

УДК 620.193

КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ М- И П-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТ

© Л.С. Ширяева, О.М. Ширяев, Л. Евдокимова

Shiryayeva L.S., Shiryayev O.M., Yevdokimova L. A correlation analysis of phenyl ethers of M- and P-tholuol-sulphate acids (determining parameters for the reaction ability of compounds in series).

Количественная оценка влияния заместителя дана Гамметом. Каждому заместителю можно приписать соответствующую константу заместителя, так называемую индукционную постоянную Тафта σ . Отрицательное значение $-\sigma$ показывает, что введенная группа является донором электронов; $+\sigma$ – наоборот – акцептором. Влияние заместителя определяется константой $\rho_{(po)}$ – это мера чувствительности реакции к заместителю. σ и ρ можно выразить из уравнения:

$$\lg \frac{K_{\text{зам}}}{K_{0(\text{нез})}} = \rho \sigma,$$

где $K_{\text{зам}} = \text{const}$ для замещенного соединения, $K_{0(\text{нез})} = \text{const}$ для незамещенного соединения, σ – индукционная постоянная Тафта, характерная для каждого заместителя и зависит лишь от природы и положения заместителя по отношению к реагирующей группе, $\rho_{(po)}$ – мера чувствительности реакции к влиянию заместителя, величина, характерная для данной серии реакций, типа превращения и условий протекания процесса.

$\pm \rho$ можно найти двумя путями:

1. Корреляцией $\lg K_{\text{зам}}$ с индукционными постоянными Тафта с помощью графика, где ρ – константа чувствительности, наклон $\text{tg} \alpha$, $\lg K_0$ – отрезок ординаты $\text{tg} \alpha = 0,86/0,5 = 1,72$, $\sigma = 0$, $K_{\text{незам}} = -2,94$.

2. Математическим путем (методом наименьших квадратов) (табл. 1). Определяют: а) среднеквадратичное отклонение $S_{(po)}$ – величину вероятной ошибки; б) коэффициент корреляции – r . В случае идеальной прямой $r = 1$. Чем больше отклонение от линейности, тем меньше величина – r .

Оценка строгости выполнения эксперимента следующая: $r > 0,99$ – превосходная корреляция, $0,95 < r < 0,99$ – удовлетворительная корреляция.

Изучение влияния различных заместителей на скорость реакции ($-\rho_{(po)}$) указывает на увеличение константы скорости или константы равновесия K_p . Чем больше величина $\rho_{(po)}$, тем больше величина влияния заместителей в м- и п-положении к реагирующей группе на константу скорости.

$+\rho_{(po)}$ показывает, что уменьшение электронной плотности затрудняет отщепление протона. Влияние заместителя аддитивное $\lg K - \lg K_0 = \rho z \sigma$, где z – стерический фактор. Поэтому вычисляют стандартные отклонения, которые характеризуют величину вероятной ошибки – S_{po} – и коэффициент корреляции r .

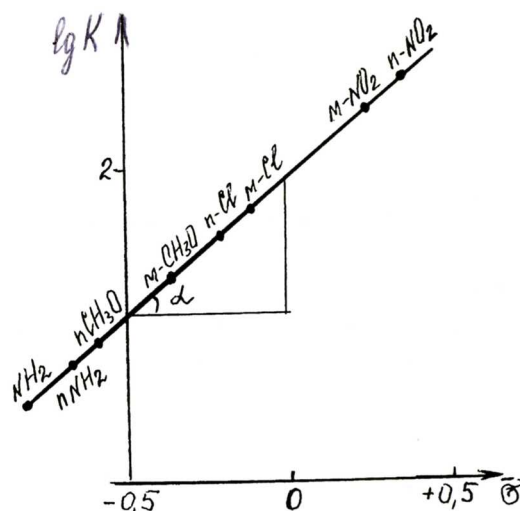
Рис. 1. График зависимости $\lg K$ от σ^o (постоянная Тафта)

Таблица 1

Корреляция величин $\lg K_{\text{зам}}$ фенилтозилатов с индукционными постоянными Тафта

Заместители	K_{50}	$\lg K$	σ^o
<i>n</i> -NO ₂	$3,82 \cdot 10^{-2}$	-1,416	+0,895
<i>m</i> -NO ₂	$2,94 \cdot 10^{-2}$	-1,5313	+0,816
<i>m</i> -Cl	$5,13 \cdot 10^{-3}$	-2,2907	+0,385
<i>n</i> -Cl	$3,3 \cdot 10^{-3}$	-2,4815	+0,267
<i>m</i> -CH ₃ O	$1,9 \cdot 10^{-3}$	-2,7212	+0,118
H	$1,16 \cdot 10^{-3}$	-2,9453	0
<i>m</i> -CH ₃	$8,24 \cdot 10^{-4}$	-3,0841	-0,076
<i>n</i> -CH ₃ O	$6,65 \cdot 10^{-4}$	-3,1772	-0,141
<i>n</i> -CH ₃	$6,81 \cdot 10^{-4}$	-3,1669	-0,138
<i>m</i> -NH ₂	$6,71 \cdot 10^{-4}$	-3,1733	-0,134
<i>n</i> -NH ₂	$2,62 \cdot 10^{-4}$	-3,5817	-0,371

 p – константа наклона $\text{tg} \alpha = 1,72$, $\sigma = 0$, $r = 0,9976$, $K_0 = K_{\text{нез}} = -2,94$

ВЫВОДЫ

1. Апробирован метод корреляционного анализа фениловых эфиров *m*- и *n*-толуолмоносульфокислот бензола.
2. Метод апробирован и получены результаты корреляционного анализа смешанных алкиловых эфиров заданного строения аренилсульфокислот бензола и нафталина в спиртово-водных средах.