text{CHCl}$  при действии  $\text{PhOK}$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  [9]. Значение  $k_1^{70^\circ} = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . По нашим данным, для  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$   $k_1^{70^\circ} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  (рассчитано из температурной зависимости  $k_1$  (табл.1). Из сопоставления приведенных величин выходит, что скорость ионизации  $\text{Ph}_2\text{CHCl}$  немного выше, чем  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$ . Между тем, известно, что скорость сольволиза  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  в 5-30 раз выше скорости сольволиза  $\text{Ph}_2\text{CHCl}$  [11]. В апротонных растворителях это различие должно быть значительно больше [1]. Данные, приведенные в работе [9],

носят предварительный характер. Авторы не приводят методики измерения скорости реакции, очистки  $\text{CH}_3\text{CN}$  и содержания в нем воды, не даны ошибки измерений. Приведенное в [9] значение  $k_1$  для  $\text{Ph}_2\text{CHCl}$  в ацетонитриле, видимо, сильно завышено.

В табл.3 приведены кинетические параметры изученной нами реакции и кинетические параметры сольволиза  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  [22] в сопоставлении с аналогичными данными для  $t\text{-BuBr}$  [12,22].

Таблица 3

Кинетические параметры ионизации  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  и  $t\text{-BuBr}$ .

Суб-страт	Растворитель	$\lg k_1^{25}$	$\Delta H^\ddagger$ ккал/моль	$-\Delta S_{25}^\ddagger$ э.е.	$\Delta G_{25}^\ddagger$ ккал/моль
$\text{Ph}_2\text{CHBr}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	-5,6	16,6	29,1	25,1
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	-4,8	21,6	8,0	23,8
	$\text{CH}_3\text{OH}$	-1,8	19,2	2,9	20,1
$t\text{-BuBr}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	-5,9	19,5	20,0	25,4
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	-5,5	24,1	2,9	25,0
	$\text{CH}_3\text{OH}$	-4,5	23,5	0	23,5

Скорость ионизации обоих субстратов возрастает с повышением сольватирующей способности растворителя в ряду  $\text{CH}_3\text{CN} < \text{CH}_3\text{COOH} < \text{CH}_3\text{OH}$ . В этом ряду растворителей скорость ионизации  $t\text{-BuBr}$  возрастает в 25 раз, а  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  - в 6000 раз. Это говорит о том, что ионизация  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  сопровождается образованием более полярного переходного состояния, чем ионизация  $t\text{-BuBr}$ . При ионизации  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  пространственные требования к образованию переходного состояния всегда выше, чем при ионизации  $t\text{-BuBr}$ .

Следует отметить, что для обоих субстратов при переходе от протонодонорных растворителей к  $\text{CH}_3\text{CN}$  пространственные

требования к образованию активированного комплекса возрастают. Возможное объяснение может состоять в том, что в образовании переходного состояния в апротонном растворителе принимает участие большее число молекул растворителя, чем в протонодонорном. Во всяком случае различия в сольватации исходного и переходного состояния в  $\text{CH}_3\text{CN}$  больше, чем в протонодонорных растворителях.

Скорость ионизации  $\text{Ph}_2\text{CNBr}$  примерно в 2 раза выше, чем  $t\text{-BuBr}$ . Это связано с резким снижением энthalпии активации, которое перекрывает одновременное уменьшение энтропии активации.

Результаты данного исследования показывают, что трифенилвердазильные радикалы являются удобным инструментом для изучения кинетики ионизации дифенилгалоидметанов в апротонных органических растворителях. Мы считаем, что трифенилвердазилы можно использовать в качестве теста на ионные пары (для выяснения природы ионных пар, способных реагировать с трифенилвердазилами, необходимы дополнительные исследования). Есть основания для предположения, что трифенилвердазилы могут быть использованы для исследования кинетики ионизации широкого круга субстратов.

#### Экспериментальная часть

Кинетические опыты проводили в термостатированной кювете спектрофотометра СФ-4А. Реакционную смесь готовили смешением растворов  $\text{Ph}_2\text{CNBr}$  и  $\text{RN}^+$  в ацетонитриле, которые предварительно термостатировались в пробирке с двумя отрезками. Полученный раствор быстро заливали в кювету.

Спектры ИК снимали на UR-20, электропроводность  $\text{CH}_3\text{CN}$  измеряли с помощью моста переменного тока Р5010 в ячейке с плоскими платиновыми электродами ( $\kappa_{\text{яч.}} = 2,0 \cdot 10^{-2}$ ).

Дифенилбромметан получен из бензгидрола и  $\text{PBr}_3$  [23]. Для кинетических опытов применяли свежеперекристаллизованный из пентана препарат, т.пл. 38–39°. Трифенилвердазилы получены и очищены согласно [24]. 1,2,5,6-Тетрагидро-1,3,5-трифенил-1,2,4,5-тетразин (лейковердазил) получен как в [25],

а его оромистоводородная соль согласно [26].

Ацетонитрил несколько раз кипятили над  $P_2O_5$ , перегоняли над поташом и фракционировали [27]. Обычно содержание воды в таком препарате было  $(4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} M$  (титрование по Фишеру), удельная электропроводность составляла  $5,9 \cdot 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  (лит.  $5-9 \cdot 10^{-8}$  [27]). При большем содержании воды  $CH_3CN$  очищался повторно. Безводный  $CH_3CN$  получали кипячением и перегонкой над  $CaH_2$  препарата, очищенного с помощью  $P_2O_5$  [10,17].

1,2,5,6-Тетрагидро-1.3.5-трифенил-2-дифенилметил-1,2,4.5-тетразин был ранее получен из  $Ph_2CHC\equiv N$ , трифенилвердазила и порошка серебра в бензоле, т.пл.  $160^\circ$  с разложением [28]. При попытке воспроизвести этот синтез мы получили почти количественный выход 1,1,2,2-тетрафенилэтана. Мы получили  $RN-CHPh_2$  из  $Ph_2CHBr$ ,  $RN^*$  и металлического серебра и выделили его в препаративном опыте исследуемой реакции.

К 15 мл бензола добавили 1 г (0,003 мол)  $RN^*$ , 5,2 г порошка серебра, подогрели до кипения, медленно добавили 0,9 г (0,004 мол)  $Ph_2CHBr$  в 10 мл бензола, отфильтровали непрореагировавшее серебро и  $AgBr$ , упарили бензол и кристаллизовали остаток из смеси эфир-гексан (2:1). Получено 0,6 г белого мелкокристаллического вещества, т.пл.  $160^\circ$  с разложением. Выход 40%. Мы определили, что полученное соединение сильно поглощает в ультрафиолете (в  $CH_3CN \lambda_{\text{макс}} 333 \text{ нм}$ ,  $\epsilon = 15650$ ), при нагревании с конц.  $H_2SO_4$  или другими минеральными кислотами количественно превращается в трифенилвердазилиевую соль (спектрофотометрия). При действии сильных щелочей полученный продукт устойчив.

Препаративные опыты реакции  $Ph_2CHBr$  с  $RN^*$  во влажном  $CH_3CN$ .

а) Смешали 1 г (0,003 мол)  $RN^*$ , 0,95 г (0,004 мол)  $Ph_2CHBr$  в 35 мл  $CH_3CN$ , содержащего  $\sim 4,5 \cdot 10^{-2} M H_2O$ , и оставили при комнатной температуре на двое суток. Анализ реакционной смеси по поглощению  $RN^*$  и  $RN^+Br^-$  показал, что реакция по трифенилвердазилу прошла на 78%. В реакционной смеси отсутствует ИК-поглощение, характерное для группы  $C=O$  бензофенона ( $1680 \text{ см}^{-1}$ ), имеются полосы, характерные для колебаний группы  $OH$  бензгидрола ( $\sim 3600 \text{ см}^{-1}$ ).

Известно, что вердазилиевая соль в присутствии избытка  $\text{CH}_2\text{O}$  и щелочи количественно превращается в  $\text{RN}^+$ , лейковердазил в этих условиях будет количественно окисляться до радикала [29]. При добавке к части полученного реакционного раствора избытка формалина и водной щелочи спектрофотометрически было установлено, что примерно 10%  $\text{RN}^+\text{Br}^-$  образовалось по реакции 4а, а остальное количество, видимо, по реакции 4б.

Отогнали из реакционной смеси  $\text{CH}_3\text{CN}$  в токе метана в вакууме водоструйного насоса, остаток растерли с эфиром (~ 50 мл) и отделили осадок (0,9 г). Упаривание сопровождается сильным смолообразованием. Эфирный раствор окрашен в слабозеленый цвет, что говорит о присутствии небольших количеств  $\text{RN}^+$ . После отгонки эфира и растворения остатка (0,7 г) снова в эфире трифенилвердазил переходит в вердазилиевую соль (за счет реакции с  $\text{HBr}$ , образовавшимся из оставшегося в избытке  $\text{Ph}_2\text{CNBr}$ ). Вердазилиевая соль легко выделяется из эфирного раствора. В полученном таким образом эфирном растворе трифенилвердазил и трифенилвердазилиевая соль отсутствуют. Спектрофотометрически по поглощению при  $\lambda_{\text{макс}} \text{RN}-\text{CHPh}_2$  и вердазилиевой соли, образующейся при действии на полученный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , найдено, что в эфирном растворе находится 0,27 г  $\text{RN}-\text{CHPh}_2$ . Выход 47%. При действии щелочи окраска раствора не меняется, это говорит об отсутствии в эфирном растворе лейковердазила.

Отогнали эфир, остаток несколько раз промыли метанолом и гексаном. После кристаллизации из смеси эфир - гексан (2:1) получено белое мелкокристаллическое вещество ( $\text{RN}-\text{CHPh}_2$ ). Смешанная проба с препаратом, полученным в присутствии металлического серебра, депрессии температуры плавления не дает. Оба препарата имеют идентичные электронные и ИК-спектры, при действии минеральных кислот количественно превращаются в вердазилиевую соль, в присутствии сильных щелочей устойчивы.

В нерастворившемся в эфире остатке найдено 0,1 г трифенилвердазила и 0,22 г  $\text{RN}^+\text{Br}^-$  (выход 45%) (доказано спектрофотометрически). Наличие  $\text{RN}^+\text{Br}^-$  доказано также количественным превращением в  $\text{RN}^+$  (при действии  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{NaOH}$ ).

б) Бромистоводородная соль 1,2,5,6-тетрагидро-1,3,5-трифенил-1,2,4,5-тетразина (RNH·HBr). Растворили 1,9 г (0,008 мол)  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  в 20 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$ , содержащего  $\sim 0,5 \text{ M H}_2\text{O}$  (величина константы скорости ионизации  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  в этом растворе  $k_1^{25} \sim 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ ), прибавили 0,55 г (0,0017 мол)  $\text{RN}^+$  в 50 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$  и оставили при комнатной температуре на несколько дней. Частично упарили  $\text{CH}_3\text{CN}$  и высадили бензолом  $\text{RNH}\cdot\text{HBr}$ . Получено 0,1 г белого кристаллического вещества, выход 20%, т.пл. 150–151°. Смешанная проба этого препарата и полученного согласно [26] депрессии температуры плавления не дает. При действии щелочи соль быстро превращается в радикал.

#### Литература

1. К.Ингольд, Теоретические основы органической химии, Мир, М., 1973.
2. Л.Гаммет, Основы физической органической химии, Мир, М., 1972.
3. A.Streiwieser, Solvolytic Displacement Reactions, McGraw-Hill, New York, 1962.
4. I.G.Margulescu, I.Demetrescu, Rev. Roum. Chim., 18, 335 (1973).
5. А.И.Ахмедов, М.Н.Магеррамов, Ш.Г.Ахмедов, Ч.А.Чалабиев, Редкол. Известия вузов СССР. сер. "Химия и хим.технология", Деп. № 91-75.
6. P.Casapieri, E.R.Swart, J.Chem.Soc., 1963, 1254; 1961, 4342.
7. S.Winstein, J.S.Gall, Tetrahedron Lett., 1960, 31.
8. A.Ceccon, I.Papa, J. Chem. Soc., В 1969, 703.
9. Kunio Okamoto, Voshihisa Matsui, Haruo Shingu, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 53 (1965).
10. L.B.Engemyr, A.Martinsen, J.Songsstad, Acta Chem. Scand., A28, 255 (1974).
11. I.Norman, M.J.Strauss, J. Chem. Educ., 46, 114 (1966).
12. Э.А.Пономарева, Н.И.Кулик, Г.Ф.Дюрко, Реакц.способн. орг.соед., 9, 331 (1974).
13. Г.Ф.Дюрко, Н.И.Кулик, Э.А.Пономарева, Реакц.способн. орг.соед., 11, 829, 839 (1975); Э.А.Пономарева,



- Н.И.Кулик, Реакц.способн.орг.соед., 12, 29 (1975);  
Н.И.Кулик, Э.А.Пономарева, Г.Ф.Дворко, ЖОХ, 45, 2077  
(1975); Н.И.Кулик, Э.А.Пономарева, ДАН УССР,  
В 1975, 331.
14. W.Taylor, J. Chem. Soc., 1940, 899.  
15. В.Кирмсе, Химия карбенов, Мир, М., 1966.  
16. О.М.Полумбрияк, Г.Ф.Дворко, Н.Г.Василькевич, В.А.Кузнецов, ТЭХ, 9, 375 (1973); Реакц.способн.орг.соед., 9, 357 (1972).  
17. D.R.Buzfield, K.H.Lee, R.H.Smithers, J.Org.Chem., 42, 3060 (1977).  
18. Г.Ф.Дворко, Л.С.Дегтярев, А.К.Томашик, ДАН СССР, 202, 1073 (1972).  
19. A.J.Duben, J.P.Lowe, J.Chem.Phys., 55, 4270 (1971).  
20. О.М.Полумбрияк, Г.Ф.Дворко, Кинетика и катализ, 12, 304 (1971); Н.И.Кулик, Э.А.Пономарева, Г.Ф.Дворко, ТЭХ, 11, 235 (1975); Г.Ф.Дворко, Л.С.Дегтярев, ЖОХ, 44, 1554 (1974).  
21. S.Winstein, A.H.Fainberg, E.Grunwald, J.Am.Chem.Soc., 79, 4146 (1957); J.Mindl, P.Pivonka, M.Večerňá, Collect. Czech. Commun., 37, 2568 (1972).  
22. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, ред. В.А.Пальм, том 3 (1) ВИНТИ, М., 1977.  
23. C.B.Swain, C.B.Scott, J.Am.Chem.Soc., 75, 138 (1953).  
24. R.Kuhn, H.Trischman, Monats., 95, 457 (1961).  
25. П.В.Тарасенко, Э.А.Пономарева, Вестник КПИ, серия хим. маш. и технологии, 1977, 25.  
26. Э.А.Пономарева, Т.Л.Первишко, Н.И.Кулик, В.Х.Премислов, Вестник КПИ, серия хим.маш. и технологии, 1978, 24.  
27. А.Вайсбергер, Э.Проскауэр, Дж.Раддик, Э.Тупс, Органические растворители, ИЛ, М., 1958.  
28. Masayoshi Kinoshita, Nobuo Joshizumi, Minoru Imoto, Macromol. Chem., 127, 185 (1969).  
29. Э.А.Пономарева, P.V.Tarasenko, G.F.Dvorko, Angew.Chem., 87, 453 (1975).  
П.В.Тарасенко, Э.А.Пономарева, Г.Ф.Дворко, Е.П.Бабин, Реакц. способн. орг.соед., 13, 5 (1976)

СРАВНЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ  $pK_{BH^+}$   
 СЛАБЫХ ОСНОВАНИЙ, ВЫЧИСЛЕННЫХ  
 ПО МЕТОДАМ БАННЕТА-ОЛСЕНА И  
 КОКСА-ЭЙТСА.

В. Л. Халдна

Тартуский государственный университет  
 Кафедра аналитической химии, Тарту, Эст. ССР

Поступило 6 марта 1979 г.

Проведено сравнение значений  $pK_{BH^+}$  слабых оснований, рассчитанных из одних и тех же спектрометрических данных методами Баннета-Олсена и Кокса-Эйтса. В этих целях рассмотрена протонизация гипотетических слабых оснований, полупротонирующихся в 20, 40, 60 и 80 %  $H_2SO_4$  (по массе) и в 20, 40 и 60 %  $HClO_4$  (по массе). Сольватационный параметр  $m^x$  указанных слабых оснований варьировался в пределах от 0,4 до 1,6. Установлено, что для оснований, полупротонирующихся в  $\leq 70\%$   $H_2SO_4$  или в  $\leq 50\%$   $HClO_4$  значения  $pK_{BH^+}$  рассчитанные по методам Баннета-Олсена и Кокса-Эйтса практически совпадают. Однако, для очень слабых оснований указанные методы расчета приведут к заметно отличающимся значениям  $pK_{BH^+}$ , особенно если  $m^x > 1$ .

В настоящее время метод Баннета-Олсена <sup>I</sup> стал стандартным методом вычисления  $pK_{BH^+}$  из спектрометрических данных:

$$\log \frac{[BH^+]}{[B]} + H_0 = \varphi(H_0 + I \log M) + pK_{BH^+} \quad (1)$$

где  $H_0$  - функция кислотности Гаммета,  $M$  - молярная концентрация сильной кислоты и  $\varphi$  - сольватационный параметр.

Недавно Р. А. Кокс и К. Эйтс <sup>2</sup> предложили новый, не связанный с применением функций кислотности метод расчета

$pK_{BH^+}$ :

$$\log \frac{[BH^+]}{[B]} - \log C_{H^+} = m^{\pm} X + pK_{BH^+} \quad (2)$$

где  $C_{H^+}$  - концентрация гидратированных протонов в растворе,  $m^{\pm}$  - сольватационный параметр и  $X$  - избыточная кислотность.

Оба вышеуказанные метода вычисления  $pK_{BH^+}$  основаны на линейности свободных энергий <sup>1-3</sup>. Цель настоящей работы - ответить на вопрос о том, насколько близки друг к другу значения  $pK_{BH^+}$ , вычисляемые по уравнениям 1 и 2. Сравнение значений  $pK_{BH^+}$  (по (1)) и  $pK_{BH^+}$  (по (2)) проведено для водных растворов серной и хлорной кислот. В обеих сильноокислых системах рассматриваются также  $pK_{BH^+}$ , вычисленные по модифицированному уравнению Ваннетта-Олсена, где вместо  $H_0$  используется  $-\log a_{H^+}$  <sup>4</sup>.

Для оценки близости значений  $pK_{BH^+}$  (по (1)) и  $pK_{BH^+}$  (по (2)) они вычислялись для гипотетических слабых оснований, полупротонировавшихся в следующих растворах: 20, 40, 60, 80 %  $H_2SO_4$  (по массе) и 20, 40, 60 %  $HClO_4$  (по массе). Кроме того, варьировался и сольватационный параметр, обозначаемый в методе Кокса-Эйтса как  $m^{\pm}$ . Рассматривались основания, характеризующиеся следующими значениями  $m^{\pm}$ : 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,4 и 1,6. Значения  $pK_{BH^+}$  (по (2)) для указанных гипотетических слабых оснований вычислялись по уравнению <sup>5</sup>

$$pK_{BH^+} \text{ (по (2))} = -m^{\pm} X - \log C_{H^+} \quad (3)$$

Последующие математические процедуры, включая вычисление  $\log [BH^+] / [B]$  (в интервале от -1 до 1) и дальнейшее использование этой величины для расчета  $pK_{BH^+}$  по уравнению (1), точно такие же как и в нашей предыдущей работе <sup>5</sup>, где мы сравнивали значения  $pK_{BH^+}$  (по (2)) и  $pK_{BH^+}$  по методу МСР.

В таблицах 1-5 приведены разности

$$D_1 = pK_{BH^+} \text{ (по (1))} - pK_{BH^+} \text{ (по (2))} \quad (4)$$

$$D_2 = pK_{BH^+} \text{ (по (1), но при использовании вместо } H_0 \text{ шкалы } -\log a_{H^+} \text{ из работы } ^6) - pK_{BH^+} \text{ (по (2))} \quad (5)$$

$$D_3 = pK_{BH^+} \text{ (по (1), но при использовании вместо } H_0 \text{ шкалы } -\log a_{H^+} \text{ из работы } ^7) - pK_{BH^+} \text{ (по (2))} \quad (6)$$

Значения  $pK_{BH^+}$  (по (2)) необходимы для расчета  $D_1, D_2$  и  $D_3$  приведены: 1) для водных растворов серной кислоты в работе <sup>5</sup> и 2) для водных растворов хлорной кислоты в табл. 5.

Таблица I

Разности  $D_1$  (4) для рассмотренных слабых оснований в  $H_2O - H_2SO_4$  ( $25^\circ C$ ).

$pH$	$D_1$ (4) для оснований, полупротонирующихся в растворах, где % $H_2SO_4$ (по массе)			
	20%	40%	60%	80%
0,4	0,07	0,09	0,09	0,08
0,6	0,07	0,08	0,09	-0,15
0,8	0,08	0,05	0,10	-0,33
1,0	0,10	0,02	0,11	-0,52
1,2	0,12	-0,01	0,13	-0,68
1,4	0,14	-0,05	0,14	-0,90
1,6	0,16	-0,08	0,16	-1,10

Таблица 2  
 Разности  $D_2$  (5) и  $D_3$  (6) для рассмотренных слабых оснований в  $H_2O - H_2SO_4$  ( $25^\circ C$ ).

$\mu^{\#}$	Значения $D_2/D_3$ для оснований, полупротонирующихся в растворах, где % $H_2SO_4$ (по массе) <sup>ж)</sup>			
	20%	40%	60%	80%
0,4	0,06/0,08	0,06/0,09	- /0,07	- /1,46
0,6	0,05/0,08	0,05/0,09	- /0,03	- /1,27
0,8	0,05/0,09	0,03/0,08	- /-0,03	- /0,80
1,0	0,04/0,11	0,01/0,07	- /-0,09	- /0,95
1,2	0,04/0,12	0,00/0,06	-0,17/-0,17	- /0,58
1,4	0,04/0,13	-0,01/0,05	-0,27/-0,25	- /0,84
1,6	0,04/0,14	-0,02/0,03	-0,39/-0,34	- /1,00

Таблица 3  
 Разности  $D_1$  (4) для рассмотренных слабых оснований в  $H_2O - HClO_4$  ( $25^\circ C$ ).

$\mu^{\#}$	$D_1$ (4) для оснований, полупротонирующихся в растворах, где % $HClO_4$ (по массе)		
	20%	40%	60%
0,4	-0,11	-0,05	0,17
0,6	-0,16	-0,08	0,35
0,8	-0,21	-0,11	0,51
1,0	-0,23	-0,14	0,67
1,2	-0,25	-0,17	0,82
1,4	-0,25	-0,19	0,97
1,6	-0,28	-0,22	1,11

ж) Значения  $D_2$  не вычислены для слабых оснований, протонирующихся в растворах, содержащих более 50%  $HClO_4$ , так как шкала  $a_{H^+}$  по Мюдро-Эйтсу <sup>6</sup> отсутствует для таких растворов.

Таблица 4  
 Разности  $D_2$  (5) и  $D_3$  (6) для рассмотренных  
 слабых оснований в  $H_2O - HClO_4$  ( $25^{\circ}C$ ).

m <sup>ж</sup>	Значения $D_2/D_3$ для оснований, полупротонирующихся в растворах, где % $HClO_4$ (по массе) <sup>ж</sup> )		
	20%	40%	60%
0,4	-0,03/-0,04	- /-0,14	- /-0,24
0,6	-0,03/-0,04	- /-0,24	- /-0,77
0,8	-0,02/-0,04	-0,21/-0,33	- /-1,71
1,0	-0,03/-0,05	-0,26/-0,41	- /-3,08
1,2	-0,03/-0,06	-0,31/-0,49	- /-4,88
1,4	-0,04/-0,07	-0,35/-0,55	- /-7,91
1,6	-0,04/-0,08	-0,40/-0,63	- /-10,80

Таблица 5  
 Значения  $pK_{BH^+}$  (2) для рассмотренных  
 оснований в  $H_2O - HClO_4$  ( $25^{\circ}C$ ).

m <sup>ж</sup>	Значения $pK_{BH^+}$ (2) для оснований полупротонирующихся в растворах, где % $HClO_4$ (по массе)		
	20%	40%	60%
0,4	-0,58	-1,46	-2,69
0,6	-0,69	-1,84	-3,56
0,8	-0,87	-2,21	-4,43
1,0	-0,92	-2,59	-5,30
1,2	-1,04	-2,97	-6,16
1,4	-1,15	-3,34	-7,03
1,6	-1,26	-3,72	-7,90

ж) Значения  $D_2$  не вычислены для слабых оснований, протонирующихся в растворах, содержащих более 50%  $HClO_4$ , так как шкала  $a_{H^+}$  по Модро-Эйтсу <sup>б</sup> отсутствует для таких растворов.

Таблица 6

Отношение сольватационных параметров  $I-\beta$  (I) и  $m^{\text{ж}}$  (2) для рассмотренных слабых оснований в  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$  ( $25^\circ\text{C}$ )<sup>ж</sup>

$m^{\text{ж}}$	$(I-\beta)/m^{\text{ж}}$ для оснований, полупротонирующихся в растворах, где % $\text{H}_2\text{SO}_4$ (по массе)			
	20%	40%	60%	80%
0,4	0,983	0,931	0,939	0,928
0,6	0,968	0,938	0,944	1,007
0,8	0,948	0,953	0,943	1,034
1,0	0,918	0,963	0,941	1,050
1,2	0,894	0,972	0,939	1,058
1,4	0,873	0,979	0,939	1,069
1,6	0,864	0,983	0,938	1,076

ж) В уравнении (I) использовалась  $\text{H}_0$ .<sup>8</sup>

Таблица 7

Отношение сольватационных параметров  $I-\beta$  (I) и  $m^{\text{ж}}$  (2) для рассмотренных слабых оснований в  $\text{H}_2\text{O} - \text{HClO}_4$  ( $25^\circ\text{C}$ )<sup>ж</sup>

$m^{\text{ж}}$	$(I-\beta)/m^{\text{ж}}$ для оснований, полупротонирующихся в растворах, где % $\text{HClO}_4$ (по массе)		
	20%	40%	60%
0,4	1,330	1,172	0,938
0,6	1,361	1,191	0,893
0,8	1,377	1,202	0,876
1,0	1,366	1,207	0,869
1,2	1,341	1,209	0,865
1,4	1,311	1,209	0,864
1,6	1,300	1,210	0,862

ж) В уравнении (I) использовалась  $\text{H}_0$ .<sup>9</sup>

Из таблиц I-4 видно, что разности  $D_1, D_2$  и  $D_3$  все сравнительно невелики для оснований, подупротонированных в растворах с умеренным содержанием  $H_2SO_4$  или  $HClO_4$ . Только в случае оснований, для которых  $[BH^+] = [B]$  в  $> 70\%$   $H_2SO_4$  (по массе) или в  $> 50\%$   $HClO_4$  (по массе) уравнения I и 2 дадут заметно отличающиеся друг от друга значения  $pK_{BH^+}$ . Указанные различия в значениях  $pK_{BH^+}$  становятся особенно ощутимыми, если  $m^{\pm} > 1$ . Замена функции кислотности  $H_0$  в уравнении I на  $-\log a_{H^+}$ , как предложено в работе <sup>4</sup>, не приводит к сколько-нибудь существенному сближению  $pK_{BH^+}$  (по (I)) и  $pK_{BH^+}$  (по (2)) - см. таблицы 2 и 4. Р. А. Кокс и К. Эйтс отметили, что индивидуальные различия протенирования у  $H_0$  - индикаторов проявляются более четко в водной хлорной кислоте, чем в водной серной кислоте. В первой из указанных сильноокислых сред расхождения в значениях  $m^{\pm}$   $H_0$  - индикаторов больше, чем во второй. <sup>2</sup> Поэтому можно было бы ожидать, что это приводит к большим отклонениям  $D_1$  в  $H_2O - HClO_4$ , чем в  $H_2O - H_2SO_4$ . Однако, данные из табл. I и 3 не подтверждают этого.

Наконец, обратим внимание и на зависимость между сольватационными параметрами, входящими в уравнения I и 2. Следует отметить, что приложено немало усилий для того, чтобы связать значения  $\phi$  из уравнения I со сущностью сольватационных процессов, протекающих при протонизации слабых оснований. <sup>10</sup> Согласно Р. А. Коксу и К. Эйтсу <sup>2</sup> по крайней мере в водной серной кислоте должна существовать зависимость  $m^{\pm} = 1 - \phi$ . Из таблиц 6 и 7 видно, что в общих чертах это действительно так, хотя и в водных растворах хлорной кислоты наблюдаются некоторые отклонения отношения  $(1-\phi)/m^{\pm}$  от единицы.



### Экспериментальная часть.

Для водных растворов серной кислоты (25<sup>0</sup>С) использовались следующие эмпирические уравнения:

$$X = -1,21924(x-1) + 1,74213(x^2-1) - \\ -0,629724(x^3-1) + 0,116376(x^4-1) - \\ -0,0104567(x^5-1) + 0,00036118(x^6-1)$$

где  $x = 10^{0,01p}$  и  $p$  - %  $H_2SO_4$  (по массе).<sup>2</sup>

$$H_0 = 0,458774 - 5,97195(x-1) + 2,00607(x^2-1) - \\ -0,382031(x^3-1) + 0,0286362(x^4-1) - \\ -0,000061536(x^6-1)$$

где  $x = 10^{0,01p}$  и  $p$  - %  $H_2SO_4$  (по массе).

$$-\log a_H^+ \text{ (согласно работе } ^6) = 0,589963 - \\ - 19,3760(x-1) + 11,5959(x^2-1) - 3,72915(x^3-1) + \\ + 0,493575(x^4-1) - 0,00373866(x^6-1)$$

где  $x = 10^{0,01p}$  и  $p$  - %  $H_2SO_4$  (по массе).

$$-\log a_H^+ \text{ (согласно работе } ^7) = 0,567790 - \\ - 8,90602(x-1) + 3,43493(x^2-1) - 0,873866(x^3-1) + \\ + 0,0941722(x^4-1) - 0,000456978(x^6-1)$$

где  $x = 10^{0,01p}$  и  $p$  - %  $H_2SO_4$  (по массе).

Процентные концентрации  $H_2SO_4$  пересчитывались в молярные по уравнению

$$M = 0,101752 p + 1,57523 \cdot 10^{-4} p \cdot \cosh(p \cdot 10^{-2}) + \\ + 4,85216 \cdot 10^{-4} p^2 + 2,8528 \cdot 10^{-6} p^3$$

где  $p$  - %  $H_2SO_4$  (по массе).

Для водных растворов хлорной кислоты (25<sup>0</sup>С) использовались следующие эмпирические уравнения:

$$X = -0,745077(z^{-1}) + 1,00915(z^2-1) - 0,305916(z^3-1) + \\ + 0,0497385(z^4-1) - 0,00405171(z^5-1) + \\ + 0,000128552(z^6-1)$$

где  $z = 10^{0,0125 p}$  и  $p$  - %  $\text{HClO}_4$  (по массе).<sup>2</sup>

$$H_0 = 0,182329 - 1,41855(z^{-1}) - 1,06539(z^2-1) + \\ + 0,675690(z^3-1) - 0,133463(z^4-1) + \\ + 0,00153774(z^6-1)$$

где  $z = 10^{0,01 p}$  и  $p$  - %  $\text{HClO}_4$  (по массе).

$$-\log a_{H^+} \text{ (согласно работе } ^6) = 0,704273 - \\ - 15,7921(z^{-1}) + 7,41985(z^2-1) - 1,775298(z^3-1) + \\ + 0,125001(z^4-1) + 0,00143836(z^6-1)$$

где  $z = 10^{0,01 p}$  и  $p$  - %  $\text{HClO}_4$  (по массе).

$$-\log a_{H^+} \text{ (согласно работе } ^7) = 0,717084 - \\ - 15,6461(z^{-1}) + 5,95144(z^2-1) - 0,719096(z^3-1) - \\ - 0,106362(z^4-1) + 0,00487287(z^6-1)$$

где  $z = 10^{0,01 p}$  и  $p$  - %  $\text{HClO}_4$  (по массе).

Процентные концентрации хлорной кислоты пересчитывались в молярные по уравнению

$$M = p(10,066 - 0,059826 p + 0,016604 \sqrt{p})^{-1}$$

где  $p$  - %  $\text{HClO}_4$  (по массе).

Все вычисления выполнялись на ЭВМ "Напри-2".

#### Л и т е р а т у р а

1. J. F. Bunnett, F. P. Olsen, Can. J. Chem., 44, 1899 (1966).
2. R. A. Cox, K. Yates, J. Am. Chem. Soc., 100, 3861 (1978).

3. M. C. Marziano, P. G. Traverso, R. C. Passerini, *J. Chem. Soc., Perkin 2*, 306 (1977).
4. D. I. Халдна, Н. А. Коппель, X. H. Кууре, *Реакц. способн. орган. соедин.* 14, 242 (1977).
5. D. I. Халдна, X. Я. Куус, *Реакц. способн. орган. соедин.* 16, 7, (1979).
6. T. A. Modro, K. Yates, J. Janata, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1492 (1975).
7. D. I. Халдна, Н. А. Коппель, *Реакц. способн. орган. соедин.*, 13, 89 (1976).
8. C. D. Johnson, A. R. Katritzky, S. A. Shapiro, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 6654 (1969).
9. S. A. Attiga, C. R. Rochester, *J. Chem. Soc., Perkin 2*, 1624 (1974).
10. K. M. Arnett, G. Scorrano, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 13, 84 (1976).

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.  
Том XVI. Выпуск I(57). Май 1979. На русском языке.  
Тартуский государственный университет. ЭССР,  
г. Тарту, ул. Кликсоли, 18. Ответственный редактор  
В.Палы. Сдано в печать 18.05.79. Бумага печатная  
30x42 1/4. Печ. листов 8,75 (условных 8,13).  
Учетно-издат. листов 6,9. Тираж 400. МВ 04869.  
Типография ТГУ, ЭССР, г. Тарту, ул. Пялсона,  
14. Зак. № 844. Цена 1 руб.