

И. Б. АФАНАСЬЕВ

**ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ ПРОПОРЦИОНАЛЬНОСТИ
УРАВНЕНИЯ ТАФТА ОТ СТРУКТУРЫ ПЕРЕХОДНОГО
СОСТОЯНИЯ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ**

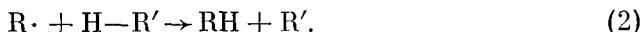
(Представлено академиком М. И. Кабачником 8 VI 1971)

Ранее показано (^{1, 2}), что константы скорости реакций свободных радикалов с производными метана, имеющими в качестве заместителей группы CH_3 , $\text{CH}_2=\text{CH}$, CH_3CO , CN , COOH , C_6H_5 , OH , OCH_3 , OC_6H_5 , подчиняются двухпараметровому уравнению Тафта с полярным и резонансным членами:

$$\lg \frac{k_{\text{зам}}}{k_0} = \rho^* \sigma^* + r^* \sigma^r \quad (1)$$

Константа пропорциональности ρ^* , соответствующая в этом уравнении полярному члену, зависит от полярных свойств свободного радикала и от структуры переходного состояния реакции, тогда как константа пропорциональности r^* , соответствующая резонансному члену, по определению должна зависеть только от структуры переходного состояния. Действительно, в соответствии с постулатом Хэммонда (³), резонансный эффект заместителей молекулы субстрата должен увеличиваться, когда структура переходного состояния изменяется от структуры реагентов к структуре продуктов реакции.

Поэтому можно предположить, что величина константы пропорциональности r^* может линейно зависеть от параметров, определяющих структуру переходного состояния реакции. Как уже указывалось (⁴), для рассматриваемых реакций отрыва водорода



в качестве таких параметров могут быть выбраны энергия диссоциации связи $\text{R}-\text{H}$ $D(\text{R}-\text{H})$ и коэффициент пропорциональности уравнения Поляни — Семенова α .

Недавно (²) нами были определены константы пропорциональности ρ^* и r^* уравнения (1) для реакций замещения ряда свободных радикалов в температурном интервале 20—250°. В настоящей работе при построении корреляционной зависимости r^* от $D(\text{R}-\text{H})$ и α все значения r^* были приведены к 100° на основании предположения, что константы пропорциональности уравнений Гаммета — Тафта являются линейной функцией T^{-1} (⁵). Кроме того, мы определили значения ρ^* и r^* уравнения (1) для реакций $\text{Br}\cdot$ и $\text{O}\cdot$. Для расчета использовались следующие константы скорости реакции:

$\text{Br}\cdot$: $k \cdot 10^{-6}$ ($\text{см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$), 100°: CH_4 0,0015 (⁶); CH_3Cl 0,141 (⁷), CH_3Br 0,224 (⁸), CHCl_3 6,30 (⁹), CH_3COCH_3 0,741 (¹⁰), CH_3OH (¹¹), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 1260 (¹²).

$\text{O}\cdot$: $k \cdot 10^{-9}$ ($\text{см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$), 27°: CH_4 0,0041 (¹³), CH_3Cl 0,056 (¹⁴), CHCl_3 1,5 (¹⁵), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 0,67 (¹⁴), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 0,56 (¹⁴), $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ 4,1 (¹⁴), $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$ 2,8 (¹⁴), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 61,6 (⁶), CH_3OCH_3 18,9 (^{6, 16}), CH_3CHO 213 (^{6, 17}).

Значения ρ^* и r^* , найденные по методу наименьших квадратов для реакций Br· и O, вместе с данными для других свободных радикалов приведены в табл. 1. Кроме того, в табл. 1 включены ρ^* и r^* для реакции отрыва водорода атомами F·, которые приняты равными нулю, так как кон-

Таблица 1

Значения ρ^* и r^* уравнения (1) для реакций замещения свободных радикалов

R·	ρ^* (l°) ($^\circ$)	r^* (l°) ($^\circ$)	r^* (100 $^\circ$)	D (R—H)	α ($^\circ$)
CH ₃ ·	1,51 ± 0,14 (100 $^\circ$)	1,51 ± 0,14 (100 $^\circ$)	1,51	104 ⁽¹⁸⁾	0,44
X (CH ₂ CH ₂) _n ·	2,33 (100 $^\circ$)	2,33 (100 $^\circ$)	2,33	98 ⁽¹⁸⁾	
C ₄ H ₉ (C ₃ H ₇)·	2,70 ± 0,53 (100 $^\circ$)	2,22 ± 0,26 (100 $^\circ$)	2,22	94,5 ⁽¹⁸⁾	
CF ₃ ·	0,56 ± 0,14 (100 $^\circ$)	1,55 ± 0,05 (100 $^\circ$)	1,55	106,3 ⁽¹⁹⁾	0,40
C ₆ H ₅ ·	1,41 ± 0,07 (60 $^\circ$)	0,90 ± 0,43 (60 $^\circ$)	0,80	121 **	
HO·	0,04 ± 0,20 (20 $^\circ$)	1,62 ± 0,34 (20 $^\circ$)	1,27	119,2 ⁽²⁰⁾	0,20
I·	1,67 ± 0,32 (247 $^\circ$)	3,13 ± 0,24 (247 $^\circ$)	4,36	71,3 ⁽²⁰⁾	0,89
Br·	1,62 ± 0,55 (100 $^\circ$)*	3,51 ± 0,21 (100 $^\circ$)*	3,51	87,6 ⁽²⁰⁾	0,66
O	0,99 ± 0,40 (25 $^\circ$)*	3,28 ± 0,09 (25 $^\circ$)*	2,62	102,3 ⁽²⁰⁾	0,46
F·	0	0	0	135,3 ⁽²⁰⁾	0

* Данная работа. ** Найдено по уравнению (3).

станты скорости реакций (2) для F· практически не зависят от строения RH.

График зависимости r^* (100 $^\circ$) от D(R—H) представлен на рис. 1. При помощи метода наименьших квадратов найдено:

$$r^* = -(0,068 \pm 0,007)D(R-H) + (9,05 \pm 0,76), \quad r = 0,961. \quad (3)$$

Поскольку коэффициент пропорциональности уравнения Поляни — Семенова α связан с D(R—H) уравнением

$$\alpha = -0,014D(R-H) + 1,89 \quad (4)$$

легко найти зависимость r^* от α

$$r^* = (4,86 \pm 0,50)\alpha - (0,13 \pm 0,18). \quad (5)$$

Кроме того, эта зависимость может быть найдена непосредственным сравнением значений r^* и α :

$$r^* = 4,98\alpha - 0,07, \quad r = 0,970.$$

Уравнения (3) и (5) можно использовать для расчета r^* по известным значениям D(R—H) или α , и, наоборот, D(R—H) или α по известным значениям r^* . Особый интерес представляет возможность расчета по уравнению (3) D(C₆H₅—H). По последним данным, D(C₆H₅—H) = 104 ± 2 ккал/моль⁽¹⁸⁾.

Эта величина найдена на основании $E_6 = 11,1$ или 7,5 ккал/моль и $E_{-6} = 9,2$ ккал/моль



что с D(CH₃—H) = 104 ккал/моль дает

$$D(C_6H_5-H) = D(CH_3-H) - E_6 + E_{-6} = 102 - 106 \text{ ккал/моль}. \quad (7)$$

Однако реакция отрыва водорода от бензола не эквивалентна обратной реакции (6), так как она протекает более сложным путем, причем отрыв водорода происходит не только от молекулы бензола, но и от образующих-

ся циклогексаденильных радикалов или продуктов реакции, содержащих аллильные атомы водорода. Поэтому истинная величина E_{-6} должна быть много больше 9,6 ккал/моль. Интересно, что даже значение $D(C_6H_5-H) = 104$ ккал/моль, рассчитанное на основании $E_{-6} = 9,6$ ккал/моль, делает последнюю величину сомнительной, так как для реакции



где $D(CH_3-H)$ также равна 104 ккал/моль, $E_s = 14,65$ ккал/моль, т. е. на 5,5 ккал/моль больше E_{-6} .

Итак, по уравнению (3) находим: $D(C_6H_5-H) = 121$ ккал/моль. Соответственно равенство (7) приводит к $E_{-6} = 24,5-28,0$ ккал/моль.

Уравнения (3) и (5) могут быть рассмотрены и с другой точки зрения. Ранее отмечено⁽²⁾, что экспериментальные значения констант скорости реакций свободных радикалов с этаном значительно выше рассчитанных по уравнению Тафта (1). Отсюда был сделан вывод, что структура переходного состояния реакций свободных радикалов с этаном и высшими алканами отличается от структуры переходного состояния реакций этих же радикалов с производными метана, для которых справедливо уравнение (1). Используя уравнения (3) и

$$\lg(k_{C_2H_6}/k_{CH_4}) = -(0,048 \pm 0,005)D(R-H) + (6,62 + 0,50) \quad (2, 4), \quad (9)$$

находим

$$\lg(k_{C_2H_6}/k_{CH_4}) = 0,704r^* + 0,23. \quad (10)$$

Поскольку $\sigma_{CH_3CH_3}^r = 0,32$ ⁽⁴⁾, то, принимая свободный член уравнения (10) равным нулю, имеем:

$$\lg(k_{C_2H_6}/k_{CH_4}) = 2,2r^* \sigma_{CH_3CH_3}^r.$$

Уравнение (11) показывает, что константа пропорциональности r^* уравнения Тафта для пары $C_2H_6-CH_4$ в 2,2 раза больше, чем для всех других замещенных метанов, т. е. структуры переходного состояния реакции (2) для $RH = C_2H_5-H$ и $RH = XCH_2-H$ действительно резко различаются между собой.

Всесоюзный научно-исследовательский
витаминовый институт
Москва

Поступило
3 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Б. Афанасьев, ДАН, 187, 1287 (1969); I. B. Afanas'ev, Tetrahedron Letters, № 21, 1853 (1970). ² И. Б. Афанасьев, Усп. хим., 40, 385 (1971). ³ G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc., 77, 334 (1955). ⁴ И. Б. Афанасьев, Кинетика и катализ, 12, 484 (1971). ⁵ C. C. Price, Chem. Rev., 29, 37 (1941). ⁶ В. Н. Кондратьев, Константы скоростей газофазных реакций, «Наука», 1970. ⁷ G. C. Fettis, J. H. Knox, A. F. Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc., 1960, 4177. ⁸ G. B. Kistiakowsky, E. R. Van Artsdalen, J. Chem. Phys., 12, 469 (1944). ⁹ J. H. Sullivan, N. Davidson, J. Chem. Phys., 19, 143 (1951). ¹⁰ K. D. King, D. M. Golden, S. W. Benson, J. Am. Chem. Soc., 92, 5541 (1970). ¹¹ J. C. Amphlett, E. Whittle, Trans. Farad. Soc., 64, 2130 (1968). ¹² H. R. Andersen, H. A. Scheraga, E. R. Van Artsdalen, J. Chem. Phys., 21, 1258 (1953). ¹³ A. A. Westenberg, N. de Haas, J. Chem. Phys., 50, 2512 (1969). ¹⁴ J. T. Herron, R. E. Hine, J. Phys. Chem., 73, 1326 (1969). ¹⁵ F. W. Froben, Ber. Bunsen Gesel. Phys. Chem., 72, 996 (1969). ¹⁶ M. G. Neumann, N. Jonathan, J. Chem. Soc. B, 1970, 167. ¹⁷ K. Schofield, Planetary Space Sci., 15, 643 (1967). ¹⁸ J. A. Kerr, Chem. Rev., 66, 463 (1966). ¹⁹ J. W. Coomber, E. Whittle, Trans. Farad. Soc., 63, 2656 (1967). ²⁰ В. И. Веденеев и др., Энергии разрыва химических связей, Изд. АН СССР, 1962.