Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 2

ХИМИЯ

Л. М. ЛИТВИНЕНКО, С. В. ЦУКЕРМАН и А. П. ГРЕКОВ

ЗАТОРМОЖЕННОЕ ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В РЯДУ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ БИФЕНИЛА

(Представлено академиком И. Н. Назаровым 2 XI 1954)

В результате изучения кинетики реакции ацилирования аминопроизводных бифенила мы показали (1), что взаимодействие группы NO_2 и NH_2, находящихся в 4,4′-положениях, заметно ослабляется, если внутреннее вращение ароматических ядер в этой молекуле ограничено введением 2,2′-алкильных заместителей.

Целью настоящей работы является исследование пространственного влияния 2,2′-карбометоксильных групп на реакционную способность 4-амино-4′нитробифенила. В данном случае пространственное влияние этих групп сочетается с их довольно значительным электронным действием, чего можно было не принимать в расчет при оценке пространственного эффекта алкильных заместителей, которые, как известно, обнаруживают очень слабые электронодонорные свойства. Поэтому исследование пространственного влияния карбометоксильных групп по сравнению с изучением характера аналогичного поведения алкилов представляет собою более сложную задачу.

Нами была изучена кинетика реакции ацилирования *n*-нитробензоилхлоридом 4-аминобифенила (I), 4-амино-4′-нитробифенила (II), 4-амино-2,2′-дикарбометоксибифенила (III), 4-амино-4′-нитро-2,2′-дикарбометоксибифенила (IV) и метилового эфира 3-аминобензойной кислоты (V) в бензольном растворе при температурах 25 и 50°.

Эта реакция выражается следующим суммарным уравнением:

$$ArCOCl + 2Ar_1NH_2 \rightarrow ArCONHAr_1 + Ar_1NH_2 \cdot HCl.$$

Методика исследования ее кинетики основывалась на том, что в определенный момент времени реакция прерывалась вливанием в смесь реагирующих веществ метанольного раствора аммиака, после чего потенциометрическим титрованием нитритом натрия определялся непроацилированный амин. Концентрация имина всегда была ровно вдвое больше концентрации хлорангидрида. Константы скорости рассчитывались по формуле (1)

$$k = \frac{1}{2\beta t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right), \qquad (1)$$

где a и x — соответственно, начальная концентрация хлорангидрида и ее уменьшение в мол/л за время t сек.; β — поправка на термическое расширение бензола. Оценка точности полученных значений констант скоростей производилась, как и ранее, при помощи метода математической статистики (2) (надежность 0,95). Обычным способом вычислялись энергия активации (E) и предэкспоненциальный фактор уравнения Аррениуса (PZ). Из уравнения для значения константы скорости, вытекающего из теории активного комплекса, преобразованного примени-

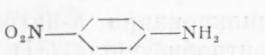
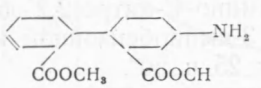
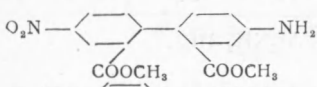
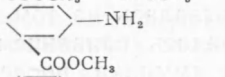
тельно к реакциям в растворах ([3]), получена рабочая формула для подсчета энтропии активации:

$$\Delta S^{\neq} = -49{,}19 + 4{,}575 \log \frac{k}{T} + \frac{E}{T}. \qquad (2)$$

Числовые данные для каждой из исследованных реакций собраны в табл. 1.

Чтобы обсудить вопрос о пространственном влиянии карбометоксильных групп, необходимо оценить их электроноакцепторное действие. Произведенное с этой целью сравнение констант скоростей ацилирования 4-аминобифенила и 4-амино-2,2-дикарбометоксибифенила, а также реакций анилина и метилового эфира 3-аминобензойной кислоты показывает, что введение карбометоксильных групп в молекулы ароматических аминов приводит к существенному уменьшению скорости ацилирования (в обоих случаях более чем вдвое). Электроноакцепторное влияние карбометоксильной группы, находящейся во втором бензольном кольце молекулы аминопроизводного бифенила (положение 2), на реакционной способности аминогруппы первого ароматического кольца не сказывается; это видно из того, что константы скоростей ацилирования 4-амино-2,2′-дикарбометоксибифенила и метилового эфира 3-аминобензойной кислоты имеют одну и ту же величину.

Таблица 1

	Амин	$K_{25°}$ л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$	$K_{50°}$ л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$	E, кал	PZ л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$	$\Delta S^{\neq}$, п кал·град$^{-1}$
I		0,533*±0,010	1,11 ±0,02	5600	$7{,}1 \cdot 10^3$	—42,8
II		0,0505±0,0011	0,118±0,003	6500	$2{,}9 \cdot 10^3$	—44,7
III		0,257±0,012	0,458±0,012	4400	$4{,}5 \cdot 10^2$	—48,5
IV		0,0661±0,0021	0,130±0,003	5200	$4{,}1 \cdot 10^2$	—48,6
V		0,257±0,012				
VI		0,581([4])				

* Измеренное значение константы скорости хорошо совпадает с ранее вычисленным ([1]) по известному уравнению Хаммета ([5], [6]) и равным 0,55.

К интересным результатам приводит сравнение констант скоростей ацилирования 4-амино-4′-нитробифенила и 4-амино-4′-нитро-2,2′-дикарбометоксибифенила. Здесь карбометоксильные группы, элекроноакцепторная природа которых не вызывает сомнений и, кроме приведенных выше наших экспериментальных данных, подтверждена большим числом других примеров ([6]), ведут себя на первый взгляд совершенно необычно. Вместо того чтобы способствовать уменьшению скорости ацилирования, что свойственно в подобных случаях всем без исключения электроноакцепторным заместителям ([4–7]), они вызывают обратный эф-

фект, а именно, скорость ацилирования после их введения в молекулу 4-амино-4′-нитробифенила заметно увеличивается (различия в константах скоростей для этих соединений выходят далеко за пределы точности их определения). Таким образом, может создаться впечатление, что здесь имеет место редкий случай проявления слабого электронодонорного действия карбометоксильных групп. К такому заключению можно придти, если не учитывать, наряду с электронным действием рассматриваемых групп, их пространственного эффекта.

Нам кажется, что правильное объяснение выявившегося своеобразия в поведении карбометоксильных групп следует искать в том, что в данном случае происходит конкурирующее взаимодействие двух эффектов: 1) электроноакцепторного действия этих групп, которое ведет к уменьшению основности аминогруппы в молекуле производного бифенила, а значит ([1]), и к уменьшению скорости ацилирования; 2) их пространственного влияния, ограничивающего внутреннее вращение ароматических колец в бифениле и изменяющего его геометрическую конфигурацию, результатом чего является ослабление сопряжения этих колец ([1]) и, следовательно, уменьшение электроноакцепторного действия нитрогруппы на аминогруппу через систему бифенила; это, как ясно из предыдущего, должно способствовать увеличению скорости ацилирования. Так как в рассматриваемом примере наблюдается небольшое увеличение скорости ацилирования под влиянием карбометоксильных групп, то можно сделать вывод о том, что пространственный эффект этих групп в некоторой мере перекрывает их электроноакцепторное действие. Дать количественную оценку только одному пространственному эффекту можно следующим образом.

Отношение констант скоростей реакции ацилирования 4-амино-бифенила и 4-амино-4′-нитробифенила k_I/k_{II} характеризует величину передачи взаимодействия групп NO_2 и NH_2 через систему самого бифенила, а отношение аналогичных констант дикарбометоксильных производных k_{III}/k_{IV} — передачу их взаимодействия через систему бифенила, замещенного в 2,2′-положениях. Пространственный эффект карбометоксильных групп проявится в том, что будет иметь место неравенство

$$\frac{k_I}{k_{II}} > \frac{k_{III}}{k_{IV}}. \qquad (3)$$

С большой степенью вероятности можно предположить, что электроноакцепторное влияние карбометоксильных групп при переходе от одного рассматриваемого производного бифенила к другому не изменяется. Это предположение вполне обосновано, так как для реакций большого числа соединений ароматического ряда, в том числе производных бифенила ([8], [9]), электронное влияние каждого заместителя (или группы заместителей) можно количественно охарактеризовать величиной, сохраняющей постоянное значение для данного заместителя в реакциях самых разообразных веществ — так называемой σ-константой Хамметта ([5], [6]). Поэтому только пространственный эффект карбометоксильных групп можно оценить отношением $\frac{k_I}{k_{II}} : \frac{k_{III}}{k_{IV}}$, которое показывает, во сколько раз ослабляется взаимодействие групп NO_2 и NH_2 через систему бифенила вследствие пространственного влияния карбометоксильных групп, обусловливающего уменьшение сопряжения бензольных колец в этой системе. Указанное отношение мы назвали пространственным фактором ослабления сопряжения (F).

К представлению о факторе F можно придти и с другой стороны. На ряде примеров показано ([6], [7]), что общий эффект нескольких заместителей на кинетику реакций ароматических соединений является аддитивной величиной, слагающейся из величин эффектов отдельных за-

местителей. Так, энергию активации для реакций различных дизамещенных производных анилина с бензоилхлоридом ([7]) можно рассматривать как сумму некоторых постоянных величин, характеризующих тот или иной заместитель. Каждая из этих величин является разностью между энергиями активации соединения, содержащего данный заместитель, и соединения без него. Путем несложных рассуждений легко показать, что если имеет место указанная аддитивность для энергий активации, то любой заместитель с тем же правом можно охарактеризовать другой постоянной величиной, представляющей собою разность логарифмов констант скоростей замещенного и незамещенного производных. Сложение различных комбинаций этих величин приводит к значениям констант скоростей, очень хорошо совпадающим с константами, найденными опытным путем (данную аддитивную зависимость можно иллюстрировать, пользуясь тем же самым экспериментальным материалом ([7])). В связи с вышесказанным ясно, что если бы в изучаемом нами примере влияние заместителей также подчинялось аддитивной схеме, то постоянство величины электроноакцепторного действия карбометоксильных групп могло бы быть выражено следующим образом:

$$\log k_{III} - \log k_I = \log k_{IV} - \log k_{II}. \qquad (4)$$

Однако вследствие того, что пространственное влияние карбометоксильных групп обусловливает ослабление электроноакцепторного действия нитрогруппы на аминогруппу, принцип аддитивности здесь не должен соблюдаться, и, чтобы выражение ([4]) имело силу, в него необходимо ввести поправку в виде члена $\log F$, учитывающего это пространственное влияние, т. е.:

$$\log k_{III} - \log k_I = \log k_{IV} - \log k_{II} - \log F, \qquad \text{откуда} \quad F = \frac{k_I}{k_{II}} : \frac{k_{III}}{k_{IV}}.$$

Таким образом, фактор F можно рассматривать как меру отклонения от аддитивного влияния заместителей на реакционную способность у 2,2′-производных 4-амино-4′-нитробифенила из-за возникающих при этом пространственных затруднений.

Значение F для карбометоксильных групп в рассматриваемой серии реакций при 25° равно 2,71, а при 50° 2,65.

В отношении того, как сказывается пространственное влияние карбометоксильных групп при их введении в молекулу 4-амино-4′-нитробифенила на изменение энергии активации, фактора PZ и энтропии активации, мы пока не решаемся строить какие-либо определенные предположения, потому что здесь нельзя не принимать в расчет электронной природы этих групп, как это делалось для случая соединений с алкильными заместителями ([1]).

Развитые в этой работе представления о пространственном влиянии 2,2′-карбометоксильных групп на реакционную способность аминопроизводных бифенила подтверждаются также полученными нами данными по исследованию кинетики реакции указанных аминов с ацетилхлоридом.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
3 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, Укр. хим. журн., **20**, 194 (1954). [2] Н. П. Комарь, Журн. аналит. хим., **7**, 325 (1952). [3] С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, 1948, стр. 402. [4] E. Williams, C. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1079 (1934). [5] L. Hammett, Physical Organic Chemistry, 1940, p. 186. [6] H. Jaffé, Chem. Rev., **53**, 191 (1953). [7] F. Stubbs, C. Hinshelwood, J. Chem. Soc., Suppl. Issue, No. 1, 571 (1949). [8] E. Berliner, E. Blommers, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2479 (1951). [9] E. Berliner, Liang Huang Liu, ibid., **75**, 2417 (1953).