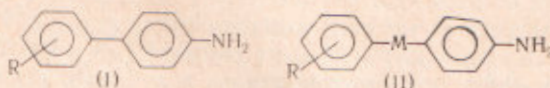


Академик АН УССР Л. М. ЛИТВИНЕНКО, Р. С. ПОПОВА, А. Ф. ПОПОВ

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ ДИФЕНИЛАМИНА

Сравнительное изучение реакционной способности аминов типа I и II показало (1-3), что введение между бензольными ядрами в I гетероатомов (O, S, Se, N), содержащих неподеленные электронные пары, не только не ослабляет интенсивность передачи электронного влияния заместителей R в направлении к реакционному центру (аминогруппа), но даже способст-



вует ее повышению. Это явление, названное положительным мостиковым эффектом (п.м.э.), обусловлено существенной ролью электронодонорного сопряжения гетеромостика с каждым из бензольных ядер (2). Основное значение здесь имеет не то, что сопряжение в соединениях II сильнее или слабее выражено, чем в I, а тот факт, что под воздействием заместителей R изменение в сопряжении в системе с гетеромостиком является более существенным, чем в системах без мостика (4).

В настоящей работе поставлена задача изучить вопрос о том, как скажется на электронной проводимости систем типа II накопление сильных электроноакцепторных заместителей в бензольном ядре, удаленном от реакционного центра. В соответствии с этим нами были исследованы реакции различных нитропроизводных 4-аминодифениламина (M = NH в II) с пикрилхлоридом (ПХ) в бензоле и *n*-нитробензолсульфобромидом (ПНБСБ) в нитробензоле при 25°.

Таблица 1

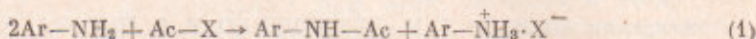
Константы скорости *k* (л/моль·сек) ацилирования аминопроизводных дифениламина ПХ в бензоле и ПНБСБ в нитробензоле при 25°

№ п.п.	R в соединении	ПХ	ПНБСБ
	3		
1	4'-NH ₂ -	17,1 ± 2,3 (2)	1,64 ± 0,05
2	H-	2,68 ± 0,06 (2)	0,348 ± 0,006
3	4'-NO ₂ -	0,0689 ± 0,0017 (2)	0,0223 ± 0,0005
4	2'-NO ₂ -	0,0523 ± 0,0014	0,00844 ± 0,00020
5	2', 4'-(NO ₂) ₂ -	0,00269 ± 0,00007	0,00151 ± 0,00005
6	2', 4', 6'-(NO ₂) ₃ -	0,00501 ± 0,00014	0,00158 ± 0,00005

В основу синтеза вещества № 4 (см. табл. 1) был положен метод (5) с тем лишь исключением, что смесь *n*-фенилендиамина, *o*-нитробромбензола и ацетата натрия нагревали не в спиртовом растворе в запаянных ампулах, а в кипящем нитробензоле. После двукратной перекристаллизации в виде хлоридрата из разбавленной (1 : 1) соляной кислоты и последовательной перекристаллизации в виде основания из метанола и бензола продукт плавился при 107—108° (ср. с 105—106° (5)). Приготовление веществ №№ 1—3

(2), № 5 (6) и № 6 (7), а также очистку растворителей проводили по описанным ранее прописям (2, 8).

Методика измерения скорости реакций, протекающих в соответствии с уравнением (1), а также способ вычисления констант скорости второго порядка (k , л/моль·сек) описаны (2, 8). Начальная концентрация



электрофильного агента $\text{Ac}-\text{X}$ всегда была в два раза меньше по сравнению с концентрацией амина.

В табл. 1 сведены средние значения констант скоростей, полученных при различных концентрациях каждого из реагентов. Для сравнения здесь

же приведены некоторые другие кинетические данные, полученные нами ранее. Как видно из этих результатов, введение одной

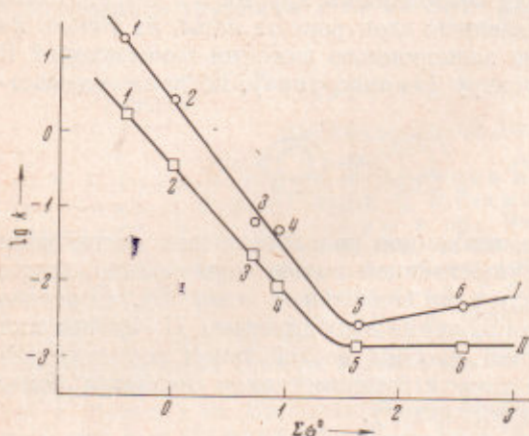


Рис. 1. Корреляция между $\lg k$ и $\Sigma\sigma^0$ для реакций аминопроводных дифениламина с ПХ (I) в бензоле и ПНБСБ (II) в нитробензоле при 25°. Обозначение точек соответствует порядковым номерам соединений в табл. 1

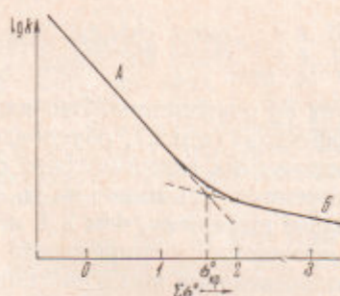


Рис. 2

нитрогруппы по-разному сказывается на скорости ацилирования амина в зависимости от того, какой заместитель уже имеется в системе. Так, для каждой реакции переход от незамещенного соединения к его 4'-NO₂- и 2'-NO₂-производным (ср. № 2 с №№ 3 и 4) сопровождается примерно одинаковым уменьшением констант скорости в обоих случаях. Почти такое же изменение реакционной способности имеет место и при введении второй нитрогруппы (ср. №№ 3 и 4 с № 5). Совершенно иная картина наблюдается при переходе от динитро- к тринитропроизводному (ср. № 5 и № 6). Здесь в реакции с ПНБСБ константа скорости вместо наблюдавшегося прежде примерно 15-кратного уменьшения остается практически неизменной, а в реакции с ПХ вместо почти 30-кратного падения даже увеличивается в два раза.

На рис. 1 представлена зависимость реакционной способности 4-аминодифениламинов от величины $\Sigma\sigma^0$ их заместителей*. Если точки для всех монозамещенных (№№ 1—4) и 2',4'-динитропроизводного (№ 5) удовлетворительно ложатся на одну прямую в случае каждой реакционной серии, то точка для 2',4',6'-тринитросоединения (№ 6) резко отклоняется от этой прямой.

Необходимо отметить, что несмотря на различия в ацилирующих агентах и растворителях, оба графика на рис. 1 являются практически идентичными. Последнее скорее всего связано с тем, что на характере влияния заместителей в ряду исследованных аминов в первую очередь сказываются

* Для *n*- и *o*-нитрогрупп использовались величины σ^0 , соответственно равные 0,73 и 0,91 (9).

только присущие этим соединениям внутримолекулярные, а не межмолекулярные взаимодействия.

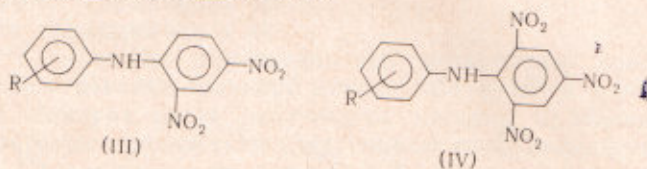
Отмеченное изменение корреляционного графика (рис. 1) ни в коей мере не следует связывать с изменением механизма реакции под влиянием заместителей. Это вытекает, во-первых, из того, что заместители здесь расположены достаточно далеко от реакционного центра, чтобы влиять на скорость процесса по стерическому механизму. Во-вторых, если рассматривать исследуемые соединения в качестве производных ани-

лина со сложным заместителем  , то изменение в скорости под

влиянием этого заместителя в любом случае укладывается в интервал скоростных изменений между аналогичными реакциями анилина и *m*-нитроанилина, где механизм остается неизменным (см. (2, 8)).

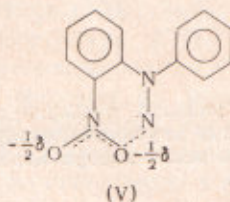
Наблюдаемый порядок скоростей реакций в ряду исследуемых соединений может быть объяснен достижением так называемой критической величины σ^0 ($\sigma_{кр}^0$ (10)). Суть этого явления состоит в следующем. Как было сказано выше, ПМЭ в соединениях типа II обусловлен способностью мостикового гетероатома вступать в электронодонорное сопряжение с бензольными ядрами. По мере же возрастания числа электроноакцепторных заместителей может создаться такое положение, когда электронодонорная способность мостиковой группировки будет исчерпана (достижение $\sigma_{кр}^0$), после чего воздействие на реакционный центр со стороны ядра, несущего заместителя, должно уже передаваться преимущественно по индукционному механизму. Тогда гетеромостик в II будет выступать уже лишь в качестве звена, ослабляющего взаимодействие между заместителем и реакционным центром. Из этого вытекает, что в общем случае зависимость между $\lg k$ и σ^0 для систем, где может проявляться ПМЭ, должна быть нелинейной. При достаточно широком наборе заместителей она будет такой, как показано на рис. 2, где имеется зона проявления ПМЭ (отрезок А), участок, где влияние заместителя осуществляется только по индукционному механизму (отрезок В) и переходная область, расположенная в районе $\sigma_{кр}^0$.

О том, что в ряду производных дифениламина способность мостиковой группы вступать в сопряжение может быть исчерпана под влиянием нескольких электроноакцепторных групп, свидетельствуют также данные (11) по измерению основности аминов типа:



Из этих данных следует, что группа RC_6H_4 — взаимодействует с реакционным центром NH (даже если R имеет —C-природу) только по индукционному механизму.

Следует отметить, что до сих пор мы не учитывали возможности образования внутримолекулярной водородной связи (12) в ряду рассмотренных производных дифениламина с *o*-нитрогруппой по типу V. Такая связь



способствует возрастанию электронодонорных свойств мостикового атома азота*. Возможно, последнее обстоятельство в какой-то мере отодвигает момент достижения $\sigma_{\text{кр}}^0$.

В случае двух нитрогрупп в *o*-положении по отношению к мостику, как это имеет место в соединении № 6, по-видимому, происходит существенное изменение геометрии молекулярной системы дифениламина⁽¹³⁾, ведущее к нарушению сопряжения мостика с бензольным ядром, содержащим реакционный центр. Это способствует ослаблению влияния электроноакцепторных заместителей на указанный центр, в результате чего экспериментальный корреляционный график (рис. 1) заметно отличается от теоретического (рис. 2) в области достижения $\sigma_{\text{кр}}^0$.

Донецкое отделение Института физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
10 XI 1969

Донецкий государственный университет

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. М. Литвиненко, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1737. ² Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов и др., Реакцион. способн. орг. соед., 5, в. 3 (17), 774 (1968).
³ Л. М. Литвиненко, Е. В. Титов и др., Журн. орг. хим., 2, 1857 (1966).
⁴ В. А. Дадали, Кандидатская диссертация, Донецк, 1969. ⁵ Beilst., 13, 78 (1930).
⁶ R. Nietzky, O. Ernst, Ber., 23, 1852 (1890); А. М. Симонов, В. А. Измаильский, ЖОХ, 16, 1667 (1946). ⁷ G. Morgan, F. Micklethwait, J. Chem. Soc., 93, 608 (1908). ⁸ Л. М. Литвиненко, В. А. Савелова, В. Е. Кочкалда, Реакцион. способн. орг. соед., 2, в. 4 (6), 101 (1965). ⁹ Справочник химика, М.—Л., 3, 1964, стр. 958. ¹⁰ В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Л., 1967, стр. 237. ¹¹ I. Rose, J. O'Donnell, Canad. J. Chem., 42, 1694 (1964).
¹² А. Е. Луцкий, В. Н. Конельская, ЖОХ, 30, 3773 (1960). ¹³ Р. Л. Авоян, Ю. Т. Стручков, В. Г. Дашевский, ЖСХ, 7, 289 (1966); E. Crison, Acta crystallogr., 2, 410 (1949).

* В связи с этим было бы полезно подвергнуть аналогичному рассмотрению систему дифенил-N-метиламина, где внутримолекулярные водородные связи не образуются. Однако попытка синтеза всего набора необходимых соединений подобного рода пока не увенчалась успехом.