

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. Г. КНОРРЕ и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

**О ВЛИЯНИИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ
НА РЕАКЦИОСПОСОБНОСТЬ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 25 VI 1953)

Открытие важной роли водородной связи в реакциях газофазного окисления альдегидов позволило нам недавно поставить общий вопрос о влиянии водородной связи на кинетику химических процессов (^{1,2}). Чтобы выяснить, случайное ли это явление или при оценке реакционной способности соединений необходимо считаться с таким структурным фактором, как водородная связь, следовало найти еще ряд примеров влияния водородной связи на химическое поведение веществ. Желательно было провести сравнительное изучение кинетики реакций ряда соединений, содержащих одни и те же функциональные группы и отличающихся лишь тем, что в одних некоторая реакционноспособная группа участвует в образовании водородной связи, а в других не участвует. Следуя этой цели, мы рассмотрели кинетическое поведение изомерных оксibenзойных альдегидов.

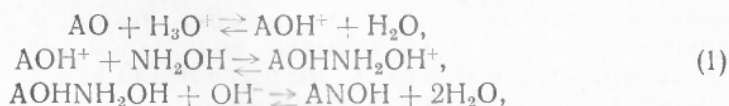
Известно, что полоса поглощения ОН-группы в инфракрасном спектре салицилового (*o*-оксibenзойного) альдегида имеет максимум при 3358 см^{-1} , т. е. сильно смещена по сравнению с полосой ОН-группы, связанной с ароматическим ядром, но не принимающей участия в образовании водородной связи (например, в разбавленных растворах фенола в CCl_4 , где ассоциация практически не имеет места, максимум полосы поглощения оксигруппы расположен при 3638 см^{-1}) (³). Частота колебаний карбонильной группы салицилового альдегида 1661 см^{-1} , т. е. также смещена по отношению к частоте колебаний свободной карбонильной группы в бензальдегиде, равной 1698 см^{-1} (⁴). Полоса поглощения, отвечающая ОН-группе салицилового альдегида, не претерпевает заметных смещений ни при разведении растворов альдегида инертным растворителем (⁵), ни при повышении температуры до 120° (⁶). Следовательно, в молекуле салицилового альдегида существует внутримолекулярная водородная связь между кислородами карбонильной и окси-группы. Естественно, что по чисто пространственным соображениям такой связи не может быть в *m*- и *p*-оксibenзальдегидах. Следовательно, ряд изомерных оксibenзальдегидов как раз удовлетворяет поставленным нами требованиям.

В литературе имеются указания на то, что салициловый альдегид в реакциях с солянокислым гидроксиламином, солянокислым фенилгидразином, семикарбазидом значительно более реакционноспособен, чем *p*-оксibenзальдегид (^{7,8}). Однако в этих работах не изучалась кинетика процессов (даны лишь времена 50% превращения) и использовалась крайне неточная методика наблюдения за ходом процесса.

Нужно было в первую очередь получить надежные данные по кинетике взаимодействия всех трех изомерных оксибензальдегидов с солянокислым гидроксиламином и аналогичными соединениями. Следовало также иметь кинетические характеристики тех же реакций трех других изомерных бензальдегидов с заместителем, заведомо не образующим водородной связи с альдегидной группой. В случае совпадения скоростей реакций для этих трех альдегидов можно было бы более однозначно отнести повышенную реакционную способность салицилового альдегида на счет внутримолекулярной водородной связи. В качестве такого заместителя была выбрана нитрогруппа.

Мы рассмотрели кинетику взаимодействия трех изомерных оксибензальдегидов и трех изомерных нитробензальдегидов с солянокислым гидроксиламином и солянокислым фенилгидразином. Реакции проводились в 95% метиловом спирте (5% воды) при начальных концентрациях исходных веществ 0,01 г-мол/л. Реакция останавливалась замораживанием пробы в жидком азоте, после чего количество выделившейся соляной кислоты, равное количеству образовавшегося оксима или фенилгидразона, определялось путем титрования 0,1 *N* раствором щелочи в метиловом спирте в присутствии бромфенол-бляу при -70° . При более высоких температурах (от -40° и выше) в водно-спиртовых смесях в присутствии заметных количеств солянокислого гидроксилamina (или фенилгидразина) переход окраски постепенный, и алкаиметрическое титрование становится очень неточным.

Согласно существующим в настоящее время представлениям о механизме реакций конденсации карбонильных соединений с гидроксиламином и родственными соединениями⁽⁹⁾, процесс протекает в три стадии (АО в схеме означает альдегид или кетон)



причем наиболее медленной считается третья стадия. Тогда скорость всего процесса определяется третьей стадией и, следовательно,

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{АНОH}]}{dt} &= k_3 [\text{OH}^-] K_2 [\text{NH}_2\text{OH}] K_3 [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{АО}] = \\ &= k_3 K_1 K_2 K_w [\text{NH}_2\text{OH}] [\text{АО}], \end{aligned} \quad (2)$$

где k_3 — константа скорости третьей стадии; K_1 , K_2 — константы равновесия первых двух стадий; $K_w = [\text{OH}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{const}$ при большом содержании воды в растворителе.

Обозначим через a начальную концентрацию альдегида и введем обозначения

$$\frac{[\text{NH}_2\text{OH}]}{a} = y, \quad \frac{[\text{АНОH}]}{a} = 1 - \frac{[\text{АО}]}{a} = x.$$

В условиях наших опытов в сильно разбавленных растворах можно считать, что HCl полностью диссоциирована и, следовательно, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ равна концентрации оксима $[\text{АНОH}]$. Если, кроме того, учесть, что $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ в растворе нацело диссоциирован, то для y получается выражение

$$y = \frac{1-x}{1+xa/K_r}$$

K_r — константа гидролиза иона NH_3OH^+



В водном растворе $K_r = 8 \cdot 10^{-7}$ г-мол/л, а в водно-спиртовых растворах она еще меньше. Поэтому уже при очень малых долях превращения можно пренебречь единицей в знаменателе выражения для y . Следовательно,

$$[\text{NH}_2\text{OH}] = K_r \frac{1-x}{x}, \quad [\text{AO}] = a(1-x).$$

Подставляя эти соотношения в (2), получаем

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(1-x)^2}{x}, \quad \text{где } k = k_3 K_1 K_2 K_w K_r.$$

Интегрирование этого уравнения с начальными условиями $x = 0$ при $t = 0$ дает

$$\frac{x}{1-x} - \ln(1-x) = kt. \quad (3)$$

Полученные нами кинетические кривые для реакций оксибензальдегидов с солянокислыми гидроксиламином и фенолгидразином хорошо описываются этим уравнением. В качестве иллюстрации на рис. 1 нанесены экспериментальные точки, полученные при изучении реакции *n*-оксибензальдегида с солянокислым гидроксиламином при 35°. Они, как видно из рисунка, хорошо ложатся на кривую, проведенную по уравнению (3) с $k = 0,0104 \text{ сек}^{-1}$.

На рис. 2 приведены кинетические кривые реакций изомерных оксибензойных альдегидов с солянокислым гидроксиламином при 28°. Значения констант для трех альдегидов равны, соответственно: $k_o = (42,8 \pm 2,5) \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$, $k_m = (15,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$, $k_n = (5,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$.

Таким образом, салициловый альдегид реагирует в 2,7 раза быстрее *m*-изомера и в 7,2 раза быстрее *n*-изомера. В то же время, как видно из того же рисунка, кинетические кривые аналогичных реакций для трех изомерных нитробензальдегидов практически совпадают, т. е. все три нитробензальдегида реагируют с солянокислым гидроксиламином с одинаковыми скоростями (*o*-нитробензальдегид даже незначительно медленнее двух других).

Аналогичную картину мы наблюдаем и в случае реакций с солянокислым фенолгидразином (рис. 3). Для трех изомерных оксибензальдегидов значения констант k при 34° равны: $k_o = (16,3 \pm 1,4) \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$; $k_m = (0,8 \pm 0,08) \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$, $k_n = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ *, т. е. салициловый альдегид реагирует в 20 раз быстрее *m*-оксибензальдегида и в 8 раз быстрее *n*-оксибензальдегида. Кинетические кривые для всех трех изомерных нитробензальдегидов опять-таки практически совпадают.

В нашем случае мы не могли брать в качестве меры реакционной способности альдегидов энергию активации реакций, так как прямой связи

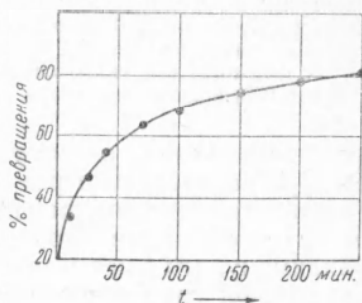


Рис. 1. Кинетика реакции *n*-оксибензальдегида с солянокислым гидроксиламином в 95% водном метиловом спирте при 35,0°. Точки — экспериментальные значения. Сплошная линия проведена по уравнению $\frac{x}{1-x} - \ln(1-x) = 0,0104t$

* Для реакции *n*-оксибензальдегида с солянокислым фенолгидразином наблюдается некоторое увеличение k по ходу реакции, и потому приведено значение k на среднем участке кривой.

между изменениями скоростей изученных реакций и их энергий активации в ряду изомерных оксibenзальдегидов нет. Так например, энергии активации реакций салицилового, *m*-оксibenзойного и *p*-оксibenзойного альдегидов по нашим измерениям равны 14,5; 17,0; 13,5 ккал/моль (точность измерений $\pm 0,5$ ккал/моль), т. е. располагаются в совершенно ином порядке, чем скорости соответствующих реакций.

Итак, в обоих изученных нами в 95% метиловом спирте реакциях с солянокислым гидроксиламином и с солянокислым фенолгидразином мы сталкиваемся с одним и тем же явлением: салициловый альдегид,

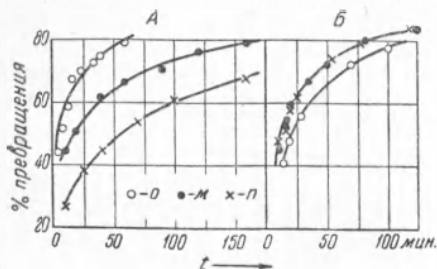


Рис. 2. Кинетические кривые реакций изомерных *o*-, *m*- и *p*-оксibenзойных альдегидов (А, $T = +28,0^\circ$) и *o*-, *m*- и *p*-нитробензойных альдегидов (Б, $T = +12,0^\circ$) с солянокислым гидроксиламином в 95% водном метиловом спирте

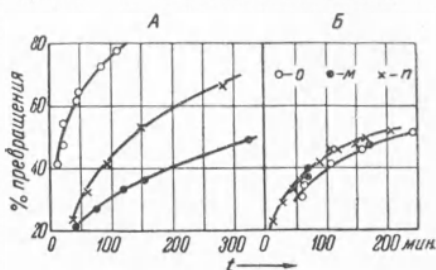


Рис. 3. Кинетические кривые реакций изомерных *o*-, *m*- и *p*-оксibenзойных альдегидов (А, $T = +34,0^\circ$) и *o*-, *m*- и *p*-нитробензойных альдегидов (Б, $T = +30,0^\circ$) с солянокислым фенолгидразином в 95% водном метиловом спирте

в молекуле которого имеется внутримолекулярная водородная связь, реагирует в несколько раз быстрее, чем его *m*- и *p*-изомеры; *o*-нитробензальдегид, в котором внутримолекулярной водородной связи нет, реагирует с той же скоростью, что и его изомеры. Таким образом, повидимому, мы имеем здесь дело с повышением реакционной способности альдегидной группы при участии ее кислорода в образовании внутримолекулярной водородной связи, т. е. с новым примером влияния водородной связи на реакционную способность соединений.

Поступило
7 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Эмануэль, в сборн. Кинетика цепных реакций окисления, Изд. АН СССР, М—Л., 1950. ² Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, 26, 425 (1952). ³ А. М. Vergnoux, R. Dadijon, C. R., 213, 166 (1941). ⁴ L. Kahovec, K. W. F. Kohlrusch, Z. phys. Chem., 38, 119 (1938). ⁵ J. Errera, H. Sack, Trans. Farad. Soc., 34, 728 (1938). ⁶ J. Errera, P. Mollet, C. R., 200, 814 (1935). ⁷ G. Vanon, P. Anziani, Bull. Soc. Chim., [5], 4, 2026 (1937). ⁸ G. Vavon, P. Montheard, ibid., 7, 551 (1940). ⁹ L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, N. Y.—London, 1940, pp. 330—336. ¹⁰ G. H. Stempel, G. S. Schaffel, J. Am. Chem. Soc., 66, 1158 (1944).