

УДК 547.288.5

# КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ БЕКМАНОВСКОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОКСИМОВ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ОЛЕУМА

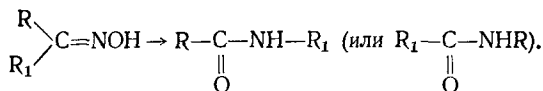
*М. И. Винник и Н. Г. Зарахани*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	167
II. Некоторые свойства концентрированных водных растворов серной кислоты	168
III. Некоторые сведения о механизме ионизации алициклических кетоксимов в водных растворах сильных кислот	170
IV. Константы скорости бекмановской перегруппировки алициклических кетоксимов	172
V. Механизм бекмановской перегруппировки оксимов	178
VI. Температурная зависимость констант скорости бекмановской перегруппировки алициклических кетоксимов в серной кислоте и в олеуме	194

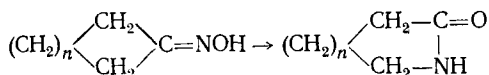
## I. ВВЕДЕНИЕ

В 1886 г. впервые Бекман<sup>1</sup> осуществил процесс превращения оксимов в амиды кислот. Эта реакция называется бекмановской перегруппировкой. При перегруппировке кетоксимов образуются N-замещенные амиды карбоновых кислот:



Сначала бекмановской перегруппировкой пользовались только в лабораторных условиях как удобным и простым синтетическим методом и как методом для установления строения кетонов. Эта реакция позволила синтезировать большое число амидов, а также различных аминокислот, которые, либо были неизвестны, либо получались сложными малоэффективными способами.

В последнее время бекмановская перегруппировка ряда циклических алифатических кетоксимов получила широкое признание как промышленный метод получения лактамов:



Особо важное значение имеет перегруппировка циклогексаноноксида в  $\epsilon$ -капролактамы. Промышленное производство лактама  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты относится к числу многотоннажных производств современной химической промышленности.  $\epsilon$ -Капролактамы из циклогексаноноксида при каталитическом воздействии серной кислоты был получен Валлахом<sup>2</sup> в 1900 г.  $\epsilon$ -Капролактамы — исходное сырье для получения одного из важнейших продуктов современной синтетической химии — полиамида капролактама.

Лактамы с большим числом углеродных атомов, чем у  $\epsilon$ -капролактама также находят применение в промышленности, так как на их основе синтезированы полиамидные смолы с различными физико-химическими и механическими свойствами.

Бекмановское превращение является кислотно-основным процессом и протекает при каталитическом воздействии большого количества реагентов. Катализаторами этой реакции являются протонные и апротонные кислоты. В большинстве случаев применяют концентрированную серную кислоту. В качестве катализаторов используют также фосфорную кислоту, пятихлористый фосфор, арилсульфохлориды, хлористый алюминий, бромистый и фтористый водород. Активным катализатором перегруппировки является «бекмановская смесь». «Бекмановская смесь» представляет собой раствор «ледяной» уксусной кислоты, насыщенной хлористым водородом, к которому добавлено  $\sim 20\%$  уксусного ангидрида. Обычно этот реагент применяют в тех случаях, когда реагирующий оксим нерастворим в других растворителях.

Ввиду того, что бекмановская перегруппировка представляет большой теоретический и практический интерес, выяснению ее механизма посвящена обширная литература. В настоящее время известно более шестисот работ по бекмановской перегруппировке различных кетоксимов и альдоксимов. Наиболее важные сведения по этому вопросу подробно освещены в обзорных статьях Джонса<sup>3</sup>, Кнунянца и Фабричного<sup>4</sup>, Донарума и Хелдта<sup>5</sup>, Зильбермана<sup>6</sup> и в книге Губена<sup>7</sup>.

К сожалению, среди огромного количества публикаций, посвященных изучению механизма бекмановской перегруппировки, очень мало работ количественного характера. Однако представления, развитые на основании синтетических данных, а также строения конечных и промежуточных продуктов перегруппировки, представляют несомненный интерес; такие данные весьма ценны для понимания механизма реакции.

В настоящем обзоре рассматриваются кинетические данные и механизм бекмановского превращения алициклических кетоксимов в водных растворах серной кислоты и в олеуме. Серная кислота и растворы серного ангидрида в серной кислоте являются эффективными катализаторами этого процесса, их используют при промышленном производстве  $\epsilon$ -капролактама. Для упомянутых растворов известны параметры, характеризующие термодинамические и каталитические свойства, используемые для установления механизма ионизации реагентов и механизма лимитирующей стадии химического процесса.

## II. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Количественными характеристиками каталитической активности водных растворов сильных кислот являются гамметтовская функция кислотности  $H_0$ , термодинамическая активность кислоты  $a_{\text{H}^+}$  и термодинамическая активность воды в кислоте  $a_{\text{H}_2\text{O}}$ . Следует заметить, что при исследовании детального механизма химических реакций в кислых средах, а именно элементарных стадий, особо важным становится знание точных значений  $H_0$ ,  $a_{\text{H}^+}$  и  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  раствора, в котором протекает реакция. Величины  $H_0$ ,  $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  и  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  при  $25^\circ$  для концентрированных водных растворов серной кислоты и разбавленного олеума приведены на рис. 1. Значения  $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  взяты из работы<sup>8</sup>. Значения  $H_0$ —из работы<sup>9</sup>, а активности воды из работ<sup>8,10</sup>.

Известен также ионный и молекулярный состав водных растворов серной кислоты<sup>11,12</sup>. Сведения о равновесном составе раствора необходимы для выяснения механизма физико-химического взаимодействия реагента со средой.

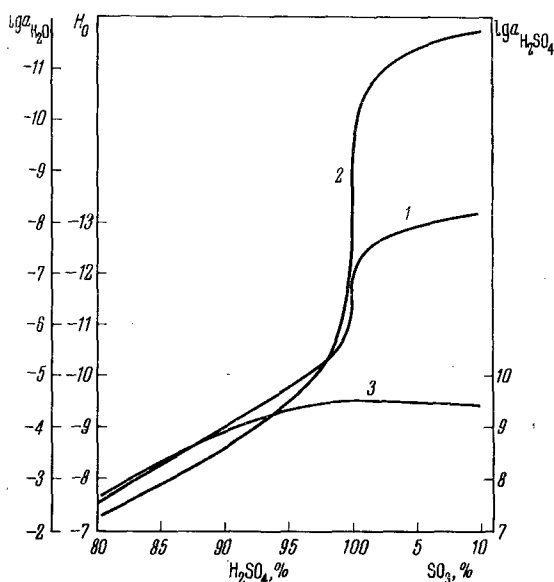


Рис. 1. Термодинамические активности воды и кислоты и функция кислотности концентрированных водных растворов серной кислоты при 25°: 1— $H_0$ ; 2— $\lg a_{H_2O}$ ; 3— $\lg a_{H_2SO_4}$ .

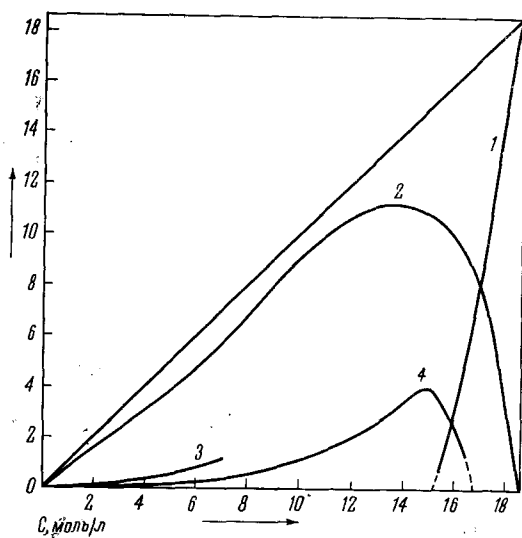


Рис. 2. Концентрации ионов и частиц в водных растворах серной кислоты: 1— $H_2SO_4$ , 2— $HSO_4^-$ , 3— $SO_4^{2-}$ , 4— $HSO_4^- \cdot H_3O^+$ .

В водных растворах серной кислоты находятся в равновесии следующие частицы: недиссоциированная серная кислота— $H_2SO_4$ , анионы— $HSO_4^-$  и  $SO_4^{2-}$ , а также ионная пара— $HSO_4^- \cdot H_3O^+$  (или гидрат кислоты  $H_2SO_4 \cdot H_2O$ ). На рис. 2 приведены концентрации ионов  $HSO_4^-$  и  $SO_4^{2-}$ , недиссоциирован-

ных молекул  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и ионных пар  $\text{HSO}_4^- \cdot \text{H}_3\text{O}^+$  (или частиц  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) в зависимости от концентрации серной кислоты по данным<sup>12</sup>. В разбавленных водных растворах серной кислоты алициклические оксиды подвергаются гидролизу. В водных растворах кислоты, содержащих более 85—90%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , оксиды практически полностью превращаются в лактамы. Как будет показано ниже, константа скорости бекмановского превращения возрастает с увеличением крепости кислоты в интервале 85—100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В сильно разбавленном олеуме константа скорости растет при увеличении содержания серного ангидрида в растворе. Именно для этих растворов наблюдаются следующие закономерности изменения выше перечисленных параметров. При увеличении крепости кислоты растет кислотность среды; функция кислотности  $H_0$  падает ( $H_0 = -\lg h_0$ ); термодинамическая активность кислоты возрастает, а в диапазоне 99—100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  она практически постоянна; термодинамическая активность воды падает; уменьшается также концентрация анионов  $\text{HSO}_4^-$ .

В олеуме с увеличением содержания серного ангидрида увеличиваются концентрации ионов  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  и  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$ ; концентрация анионов  $\text{HSO}_4^-$  падает<sup>10</sup>. Падает также активность воды  $a_{\text{H}_2\text{O}}$ <sup>10</sup>. Из-за связывания серным ангидридом в пироксерную кислоту, а также вследствие ионизации активность серной кислоты  $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  в олеуме падает, но, по-видимому, незначительно.

### III. НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ИОНИЗАЦИИ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОКСИМОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ

В растворах кислот оксиды присутствуют в виде различных форм, находящихся в равновесии. Это следует из кинетических опытов по гидролизу оксидов в разбавленных водных растворах серной и соляной

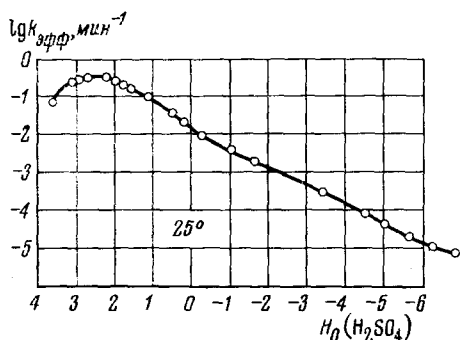
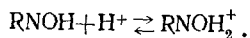


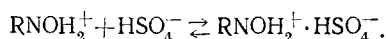
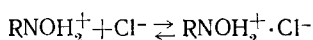
Рис. 3. Зависимость константы скорости гидролиза циклогексанооксида от функции кислотности  $H_0$  серной кислоты

5,2 · 10<sup>-3</sup> М растворах серной кислоты<sup>13</sup>. Увеличение константы скорости гидролиза связано с появлением реакционноспособной протонированной формы оксида \*  $\text{RNOH}_2^+$ :



\* Здесь и далее приняты следующие обозначения: неионизованная форма оксида —  $\text{RNOH}$ ; протонизованная форма оксида —  $\text{RNOH}_2^+$ ; соль оксида —  $\text{RNOH}_2^+ \text{A}^-$ ; дегидратированная соль —  $\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-$ .

Уменьшение константы скорости гидролиза в таких разбавленных растворах кислоты можно объяснить только переходом протонизованной формы оксима в нереакционноспособную в процессе гидролиза ионную пару  $\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{A}^-$ :



Таким образом, из данных по зависимости константы скорости от концентрации кислоты следует, что в водных растворах сильных кислот алициклические кетоксимы находятся, по крайней мере, в виде трех форм: неионизованной  $\text{RNOH}$ , протонизованной  $\text{RNOH}_2^+$  и ионных пар  $\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-$ . Ионную пару можно называть также солью оксима\*. Расчеты, основанные на данных по гидролизу, показывают, что алициклические кетоксимы являются очень сильными основаниями. Например, оксимы циклопентанона и циклогексанона уже полностью протонизованы в 0,05 N растворах серной<sup>13,14</sup> и соляной кислот<sup>15</sup>. В более концентрированных растворах протонизованная форма полностью переходит в ионные пары. В 2,5 %-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  циклогексаноноксим<sup>13</sup> и в 10 %-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  циклопентаноноксим<sup>14</sup> практически полностью находятся в виде ионных пар  $\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-$ . Однако из-за изменения коэффициентов активности ионных пар и протонизованных частиц в сильно концентрированных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  происходит диссоциация ионных пар с образованием протонизованных частиц  $\text{RNOH}_2^+$ . Например, в 99 %-ной серной кислоте ионные пары субероноксима полностью диссоциированы и практически весь оксим в растворе находится в виде ионов  $\text{RNOH}_2^+$ .

Этот вывод основывается на опытах по влиянию добавок оксима на кислотность растворов серной кислоты. В сильно концентрированных растворах серной кислоты малые количества растворенного вещества по-разному изменяют кислотность среды в случае образования протонизованных частиц и ионных пар. Изменение свойств среды отражается на степени ионизации индикаторов, используемых для измерения функции кислотности.

ТАБЛИЦА 1

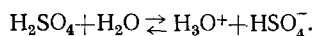
Влияние добавок субероноксима на ионизацию 2,4,6-тринитроанилина, при 25° \*

Конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$ , вес. %	Взято к-ты, г	Добавлено оксима, г	$\lg c_{\text{в}}/c_{\text{вн}}+$ индикатора	$H_0$	$H_0^*$
99,145	6,684	—	—0,68	—10,64	—
	6,684	0,0868	—0,58	—10,54	—10,56
	6,684	0,281	—0,42	—10,38	—10,40
	6,684	0,413	—0,33	—10,29	—10,32
	6,684	0,544	—0,26	—10,22	—10,23

\*  $H_0^*$  — функция кислотности раствора 99,145 %-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , к которому добавлено вместо оксима такое же число молей воды.

\* Строение комплекса, состоящего из протонизованной формы оксима и аниона кислоты, неизвестно. Это может быть либо ионная пара (соль), либо эфир оксима и серной кислоты.

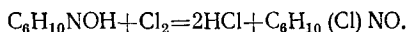
Известно, что вода в растворах серной кислоты, где концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  более 90%, полностью ионизована<sup>16</sup>.



Если исследуемое вещество изменяет функцию кислотности раствора как эквимольное количество воды, то оно находится полностью в виде протонизованной формы. В случае образования ионных пар изменение функции кислотности будет меньшим, чем при растворении такого же числа молей воды. Этими критериями можно пользоваться для исследования механизма ионизации в 98—100%-ной серной кислоте, где можно использовать такие малые добавки вещества, чтобы в выражении для константы равновесия пользоваться концентрациями вместо активностей. В табл. 1 приведены значения функции кислотности 99, 145%-ной кислоты с добавками субероноксима. Индикатором в измерениях функции кислотности служил 2,4,6-тринитроанилин. Относительно малые добавки оксима (до 1 *моль/л*) изменяют функцию кислотности среды на ту же величину, что и эквимольные добавки воды. Следовательно, оксимы в таких растворах находятся в виде протонизованных частиц  $\text{RNOH}_2^+$ .

#### VI. КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ БЕКМАНОВСКОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОКСИМОВ

В связи с анализом кинетических данных бекмановского превращения целесообразно отметить, какие методы используют для определения степени превращения оксима в лактам. В некоторых опубликованных работах степень превращения оксима в лактам определяли по количеству непрореагировавшего оксима. Вихтерле и Рочек при исследовании бекмановской перегруппировки циклогексанонксима в олеуме<sup>17-19</sup> определяли содержание оксима в пробах колориметрическим методом<sup>20</sup>, основанным на образовании окрашенного в синий цвет 1-хлор-1-нитро-зоциклогексана:



В качестве хлорирующего агента применяли хлорированную мочевины. Колориметрирование производили в ледяной уксусной кислоте. Огата, Окано, Мацумото<sup>21</sup>, исследовавшие перегруппировку циклогексанонксима в серной и хлорной кислотах, определяли непрореагировавший оксим в виде 2,4-динитрофенилгидразона. Анализ оксимов путем перевода их в 2,4-динитрофенилгидразоны производили и в работе Пирсона с сотрудниками<sup>22</sup>. Методы, основанные на отделении оксима или переводе его в окрашенное соединение, трудоемки. Для проведения анализа с помощью таких методов требуются относительно большие количества оксима. Эти методы могут быть использованы для исследования кинетики относительно медленных процессов, так как для взятия пробы необходимо затратить 2—3 минуты. Для получения кинетической кривой следует иметь не менее 10 точек, и в таком случае время полупревращения должно составлять ~10—20 минут.

Удобно пользоваться спектрофотометрическим методом совместного определения оксима и лактама в реакционной смеси. Этот метод основан на отличиях в молярных коэффициентах поглощения оксима и лактама в растворах серной кислоты и олеума. При 222 *м* $\mu$  молярный коэффициент поглощения у оксима значительно больше, чем у лактама. Спектрофотометрический метод позволяет исследовать кинетику про-

цесса с малыми концентрациями оксима, практически не влияющими на свойства среды ( $10^{-3}$ — $10^{-4}$  моль/л), в этом случае нет надобности в отборе проб, и сама оптическая кювета служит реакционным сосудом. Поэтому спектрофотометрическим методом можно измерять скорости относительно быстро протекающих мономолекулярных процессов, даже и таких, где время полупревращения составляет 30—40 сек. Спектроскопию в УФ свете применяли в работах<sup>23-26</sup>. Для изучения кинетики бекмановской перегруппировки эфиров оксимов с *p*-толуолсульфокислотой Хелдт<sup>27</sup> применил спектофотометр для измерений в ИК области спектра. Благодаря этому ему удалось определить частоты полос поглощения промежуточных продуктов химического процесса.

Бекмановская перегруппировка алициклических кетоксимов является необратимым процессом. В опытах, где концентрация оксима в кислоте мала, процесс первого порядка относительно оксима и мономолекулярная константа сохраняют постоянство вплоть до полного превращения оксима в лактам. В табл. 2—8 приведены имеющиеся в литературе константы скорости перегруппировки алициклических кетоксимов в серной кислоте и в олеуме.

Кинетику перегруппировки циклогексаноноксима исследовали в нескольких работах, и эти данные приведены в табл. 3—6. В работе<sup>26</sup> опыты проводили с малыми концентрациями оксима.

ТАБЛИЦА 2

Константы скорости бекмановской перегруппировки циклопентанонксима в серной кислоте и в олеуме (по данным<sup>25</sup>)

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , вес. %	T, °C	k <sub>эфф</sub> , мин <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , вес. %	T, °C	k <sub>эфф</sub> , мин <sup>-1</sup>
91,74	70	0,35·10 <sup>-2</sup>	99,85	40	2,65·10 <sup>-2</sup>
	80	0,91·10 <sup>-2</sup>		50	7,71·10 <sup>-2</sup>
	90	2,97·10 <sup>-2</sup>		60	26,4·10 <sup>-2</sup>
	97	5,64·10 <sup>-2</sup>		70	78,2·10 <sup>-2</sup>
93,70				80	21,4·10 <sup>-1</sup>
	70	0,48·10 <sup>-2</sup>	99,91	25	6,02·10 <sup>-3</sup>
	80	1,45·10 <sup>-2</sup>	99,924	25	1,00·10 <sup>-2</sup>
	90	3,90·10 <sup>-2</sup>	99,933	25	9,34·10 <sup>-3</sup>
95,42	97	7,75·10 <sup>-2</sup>	99,94	25	9,12·10 <sup>-3</sup>
	70	0,83·10 <sup>-2</sup>	99,95	25	1,29·10 <sup>-2</sup>
	80	2,48·10 <sup>-2</sup>	99,986	25	2,29·10 <sup>-2</sup>
	80	2,16·10 <sup>-2</sup>	SO <sub>3</sub> , вес. %		
97,18	90,5	5,94·10 <sup>-2</sup>			
	97	12,5·10 <sup>-2</sup>			
	70	1,69·10 <sup>-2</sup>	0,1	25	7,08·10 <sup>-2</sup>
	80	4,40·10 <sup>-2</sup>	0,185	25	8,51·10 <sup>-2</sup>
99,04	90	10,8·10 <sup>-2</sup>	0,22	25	0,10
	97,2	22,4·10 <sup>-2</sup>	0,39	25	0,135
			1,20	25	0,234
			5,50	20	0,172
99,43	25	2,95·10 <sup>-4</sup>		25	0,324
99,73	25	5,62·10 <sup>-4</sup>		30	0,610
99,81	25	1,05·10 <sup>-3</sup>		25	0,288
99,84			11,80	25	0,309
			17,20	25	0,331
			22,50	25	0,308
			27,00	30	0,660
				40	1,920

Огата, Окано и Мацумото<sup>21</sup> изучали перегруппировку циклогексанон-оксима в относительно разбавленных водных растворах серной и хлорной кислот. Концентрация серной кислоты варьировалась от 48,4 до 79,1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 90° и от 89,4 до 99,6% при 60°. Концентрация хлорной кислоты варьировалась в пределах 47,4—59,9%  $\text{HClO}_4$  при 90°. Что касается опытов в 48,4—79,1%-ных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , то нет уверенности, что в таких условиях оксим не подвергался полностью гидролизу. Так как в ходе опытов проводили анализ на непрореагировавший оксим, то, вероятно, что приведенные в работе<sup>21</sup> константы скорости отражают

ТАБЛИЦА 3

Константы скорости бекмановской перегруппировки циклогексаноноксима в серной кислоте и в олеуме (по данным<sup>26</sup>)

$\text{H}_2\text{SO}_4$ , вес. %	$T$ , °C	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^2$ , мин <sup>-1</sup>	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , вес. %	$T$ , °C	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^2$ , мин <sup>-1</sup>
82,29	97	6,01	99,50	25	0,34
	90	3,57	99,73	25	0,81
	80	1,41	99,74	60	26,0
	70	0,45		50	8,84
86,03	97	11,4		40	2,76
		11,3	99,81	25	1,17
	90	6,44	99,842	25	1,82
	80	2,29	99,85	25	1,35
	70	0,88	99,90	25	2,57
89,94	60	0,28	99,91	25	3,02
	97	21,8	99,91	25	3,38
		10,8	99,924	25	4,26
	90	4,9	99,933	25	4,79
	80	1,67	99,936	25	4,68
	70	0,59	99,945	25	5,75
	60	0,20	99,95	25	6,16
	50		99,95	25	6,6
92,73	97	32,0	99,97	25	7,75
	90	14,95	99,986	25	15,5
	80	6,62	100,00	25	17,4
	70	2,15	$\text{SO}_3$ , вес. %		
	60	0,84			
94,71	50	0,30			
	90	26,3	0,1	25	33,1
	80	10,6		25	34,7
	70	4,14		25	42,6
	60	1,56		25	56,2
	50	0,50		25	56,2
97,37	40	0,15		25	91,1
	90	54,0	1,2	25	16,0
	80	22,0	2,22	10	61,0
	70	9,37		15,2	108,0
	60	2,88		25	190,0
	50	1,00	7,1	30	18,5
	40	0,34		10,2	35,3
98,21	90	92,0		15	61,0
	80	38,7	15,4	20	104,0
	70	15,6		25	190,0
	60	5,83		30	15,5
				15	32,2
				20	56,0
				25	116,0
				30	207,0



расходование оксима в брутто-процессе, включающем и гидролиз и бекмановскую перегруппировку. Константы скорости, полученные<sup>21</sup> для 89,4—99,6%-ной кислоты не вызывают сомнения и приведены в табл. 5. В одних и тех же условиях эти константы меньше констант, полученных в работе<sup>26</sup>. Пирсон с сотрудниками<sup>28</sup> определили константы скорости

ТАБЛИЦА 4

Константы скорости  $k_{эфф}$  бекмановской перегруппировки циклогексаноноксима в олеуме (по данным<sup>19</sup>)

SO <sub>3</sub> , вес. %	T, °C	$k_{эфф} \cdot 10^3$ , мин <sup>-1</sup>
0	30	0,04
1	30	0,69
2	30	1,08
3	30	1,68
5	30	1,92
7,5	30	2,10
10	30	1,92
12,5	30	2,10
15	30	2,72
20	30	3,80
28	30	5,50

ТАБЛИЦА 5

Константы скорости бекмановской перегруппировки циклогексаноноксима в растворах серной кислоты при 60° (по данным<sup>21</sup>)

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , вес. %	Начальная конц. оксима в моль/л	$k_{эфф} \cdot 10^3$ , мин <sup>-1</sup>
89,4	0,311	0,61
93,2	0,346	0,93
96,1	0,305	1,51
96,1	0,208	1,50
96,1	0,153	1,54
98,0	0,284	2,35
99,0	0,297	3,36
99,6	0,304	4,86

бекмановской перегруппировки некоторых алифатических и алициклических кетоксимов в 94,5%-ной серной кислоте. При одной и той же температуре константы скорости для циклопентаноноксима, циклогексаноноксима и циклогептаноноксима (субероноксима) несколько отличаются от данных, приведенных в табл. 2, 3, 7. Точно определить причину

ТАБЛИЦА 6

Константы скорости перегруппировки некоторых алифатических и алициклических кетоксимов в 94,5%-ной серной кислоте. По данным<sup>28</sup>

Наименование кетона	T, °C	$k_{эфф} \cdot 10^3$ , мин <sup>-1</sup>	Наименование кетона	T, °C	$k_{эфф} \cdot 10^3$ , мин <sup>-1</sup>
Ацетон	90,66	1,17 ± 0,01	Диизобутилкетон	40,43	1,47 ± 0,00
	95,82	2,10 ± 0,03		50,59	5,34 ± 0,06
	98,43	2,81 ± 0,11		60,39	17,3 ± 0,1
Диэтилкетон	107,52	7,43 ± 0,02	Циклопентанон	51,00	1,17 ± 0,01
	50,9	1,48 ± 0,01		60,92	4,09 ± 0,04
	60,31	4,49 ± 0,07		69,90	11,8 ± 0,1
Диизопропилкетон	70,47	13,9 ± 0,3	Циклогексанон	30,0	0,557 ± 0,003
	21,86	2,36 ± 0,01		40,9	2,31 ± 0,04
	30,66	7,55 ± 0,04		50,9	7,85 ± 0,12
	40,9	26,9 ± 0,1	Циклогептанон	40,82	0,51 ± 0,01
				51,03	1,92 ± 0,06
				60,62	6,20 ± 0,1

этих расхождений невозможно. Можно полагать, что занижение констант скорости связано с тем, что опыты<sup>28</sup> проводили с относительно большими концентрациями оксимов (~0,1 моль/л). Эти данные приведены в табл. 6. В этой же таблице приведены также константы скорости бекмановской перегруппировки некоторых алифатических кетоксимов в 94,5%-ной серной кислоте. Хотя в этой статье специально не обсужда-

ТАБЛИЦА 7

Константы скорости бекмановской перегруппировки субероноксима в растворах серной кислоты и в олеуме (по данным<sup>24</sup>)

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , вес. %	T, °C	k <sub>эфф</sub> , мин <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , вес. %	T, °C	k <sub>эфф</sub> , мин <sup>-1</sup>
83,1	96	3,0 · 10 <sup>-2</sup>	87,89	96	5,7 · 10 <sup>-2</sup>
	90	1,57 · 10 <sup>-2</sup>		90,2	3,55 · 10 <sup>-2</sup>
85,34	96	4,65 · 10 <sup>-2</sup>		90	3,35 · 10 <sup>-2</sup>
	90	2,30 · 10 <sup>-2</sup>		80	1,02 · 10 <sup>-2</sup>
	90	2,22 · 10 <sup>-2</sup>		70	3,31 · 10 <sup>-2</sup>
	80	7,62 · 10 <sup>-3</sup>		60	9,50 · 10 <sup>-2</sup>
	70	2,26 · 10 <sup>-3</sup>	93,20	90	8,63 · 10 <sup>-2</sup>
90,30	96	9,20 · 10 <sup>-2</sup>		80	3,10 · 10 <sup>-2</sup>
	90	5,0 · 10 <sup>-2</sup>		70	1,07 · 10 <sup>-2</sup>
	80	1,71 · 10 <sup>-2</sup>		60	3,22 · 10 <sup>-3</sup>
	70	5,90 · 10 <sup>-3</sup>		50	1,04 · 10 <sup>-3</sup>
	60	1,91 · 10 <sup>-3</sup>	97,13	90	21,1 · 10 <sup>-2</sup>
95,23	90	13,7 · 10 <sup>-2</sup>		80	8,85 · 10 <sup>-2</sup>
	80	5,06 · 10 <sup>-2</sup>		70	3,15 · 10 <sup>-2</sup>
	70	1,71 · 10 <sup>-2</sup>		60	9,20 · 10 <sup>-3</sup>
	60	5,50 · 10 <sup>-3</sup>		50	3,36 · 10 <sup>-3</sup>
	50	1,75 · 10 <sup>-3</sup>	99,0	25	4,08 · 10 <sup>-4</sup>
99,46	25	6,6 · 10 <sup>-4</sup>	99,23	25	4,68 · 10 <sup>-4</sup>
99,49	25	7,1 · 10 <sup>-4</sup>	99,39	70	17,9 · 10 <sup>-2</sup>
99,65	25	1,17 · 10 <sup>-3</sup>		60	6,4 · 10 <sup>-2</sup>
				50	1,96 · 10 <sup>-2</sup>
99,67	80	1,15		40	4,77 · 10 <sup>-3</sup>
	70	4,04 · 10 <sup>-1</sup>		40	4,67 · 10 <sup>-3</sup>
	60	1,33 · 10 <sup>-1</sup>		25	8,12 · 10 <sup>-4</sup>
	50	3,18 · 10 <sup>-2</sup>	99,77	25	1,95 · 10 <sup>-3</sup>
	50	2,92 · 10 <sup>-2</sup>	99,77	25	2,04 · 10 <sup>-3</sup>
	40	1,09 · 10 <sup>-2</sup>	99,78	25	2,13 · 10 <sup>-3</sup>
	40	1,07 · 10 <sup>-2</sup>	99,85	25	3,09 · 10 <sup>-3</sup>
	25	1,32 · 10 <sup>-3</sup>	99,86	25	4,57 · 10 <sup>-3</sup>
SO <sub>3</sub> , вес. %			99,886	25	5,37 · 10 <sup>-3</sup>
			99,910	25	5,90 · 10 <sup>-3</sup>
0,08	25	6,32 · 10 <sup>-2</sup>	99,927	25	1,07 · 10 <sup>-2</sup>
0,34	25	0,19	99,946	25	1,17 · 10 <sup>-2</sup>
0,53	25	0,25	99,950	25	1,51 · 10 <sup>-2</sup>
0,70	25	0,29	99,978	25	2,76 · 10 <sup>-2</sup>
1,00	25	0,37	99,987	25	3,39 · 10 <sup>-2</sup>
1,36	25	0,41	100	25	5,0 · 10 <sup>-2</sup>
5,00	25	0,48			
6,00	25	0,48			
7,5	25	0,49			
8,2	25	0,48			
8,45	25	0,49			
8,7	25	0,51			
10,3	25	0,49			

ется бекмановская перегруппировка алифатических кетоксимов, все же эти данные представляют интерес при сопоставлении реакционной способности различных кетоксимов.

Вихтерле и Рочек<sup>17-19</sup> исследовали бекмановскую перегруппировку циклогексаноноксида в олеуме. Перегруппировка циклогексаноноксида является экзотермическим процессом. Величина  $\Delta H$  этой реакции в газовой фазе составляет 22 ккал/моль. Так как опыты проводили с относительно большими концентрациями оксима ( $\sim 0,5$  моль/л) во избежа-

ТАБЛИЦА 8

Константы скорости бекмановской перегруппировки циклодеканооксида в серной кислоте и в олеуме (по данным<sup>23</sup>)

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , вес. %	T, °C	k <sub>эфф</sub> , мин <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , вес. %	T, °C	k <sub>эфф</sub> , мин <sup>-1</sup>
88,07	87,7	6,2 · 10 <sup>-2</sup>	90,33	87,7	9,10 · 10 <sup>-2</sup>
	78,6	2,48 · 10 <sup>-2</sup>		78,6	3,77 · 10 <sup>-2</sup>
	68,7	8,41 · 10 <sup>-3</sup>		68,7	1,31 · 10 <sup>-2</sup>
	58,9	2,57 · 10 <sup>-3</sup>		58,9	4,15 · 10 <sup>-3</sup>
	49,3	7,85 · 10 <sup>-4</sup>		49,3	1,21 · 10 <sup>-3</sup>
93,29	87,7	1,58 · 10 <sup>-1</sup>	95,67	87,7	2,52 · 10 <sup>-1</sup>
	87,7	1,55 · 10 <sup>-1</sup>		78,6	1,04 · 10 <sup>-1</sup>
	78,6	6,9 · 10 <sup>-2</sup>		68,7	3,89 · 10 <sup>-2</sup>
	68,7	2,48 · 10 <sup>-2</sup>		58,9	1,35 · 10 <sup>-2</sup>
	58,9	7,75 · 10 <sup>-3</sup>		49,3	3,43 · 10 <sup>-3</sup>
97,67	49,3	2,51 · 10 <sup>-3</sup>	99,85	25	8,32 · 10 <sup>-3</sup>
	78,6	1,88 · 10 <sup>-1</sup>		99,856	1,07 · 10 <sup>-2</sup>
	68,7	7,05 · 10 <sup>-2</sup>		99,86	1,23 · 10 <sup>-2</sup>
	58,9	2,71 · 10 <sup>-2</sup>		99,886	1,44 · 10 <sup>-2</sup>
	49,3	8,67 · 10 <sup>-3</sup>		99,918	2,24 · 10 <sup>-2</sup>
99,20	25	1,02 · 10 <sup>-3</sup>		99,927	2,89 · 10 <sup>-2</sup>
	99,23	1,26 · 10 <sup>-3</sup>		99,946	3,16 · 10 <sup>-2</sup>
	99,46	1,91 · 10 <sup>-3</sup>		99,954	4,47 · 10 <sup>-2</sup>
	99,65	3,1 · 10 <sup>-3</sup>		99,987	7,95 · 10 <sup>-2</sup>
	99,77	5,25 · 10 <sup>-3</sup>		100,0	1,26 · 10 <sup>-1</sup>
99,78	25	5,89 · 10 <sup>-3</sup>	SO <sub>3</sub> , вес. %		
	99,79	7,95 · 10 <sup>-3</sup>			
SO <sub>3</sub> , вес. %			0,08	25	1,91 · 10 <sup>-1</sup>
1,38	24,9	1,16	0,34	25	0,51 · 10 <sup>-1</sup>
	24,9	1,14	0,53	25	0,69
	20,0	0,64	0,7	25	0,89
	15	0,35	1	25	0,98
	10	0,18	1,36	25	1,12
11,4	25	1,51	3,86	25	1,57
	20	0,85		25	1,57
	15	0,45		20	0,85
	10	0,24		15	0,44
				10	0,28
33	25	1,67			
	20	0,91			
	15	0,47			
	10	0,23			

ние больших разогревов, то в реактор совместно с оксимом добавляли капролактамы. В табл. 4 приведены полученные ими константы скорости перегруппировки.

При проведении реакции в олеуме большие концентрации оксима, а также добавки лактама занижают константу скорости. Для иллюстрации можно привести следующие факты. Определены<sup>26</sup> константы скорости бекмановского превращения циклогексанооксида в олеуме, содержащем 0,025—0,65 вес. % SO<sub>3</sub> при 25°, причем концентрация кет-оксида изменялась от 1,7 · 10<sup>-3</sup> моль/л до 32,4 · 10<sup>-3</sup> моль/л. Такие концентрации оксима практически не влияют на константу скорости. Эти результаты приведены в табл. 9. В этой же таблице приведена константа скорости для олеума, содержащего 1 % SO<sub>3</sub>, полученная Вихтерле и Рочеком<sup>18</sup>.

ТАБЛИЦА 9

Влияние добавок оксима и лактама на константу скорости бекмановской перегруппировки циклогексаноноксида в олеуме

$T, ^\circ\text{C}$	$\text{SO}_3$ , вес. %	Концентрация циклогексанон- оксида $\cdot 10^3$ моль/л	$k_{\text{эфф.}}$ , мин $^{-1}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\text{SO}_3$ , вес. %	Концентрация циклогексанон- оксида $\cdot 10^3$ моль/л	$k_{\text{эфф.}}$ , мин $^{-1}$
25	0,65	1,01	0,810	25	0,40	2,06	0,546
		1,51	0,810			3,04	0,585
		2,82	0,770			4,73	0,540
		2,83	0,753			13,5	0,535
		3,69	0,695			19,7	0,558
		3,79	0,690	25	0,17	2,3	0,364
		7,51	0,604			7,35	0,334
		8,15	0,702			26,0	0,345
		12,7	0,615			1,73	0,215
		16,7	0,712			2,16	0,222
				25	0,025	30,3	0,184
						32,4	0,188
				30	1,0	$0,69 \cdot 10^{-2}$	

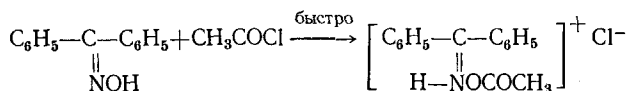
В их опыте<sup>18</sup> концентрация оксима составляла  $\sim 0,5$  моль/л, вместе с оксимом добавляли капролактамы (на 15 г олеума 14 г капролактама). Эта константа, даже и при 30°, намного меньше константы при 25°, полученной с малыми концентрациями оксима. Это указывает на то, что добавки больших количеств оксима и лактама существенно понижают каталитическую активность олеума. Как уже упоминалось выше, и в водных растворах серной кислоты при работе с относительно большими количествами оксима (0,15—0,35 моль/л) получаются заниженные константы скорости. Это следует учесть в исследованиях, где константы скорости определяют для получения сведений о реакционной способности веществ различного химического строения.

#### V. МЕХАНИЗМ БЕКМАНОВСКОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ОКСИМОВ

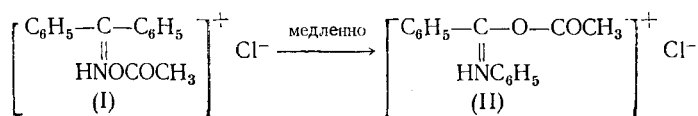
До недавнего времени сведения о механизме бекмановской перегруппировки оксимов основывались на исследованиях синтетического характера. Несмотря на то, что такие исследования проводили не с алициклическими кетоксимами, полезно их проанализировать, так как следует ожидать, что в одних и тех же условиях у различных кетоксимов механизмы перегруппировки существенно не отличаются.

Слетер<sup>29</sup> считал, что перегруппировке подвергаются не сами оксимы, а их эфиры. Изящными синтетическими приемами Кухара<sup>30</sup> обосновал эту гипотезу.

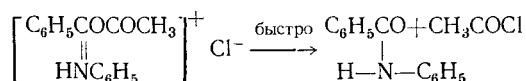
Изучая действие кислых хлоридов на бекмановскую перегруппировку бензофеноноксима, Кухара обнаружил, что эфир безнофенона и бензолсульфокислоты перегруппировывается с очень большой скоростью. В тех же условиях хлорацетат обладает гораздо меньшей реакционной способностью, а ацетат практически не перегруппировывается. Ацетат бензофеноноксима подвергается перегруппировке при добавлении хлористого водорода. Кухара предложил следующий механизм. В присутствии HCl получают ацилхлориды, которые быстро образуют комплекс с оксимом



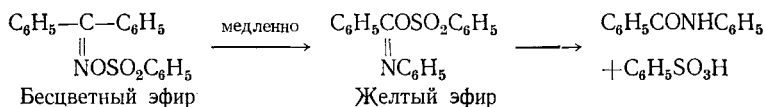
Лимитирующей является стадия изомеризации этого комплекса.



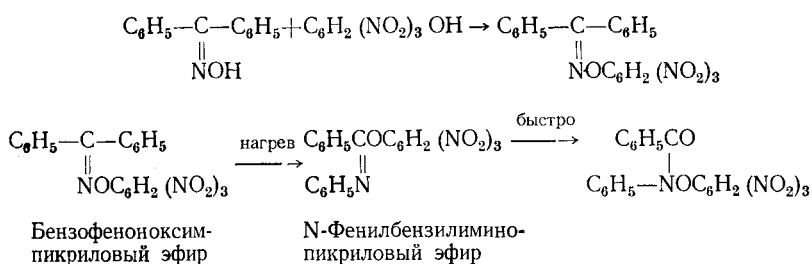
Комплекс (II) представляет собой продукт присоединения хлористого ацетила к бензанилиду. Он быстро распадается с образованием бензанилида:



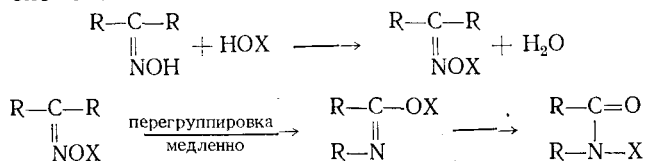
Кухара показал, что бензолсульфонат, образующийся при взаимодействии бензолсульфохлорида с натриевой солью бензофеноноксима, является бесцветным веществом. Со временем этот эфир изомеризуется в другой эфир, обладающий желтой окраской. В присутствии влаги (на влажном воздухе) желтый эфир превращается в бензанилид:



Чепмен<sup>31-34</sup> получил аналогичные результаты для бекмановской перегруппировки бензофеноноксима при воздействии пикриновой кислоты. Оксим и кислота образуют бензофеноноксимпикриловый эфир, который при нагревании изомеризуется в N-фенилбензилиминопикриловый эфир. Последний быстро превращается в соль анилида:



Чепмен<sup>31</sup> считает, что образованием сложных эфиров можно объяснить каталитическое действие многих веществ на процесс бекмановского превращения оксимов. В общем случае механизм можно представить следующей схемой:



По мнению Чепмена так действуют также хлориды и оксихлориды фосфора и серы, арилсульфохлориды и, вероятно, серная кислота. При проведении перегруппировки под действием хлористого водорода в растворе дихлорэтана кинетические кривые процесса имеют автокаталитический характер<sup>31</sup>. Действие хлористого водорода нельзя объяснить

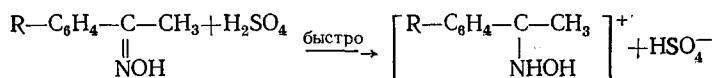
выше приведенным механизмом. Об этом свидетельствуют также результаты работ Штиглица и Петерсена<sup>35, 36</sup>, где показано, что N-хлор-

соединения типа  $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{R} \\ \parallel \\ \text{NCl} \end{array}$  не претерпевают бекмановского превращения.

Пирсон и Болл<sup>37</sup> считают, что механизм бекмановской перегруппировки, предложенный Кухара и Чепменом, объясняет каталитическое действие серной кислоты в этом процессе.

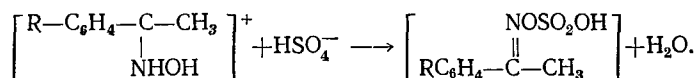
Сначала оксим и кислота образуют солеподобный комплекс. Эта стадия экзотермична и в водных растворах кислоты она обратима.

**Стадия I:**



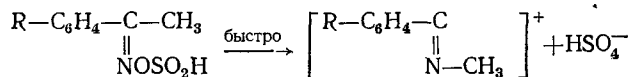
Затем солеподобный комплекс отщепляет воду с образованием сульфата.

**Стадия II:**



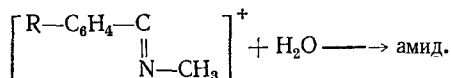
В отличие от Чепмена, Пирсон и Болл принимают, что стадия дегидратации, в результате которой образуется сульфат, является самой медленной в процессе. Сульфат быстро перегруппировывается в дегидратированную ионизованную форму амида (стадия 3а).

**Стадия III а:**



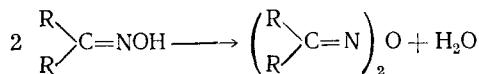
Ионизованная форма амида в водных растворах быстро присоединяет воду (стадия 3б).

**Стадия III б:**

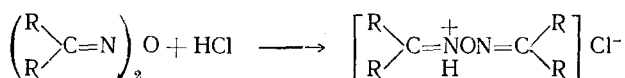


Дегидратация оксима в процессе бекмановской перегруппировки показана в опытах Бродского и Миклухина<sup>38, 39</sup>. Они проводили бекмановскую перегруппировку бензофеноноксима в эфирном растворе при каталитическом воздействии пятихлористого фосфора при 15°. После окончания процесса реакционную смесь разбавляли водой, содержащей избыток  $\text{O}^{18}$ . В полученном бензанилиде содержание  $\text{O}^{18}$  было таким же, как и в воде, использованной для омыления. В кислой и нейтральных средах бензанилид не обменивает атом кислорода.

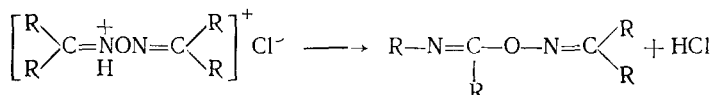
Стефен и Стаскун<sup>40</sup> предложили другой механизм бекмановской перегруппировки кетоксимов. По мнению этих авторов, кетоксимы образуют ангидриды:



К молекуле ангидрида присоединяется хлористый водород и образует соль:

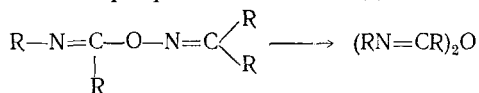


В соли, по мнению авторов<sup>40</sup>, нарушена симметрия ангидрида, благодаря чему она перегруппировывается в кетоксимимидат:



Кетоксимимидат

Кетоксимимидат перегруппировывается в имидоилангидрид, который в присутствии HCl превращается в амид:



Этот механизм предложен для объяснения каталитического действия апротонных кислот. Согласно этому механизму реакционноспособная форма образуется из ангидрида кетоксима. В таком случае, в условиях, когда малая доля оксима находится в виде ангидрида, процесс будет второго порядка относительно оксима.

Пока нет данных, подтверждающих такой вывод. Авторы этой схемы принимают, что протон присоединяется к одному из атомов азота. Не исключена и возможность присоединения протона к кислородному атому.

Проанализируем кинетические доказательства механизма лимитирующей стадии бекмановской перегруппировки алициклических кетоксимов в серной кислоте. Как было показано выше, в водных растворах серной кислоты оксими находятся в виде трех форм: неионизованной формы  $\text{RNOH}$ , протонизованной формы  $\text{RNOH}_2^+$  и ионных пар  $\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-$ . Очевидно, что ни одна из этих форм в отдельности не является реакционноспособной в процессе бекмановского превращения. Неионизованная форма не реакционноспособна, так как этот процесс не осуществляется без катализатора. Протонизованная форма также не реакционноспособна в этом процессе, так как в растворах кислоты, где практически весь оксим находится в виде этой формы, скорость процесса возрастает при увеличении кислотности среды. В условиях, где константа скорости бекмановской перегруппировки растет, концентрация ионных пар падает; в растворах, содержащих более 99%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , долей ионных пар в расчете на общую концентрацию оксима можно пренебречь. Сле-

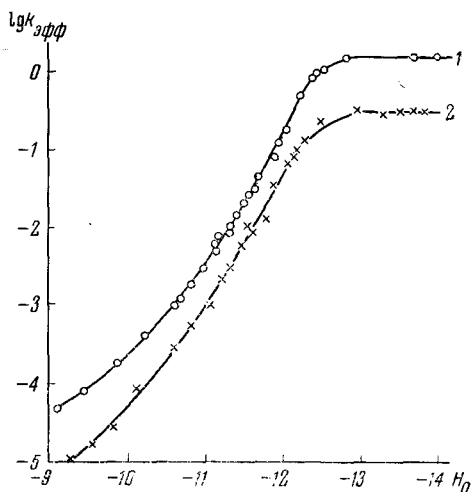


Рис. 4. Зависимость  $\lg k_{\text{эфф}}$  от  $H_0$  в процессе бекмановской перегруппировки циклопентаноноксида и циклододеканоноксида в серной кислоте и в олеуме при 25°: 1 — циклододеканоноксим; 2 — циклопентаноноксим

бекмановского превращения. Неионизованная форма не реакционноспособна, так как этот процесс не осуществляется без катализатора. Протонизованная форма также не реакционноспособна в этом процессе, так как в растворах кислоты, где практически весь оксим находится в виде этой формы, скорость процесса возрастает при увеличении кислотности среды. В условиях, где константа скорости бекмановской перегруппировки растет, концентрация ионных пар падает; в растворах, содержащих более 99%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , долей ионных пар в расчете на общую концентрацию оксима можно пренебречь. Сле-

довательно, и ионные пары  $\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-$  не являются реакционноспособными в этом процессе.

В разбавленном олеуме с увеличением содержания  $\text{SO}_3$  в растворе константа скорости бекмановской перегруппировки цикlopентаноноксида, циклогексаноноксида, субероноксида и циклододеканоноксида возрастает до определенного значения, и при дальнейшем увеличении крепости олеума остается постоянной (см. рис. 4).

В случае мономолекулярных процессов предельное значение константы скорости часто достигается в условиях, где весь реагент находится в виде реакционноспособной формы. Такой формой может быть, либо комплекс реагента с катализатором, либо ионизованная форма, образующаяся при взаимодействии реагента с раствором, содержащим катализатор. Отношение наблюдаемой константы скорости к предельному значению константы скорости выражает отношение концентрации реакционноспособных частиц к общей концентрации реагента в данных условиях. Судя по этому признаку, в водных растворах серной кислоты вплоть до 100 %-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  доля реакционноспособных частиц мала, по сравнению с концентрацией оксида. Это дает возможность по зависимости наблюдаемой константы скорости от термодинамических активностей кислоты и воды, а также кислотности растворов кислоты установить механизм образования реакционноспособных частиц. При этом подразумевается, что кинетические опыты проводились с такими малыми концентрациями оксида, чтобы их влиянием на величины упомянутых параметров можно было пренебречь. Активности кислоты воды и функция кислотности для интересующего нас диапазона известны для температуры  $25^\circ$ .

ТАБЛИЦА 10

Константы скорости бекмановской перегруппировки цикlopентаноноксида при  $25^\circ$  \*

$\text{H}_2\text{SO}_4$ , вес. %	$\lg k_{\text{эфф}}, \text{мин}^{-1}$	$\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$	$H_0$	$\lg a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$\lg k_{\text{эфф}} a_{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot h_0}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}} k_{\text{эфф}}$
91,74	-4,98	-3,92	-9,24	9,07	-8,90	
93,70	-4,76	-4,26	-9,54	9,20	-9,02	
95,42	-4,55	-4,55	-9,81	9,32	-9,10	
97,18	-4,05	-5,00	-10,10	9,41	-9,05	
99,04	-3,53	-5,85	-10,58	9,50	-9,38	-8,30
99,43	-3,25	-6,21	-10,79	9,51	-9,46	-8,18
99,73	-2,98	-6,82	-11,06	9,52	-9,80	-8,26
99,81	-2,65	-7,10	-11,19	9,52	-9,75	-8,08
99,842	-2,51	-7,26	-11,27	9,53	-9,77	-8,03
99,85	-2,45	-7,30	-11,28	9,53	-9,75	-8,10
99,91	-2,22	-7,70	-11,46	9,53	-9,92	-7,99
99,924	-2,00	-7,82	-11,53	9,53	-9,82	-7,82
99,933	-2,03	-7,90	-11,56	9,53	-9,93	-7,90
99,94	-2,04	-7,97	-11,60	9,53	-10,01	-7,94
99,95	-1,89	-8,12	-11,64	9,53	-10,01	-7,87
99,986	-1,44	-8,86	-11,85	9,53	-10,30	-7,98
<hr/>						
$\text{SO}_3$ , вес. %						
0,1	-1,15	-9,58	-12,05	9,53	-10,73	-8,21
0,185	-1,07	-9,77	-12,12	9,53	-10,84	-8,25
0,22	-1,00	-9,83	-12,15	9,53	-10,83	-8,20
0,39	-0,87	-10,10	-12,25	9,53	-10,97	-8,25
1,2	-0,63	-10,67	-12,47	9,52	-11,30	-8,35

\* Активности кислоты  $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  взяты из работы<sup>8</sup>, активности воды  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  из работ<sup>8,10</sup>, а  $H_0$ —из работы<sup>9</sup>.



ТАБЛИЦА 11

Константы скорости бекмановской перегруппировки циклогексаноноксима при 25°

$\text{H}_2\text{SO}_4$ , вес. %	$\lg k_{\text{эфф}}$	$\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$	$H_0$	$\lg a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$\lg k_{\text{эфф}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot h_0}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}} k_{\text{эфф}}$
82,29	-4,74	-2,55	-7,88	+7,99	-7,29	-7,40
86,03	-4,38	-3,07	-8,45	8,50	-7,45	-7,50
89,94	-4,05	-3,63	-9,02	8,92	-7,68	-7,58
92,73	-3,86	-4,09	-9,42	9,14	-7,95	-7,67
94,71	-3,59	-4,42	-9,69	9,27	-8,01	-7,59
97,37	-3,28	-5,06	-10,13	9,41	-8,34	-7,62
98,21	-2,96	-5,38	-10,32	9,46	-8,34	-7,48
99,50	-2,47	-6,31	-10,84	9,51	-8,78	-7,45
99,73	-2,09	-6,82	-11,05	9,52	-8,91	-7,38
99,74	-2,36	-6,85	-11,08	9,52	-9,21	-7,65
99,81	-1,93	-7,10	-11,19	9,52	-9,03	-7,36
99,842	-1,74	-7,26	-11,26	9,53	-9,00	-7,27
99,85	-1,87	-7,29	-11,28	9,53	-9,16	-7,41
99,90	-1,59	-7,61	-11,43	9,53	-9,20	-7,30
99,91	-1,52	-7,70	-11,46	9,53	-9,22	-7,29
99,91	-1,47	-7,70	-11,46	9,53	-9,17	-7,24
99,924	-1,37	-7,82	-11,51	9,53	-9,19	-7,21
99,933	-1,32	-7,90	-11,55	9,53	-9,22	-7,20
99,936	-1,33	-7,97	-11,57	9,53	-9,30	-7,26
99,945	-1,24	-8,00	-11,61	9,53	-9,24	-7,16
99,95	-1,21	-8,12	-11,64	9,53	-9,33	-7,22
99,95	-1,18	-8,12	-11,64	9,53	-9,30	-7,19
99,97	-1,11	-8,50	-11,74	9,53	-9,61	-7,40
99,986	-0,81	-8,88	-11,84	9,53	-9,69	-7,38
100	-0,76	-9,09	-11,94	9,53	-9,84	-7,43
$\text{SO}_3$ , вес. %						
0,1	-0,48	-9,58	-12,06	9,53	-10,06	-7,51
0,185	-0,46	-9,77	-12,13	9,53	-10,23	-7,61
0,22	-0,37	-9,83	-12,16	9,53	-10,20	-7,55
0,39	-0,25	-10,10	-12,26	9,53	-10,35	-7,60
0,42	-0,25	-10,14	-12,27	9,53	-10,39	-7,63
1,2	-0,04	—	—	—	—	—
2,22	+0,03	—	—	—	—	—
7,1	+0,02	—	—	—	—	—
15,4	+0,06	—	—	—	—	—

Чтобы имелась возможность сопоставить значения  $k_{\text{эфф}}$  с упомянутыми величинами в широких диапазонах при 25° для относительно разбавленных растворов проведена экстраполяция констант скорости из более высоких температур. В табл. 10—13 приведены значения  $k_{\text{эфф}}$  при 25° для цикlopentanон-оксима, циклогексаноноксима, суберон-оксима, циклододеканон-оксима по данным <sup>23-26</sup>. В этих же таблицах для соответствующих концентраций кислоты и олеума приведены значения  $H_0$ ,  $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  и значения  $\lg k_{\text{эфф}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}$ .

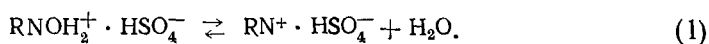
Как видно из этих таблиц,  $\lg k_{\text{эфф}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}$  сохраняет постоянство в диапазоне 91,74—97,18%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в случае цикlopentanон-оксима и в 85,34—90,3%-ной кислоте в случае суберон-оксима. Такая зависимость может быть получена при соблюдении двух условий: а) реакционноспособная форма образуется при дегидратации либо ионов  $\text{RN OH}_2^+$ , либо частиц  $\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-$ ; б) практически весь оксим в растворе находится в виде формы, которая дегидратируется. На основании изложенных выше соображений, в таких

ТАБЛИЦА 12

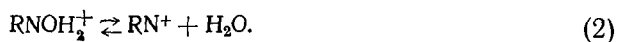
Константы скорости бекмановской перегруппировки субероноксима при 25°

$\text{HS}_2\text{O}_4$ , вес. %	$\lg k_{\text{эфф}}, \text{мин}^{-1}$	$H_0$	$\lg a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg k_{\text{эфф}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot H_0}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}} k_{\text{эфф}}$
85,34	-5,48	-8,34	8,42	-2,98	-8,46	—
87,89	-5,21	-8,73	8,72	-3,33	-8,54	—
90,30	-4,76	-9,07	8,96	-3,69	-8,45	—
93,20	-4,45	-9,48	9,17	-4,16	-8,61	—
95,23	-4,23	-9,76	9,30	-4,52	-8,75	—
97,13	-3,9	-10,08	9,41	-4,99	-8,89	—
98,05	-3,7	-10,28	9,45	-5,31	-9,01	—
99,23	-3,33	-10,68	9,50	-5,98	-9,31	-8,13
99,39	-3,09	-10,76	9,51	-6,16	-9,25	-8,00
99,46	-3,18	-10,81	9,51	-6,25	-9,43	-8,13
99,49	-3,15	-10,83	9,51	-6,30	-9,45	-8,13
99,65	-2,93	-10,96	9,52	-6,58	-9,51	-8,07
99,67	-2,88	-10,98	9,52	-6,65	-9,53	-8,07
99,77	-2,71	-11,11	9,52	-6,95	-9,66	-8,07
99,77	-2,69	-11,11	9,52	-6,95	-9,64	-8,05
99,78	-2,67	-11,13	9,52	-6,98	-9,65	-8,04
99,85	-2,51	-11,28	9,52	-7,30	-9,81	-8,05
99,86	-2,34	-11,31	9,53	-7,35	-9,69	-7,91
99,886	-2,27	-11,39	9,53	-7,50	-9,77	-7,91
99,910	-2,23	-11,47	9,53	-7,69	-9,92	-7,98
99,918	-2,08	-11,50	9,53	-7,78	-9,86	-7,89
99,927	-1,97	-11,53	9,53	-7,88	-9,85	-7,85
99,946	-1,93	-11,62	9,53	-8,08	-10,01	-7,92
99,960	-1,82	-11,70	9,53	-8,28	-10,10	-7,93
99,978	-1,56	-11,83	9,53	-8,67	-10,23	-7,87
99,987	-1,47	-11,89	9,53	-8,86	-10,33	-7,97
100	-1,30	-11,95	9,53	-9,09	-10,39	-7,97
$\text{SO}_3$ , вес. %						
0,08	-1,2	-12,05	9,53	-9,38	-10,58	-8,06
0,34	-0,72	-12,23	9,53	-10,03	-10,75	-8,05
0,53	-0,60	-12,32	9,53	-10,26	-10,86	-8,07
0,7	-0,52	-12,37	9,52	-10,40	-10,92	-8,07
1	-0,42	-12,44	9,52	-10,50	-10,92	-8,00
1,36	-0,39	-12,51	9,52	-10,64	-11,03	-8,04

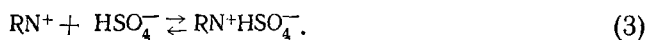
растворах оксима могут находиться в виде ионных пар  $\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-$  и протонизованных частиц  $\text{RNOH}_2^+$ . Дегидратацию ионных пар (соли) можно представить уравнением (1):



Дегидратацию протонизованных частиц можно выразить уравнением (2):



Ионную пару  $\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-$  можно рассматривать как продукт ассоциации дегидратированных ионов  $\text{RN}^+$  с анионами  $\text{HSO}_4^-$ :

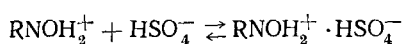


ТАБЛИЦА/ 13

Константы скорости бекмановской перегруппировки циклододенанооксида при 25°

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , вес. %	lg k <sub>эфф</sub>	H <sub>0</sub>	lg a <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>	lg a <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	lg k <sub>эфф</sub> · a <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	lg $\frac{a_{H_2O} \cdot h_0}{a_{H_2SO_4}} k_{эфф}$
90,36	-4,32	-9,10	8,96	-3,69	-8,01	
93,34	-4,04	-9,45	9,18	-4,19	-8,23	
95,70	-3,72	-9,85	9,33	-4,62	-8,34	
97,70	-3,36	-10,20	9,44	-5,17	-8,53	
99,20	-2,99	-10,61	9,50	-5,95	-8,94	
99,23	-2,50	-10,68	9,50	-5,98	-8,88	
99,46	-2,72	-10,81	9,51	-6,25	-8,97	-7,67
99,65	-2,51	-10,96	9,52	-6,58	-9,09	-7,65
99,77	-2,28	-11,12	9,52	-6,95	-9,23	-7,63
99,78	-2,23	-11,14	9,52	-6,98	-9,21	-7,59
99,79	-2,1	-11,15	9,52	-7,02	-9,12	-7,49
99,85	-2,08	-11,28	9,52	-7,30	-9,38	-7,62
99,856	-1,97	-11,30	9,53	-7,33	-9,30	-7,53
99,86	-1,91	-11,31	9,53	-7,35	-9,26	-7,48
99,886	-1,84	-11,38	9,53	-7,50	-9,34	-7,49
99,918	-1,65	-11,50	9,53	-7,78	-9,43	-7,46
99,927	-1,54	-11,55	9,53	-7,88	-9,42	-7,40
99,946	-1,50	-11,63	9,53	-8,08	-9,58	-7,48
99,954	-1,35	-11,68	9,53	-8,20	-9,55	-7,40
99,987	-1,1	-11,87	9,53	-8,86	-9,96	-7,62
100,0	-0,9	-11,94	9,53	-9,09	-9,99	-7,58
[SO <sub>3</sub> , вес. %]						
0,08	-0,72	-12,03	9,53	-9,38	-10,10	-7,59
0,34	-0,29	-12,23	9,53	-10,03	-10,32	-7,62
0,53	-0,16	-12,31	9,53	-10,26	-10,42	-7,64
0,7	-0,05	-12,38	9,52	-10,40	-10,45	-7,59
1	-0,01	-12,43	9,52	-10,50	-10,51	-7,60
1,36	+0,05	-12,51	9,52	-10,64	-10,63	-7,64
3,86	+0,20					
11,4	+0,20					
33	+0,22					

Выведем уравнения для зависимости наблюдаемой константы скорости  $k_{эфф}$  от величин  $a_{H_2O}$ ,  $a_{H_2SO_4}$ ,  $h_0$  для случаев, когда реакционноспособными являются либо ионы  $RN^+$ , либо ионные пары  $RN^+ \cdot HSO_4^-$ . Обозначим через  $K_c$  термодинамическую константу солеобразования:



$$K_c = \frac{a_{RNOH_2^+} \cdot a_{HSO_4^-}}{a_{(RNOH_2^+ \cdot HSO_4^-)}} \quad (4)$$

$a_{RNOH_2^+}$ ;  $a_{(RNOH_2^+ \cdot HSO_4^-)}$ ;  $a_{HSO_4^-}$  — активности катионов  $RNOH_2^+$ , частиц  $RNOH_2^+ \cdot HSO_4^-$  и анионов  $HSO_4^-$ . Составим уравнение баланса для оксима в условиях, когда концентрацией реакционноспособных частиц (это могут быть либо ионы  $RN^+$ , либо ионные пары  $RNOH_2^+ \cdot HSO_4^-$ ) можно пренебречь.

Такое условие соблюдается при бекмановском превращении цикlopentanонокси-  
сима, циклогексанонокси-сима, суберонокси-сима и циклододеканонокси-сима в водных  
растворах серной кислоты вплоть до 100%-ной  $H_2SO_4$ .

$$C_0 = C_{RNOH} + C_{RNOH_2^+} + C_{RNOH_2^+ \cdot HSO_4^-},$$

где  $C_0$  — суммарная концентрация оксима.

Как уже упоминалось ранее, алициклические оксимы обладают большой  
основностью. В растворах кислоты, где протекает бекмановская перегруппи-  
ровка, можно пренебречь относительной концентрацией неионизованных час-  
тиц оксима:

$$\begin{aligned} C_{RNOH} &\ll C_{RNOH_2^+} + C_{RNOH_2^+ \cdot HSO_4^-} \\ C_0 &= C_{RNOH_2^+} + C_{RNOH_2^+ \cdot HSO_4^-} \end{aligned} \quad (5)$$

Выразим  $C_{RNOH_2^+}$  и  $C_{RNOH_2^+ \cdot HSO_4^-}$  через  $C_0$  и константу равновесия  $K_c$ :

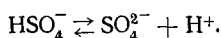
$$C_{RNOH_2^+} = \frac{C_0}{1 + \frac{a_{HSO_4^-}}{K_c} \cdot \frac{f_{RNOH_2^+}}{f_{(RNOH_2^+ \cdot HSO_4^-)}}} \quad (6)$$

$$C_{RNOH_2^+ \cdot HSO_4^-} = \frac{C_0}{1 + \frac{K_c}{a_{HSO_4^-}} \cdot \frac{f_{(RNOH_2^+ \cdot HSO_4^-)}}{f_{RNOH_2^+}}} \quad (7)$$

Активность анионов кислоты  $a_{HSO_4^-}$  удобно выразить через  $a_{H_2SO_4}$  и  $h_0$ .

$$a_{H_2SO_4} = K_{2A} \cdot a_{H^+} \cdot a_{HSO_4^-}$$

$K_{2A}$  — термодинамическая константа диссоциации бисульфат-ионов:



При 25°<sup>41</sup>  $K_{2A} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ . Так как в водных растворах сильных кислот<sup>42</sup>  
 $a_{H^+} = h_0$ , то

$$a_{H_2SO_4} = K_{2A} \cdot h_0 \cdot a_{HSO_4^-}; \quad a_{HSO_4^-} = \frac{a_{H_2SO_4}}{K_{2A} \cdot h_0}.$$

Обозначим выраженные в активностях константы равновесия процессов  
дегидратации (1) и (2) через  $K_2$  и  $K_3$ .

$$K_2 = \frac{a_{(RNOH_2^+ \cdot HSO_4^-)}}{a_{RN^+} \cdot a_{HSO_4^-} \cdot a_{H_2O}}; \quad K_3 = \frac{a_{RNOH_2^+}}{a_{RN^+} \cdot a_{H_2O}}.$$

Выразим концентрации частиц  $RN^+ \cdot HSO_4^-$  и ионов  $RN^+$  через  $C_0$ , кон-  
станты равновесия и величины  $a_{H_2O}$ ,  $h_0$ ,  $a_{H_2SO_4}$ .

$$C_{\text{RN}^+} = \frac{C_0 \frac{f_{\text{RNOH}_2^+}}{K_3 \cdot f_{\text{RN}^+}} \cdot \frac{1}{a_{\text{H}_2\text{O}}}}{1 + \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{K_{2A} \cdot K_c \cdot h_0} \cdot \frac{f_{\text{RNOH}_2^+}}{f_{(\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-)}}} \quad (8)$$

$$C_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-} = \frac{C_0 \cdot \frac{1}{K_2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{f_{(\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-)}}{f_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-}}}{1 + \frac{K_{2A} \cdot K_c \cdot h_0}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \cdot \frac{f_{(\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-)}}{f_{\text{RNOH}_2^+}}} \quad (9)$$

$f_{\text{RNOH}_2^+}$ ,  $f_{\text{RN}^+}$ ,  $f_{\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-}$ ,  $f_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-}$  — коэффициенты активностей ионов  $\text{RNOH}_2^+$ ,  $\text{RN}^+$  и ионных пар  $\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-$ ,  $\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-$  соответственно.

Предполагается, что скорость лимитирующей стадии определяется концентрацией дегидратированных частиц. Поэтому с изменением свойств среды  $k_{\text{эфф}}$  должно изменяться по такому же уравнению, как и концентрация реакционноспособных частиц. Проанализируем уравнения (8) и (9). Анализ этих уравнений удобнее всего провести на примере субероноксима, так как достоверно известно, что в 99%-ной серной кислоте он полностью находится в виде протонизованной формы  $\text{RNOH}_2^+$ . Следовательно, для таких растворов в уравнении (8)

$$1 \gg \frac{a_{\text{HSO}_4^-}}{K_c} \cdot \frac{f_{\text{RNOH}_2^+}}{f_{(\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-)}}$$

и

$$C_{\text{RN}^+} = \frac{C_0}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{f_{\text{RNOH}_2^+}}{K_3 \cdot f_{\text{RN}^+}}.$$

Неизвестно, как изменяется соотношение коэффициентов активностей  $\frac{f_{\text{RNOH}_2^+}}{f_{\text{RN}^+}}$  при изменении концентрации серной кислоты. Так как в данном случае рассматривается очень узкий диапазон от 99 до 100%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , где можно пренебречь относительной концентрацией реакционноспособных частиц, то можно принять, что  $\frac{f_{\text{RNOH}_2^+}}{f_{\text{RN}^+}}$  постоянно. В таком случае:

$$\frac{C_{\text{RN}^+}}{C_0} = \frac{\text{Const}}{K_3 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Если реакционноспособными являются дегидратированные ионы  $\text{RN}^+$ , то в диапазоне 99—100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для эффективной константы скорости должно соблюдаться уравнение:

$$k_{\text{эфф}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = \text{Const} \cdot \frac{k_{\text{ист}}}{K_3},$$

где  $k_{\text{ист}}$  — истинная константа скорости.

Как видно из данных табл. 12, величина  $\lg k_{\text{эфф}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}$  для субероноксида не является постоянной величиной в 99,23—100%-ной серной кислоте. В этом диапазоне величина  $\lg k_{\text{эфф}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}$  падает в 12 раз. Это намного перекрывает

возможное изменение отношения  $\frac{f_{\text{RNOH}_2^+}}{f_{\text{RN}^+}}$  в таком узком диапазоне.

Величина  $\lg k_{\text{эфф}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}$  также не соблюдает постоянства в таком диапазоне и для других оксидов (см. табл. 10, 11, 13). Следовательно, лимитирующая стадия бекмановской перегруппировки алициклических кетоксидов не является процессом изомеризации дегидратированных ионов  $\text{RN}^+$ . Так как субероноксид в упомянутом интервале концентрации серной кислоты практически полностью находится в виде ионов  $\text{RNOH}_2^+$ , то в уравнении (9)

$$1 \ll K_{2A} \cdot K_c \cdot \frac{h_0}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \cdot \frac{f_{(\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-)}}{f_{\text{RNOH}_2^+}}$$

$$C_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-} = \frac{C_0 \cdot a_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot f_{\text{RNOH}_2^+}}{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot h_0 \cdot K_{2A} \cdot K_2 \cdot K_c \cdot f_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-}} \quad (10)$$

И в данном случае можно принять, что в узком диапазоне от 99 до 100%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  отношение коэффициентов активности  $\frac{f_{\text{RNOH}_2^+}}{f_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-}}$  будет практически постоянной величиной и

$$\frac{C_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-}}{C_0} = \frac{\text{Const}}{K_{2A} \cdot K_2 \cdot K_c} \cdot \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot h_0}$$

В рассматриваемом интервале можно пренебречь концентрацией реакционноспособных частиц. Если реакционноспособными являются ионные пары  $\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-$ , то:

$$k_{\text{эфф}} = k_{\text{ист}} \cdot \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot h_0} \cdot \frac{\text{Const}}{K_{2A} \cdot K_2 \cdot K_c}$$

В таком случае произведение  $\frac{k_{\text{эфф}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot h_0}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$  должно быть постоянной величиной.

При увеличении концентрации кислоты от 99,23 до 100%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  эффективная константа скорости бекмановской перегруппировки субероноксида возрастает в 108 раз. Как видно из данных табл. 12, в этом интервале величина  $\frac{k_{\text{эфф}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot h_0}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$  практически постоянна. Имеющийся разброс  $\left( \lg \frac{k_{\text{эфф}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot h_0}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = -8 \pm 0,1 \right)$ , по-видимому, связан с погрешностями определения эффективных констант скорости, активности воды, кислотности  $h_0$ ,

ТАБЛИЦА 14

Значения  $\lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot h_0}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$  для олеума при 25°

SO <sub>3</sub> , вес. %	5	6	7	8	9	10	11
$\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$	-11,40	-11,50	-11,58	-11,66	-11,73	-11,77	-11,82
$H_0$	-12,90	-12,98	-13,04	-13,1	-13,15	-13,21	-13,26
$\lg a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	9,50	9,49	9,48	9,47	9,46	9,46	9,45
$\lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot h_0}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$	-8,0	-7,99	-8,02	-8,03	-8,04	-8,02	-8,01

а также с возможным небольшим изменением отношения  $\frac{f_{\text{RNOH}_2^+}}{f_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-}}$ . И в случае других оксимов эта величина также практически постоянна в этом диапазоне (см. табл. 10, 11 и 13). Это позволяет заключить, что дегидратированные ионные пары в этом процессе являются реакционноспособными. Чтобы получить полное уравнение для зависимости  $k_{\text{эфф}}$  от  $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $h_0$ ,  $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  необходимо приведенное выше уравнение баланса дополнить концентрацией реакционноспособных частиц  $\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-$ :

$$C_0 = C_{\text{RNOH}_2^+} + C_{\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-} + C_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-}$$

Если выразить концентрации  $\text{RNOH}_2^+$  и  $\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-$  через концентрацию реакционноспособных частиц  $\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-$  и константы равновесия, получим:

$$C_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-} = \frac{C_0}{1 + \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot h_0}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \cdot K_{2A} \cdot K_2 \cdot K_c \cdot \frac{f_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-}}{f_{\text{RNOH}_2^+}} + K_2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} \frac{f_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-}}{f_{\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-}}}$$

Точный анализ этого уравнения трудно сделать, так как неизвестно, как в этом уравнении изменяются коэффициенты активности. Имеются основания полагать, что с изменением концентрации серной кислоты в широком интервале (например, от 85 до 100%-ной кислоты), коэффициенты активности упомянутых выше ионов и частиц изменяются значительно. В данном случае уравнение включает отношения

$$\frac{f_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-}}{f_{(\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-)}} \text{ и } \frac{f_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-}}{f_{\text{RNOH}_2^+}}$$

Имеет смысл принять, что отношение коэффициентов активности двух ионных пар будет слабо зависеть от концентрации кислоты. Как уже упоминалось выше, в относительно разбавленных растворах серной кислоты, где

протекает бекмановское превращение, соблюдается зависимость  $\lg k_{\text{эфф}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$ . Такая зависимость может сохраняться, если реакционноспособными являются ионные пары  $\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-$  и отношение  $\frac{f_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-}}{f_{\text{RNOH}_2^+}}$  не зависит от концентрации кислоты. Мы принимаем, что постоянство этого отношения соблюдается и в более крепких растворах кислоты.

Обозначим  $K_{2A} \cdot K_2 \cdot K_c \cdot \frac{f_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-}}{f_{\text{RNOH}_2^+}}$  через  $K'_2 K'_c$  и  $K_2 \frac{f_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-}}{f_{\text{RNOH}_2^+} \cdot \text{HSO}_4^-}$  через  $K'_2$ . В таком случае:

$$C_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-} = \frac{C_0}{1 + K'_2 K'_c \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot h_0}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}} + K'_2 a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (11)$$

Напишем выражение для константы скорости процесса  $W$ .

$$W = k \frac{a^*}{f^*} = k \frac{a_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-}}{f^*} = k \frac{C_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-} \cdot f_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-}}{f^*},$$

где  $a^*$  и  $f^*$  — активность и коэффициент активности активированного комплекса. Активированное состояние образуется из ионных пар  $\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-$ . Активированный комплекс и ионные пары  $\text{RO}^+ \cdot \text{HSO}_4^-$  имеют один и тот же состав, поэтому примем, что отношение  $\frac{f_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-}}{f^*}$  не зависит от состава реагирующей среды.

$$W = k_{\text{ист}} \cdot C_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-} = \frac{k_{\text{ист}} \cdot C_0}{1 + K'_2 K'_c \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot h_0}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}} + K'_2 a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\frac{W}{C_0} = k_{\text{эфф}} = \frac{k_{\text{ист}}}{1 + K'_2 K'_c \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot h_0}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}} + K'_2 a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (12)$$

Уравнение (12) описывает зависимость эффективной константы скорости  $k_{\text{эфф}}$  бекмановской перегруппировки алифатических кетоксимонов от величин  $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $h_0$  и  $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  водных растворов серной кислоты и олеума. В растворах, где  $C_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-} + C_{\text{RNOH}_2^+} \ll C_{\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-}$ , должна соблюдаться зависимость:

$$k_{\text{эфф}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{k_{\text{ист}}}{K'_2}$$

Как уже упоминалось ранее, такая зависимость имеется для субероноксида и циклопентаноксида. Для циклогексаноксида и циклододеканоксида в исследованном диапазоне концентраций серной кислоты такая зависимость не найдена.



Как следует из приведенных ниже констант, уже в 90 %-ной кислоте циклогексаноноксим практически полностью находится в виде протонизованных частиц  $\text{RNOH}_2^+$ . В 90 %-ной кислоте у циклододеканоноксима концентрации ионов  $\text{RNOH}_2^+$  и частиц  $\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-$  соизмеримы. Поэтому и не наблюдается постоянства произведения  $k_{\text{эфф}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}$  для этих оксимов. Для субероноксима и циклопентаноноксима можно определить константу солеобразования  $K'_c$  из кинетических данных для растворов кислоты, где относительные концентрации частиц  $\text{RNOH}_2^+$ .

$\cdot \text{HSO}_4^-$  и ионов  $\text{RNOH}_2^+$  соизмеримы. Если

$$C_{\text{RN}+\text{HSO}_4^-} \ll C_{\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-} + C_{\text{RNOH}_2^+},$$

то

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_{\text{ист}}}{K'_2 K'_c \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot h_0}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}} + K'_2 a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (13)$$

Уравнение (13) можно преобразовать:

$$\frac{1}{k_{\text{эфф}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{K'_2 K'_c}{k_{\text{ист}}} \cdot \frac{h_0}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}} + \frac{K'_2}{k_{\text{ист}}}$$

Это уравнение описывает зависимость  $k_{\text{эфф}}$  от  $h_0, a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  и  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  и позво-

ляет вычислить  $K'_c$  и  $K'_2/k_{\text{ист}}$ . На рис. 5 приведена зависимость  $\frac{1}{k_{\text{эфф}} a_{\text{H}_2\text{O}}}$  от  $\frac{h_0}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$  для субероноксима.

Константы солеобразования  $K'_c$  при 25° равны:  $0,29 \pm 0,02$  для субероноксима и  $0,1 \pm 0,02$  для циклопентаноноксима.

Из зависимости  $k_{\text{эфф}}$  от  $a_{\text{H}_2\text{O}}, h_0$  и  $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  для растворов кислоты, где  $C_{\text{RNOH}_2^+} \gg C_{\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-} + C_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-}$ , вычисляется отношение  $\frac{k_{\text{ист}}}{K'_2 K'_c}$ .

Если предельные константы скорости, наблюдаемые в олеуме, являются истинными константами скорости, то в разбавленном олеуме должна существовать переходная область, где в соизмеримых концентрациях присутствуют и реакционноспособная форма  $\text{RN}^+ \text{HSO}_4^-$  и ионы  $\text{RNOH}_2^+$ .

В такой области эффективная константа скорости должна описываться уравнением:

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_{\text{ист}}}{1 + K'_2 K'_c \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot h_0}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}} \quad (14)$$

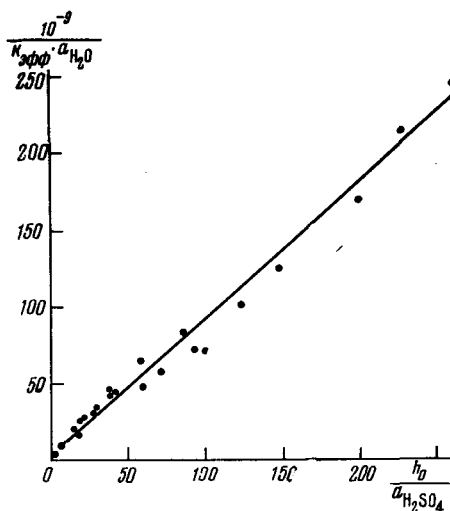


Рис. 5. Зависимость  $\frac{1}{k_{\text{эфф}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$  от  $\frac{h_0}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$  для процесса бекмановской перегруппировки субероноксима в серной кислоте, при 25°

По этому уравнению могут быть вычислены значения  $k_{\text{ист}}$  и  $K_2'K'_c$ . Однако истинные константы  $k_{\text{ист}}$ , вычисленные по уравнению (14), больше предельных значений констант скорости. Например, при  $25^\circ$  в случае циклогексаноноксима предельное значение  $k_{\text{эфф}}$  равно  $1,05 \text{ мин}^{-1}$ , а вычисленное по уравнению (14) значение  $k_{\text{ист}}$  равно  $1,35 \pm 0,05 \text{ мин}^{-1}$ . В случае цикlopентаноноксима предельное значение  $k_{\text{эфф}}$  равно  $0,31 \text{ мин}^{-1}$ , а вычисленное значение  $k_{\text{ист}}$  равно  $0,6 \pm 0,2 \text{ мин}^{-1}$ . Следовательно, предельные значения констант скорости в данном случае не соответствуют истинным константам скорости, т. е. в растворах, где  $k_{\text{эфф}}$  уже не зависит от состава среды, реагенты не полностью находятся в виде реакционноспособной формы. Это связано с тем, что в олеуме, содержащем 5—11%  $\text{SO}_3$ , постоянна величина  $\frac{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot h_0}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$  (см. табл. 14), и поэтому степень превращения оксима в реакционноспособную форму  $\text{RN}^+\text{HSO}_4^-$  не изменяется при изменении концентрации  $\text{SO}_3$  в растворе.

В табл. 15 приведены значения  $k_{\text{ист}}$ ,  $K'_c$ ,  $K'_2$  и  $K_2'K'_c$  при  $25^\circ$  для четырех алициклических кетоксимов. Для циклогексаноноксима вычислить  $K'_2$  и  $K'_c$  в отдельности не удалось. Имеются спектральные данные, свидетельствующие о появлении новой формы оксима в растворах кислоты, где резко

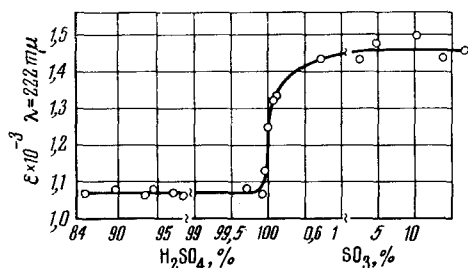


Рис. 6. Зависимость молярного коэффициента поглощения ( $\epsilon$  л/моль·см) циклогексаноноксима при  $\lambda=222 \text{ мк}$  от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$

возрастает константа скорости бекмановской перегруппировки. На рис. 6 приведена зависимость молярного коэффициента поглощения циклогексаноноксима при  $\lambda=222 \text{ мк}$  в зависимости от концентрации серной кислоты и олеума. Как видно из рис. 6, именно в растворах, где содержание  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выше 99%, а также в сильно разбавленном олеуме резко возрастает молярный коэффициент поглощения оксима при  $\lambda=222 \text{ мк}$ . Эта длина волны лежит не в максимуме поглощения оксима, она выбрана потому, что по изменению ее интенсивности поглощения

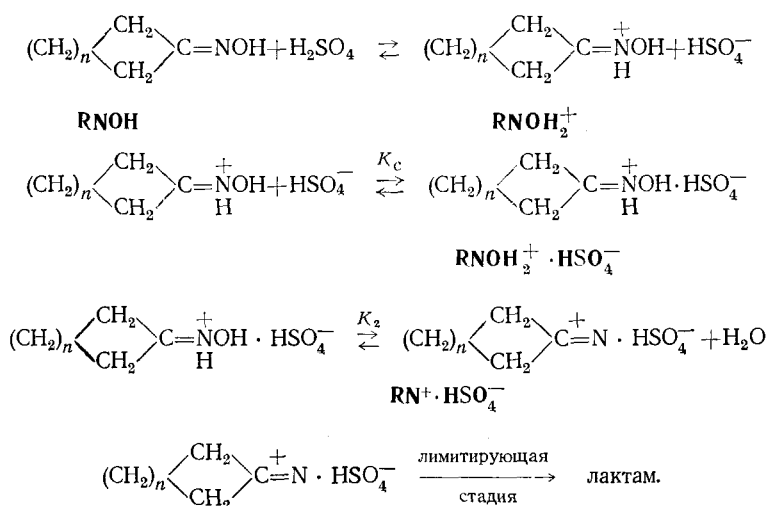
определялась скорость бекмановской перегруппировки. Так как этот рост происходит в довольно узком диапазоне концентраций кислоты (от 99,9%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до 0,1%  $\text{SO}_3$ ), то исключается возможность объяснить это сдвигом максимума поглощения. Такие эффекты наблюдаются при появлении новых форм вещества, отличающихся от других форм коэффициентами поглощения при определенной длине волны.

ТАБЛИЦА 15

Наименование оксима	$k_{\text{ист}}, \text{мин}^{-1}$	$K'_c$	$K'_2 \cdot 10^{-8}$	$K_2'K'_c$	$E_{\text{ист}}, \text{ккал/моль}$	$\lg A_{\text{ист}}$	$\Delta H_2, \text{ккал/моль}$
Цикlopентаноноксим	$0,6 \pm 0,2$	$0,1 \pm 0,02$	$(2 \pm 1) \cdot 10^1$	$(2 \pm 1) \cdot 10^8$	$23,7 \pm 0,2$	$15,3 \pm 0,3$	$-7,0 \pm 2$
Циклогексаноноксим	$1,35 \pm 0,05$	—	—	$(2,7 \pm 1) \cdot 10^7$	$21,5 \pm 0,2$	$13,6 \pm 0,17$	—
Субероноксим	$0,96 \pm 0,04$	$0,29 \pm 0,02$	$(3,0 \pm 0,3)$	$(0,87 \pm 0,15) \cdot 10^8$	$23,5 \pm 0,2$	$15,4 \pm 0,2$	$-10 \pm 2$
Циклодеканоноксим	$4,4 \pm 1,5$	$0,49 \pm 0,3$	$(5,7 \pm 1,9)$	$(1,9 \pm 0,9) \cdot 10^8$	$20,6 \pm 0,2$	$14,0 \pm 0,25$	—

Таким образом, на основании изложенных данных следует, что алициклические кетоксимы в концентрированной серной кислоте находятся в виде четырех равновесных форм: неионизованной формы, протонизованной формы, ионных пар и дегидратированных ионных пар. Реакционноспособными в процессе бекмановской перегруппировки являются дегидратированные ионные пары.

Механизм можно представить следующей схемой:



Этот механизм в принципе не отличается от механизма Кухара и Чепмена, предложенного для бекмановской перегруппировки в неводных растворах. По Кухара и Чепмену, реакционноспособной формой является эфир оксима с кислотой. Приведенные данные не согласуются с механизмом, предложенным Пирсоном и Боллом<sup>36</sup>. Согласно Пирсону и Боллу, реакционноспособными должны быть ионные пары  $\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-$ . Как уже упоминалось ранее в том интервале концентраций серной кислоты, где наблюдается рост  $k_{\text{эфф}}$ , относительная концентрация этих частиц падает. Лимитирующей при бекмановском превращении алициклических кетоксимов может быть либо стадия диссоциации ионной пары (разрыв по связи  $\text{—N—O—}$ ),

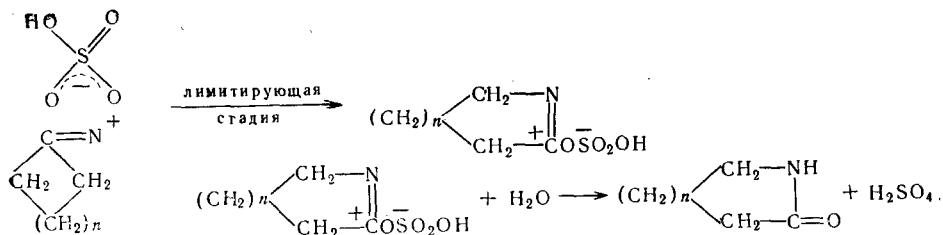
либо стадия разрыва связи  $\text{C—C}$  кольца в частице  $\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-$ . Так как гидратированная соль  $\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-$  находится в равновесии с катионами  $\text{RNOH}_2^+$ , то можно предполагать, что соль  $\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-$  также находится в равновесии с продуктами ее диссоциации ( $\text{RN}^+$  и  $\text{HSO}_4^-$ ). Во всяком случае ионизация, т. е. разрыв связи азота с кислородом, может протекать гораздо

быстрее, чем разрыв  $\text{C—C}$  связи и кольца. Поэтому следует считать, что

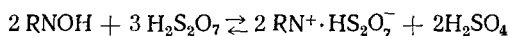
лимитирующей является стадия разрыва  $\text{C—C}$  связи в оксime. Разрыв связи  $\text{C—C}$  и образование связи  $\text{C=N}$  может произойти при перемещении положительного заряда с атома азота на углеродный атом. Анион  $\text{HSO}_4^-$ , по-видимому, способствует переносу заряда. В кислотах с малым содержанием

воды и в олеуме при перегруппировке образуется дегидратированная протонизованная форма лактама. При разбавлении продукта реакции водой происходит гидратация.

#### Схема лимитирующей стадии



В крепком олеуме могут образовываться дегидратированные ионные пары  $\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_7^-$ .



Как уже отмечалось выше, для синтезов часто используется «бекмановская смесь», состоящая из смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида, насыщенной газообразным хлористым водородом. Исходя из механизма бекмановской перегруппировки в серной кислоте, можно уяснить каталитическое действие «бекмановской смеси». Для осуществления процесса необходимо иметь кислую среду, чтобы произошла ионизация оксима. Так как оксимы, как правило, являются сильными основаниями, то имеющегося в «бекмановской смеси» хлористого водорода достаточно для этой цели. В присутствии избытка уксусной кислоты может образоваться ионная пара (или соль оксима). Для образования реакционноспособной формы необходимо, чтобы, состоящая из протонизованной формы оксима и аниона кислоты, соль дегидратировалась. Судя по имеющимся данным процесс дегидратации происходит в значительной степени при очень малых активностях воды. Например, в серной кислоте ионные пары алициклических кетоксимов дегидратируются в заметной степени в растворах, где активность воды меньше  $10^{-5}$ — $10^{-6}$ . Наличие ангидрида в смеси позволяет поддерживать в растворе малую активность воды. Образующаяся при дегидратации оксима вода в такой среде расходуется на гидратацию ангидрида, и активность воды не возрастает.

#### VI. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТ СКОРОСТИ БЕКМАНОВСКОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОКСИМОВ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ И В ОЛЕУМЕ

Для одной и той же концентрации серной кислоты и олеума константы скорости бекмановской перегруппировки  $k_{\text{эфф}}$  при различных температурах укладываются в уравнение Аррениуса:

$$k_{\text{эфф}} = A e^{-E_{\text{эфф}}/RT}$$

Определяемая по уравнению Аррениуса энергия активации зависит от концентрации серной кислоты в растворе. В табл. 16 приведены величины  $\lg A$  и  $E_{\text{эфф}}$  перегруппировки цикlopентаноноксида, циклогексаноноксида,

ТАБЛИЦА 16

Энергии активации  $E$  предэкспоненциальные множители  $A$ , сек<sup>-1</sup> бекмановской перегруппировки алициклических кетоксимов в серной кислоте и в олеуме

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , вес. %	$E$ , ккал/моль	lg $A$	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , вес. %	$E$ , ккал/моль	lg $A$
Циклогексанооксим			Циклододеканоксим		
82,29	25,0±1	11,8±0,7	88,07	25,6±1	12,5±0,7
86,03	24,0±1	11,4±0,7	90,33	24,7±1	12,0±0,4
89,94	23,7±1	11,5±0,7	93,29	24,7±0,5	12,3±0,4
92,73	23,4±0,5	11,5±0,4	95,67	23,8±0,5	12,0±0,4
94,71	22,9±0,5	11,4±0,4	97,67	22,9±0,5	11,7±0,4
98,21	22,2±0,5	11,5±0,4			
99,74	21,5±0,2	11,6±0,2			
SO <sub>3</sub> , вес. %			SO <sub>3</sub> , вес. %		
			1,38	21,1±0,2	13,7±0,15
2,22	21,5±0,2	14,0±0,2	3,86	20,6±0,2	13,5±0,15
7,1	21,5±0,2	14,0±0,2	11,4	20,6±0,2	13,5±0,15
15,4	21,5±0,2	14,1±0,2	33	20,6±0,2	13,5±0,15
30—80*	24,8±0,4*				
Циклопентанооксим			Субероноксим		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , вес. %			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , вес. %		
91,74	25,9±1	12,2±0,8	85,34	29,8±1	14,6±0,7
93,70	25,9±0,5	12,4±0,4	87,89	29,3±1	14,5±0,7
95,42	25,4±0,5	12,3±0,4	90,30	28,0±1	13,9±0,7
97,18	23,6±0,5	11,5±0,4	93,20	26,6±0,5	13,3±0,4
99,85	23,4±0,5	12,9±0,4	95,23	26,1±0,5	13,1±0,4
SO <sub>3</sub> , вес. %			97,13	25,7±0,5	13,9±0,4
			98,05	26,1±0,5	13,6±0,4
5,5	23,7±0,2	15,1±0,15	99,46	26,1±0,5	14,1±0,4
27	23,7±0,2	15,1±0,15	99,65	26,1±0,5	14,4±0,4
			SO <sub>3</sub> , вес. %		
			7,5	23,5±0,2	15,10±0,15

\* Эта величина получена в работах, где концентрация оксима ~ 0,5 моль/л и вместе с оксимом добавлялся лактам (на 15 г олеума добавляли 14 г лактама).

субероноксима и циклододеканоксима в растворах кислоты и олеума по данным работ <sup>23-26</sup>. При увеличении концентрации кислоты наблюдаемая энергия активации уменьшается. Например, в случае субероноксима  $E_{эфф} = 29,3$  ккал/моль в 87—89%-ной кислоте и 23,5 ккал/моль в олеуме, содержащем 7,5 вес. % SO<sub>3</sub>. В растворах, где практически весь оксим находится в виде реакционноспособной формы, наблюдаемая энергия активации постоянная. Например, при перегруппировке циклогексаноноксима энергия активации постоянна в диапазоне от 99,74% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до 15,4% SO<sub>3</sub>. Чтобы выяснить, что собой представляет вычисленная по уравнению Аррениуса энергия активации, необходимо проанализировать уравнение (12), выражающее зависимость  $k_{эфф}$  от величин  $a_{H_2O}$ ,  $a_{H_2SO_4}$  и  $h_0$ . При учете температурных зависимостей констант это уравнение следует записать так:

$$A_{\text{эфф}} e^{\frac{-E_{\text{эфф}}}{KT}} = \frac{A_{\text{ист}} \cdot e^{\frac{-E_{\text{ист}}}{KT}}}{1 + \frac{\frac{\Delta H_2}{B_2 e^{\frac{\Delta H_2}{KT}}} \cdot B_c e^{\frac{\Delta H_c}{KT}} \cdot B_{\text{H}_2\text{O}} e^{\frac{-\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}}{KT}} \cdot B_{\text{H}_2\text{O}} e^{\frac{-\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}}{KT}}}{B_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot e^{\frac{-\Delta H_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{KT}}} + B_2 \cdot B_{\text{H}_2\text{O}} e^{\frac{\Delta H_2 - \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}}{KT}}$$

где  $E_{\text{ист}}$  и  $A_{\text{ист}}$  — истинные энергии активации и предэкспоненциальный множитель.  $\Delta H_2$  и  $\Delta H_c$  — стандартные изменения теплосодержания процессов дегидратации и диссоциации ионной пары  $\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-$ ,  $B_2$  и  $B_c$  — энтропийные множители констант равновесия  $K'_2$  и  $K'_c$ .  $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$ ;  $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$ ;  $\Delta H_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  и  $B_{\text{H}_2\text{O}}$ ;  $B_{\text{H}_2\text{O}}$ ;  $B_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  — теплоты и энтропийные множители, характеризующие изменение активности воды, кислотности и активности серной кислоты с температурой.

В растворах, где  $C_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-} \gg C_{\text{RNOH}_2^+} + C_{\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-}$

$$A_{\text{эфф}} e^{-E_{\text{эфф}}/RT} = A_{\text{ист}} e^{-E_{\text{ист}}/RT}$$

и определяемые по уравнению Аррениуса энергия активации и предэкспоненциальный множитель будут истинными. В олеуме, где наблюдается постоянство константы скорости перегруппировки,  $\sim 70\%$  общей концентрации изученных алициклических кетоксимвов находятся в виде  $\text{RN}^+ \text{HSO}_4^-$ . Поэтому, определяемые в таких условиях энергии активации и предэкспоненциальные множители являются истинными.

В относительно разбавленных растворах кислоты\* практически весь оксим находится в виде ионных пар  $\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-$ :

$$C_{\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-} \gg C_{\text{RNOH}_2^+} + C_{\text{RN}^+ \text{HSO}_4^-}$$

В таком случае:

$$A_{\text{эфф}} e^{\frac{-E_{\text{эфф}}}{RT}} = \frac{A_{\text{ист}} e^{\frac{-E_{\text{ист}}}{RT}}}{B_2 e^{\frac{\Delta H_2}{RT}} e^{\frac{-\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}}{RT}}}$$

и

$$-E_{\text{эфф}} = -E_{\text{ист}} - \Delta H_2 + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$$

Такое условие соблюдается, например, для субероноксима в диапазоне 85,3—90,3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и для циклопентаноноксима в диапазоне 91,74—96,2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Теперь становится возможным определение  $\Delta H_2$  для упомянутых оксимов. Для расчетов можно использовать значения  $E_{\text{эфф}}$  и  $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$  для 90%-ной серной кислоты. Значения  $E_{\text{эфф}}$  приведены в табл. 16,  $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} = 5,0$  ккал/моль. Эта величина вычислена из температурной зависимости упругостей водяного пара над растворами кислоты, которые приведены в справочнике<sup>43</sup>.  $\Delta H_2$  равно  $-7,0 \pm 2$  ккал/моль и  $-10 \pm 2$  ккал/моль для циклопентаноноксима и субероноксима соответственно. В растворах кислоты,

\* В данном случае относительно разбавленными растворами серной кислоты называем такие растворы, где концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  меньше 90% по весу.

где

$$C_{\text{RNOH}_2^+} \gg C_{\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-} + C_{\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-}$$

$$A_{\text{эфф}} e^{\frac{-E_{\text{эфф}}}{RT}} = \frac{A_{\text{ист}} e^{\frac{-E_{\text{ист}}}{RT}} \cdot B_{\text{H}_2\text{SO}_4} e^{\frac{-\Delta H_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{RT}}}{B_{\text{H}_2\text{O}} e^{\frac{\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}}{RT}} \cdot B_{\text{H}_2\text{O}} e^{\frac{\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}}{RT}} \cdot B_{\text{H}_2\text{O}} e^{\frac{-\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}}{RT}} \cdot B_{\text{H}_2\text{O}} e^{\frac{-\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}}{RT}}}$$

и

$$-E_{\text{эфф}} = -E_{\text{ист}} - \Delta H_2 - \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

Такое условие соблюдается для растворов кислоты в диапазоне 99,4—100 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В связи с тем, что для таких растворов пока неизвестны энтальпии  $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\Delta H_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  и  $\Delta H_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ , не представляется возможным вычислить значение

$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$ . Следует отметить, что в промежуточной области, где концентрации  $\text{RNOH}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^-$  и  $\text{RNOH}_2^+$  соизмеримы, в общем случае константы скорости при различных температурах не должны укладываться в уравнение Аррениуса, так как выражение для  $k_{\text{эфф}}$  включает сумму двух величин с экспоненциальными множителями. Однако для узкого интервала температур уравнение Аррениуса выполняется. Эффективную энергию активации в таком случае нельзя представить в виде суммы  $E_{\text{ист}}$  и изменения теплосодержания равновесных процессов. Это касается также случая, где концентрации  $\text{RNOH}_2^+$  и  $\text{RN}^+ \cdot \text{HSO}_4^-$  соизмеримы.

В табл. 15 приведены константы равновесия  $K'_2$  и  $K'_3$ , произведение  $K'_2 K'_3$ ,  $E_{\text{ист}}$  и  $A_{\text{ист}}$  для четырех алициклических кетоксимов. Из табл. 15 следует, что у кетоксимов с четным числом углеродных атомов  $E_{\text{ист}}$  меньше, чем у кетоксимов с нечетным числом углеродных атомов. Такая же закономерность соблюдается также для энергии активации бекмановской перегруппировки оксим-*p*-толуилсульфатов в хлороформе<sup>27</sup>. По данным работы<sup>27</sup> энергии активации равны:  $27 \pm 1,3$  и  $23,4 \pm 1,1$  ккал/моль для оксимонов циклопентанона и циклогексанона и  $24,4 \pm 1,1$  и  $21,8 \pm 1,2$  ккал/моль для оксимонов циклопентанона и циклооктанона соответственно. У циклогексанон-оксима предэкспоненциальный множитель равен  $4 \cdot 10^{13}$  сек<sup>-1</sup>. Эта величина близка к нормальным предэкспоненциальным множителям мономолекулярных реакций. Для остальных трех оксимонов истинные предэкспоненциальные множители больше нормальных значений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. Beckmann, Ber., **19**, 988 (1886); **27**, 300 (1894).
2. O. Wallach, Ann., **312**, 171 (1900).
3. B. Jones, Chem. Rev., **35**, 335 (1944).
4. И. Л. Кнунянц, Б. П. Фабричный, Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 3. Гос. научно-техн. изд. хим. литер., М., 1954.
5. Guy Donaghy, W. Z. Heldt, Organic Reactions, Vol. XI, N. Y., 1960.
6. Е. Н. Зильберман, Ж. хим. пром., **1955**, 277.
7. И. Губен, Методы органической химии, Госхимиздат, 1949, т. 4, кн. 1.
8. W. F. Giauque, E. W. Hornung, I. E. Kunzler, T. R. Rubin, J. Am. Chem. Soc., **82**, 62 (1960).
9. Р. С. Рябова, И. М. Медвецкая, М. И. Винник, ЖФХ, **40**, 339 (1966).
10. М. И. Винник, Р. С. Рябова, ЖФХ, **38**, 606 (1964).
11. T. F. Young, Rec. Chem. Prog., **12**, 81 (1951).
12. Н. Г. Зарахани, М. И. Винник, ЖФХ, **37**, 503 (1963).
13. М. И. Винник, Н. Г. Зарахани, ЖФХ, **34**, 2671 (1960).
14. Н. Г. Зарахани, В. В. Будылина, М. И. Винник, ЖФХ, **39**, 1863 (1965).

15. М. И. Винник, Н. Г. Зарахани, И. М. Медвецкая, Н. М. Чирков, ДАН, **126**, 1300 (1959).
16. J. C. D. Brand, J. Chem. Soc., **1950**, 1002.
17. O. Wichterle, I. Roček, Chem. Listy, Ročník, **45**, 257 (1951).
18. O. Wichterle, I. Roček, Там же, **45**, 379 (1951).
19. О. Вихтерле, Я. Рочек, Химия, **1**, 384 (1951).
20. I. Roček, O. Wichterle, Chem. Listy, **45**, 260 (1951).
21. I. Ogata, M. Okano, K. Matsumoto, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4673 (1955).
22. P. I. Mc Nulty, D. E. Pearson, Там же, **81**, 612 (1959).
23. М. И. Винник, Н. Г. Зарахани, ДАН, **152**, 1147 (1963).
24. М. И. Винник, Н. Г. Зарахани, ЖФХ, **38**, 907 (1964).
25. Н. Г. Зарахани, В. В. Будылина, М. И. Винник, ЖФХ, **39**, 1561 (1965).
26. Н. Г. Зарахани, М. И. Винник, ЖФХ, **40**, 333 (1966).
27. W. Z. Heldt, J. Org. Chem., **26**, 1695 (1961).
28. P. T. Scott, D. E. Pearson, L. I. Bircher, J. Org. Chem., **19**, 1815 (1954).
29. C. H. Sluiter, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **24**, 372 (1905).
30. M. Kuhara, A monograph ed. by Shigern Komatsu, incorporating the complete work of Kuhara and entitled Mitsuru Kuhara's on the Beckmann Rearrangement has been published by the Imperial University of Kyoto, Tokio, 1926.
31. A. W. Chapman, J. Chem. Soc., **1935**, 1223.
32. A. W. Chapman, C. C. Howis, J. Chem. Soc. **1933**, 806.
33. A. W. Chapman, Там же, **1934**, 1550.
34. A. W. Chapman, F. A. Filder, Там же, **1936**, 448.
35. I. Stieglitz, P. P. Peterson, Ber., **43**, 782 (1910).
36. P. P. Peterson, Am. Chem. J., **46**, 325 (1911).
37. D. E. Pearson, F. Ball, J. Org. Chem., **14**, 118 (1949).
38. А. И. Бродский, Г. П. Миклухин, ДАН, **32**, 558 (1941).
39. А. И. Бродский, Г. П. Миклухин, ЖОХ, **12**, 351 (1942).
40. H. Stephen, B. Staskin, J. Chem. Soc., **1956**, 980.
41. Г. Гарнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИЛ, М., 1952.
42. Н. Б. Либрович, М. И. Винник, ДАН, **166**, 647 (1966).
43. Справочник химика, т. 3.

Институт химической физики  
АН СССР, Москва