

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

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

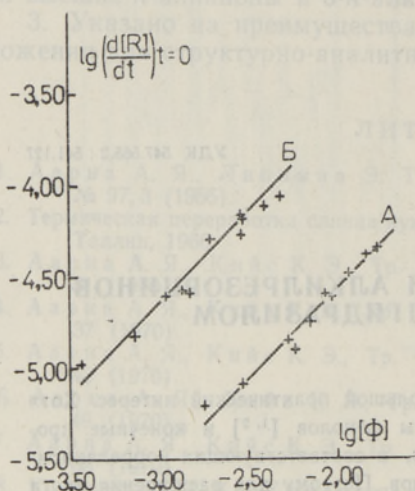
поэтому

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

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)



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

$$S_y = 0,056, n = 10,$$

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

$$S_y = 0,069, n = 11.$$

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

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

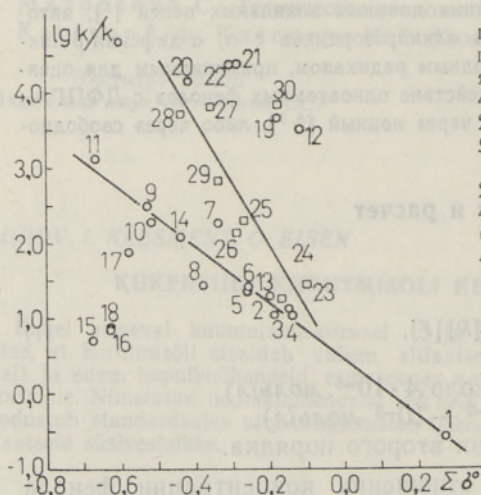


Рис. 2. Корреляция констант скорости реакции фенолов с ДФПГ с индукционными постоянными σ^0 . Положение заместителей в ядре оксибензола: 1 — 4-Cl, 2 — 2-CH₃, 3 — 4-CH₃, 4 — 3,5-(CH₃)₂, 5 — 2,3-(CH₃)₂, 6 — 2,5-(CH₃)₂, 7 — 2,4-(CH₃)₂, 8 — 2,6-(CH₃)₂, 9 — 2,4,6-(CH₃)₃, 10 — 2,3,5,6-(CH₃)₄, 11 — (CH₃)₅, 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 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 ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$)

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- $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	1850	4,5-(CH_3) ₂	2750
4-н- C_3H_7	1600	2- CH_3	550	Оксibenзол	2,0
				Гидрохинон	27600

см. [6]) или сильные электронодонорные заместители (OH , 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 (+C-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_o	σ^0_M	σ^0_n	σ^+_c	E_s
— CH_3	—0,19	—0,07	—0,15	—0,26	—
— $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	—0,24	—0,06	—0,20	—0,19	—1,54
— OH	—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 .

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:

$$\lg k/k_0 = 0,134 - 3,674 \sum \sigma^0_n - 5,724 \sum \sigma^0_M + 0,414 E_s - 2,673 \sigma^+_c$$

$$r = 0,950, S_y = 0,444, n = 26. \quad (6)$$

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

$$\lg k/k_0 = 0,620 - 5,219 \sum \sigma^0 - 1,895 \sigma^+_c$$

$$r = 0,922, S_y = 0,483, n = 8. \quad (7)$$

Отметим, что влияния *орто*-заместителей, описываемого σ^0_o -постоянными, статистически доказать не удалось. Поэтому σ^0_o -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 дифенилпикрилгидразилом 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. Parariello 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., Маремяз 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.

THE RATE CONSTANTS OF ALKYL RESORCINOLS
WITH α , α -DIPHENYL- β -PICRYLHYDRAZYL