

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

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

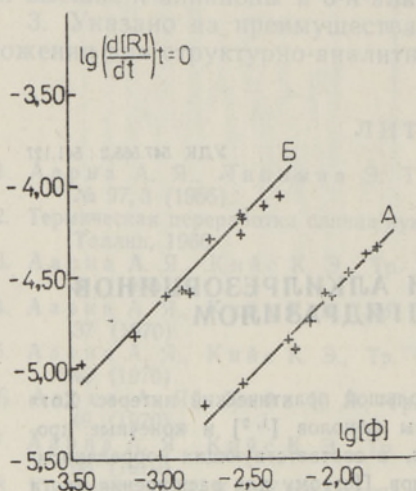
поэтому

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

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)



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

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

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

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

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).

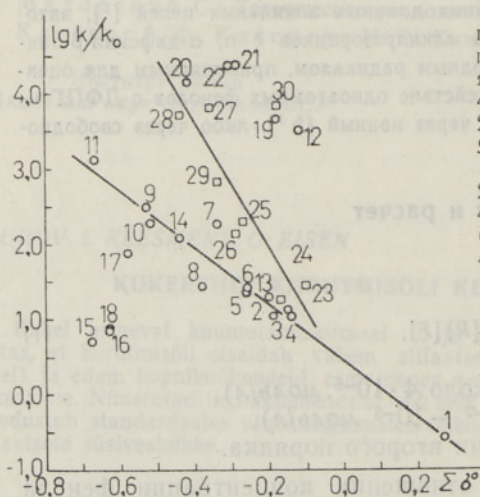


Рис. 2. Корреляция констант скорости реакции фенолов с ДФПГ с индукционными постоянными σ^0 . Положение заместителей в ядре оксibenзола: 1 — 4-Cl, 2 — 2-CH₃, 3 — 4-CH₃, 4 — 3,5-(CH₃)₂, 5 — 2,3-(CH₃)₂, 6 — 2,5-(CH₃)₂, 7 — 2,4-(CH₃)₂, 8 — 2,6-(CH₃)₂, 9 — 2,4,6-(CH₃)₃, 10 — 2,3,5,6-(CH₃)₄, 11 — (CH₃)₅, 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.

U. LILLE, U. PEINAR

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

The reaction rate for a number of alkyl resorcinols with α, α -diphenyl- β -picrylhydrazyl was measured, and its correlation with the type and position of substituent in the benzene nucleus was determined.

Alkyl Resorcinol	Rate Constant (k)	Relative Reactivity	Notes
1	1.0	100	
2	1.1	110	
3	1.2	120	
4	1.3	130	
5	1.4	140	
6	1.5	150	
7	1.6	160	
8	1.7	170	
9	1.8	180	
10	1.9	190	
11	2.0	200	
12	2.1	210	
13	2.2	220	
14	2.3	230	
15	2.4	240	
16	2.5	250	
17	2.6	260	
18	2.7	270	
19	2.8	280	
20	2.9	290	
21	3.0	300	
22	3.1	310	
23	3.2	320	
24	3.3	330	
25	3.4	340	
26	3.5	350	
27	3.6	360	
28	3.7	370	
29	3.8	380	
30	3.9	390	
31	4.0	400	
32	4.1	410	
33	4.2	420	
34	4.3	430	
35	4.4	440	
36	4.5	450	
37	4.6	460	
38	4.7	470	
39	4.8	480	
40	4.9	490	
41	5.0	500	
42	5.1	510	
43	5.2	520	
44	5.3	530	
45	5.4	540	
46	5.5	550	
47	5.6	560	
48	5.7	570	
49	5.8	580	
50	5.9	590	
51	6.0	600	
52	6.1	610	
53	6.2	620	
54	6.3	630	
55	6.4	640	
56	6.5	650	
57	6.6	660	
58	6.7	670	
59	6.8	680	
60	6.9	690	
61	7.0	700	
62	7.1	710	
63	7.2	720	
64	7.3	730	
65	7.4	740	
66	7.5	750	
67	7.6	760	
68	7.7	770	
69	7.8	780	
70	7.9	790	
71	8.0	800	
72	8.1	810	
73	8.2	820	
74	8.3	830	
75	8.4	840	
76	8.5	850	
77	8.6	860	
78	8.7	870	
79	8.8	880	
80	8.9	890	
81	9.0	900	
82	9.1	910	
83	9.2	920	
84	9.3	930	
85	9.4	940	
86	9.5	950	
87	9.6	960	
88	9.7	970	
89	9.8	980	
90	9.9	990	
91	10.0	1000	