

Ю. ЛИЛЛЕ, У. ПЕЙНАР

**КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ
С α , α -ДИФЕНИЛ- β -ПИКРИЛГИДРАЗИЛОМ**

Окисляемость алкилрезорцинов представляет большой практический интерес. Хотя зависимость реакционной способности от структуры фенолов [1, 2] и конечные продукты окисления [3] относительно хорошо изучены, в соответствующих корреляционных уравнениях мало представителей алкилрезорцинов. Поэтому для расширения круга рассматриваемых соединений и проверки известных корреляций, учитывая специфику окисления резорцина [4] и возможного влияния длинных алкильных цепей [5], авторы решили измерить скорость реакции ряда алкилрезорцинов с α , α -дифенил- β -пикрилгидразилом (ДФПГ) — стабильным свободным радикалом, применяемым для оценки склонности фенолов к окислению. Взаимодействие одноатомных фенолов с ДФПГ — реакция второго порядка, протекающая либо через ионный [6, 7], либо через свободно-радикальный механизм [8].

Эксперимент и расчет

Для реакции второго порядка

$$\frac{d[R]}{dt} = k_2[R][F], \quad (1)$$

где $[R]$ — концентрация реагента (около $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л),

$[F]$ — концентрация фенола (10^{-2} — 10^{-3} моль/л),

k_2 — константа скорости реакции второго порядка.

Скорость расходования реагента в отношении концентрации фенола выражается уравнением

$$dR/dt = k_1 \cdot [F], \quad (2)$$

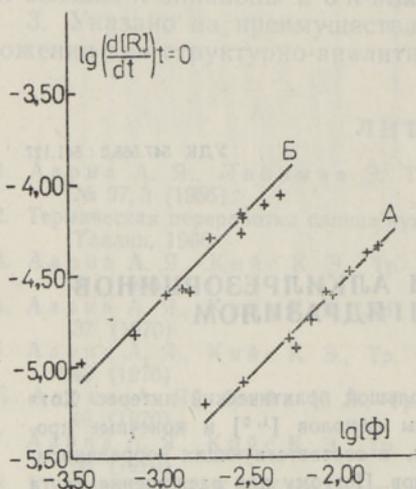
поэтому

$$k_2 = k_1/[R]. \quad (3)$$

Значения k_1 определялись дифференциальным методом путем измерения скорости реакции при $t=0$ для 3—6 концентраций фенола. Измерения проводились в метаноле в кювете спектрофотометра СФ-4А при температуре $20 \pm 0,2^\circ \text{C}$ и длине волны 515 нм. При помощи однонормального ацетатного буферного раствора рН реакционной смеси поддерживался при 5,0 [9]. Непосредственно измеряемые значения оптической плотности скорректировались вычитанием доли поглощения продуктов реакции [6] и значение $d[R]/dt$ при $t=0$ определялось численным дифференцированием по методу конечных разностей на ЭВМ «Наири-С».

Результаты и их обсуждение

Порядок реакции относительно алкилрезорцинов оказался близким к единице (рис. 1). Для 5-метил- и 2-метилрезорцина наблюдались соответственно зависимости (4) и (5)



$$\lg d[R]/dt = 0,946 \lg [F] - 2,679 \quad (4)$$

$$S_{\nu} = 0,056, \quad n = 10,$$

$$\lg d[R]/dt = 0,866 \lg [F] - 2,023 \quad (5)$$

$$S_{\nu} = 0,069, \quad n = 11.$$

Известно, что реакция нитрофенолов с ДФПГ протекает относительно фенола по нулевому порядку и сильно ускоряется светом [6]. Соглас-

Рис. 1. Зависимость скорости расщепления ДФПГ от концентрации 5-метил- (А) и 2-метилрезорцина (В).

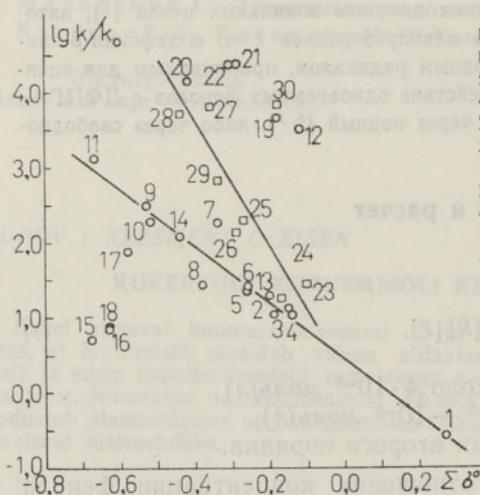


Рис. 2. Корреляция констант скорости реакции фенолов с ДФПГ с индукционными постоянными σ^0 . Положение заместителей в ядре оксibenзола: 1 — 4-Cl, 2 — 2-CH₃, 3 — 4-CH₃, 4 — 3,5-(CH₃)₂, 5 — 2,3-(CH₃)₂, 6 — 2,5-(CH₃)₂, 7 — 2,4-(CH₃)₂, 8 — 2,6-(CH₃)₂, 9 — 2,4,6-(CH₃)₃, 10 — 2,3,5,6-(CH₃)₄, 11 — (CH₃)₅, 12 — 4-OCH₃, 13 — 4-C(CH₃)₃, 14 — 2,4-[C(CH₃)₃]₂, 15 — 2,4,6-[C(CH₃)₃]₃, 16 — 4-CH₃-2,6-[C(CH₃)₃]₂, 17 — 2,4-(CH₃)₂-6-C(CH₃)₃, 18 — 4-C₂H₅-2,6-[C(CH₃)₃]₂, 19 — 4-OCH₃-3-C(CH₃)₃, 20 — 4-OCH₃-2,5-[C(CH₃)₃]₂, 21 — 2-OH-4-CH₃, 22 — 2-OH-4-C(CH₃)₃, 23 — 3-OH, 24 — 3-OH-5-CH₃, 25 — 3-OH-4-CH₃, 26 — 3-OH-2-CH₃, 27 — 3-OH-2,5-(CH₃)₂, 28 — 3-OH-4,6-(CH₃)₂, 29 — 3-OH-4,5-(CH₃)₂, 30 — 4-OH. ○ — данные из [6], □ — данные из табл. 1.

но наблюдаемому первому порядку реакции в нашей работе ускоряющего влияния света на скорость реакции алкилрезорцинов не отмечалось.

Корреляция констант скоростей, определенных в четыреххлористом углеороде [6, 7], и найденных нами констант (табл. 1) с индукционными постоянными σ^0 показана на рис. 2 (точки для заместителей 2-C₆H₅, 4-C₆H₅, 2-C₆H₅-4-C(CH₃)₃ и 2-C₆H₅-6-C(CH₃)₃ на рисунке не показаны).

Экспериментальные точки находятся в основном около двух линий с разными наклонами. По большей абсолютной величине реакционной постоянной \bar{q} для реакции в метаноле можно судить, что в первом растворителе переходное состояние имеет более полярное строение. От указанных линий отклоняются точки для фенолов, содержащих трет. бутильные радикалы в орто-положении к гидроксильной группе (точки 15—18,

Таблица 1

Константы скорости реакции алкилрезорцинов с α , α -дифенил- β -пикрилгидразилом в метаноле ($л \cdot моль^{-1} \cdot мин^{-1}$)

Заместитель	k_2	Заместитель	k_2	Заместитель	k_2
—	110	4-н- C_5H_{11}	1500	2-н- C_4H_9	410
5- CH_3	71	4-н- C_6H_{13}	1550	2-н- C_6H_{13}	360
5-н- C_7H_{15}	98	4-н- C_7H_{15}	2150	2,5- $(CH_3)_2$	26300
4- CH_3	800	4-н- C_9H_{19}	1950	4,6- $(CH_3)_2$	20900
4- C_2H_5	1450	4-н- $C_{10}H_{21}$	1850	4,5- $(CH_3)_2$	2750
4-н- C_3H_7	1600	2- CH_3	550	Оксибензол	2,0
				Гидрохинон	27600

см. [6]) или сильные электронодонорные заместители (ОН, OCH_3) в *пара*-(*орто*-)положении (точки 12, 19—22, 30, 28). Последнее явление может быть объяснено прямым полярным сопряжением между этими группами и реакционным центром (+С-эффект) и оно непосредственно вытекает из предложенного в работе [6] ионного механизма реакции. Однако до сих пор на этот факт не было обращено внимания. Для некоторых веществ разные эффекты компенсируют друг друга (например, точки 1 и 14 на рис. 2).

Таблица 2

Значения постоянных корреляционного расчета [10, 11]

Заместитель	σ_0^0	σ_M^0	σ_n^0	σ_c^+	E_s
— CH_3	-0,19	-0,07	-0,15	-0,26	—
— $C(CH_3)_3$	-0,24	-0,06	-0,20	-0,19	-1,54
—ОН	-0,18	-0,10	-0,18*	-1,17	—
— OCH_3	—	—	-0,12	-1,03	—
—Cl	—	—	0,27	-0,36	—
— C_6H_5	-0,01	—	-0,01	-0,28	-0,90

* Значение для σ_n^0 .

С учетом пространственного торможения объемистыми *орто*-заместителями (E_s) и ускорения реакции положительным прямым полярным сопряжением (σ_c^+) константы скорости реакции фенолов с ДФПГ описываются следующими уравнениями.

В четыреххлористом углероде:

$$\lg k/k_0 = 0,134 - 3,674 \sum \sigma_n^0 - 5,724 \sum \sigma_M^0 + 0,414 E_s - 2,673 \sigma_c^+ \quad (6)$$

$$r = 0,950, S_y = 0,444, n = 26.$$

В метиловом спирте (алкилпроизводные резорцина и гидрохинона без объемистых *орто*-заместителей):

$$\lg k/k_0 = 0,620 - 5,219 \sum \sigma^0 - 1,895 \sigma_c^+ \quad (7)$$

$$r = 0,922, S_y = 0,483, n = 8.$$

Отметим, что влияния *орто*-заместителей, описываемого σ_0^0 -постоянными, статистически доказать не удалось. Поэтому σ_0^0 -постоянные не были включены при выводе уравнения (6).

Некоторое ускорение реакции с удлинением неразветвленной алкильной цепи в положение 4 молекулы алкилрезорцина указывает на большую электронодонорную способность длинных цепей по сравнению с метильными группами. Это согласуется с данными [12].

Неразветвленная длинная цепь в *мета*-положении относительно гидроксильных групп не оказывает значительного влияния на скорость реакции, а цепь в *орто*-положении увеличивает пространственные затруднения к протеканию реакции.

После расчета по уравнению (6) констант скоростей алкилрезорцинов в CCl_4 были оценены значения их потенциалов окисления, используя линейную зависимость последних от значений k_2 по данным [6, 13]. Однако полученные значения потенциалов окисления не более точны, чем значения, рассчитанные по инкрементам метильных групп по [13].

Выводы

1. Константы скорости реакции фенолов, в том числе алкилрезорцинов, с дифенилпикрилгидразином коррелируются с индукционными постоянными σ^0 при учете также постоянных прямого полярного сопряжения (σ^+) и стерического торможения (E_S).

2. Реакция в метаноле отличается более высоким значением реакционной постоянной по сравнению с реакцией в четыреххлористом углероде.

3. Удлинение неразветвленной алкильной цепи в 4-положении молекулы резорцина несколько ускоряет реакцию в метаноле, а длина цепи в 5-положении на скорость реакции заметно не влияет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К., Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., 1965. с. 238—299.
2. Кирсо У. Э., Кинетика окисления фенолов в водных растворах молекулярным кислородом и под действием электрических разрядов. Канд. дисс., Таллин, 1967.
3. Musso H., *Angew. Chemie*, **75**, 965 (1963).
4. Stone T. I., Waters W. A., *J. Chem. Soc.*, 1964, 4302.
5. Scharf H. D., Fleischhauer I., Korte F., *Tetrahedron*, **26**, 2071 (1970).
6. McGowan I. C., Powell T., Raw R., *J. Chem. Soc.*, 1959, 3103.
7. McGowan I. C., Powell T., *J. Chem. Soc.*, 1961, 2160.
8. Hogg S. I., Lohmann D. H., Russell K. E., *Can. J. Chem.*, **39**, 1588 (1961).
9. Paragiello G. I., Janish A. M., *Anal. Chem.*, **38**, 211 (1966).
10. Жданов Ю. А., Минкин В. И., Корреляционный анализ в органической химии. Ростовский ун-т, 1966, стр. 169, 201, 341.
11. Коппель И. А., Маремяэ В. М., Туулметс А. В., Реакционная способность органических соединений, 2. вып. 3(5), 39(1965).
12. Huheey I. E., *J. Org. Chem.*, **36**, 204 (1971).
13. Penketh G. E., *J. Appl. Chem.*, **7**, 512 (1957).

НИИС Институт сланцев

Поступила в редакцию
11/XII 1972

U. LILLE, U. PEINAR

ALKÜÜLRESORTSIINIDE REAKTSIOONIKIIRUS α , α -DIFENÜÜL- β -PIKROÜL-HÜDRAZÜÜLIGA JA KIIRUSKONSTANDID

Möödeti rea alküülresortsiinide reaktsioonikiirust α , α -difenüül- β -pikrüülhüdrazüüliga ja tehti kindlaks kiiruskonstandi korrelatsioon asendaja tüübi ja asendiga benseeni tuumas.

