

7. Тарковская И. А., Ставицкая С. С., Петренко Г. П. Исследование каталитической активности окисленных углей различного происхождения в окислительно-восстановительных реакциях.— Адсорбция и адсорбенты, 1979, вып. 7, с. 3—7.
8. Исследование свойств окисленных углей из древесины/И. А. Тарковская, А. Н. Завьялов, В. Е. Гоба и др.— Там же, 1976, вып. 4, с. 19—24.
9. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул.— М.: Изд-во иностр. лит., 1963.— 590 с.

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского  
АН УССР, Киев

Поступила  
9.03.82

ВДК 541.127.541.12.038

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРИЛАММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ИЗОПРОПИЛИРОВАНИИ

О. И. Качурин, З. А. Охрименко, В. Г. Чехута

Ранее были изучены состав продуктов и кинетика изопропилирования ряда ариламмониевых ионов, в различной степени метилированных по атому азота и содержащих в ядре алкильные группы [1—3], а также таких субстратов этого же класса, в которых конформация аммониевого полюса жестко закреплена с помощью углеводородных мостиков [4, 5]. В данной работе обобщены результаты этих исследований. Цель работы — выявить закономерности влияния аммониевой группы как заместителя на реакционную способность ароматического ядра, что помимо теоретического интереса (см., например, [6—9] и цитированную литературу) имеет значение для предсказания и априорного расчета скоростей алкилирования широкого класса азотистых оснований, структурно сходных с ариламинами.

В табл. 1 представлены позиционные константы скорости изопропилирования, полученные в стандартных условиях: при 60° в среде, содержащей 1,33 моля изопропанола на 1 л 90 %-ной серной кислоты, и мольном соотношении субстрат-изопропанол, равном 1 : 4. Большинство констант относится к замещению в *m*-положение к неалкилированному или алкилированному аммониевому заместителю. Для дальнейшего анализа из этой группы данных исключим скорости замещения в *o*-положение к имеющейся в ядре изопропильной группе (позиции 15, 17, 21, 22, 27, 29) или к метильной, если последняя расположена между аммониевым полюсом и замещаемым положением (позиции 12, 16, 20), и скорости замещения в  $\alpha$ -арильное, 5-е положение катиона 1,2,3,4-тетрагидрохинолина (23, 28), поскольку в каждом из этих случаев реакционная способность ниже ожидаемой при учете только электронных эффектов заместителей [2, 3, 5]. Для изучения реакционной способности остальных позиций был применен  $\sigma$  —  $\rho$ -подход. Поскольку значения  $\sigma^+$  констант заместителей — NR<sub>3</sub><sup>+</sup> (R = H, CH<sub>3</sub>) неизвестны и являются, видимо, функциями состава среды\*, в основе использованного здесь корреляционного подхода лежит уравнение Гаммета — Брауна в форме

$$\lg k - \lg k_0^i = \rho \Sigma \sigma_{\text{алк}}^+, \quad (1)$$

где  $k$  — позиционная (парциальная) константа скорости;  $k_0^i$  — то же для субстрата, не содержащего иных заместителей, кроме аммониевой группы;  $i$  — число метильных групп при атоме азота;  $\sigma_{\text{алк}}^+$  — электрофильные константы алкильных заместителей в ядре.

Для осуществления анализа уравнения (1) следует представить в виде

$$\lg k = \rho (\Sigma \sigma_{\text{алк}}^+ + \Delta \sigma_i^+) + \lg k_0^0, \quad (2)$$

\* Факторы парциальных скоростей нитрования ариламмониевых ионов зависят от характера реакционной среды (концентрации серной кислоты или природы органического растворителя [6]).

Таблица 1

Парциальные константы скорости изопротилирования ариламмониевых субстратов в 90 %-ной серной кислоте при 60° [1—5]

Номер позиции	Субстрат—бисульфат	Позиция и ее расположение относительно аммониевого полюса			$k \cdot 10^4$ , кг·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
		о-	м-	п-	
1	4-метилфениламмония		3		13
2	3-изопропил-4-метилфениламмония		5		27
3	3-изопропил-4-метилфениламмония	6			8,1
4	N, 4-диметилфениламмония		3		5,5
5	N, 4-диметил-3-изопропилфениламмония		5		11
6	N, 4-диметил-3-изопропилфениламмония	6			1,8
7	N, N, 4-триметилфениламмония		3		1,5
8	N, N, 4-триметил-3-изопропилфениламмония		5		2,4
9	N, N, N, 4-тетраметилфениламмония		3		1,1
10	N, N, N, 4-тетраметил-3-изопропилфениламмония		5		1,8
11	2-метилфениламмония		5		17
12	2-метилфениламмония		3		3,2
13	2-метилфениламмония			4	1,4
14	2-метил-3-изопропилфениламмония		5		35
15	2-метил-4-изопропилфениламмония		5		36
16	2-метил-5-изопропилфениламмония		3		9,6
17	2-метил-5-изопропилфениламмония			4	7,5
18	N, 2-диметилфениламмония		5		5,7
19	N, 2-диметилфениламмония			4	1,2
20	N, 2-диметил-5-изопропилфениламмония		3		3,8
21	N, 2-диметил-5-изопропилфениламмония			4	1,1
22	N, 2-диметил-4-изопропилфениламмония		5		5,4
23	1, 2, 3, 4-тетрагидрохинолиния		5		0,29
24	1, 2, 3, 4-тетрагидрохинолиния			6	0,92
25	1, 2, 3, 4-тетрагидрохинолиния		7		7,2
26	5-изопропил-1, 2, 3, 4-тетрагидрохинолиния		7		11
27	6-изопропил-1, 2, 3, 4-тетрагидрохинолиния		7		22
28	7-изопропил-1, 2, 3, 4-тетрагидрохинолиния		5		10
29	7-изопропил-1, 2, 3, 4-тетрагидрохинолиния			6	4,6
30	1, 2, 3, 5, 6, 7-гексагидробензо (ij)-хинолизиния		8		28
31	8-изопропил-1, 2, 3, 5, 6, 7-гексагидробензо (ij)-хинолизиния		10		48

где  $\Delta\sigma_i^+ \equiv \sigma_{(NR_3)_i}^+ - \sigma_{m-NH_3}^+$  — разность электрофильных констант данного аммониевого заместителя и незамещенной аммониевой группы (при *m*-расположении последней), а  $k_0^0$  — константа *m*-замещения в фениламмониевом ионе.

Уравнение (2) имеет 5 параметров ( $\rho$ , 3 значения  $\Delta\sigma_i^+$  и  $\lg k_0^0$ ), для определения которых можно использовать либо многофакторный регрессионный анализ, либо следующую итеративную процедуру. Весь массив данных разбивают на 4 группы в соответствии с характером аммониевого заместителя ( $i=0; 1; 2; 3$ ). Для каждой группы находят значения  $\rho$  как угловой коэффициент линейной зависимости  $\lg k$  от  $\Sigma\sigma_{алк}^+$ , а среднее значение ( $\rho \approx -4,3$ ) используют для вычисления  $\Delta\sigma_i^+$  по формуле

$$\Delta\sigma_i^+ = \frac{\lg k_0^i}{\rho} - \frac{\lg k_0^0}{\rho},$$

$\lg k_0^i/\rho$  вычисляют как среднее арифметическое величин  $\left(\frac{\lg k}{\rho} - \Sigma\sigma_{алк}^+\right)_i$ ,

используя следующие усредненные величины  $\sigma^+$  констант алкильных заместителей:  $\sigma_m^+ = -0,06$ ;  $\sigma_{o,n}^+ = -0,30$ . Определив параметры  $\Delta\sigma_i^+$ , уточняют значение  $\rho$  из корреляции по уравнению (2) и так далее. Одного шага итерации достаточно, поскольку получают регрессионное уравнение со значением  $\rho$ , близким к исходному:

$$\lg(k \cdot 10^4) = (-4,32 \pm 0,11)(\Sigma\sigma_{\text{алк}}^+ + \Delta\sigma_i^+) - (0,099 \pm 0,028)$$

$$(r = 0,998, S = 0,05).$$

В первом приближении пренебрегали орто-эффектом метильной группы, полагая, что  $\sigma_o^+ = \sigma_n^+$ . Фактически в 10 случаях замещение

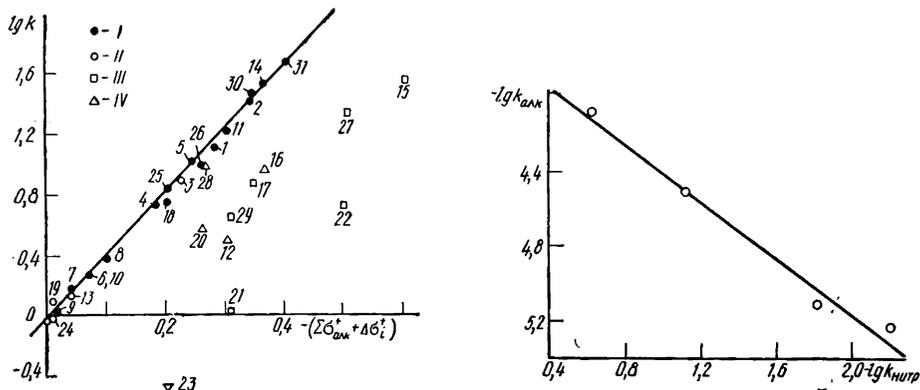


Рис. 1. Корреляционная зависимость по уравнению (3): I — замещение в *m*-положение к аммониевому полюсу; II — в *o*- и *n*-положение к аммониевому полюсу; III — в *o*-положение к имеющейся в ядре изопропильной группе; IV — замещение к метильной группе, расположенной между аммониевым полюсом и замещаемым положением.

Рис. 2. Линейная зависимость логарифмов парциальных констант изопропилирования ариламмониевых ионов от соответствующих для нитрования [8].

проходит в *o*-положение к метилу, а в остальных пяти *o*-положения свободны. Поэтому были испытаны также отдельные корреляции по этим двум группам точек. В результате получены следующие уравнения регрессии:

$$\lg(k \cdot 10^4) = (-4,25 \pm 0,07)(\Sigma\sigma_{o,m,n}^+ + \Delta\sigma_i^+) - (0,103 \pm 0,019)$$

$$(N = 10; r = 0,999; S = 0,031);$$

$$\lg(k \cdot 10^4) = (-4,23 \pm 0,19)(\Sigma\sigma_{m,n}^+ + \Delta\sigma_i^+) - (0,033 \pm 0,048)$$

$$(N = 5; r = 0,997; S = 0,052).$$

Отсюда видно, что орто-эффект метильной группы в изучаемой реакции мал и статистически незначительный. Тем не менее в принципе правильнее ввести небольшую поправку в значение  $\sigma^+$  константы *o*-метильной группы:

$$\sigma_{o-\text{CH}_3}^+ - \sigma_{m-\text{CH}_3}^+ = \frac{-(0,103 - 0,033)}{-4,24} \approx 0,02.$$

Окончательное регрессионное уравнение будет иметь вид

$$\lg(k \cdot 10^4) = (-4,26 \pm 0,08)(\Sigma\sigma_{\text{алк}}^+ + \Delta\sigma_i^+) - (0,026 \pm 0,020)$$

$$(N = 15; r = 0,998; S = 0,036). \quad (3)$$

Графически корреляция представлена на рис. 1 (точки I). Пересчет по указанной схеме с использованием исправленных значений  $\rho$  и  $\sigma_{\text{алк}}^+$  не изменил величин  $\Delta\sigma_i^+$  (табл. 2).

При сопоставлении вычисленных величин  $\lg k_{o^i} = \rho\Delta\sigma_i^+ + \lg k_{o^0}$  для реакции изопропилирования с логарифмами экспериментальных парци-

Таблица 2

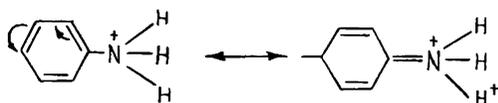
Значения  $\sigma$  параметров уравнения (2) для реакции изопротилирования ариламмониевых катионов

$\Delta\sigma_X^+ = \sigma_X^+ - \sigma_{M-NH_3}^+$							
$NH_3^+$			$NH_2CH_3^+$			$NH(CH_3)_2^+$	$N(CH_3)_3^+$
<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -	<i>m</i> -	<i>m</i> -
(0,14)	0	(0,02)	(0,29)	0,10	0,05±0,01	0,24	0,27

Примечание. Значения в скобках получены по данным единственной парциальной константы

альных констант скорости реакции нитрования ариламмониевых ионов [8] видно (рис. 2), что между первыми и вторыми существует линейная зависимость с угловым коэффициентом наклона (0,79), близким к теоретическому:  $\rho_{алл}/\rho_{нитр} = 4,3/6,0 = 0,72$ .

Усиление дезактивирующего влияния аммониевого полюса с возрастанием степени его метилирования можно объяснить, согласно [7], тем, что по мере экранирования метильными группами центра заряда от полярных молекул среды усиливается электростатическое влияние катионного заряда, передающееся внутри молекулярной полости; параллельно увеличению степени алкилирования аммониевого полюса ослабляется его +С-эффект. Неясным остается происхождение последнего и причины изменения с метилированием. Высказывались предположения [9], что +С-эффект аммониевой группы обусловлен сверхсопряжением



Однако изопротилирование катиона юлолидина протекает с нормальными скоростями (см. рис. 1, точки 30, 31), несмотря на то, что благодаря пространственному закреплению аммониевой группы условия для сверхсопряжения лучше, чем в катионе N,N-диметилфениламония [4]. Причиной эффектов сопряжения аммониевых групп является нуклеофильная сольватация, в результате которой их катионный заряд «диспергируется» в среде преимущественно через мостики водородных связей [1]. Результат можно интерпретировать как возникновение виртуальной аминогруппы с присутствием ей +С-эффектом.

Используя уравнение (3), по данным табл. 1 можно рассчитать значения  $\Delta\sigma^+$  также для *o*- и *p*-расположенных аммониевых групп (см. табл. 2). Трудно судить, насколько реалистичны эти оценки, поскольку в большинстве случаев расчет произведен по единственной константе скорости. Тем не менее рассчитанное значение  $\sigma^+$  константы *p*-расположенной аммониевой группы лишь на 0,02 более положительно, чем для *m*-аммониевой, а аналогичное сопоставление для метиламмониевой группы указывает на то, что последняя должна быть преимущественным *p*-ориентантом. Если эти выводы будут подтверждены экспериментом, то объяснить их можно, по-видимому, только компенсацией разнонаправленных  $\pi$ -индукционного эффекта и эффекта сопряжения в *p*-положении к аммониевой группе.

Среди парциальных скоростей замещения в *m*-положение к аммониевой группе, заранее исключенных из корреляции, большинство относится к замещению в *o*-положение к уже имеющейся в ядре изопротильной группе. Если соответствующие точки нанести на график рис. 1, используя для  $\sigma_{o,p-C_3H_7}^+$  значение  $-0,30$ , то все они располагаются ниже прямой регрессии (положение 3) (см. рис. 1, точки III).

$\sigma_{\text{алк}}^+$					
$\text{CH}_3, -(\text{CH}_2)_n-$			<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7$		
<i>о</i> -	<i>м</i> -	<i>п</i> -	<i>о</i> -	<i>м</i> -	<i>п</i> -
-0,28	-0,06	-0,30	-0,08±0,08	-0,06	-0,30

скорости.

Однако отклонения точек от прямой колеблются в широких пределах (0,54 до 1,37 лог. ед.), и этому отвечает значительная неопределенность  $\sigma_{\text{орто}}^+$  константы изопропильной группы ( $-0,08 \pm 0,08$ ). Причины такого непостоянства неясны, и какой-либо связи между величиной отклонения и структурой субстрата не обнаружено.

Следующая группа точек (12, 16, 20 — см. рис. 1), также расположенная ниже линии регрессии, относится к замещению в положение 3 к аммониевой группе, если положение 2 занято метильной группой. Аномально низкие (на 0,5—0,75 лог. ед. ниже) скорости замещения в данном случае мы объясняем [2] своеобразным динамическим эффектом окружения аммониевого полюса. Сущность его состоит в том, что в переходном состоянии связь C1—C2 укорачивается, и это усиливает стерические препятствия сопряжению виртуальной аминогруппы с ароматическим ядром. Случай замещения в положение 5 ядра 1,2,3,4-тетрагидрохиолиния формально сходен с предыдущими с той лишь разницей, что между замещаемым положением и азотным полюсом находится не метильная группа, а триметиленовая цепь, присоединенная другим концом к атому азота. Ввиду жесткого закрепления конформации аммониевого полюса здесь нельзя ожидать дезактивации в результате стерических препятствий сопряжению (хотя не исключено действие иных дезактивирующих факторов [5]). Экспериментальные данные не позволяют однозначно судить о наличии или отсутствии специфических эффектов замещения в 5-е положение ядра 1,2,3,4-тетрагидрохиолиния. Так, для 7-изопропилтетрагидрохиолиния парциальная константа скорости изопропилирования в положение 5 близка к рассчитанной по уравнению (3) (рис. 1, точка 28), тогда как в незамещенном тетрагидрохиолинии аналогичная константа в 25 раз меньше расчетного значения (точка 23).

Несмотря на отмеченные затруднения в точной оценке реакционной способности некоторых позиций в ариламмониевых субстратах, установленные в работе количественные закономерности создают основу для предсказания состава продуктов и скоростей изопропилирования указанных субстратов.

1. Охрименко З. А., Качурин О. И., Чехута В. Г. Кинетика изопропилирования *n*-толуидина и его *N*-метилзамещенных.— Реакц. способность орган. соединений, 1977, 14, № 3, с. 324—336.
2. Качурин О. И., Охрименко З. А., Чехута В. Г. Кинетика изопропилирования *N*-метилортолуидина в среде серной кислоты.— Укр. хим. журн., 1981, 47, № 12, с. 1258—1262.
3. Чехута В. Г., Качурин О. И., Охрименко З. А. Состав продуктов и кинетика изопропилирования *о*-толуидина в среде серной кислоты.— Там же, 1982, 48, № 11, с. 1171—1175.
4. Кинетика изопропилирования юлолидина / О. И. Качурин, З. А. Охрименко, В. Г. Чехута, Т. И. Швецова.— Там же, 1980, 46, № 10, с. 1084—1087.
5. Охрименко З. А., Качурин О. И., Чехута В. Г. Кинетика *S*-алкилирования ариламмониевых соединений изопропанолом в среде концентрированной серной кислоты.—

В кн.: Тез. докл. XIII Украинской республиканской конференции по физической химии. Одесса, 1980, с. 234.

6. *Modro T. A., Ridd J. H.* Substituent effects of positive poles in aromatic substitution. Pt III. Nature of deactivations effect of trimethylammonio-group.—*J. Chem. Soc. (B)*, 1968, N 2, p. 528—534.
7. *Rees J. H., Ridd J. H., Ricci A.* Inductive and field effects in aromatic substitution. Pt IX. Assessment of result.—*J. Chem. Soc., Perkin Trans II*, 1976, N 3, p. 294—299.
8. *Brickman M., Utley J. H. P., Ridd J. H.* Substituent effects of positive poles in aromatic substitution. Pt II. The nitration of N-methylated anilinium ions.—*J. Chem. Soc.*, 1965, N 12, p. 6851—6857.
9. *Substituent effects in the naphthalene ring system by <sup>19</sup>F NMR/W. Adcock, J. Abste, S. Q. A. Rizvi, M. Auranyzeb.*—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, 98, N 7, p. 1701—1711.

Институт физико-органической химии и углехимии  
АН УССР, Донецк

Поступила  
27.07.82

УДК 541.142

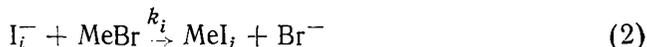
## КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ТИОСУЛЬФАТ-ИОНА С МЕТИЛИОДИДОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В. В. Замашников, И. Р. Чанышева

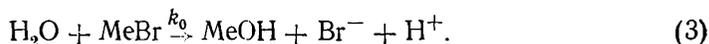
Уравнение Свена—Скотта [1]

$$\lg(k_i/k_0) = s \cdot n \quad (1)$$

определяет нуклеофильность частиц, включая анионы  $I^-$  ( $I^- = OH^-, SCN^-, S_2O_3^{2-}$  и др.), через отношения констант скорости реакции

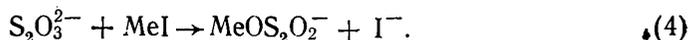


и гидролиза MeBr (для MeBr  $s \equiv 1$ )



Экспериментальные значения  $k_i$  найдены главным образом при концентрациях электролитов  $\leq 0,1$  М (см. библиографию в [2]). Для более концентрированных растворов можно ожидать уменьшение  $k_i$  в результате ассоциации  $I^-$  с противоионами. Однако этот эффект для стандартной реакции (2) и аналогичных реакций других алкилгалогенидов в воде практически не изучен. Учитывая, что во многих случаях (особенно в препаративных синтезах) приходится иметь дело с концентрированными растворами, необходимо было выяснить насколько ассоциация электролитов изменяет нуклеофильность  $I^-$  и в какой степени изменяется чувствительность скорости нуклеофильного замещения к пространственным и другим структурным характеристикам субстрата. Трудность заключается в том, что на эффекты, связанные с ионной ассоциацией, могут накладываться эффекты высаливания.

Удобная модель для изучения связи между состоянием аниона в растворе и его нуклеофильной реакционной способностью — взаимодействие тиосульфат-иона с метилиодидом. Анион  $S_2O_3^{2-}$  — сильный нуклеофил и достаточно быстро реагирует с MeI при 25°. По данным [3], стехиометрия этой реакции при  $[MeI] \ll [S_2O_3^{2-}]$  отвечает уравнению



Константа скорости второго порядка  $k_2$ , измеренная в [3] по убыли  $S_2O_3^{2-}$ , составляет  $0,033 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Мы измеряли скорость реакции (4) по расходованию метилиодида при  $[MeI] \ll [S_2O_3^{2-}]$ . Использовали распределительный кинетический метод [4], основанный на определении с помощью ГЖХ убыли кон-