Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова т. L, вып. 3, 1970 г.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ОКСИМИРОВАНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ 1-ФЕНИЛ — 1, 2-ПРОПАНДИОНОВ

Л. П. Иванова, В. А. Комаров

Кинетика оксимирования замещенных 1-фенил — 1, 2-пропандионов общей формулы $CH_3COCOC_6H_4R$, где R=H, п—CH_3, п—OCH_3, п—Cl, п—Br, м—Cl, м—CH_3, изучена при 278, 288, 298° К и pH=6,5.

α-дикетоны получены и очищены известными методами [1]. В качестве растворителей использованы 75-процентные водные растворы этанола, метанола, пропанола, изопропанола, диоксана, этиленгликоля. Они очищены двухкратной перегонкой над щелочью. Во всех кинетических опытах общую молярную долю компонентов буфера и ионную силу раствора поддерживали постоянными, pH буферного раствора определяли потенциометрически.

Оксимирование α-дикетонов в условиях кинетического эксперимента можно рассматривать как необратимую реакцию второго порядка: первого относительно α-дикетона и первого относительно гидроксиламина. Поэтому константа скорости процесса k рассчитана по формуле

$$kt = \frac{2{,}303}{b-a} \lg \frac{a(b-x)}{b(a-x)},$$

где t — время, *сек*; a и b — начальные концентрации α-дикетона и гидроксиламина; x — концентрация гидроксиламина, не вступившего в реакцию.

Реакционную способность исследованных α-дикетонов оценивали по уравнению Гаммета. Получены следующие кон-

станты скорости оксимирования α-дикетонов в водном растворе эталона [1]:

Соединение $CH_3COCOC_6H_4R$ $k \cdot 10^2$ *л/моль·сек* при	п—CH_3	п—CH_3O	п—Cl	п—Br	м—CH_3	м—Cl	н.
298° K	4,029	3,850	5,242	5,260	4,358	5,742	4,550
288° K	2,367	2,213	3,110	3,123	2,537	3,437	2,660
278° K	1,372	1,273	1,755	1,850	1,480	2,070	1,560

Величина реакционной константы ρ, рассчитанной по этим данным, составляет 0,330; 0,299; 0,271. Константа ρ, характеризующая чувствительность процесса к структурным изменениям в реагирующих соединениях, вычислена методом наименьших квадратов

$$\rho = \frac{\sum_i (\sigma_i \lg k_i) - \sum_i \sigma_i \sum_i \lg k_i / n}{\sum_i \sigma_i^2 - \left(\sum_i \sigma_i\right)^2 / n},$$

где k_i — константа скорости оксимирования α-дикетона с заместителем R_i; σ_i — константа заместителя Джаффе; n — число исследованных α-дикетонов.

Уравнение Гаммета выполняется достаточно точно. Коэффициент корреляции r, характеризующий отклонение экспериментальных точек от линейной зависимости, составляет 0,964—0,984 для прямолинейной зависимости $r = 1$.

Проверенное известными методами [2] изокинетическое соотношение для данной реакционной серии означает неизменность механизма реакционного процесса для всех членов реакционной серии. Поэтому положительный знак ρ при выполнении уравнения Гаммета свидетельствует о том, что процесс оксимирования α-дикетонов протекает по механизму S_N2. Однако величина ρ зависит не только от температуры, но и от природы растворителя.

Целесообразно выяснить, во-первых, зависимость кинетики процесса от полярности и, во-вторых, зависимость механизма от возможности образования водородных связей между растворителями и реагентами. Получена следующая зависимость константы скорости оксимирования от дипольного момента растворителя при 298° K:

Растворитель	Метанол	Этанол	Пропанол	Изопропанол	Этиленгликоль	Диоксан
k, л/моль·сек	0,178	0,101	0,085	0,046	0,071	0,015
м 10^{18}	1,69	1,70	1,64	1,58	2,28	0,4

Как видим, пропорциональности между константами скорости и полярности растворителей не наблюдаются. В ряду спиртов изменяется природа только одного заместителя. Однако корреляция между константами скорости и σ-константами для этих заместителей отсутствует. Поэтому влияние переменного заместителя в составе сольватационного комплекса α-дикетон ... ROH (ROH-спирт) не имеет места.

По-видимому, в данном случае существует более сложное влияние переменной среды, связанное и с переменными солевыми эффектами буферных компонентов в различных растворителях.

Константы скорости оксимирования α-дикетонов в водном растворе диоксана, получены следующие:

Соединение $CH_3COCOC_6H_4R$	H	п—CH_3	п—CH_3O	п—Cl	п—Br	м—CH_3	м—Cl
$k \cdot 10^3$, *л/моль·сек*	15,00	14,61	14,28	15,64	15,66	14,81	16,07

В противоположность спиртам, способным к водородным связям, в водном растворе диоксана величина ρ, вычисленная по экспериментальным данным, при 298° К составляет 0,08.

Таким образом, независимо от возможности образования водородных связей между реагентами и растворителями общий механизм нуклеофильного замещения S_N2 сохраняется. Но, как следует из значений ρ для процесса в диоксане и представителе спиртов — этаноле, соотношение между величинами реакционных констант для отдельных стадий реакции оксимирования изменяется. Следовательно, в зависимости от возможности образования водородных связей между растворителем и реагентами меняется полярность переходных состояний для данной реакции.

Итак, на основании величин реакционных констант ρ установлено, что в указанных условиях в водном 75-процентном растворе диоксана сохраняется тот же механизм, что и в растворе этанола, причем пропорциональность между константами скорости оксимирования и полярности растворителей отсутствует.

ЛИТЕРАТУРА

1. Комаров В. А., Иванова Л. П. Кинетика и механизм оксимирования замещенных 1-фенил — 1, 2-пропандионов. Журн. орг. химии, т. 5, вып. 1, 1969.

2. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Изд-во Химия, 1967.

3. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Изд. Рост. гос. ун-та, 1966.