

CIKLOALKILTOZILÁTOK SZOLVOLIZISE.

Doktori értekezés.

L.Láng Kornélia.

**József Attila Tudományegyetem
Szerves Kémiai Intézete
Szeged.**



Diss. B 329



ELMÉLETI RÉSZ

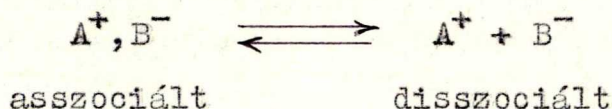
A/I. Szolvólizis

Szolvólizisen egy szerves molekula két ellentétes töltésű részre való hasadását, ionizációját értjük, mely oldószer hatására következik be és az oldószer mint reakciópartner közreműködésével zárul. Lényegében tehát olyan szubsztitúció játszódik le, mely az oldószer szolvatáló hatására indul és amelyben a szolvatáló oldószer a szubsztitúció egyik résztvevője.

Oldatban minden szubsztitúciót szolvatáció vezet be. A környezettel való kölcsönhatás nélkül nem lehetséges nukleofil szubsztitúció. C.N.Hinshelwood állapítja meg, hogy alkilhalogenidek aminokkal való reakciója gázfázisban nem valósul meg. Megállapították, hogy gázfázisban a karbonium ion képződéséhez szükséges energia túl magas ahhoz, hogy kémiai reakció létrejöhessen, de oldatban a szolvatáció nagyban leszállítja az ionizáció energiaszükségletét.

Az oldószernek tehát igen fontos szerepe van. Lényeges szerepet játszik abból a szempontból is, hogy a szubsztitúciós reakció melyik típusa kerül előtérbe, hatással van a mechanizmusra és azon belül a reakciósebességre.

A kovalens kötés ionizációja két ellentétes töltésű ion képződéséhez vezet. A két ion párt képezhet a köztük lévő elektrosztatikus vonzás következtében, vagy oldószer hatására önállóan szétválva stabilizálódik. Ez utóbbi a szolvatáció jelensége. Csak azok az oldószeresek választhatják szét az elektrosztatikus erőket, amelyek elég nagy dielektromos állandóval rendelkeznek. Az ilyen "disszociáló oldószerben" létrejön egy disszociációs egyensúly:



Általában 10,15-nél kisebb dielektromos állandóju oldószeresekben nem találunk szabad iont, 40 felett pedig az ionpár aránylag csekély. Közepes dielektromos állandóju oldószeresekben az arány az elektrolit természetete szerint változik.

Az oldószer ugynevezett szolvatáló hatása azonban nem egyszerűen meghatározható tulajdonság, függ az egész rendszertől, s csak megközelítőleg függ az oldószer dielektromos állandójától. Külön kell választani az ionizáció folyamatát és a létrejött ionpár disszociációját. Egy disszociáló oldószer nem feltétlenül ionizáló és megfordítva. Mint azt bebizo-

nyitották, az ionizáció során az oldószernek nukleofil, illetve elektrofil jellege játszik szerepet.

A spektroszkópia sokat segített az oldott részecskék és oldószer közti kapcsolatot létrehozó erők vizsgálatában. Itt is kiderítették, hogy a töltött vagy poláros részecskék szolvatációja nemcsak dipol-dipol, vagy ion-dipol típusu elektrosztatikus vonzáson alapszik, hanem általában nagyobb erők hozták létre a nem specifikus Coulomb-féle vonzási erők-nél; H-híd kötés vagy donor-akceptor típusu komplexek, ezek képződése jelenti az ugynevezett specifikus szolvatációt.

A specifikus szolvatáció beavatkozhat a reakció különböző stádiumába, a kezdeti vagy átmeneti szakaszba, és ezzel lehetővé válik az oldószer hatásának vizsgálata a reakciósebesség, a mechanizmus és sztérikus lefutás szempontjából.

Hammett képviselte elsőnek azt a szemléletet, hogy egy R-X típusu kötés ionizációja vagy koordinatív kötést vagy H-híd kötést jelent az oldószer és olyan csoport vagy atom között, amelynek szabad elektronpárja van; továbbá ő mutatta ki, hogy a dielektromos konstans hatása az ilyen folyamatban gyenge [1]. Steigmann és Hammett 1937-ben megállapította,

hogy az átmeneti állapotban OH-tartalmu oldószerekben (viz, alkohol, fenol, savak) H-kötés útján létrejött specifikus szolvatáció jelenti a mozgatóerőt a szolvolitikus folyamatokban [2]. Bebizonyosodott, hogy a dioxán vagy aceton viztartalma sokkal nagyobb hatással van az ionizációra, mint a rendszer dielektromos állandója.

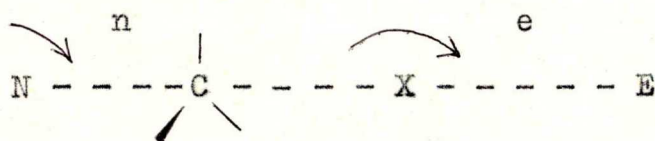
Hammett nézeteit mintegy 20 évre elhanyagolták. Hughes és Ingold elmélete az S_N1 és S_N2 reakciók sebessége és az oldószer ionizáló hatása közötti kapcsolatban a szolvatációt mint az oldószer-molekulák elektrosztatikus orientációját tekinti az oldott részecskék körül és hogy a C-X kötés ionizációja az oldószer polaritásával van összefüggésben. Proton nélküli poláros oldószerben végzett kísérletek azonban azt mutatták, hogy nagy dielektromos állandóju oldószerek magas dipolmomentum ellenére nem kedvezők pl. az alkilhalogenidek ionizációjára, s így az S_N1 típusu reakciókat nem segítik elő.

Ha a szolvatációt az oldószer nukleofil vagy elektrofil tulajdonsága következményének tekintjük, akkor az oldószereket három csoportba sorolhatjuk:

- 1) egyidejűleg nukleofil és elektrofil oldószerek,
- 2) csak nukleofil,

3) csak elektrofil tulajdonsággal rendelkező oldószerek csoportjára.

Az első csoportba tartoznak a fontosabbak: víz, alkoholok, karbonsavak, aminok stb. Ezek mind tartalmaznak osztatlan magános elektrópárt, ennek révén kationt képesek szolvatálni, ugyanakkor anionokat, elektronfelesleggel rendelkező részecskéket H-híd kötés kialakításával szolvatálnak. Az ilyen típusú oldószerek egyidejűleg reakciópartnerekké is válhatnak és ez esetben beszélünk szolvólizisről. Az ilyen rendszerben kialakult átmeneti állapotot egyszerűsített formában így írhatjuk fel:



az oldószer nukleofil része a pozitív jellegű szénnel lép kölcsönhatásba, az elektrofil rész az anion alakban eltávolítandó részt szolvatálja. "N" mintegy nyomást, "E" mintegy huzást gyakorol, innen az angol elnevezés: "push-pull" mechanizmus. Az itt vázolt termolekuláris támadás sémáját C.G.Swain írta fel [3].

Első megfigyelésre úgy tűnik, hogy a szolvolitikus reakciók S_N1 típusúak. Erős savak észtereinek pontos vizsgálata azt mutatta, hogy az S_N1 és S_N2

tipusok között nem lehet éles különbséget tenni. A fent leírt többcentrumu mechanizmus során az új kötés képzése (n) és a kötés hasadása (e) ritkán történik egy adott pillanatban. Ha a hasadás gyorsabb, -- és ezt az oldószer vonzása is támogatja -- létrejön az intermediér karbonium kation, az eredmény tiszta S_N1 típusu reakció. Ezzel szemben ha gyorsabban történik a kötésképzés (n), az X szubsztituens csak olyan mértékben hasad le, amennyiben a nukleofil partner a $C sp^3$ orbitált igényli, mintegy letolva az X szubsztituenst, ez jellemzi a tiszta S_N2 típusu reakciókat. E két eset között számos átmenet van, amelyben a "húzás" és "nyomás" különböző mértékben érvényesül, és a valóságban ez jellemzi a reakciók lefutását.

Ingold eleinte S_N1 és S_N2 reakciótípusok versenyéről beszélt [4], később átmeneti típusnak nevezte a szolvólizist [5]. Ujabb felfogásához hasonló értelemben nyilatkozott Winstein is, aki megkísérelte az oldószert jellemző ugynevezett "ionizációs képesség" nagyságát termodinamikai alapon kvantitativ leírni [6]. Ionizációs képességnek nevezik összefoglalóan az oldószer különböző sajátságait, melyek ionok szolvatációjára vezetnek.

Grunwald és Winstein bebizonyította, hogy a különböző alkilhalogenidek szolvólizis-sebességének

logaritmusa a terciér butilklorid szolvólizis-sebességének logaritmusával szemben ábrázolva, egyenest ad ugyanabban az oldószerben [7],

tehát:

$$\log k - \log k_0 = m(\log k - \log k_0) \text{ t.bu.kl.}$$

ha:

$$(\log k - \log k_0) \text{ t.bu.kl.} = Y$$

$$\log k - \log k_0 = m Y$$

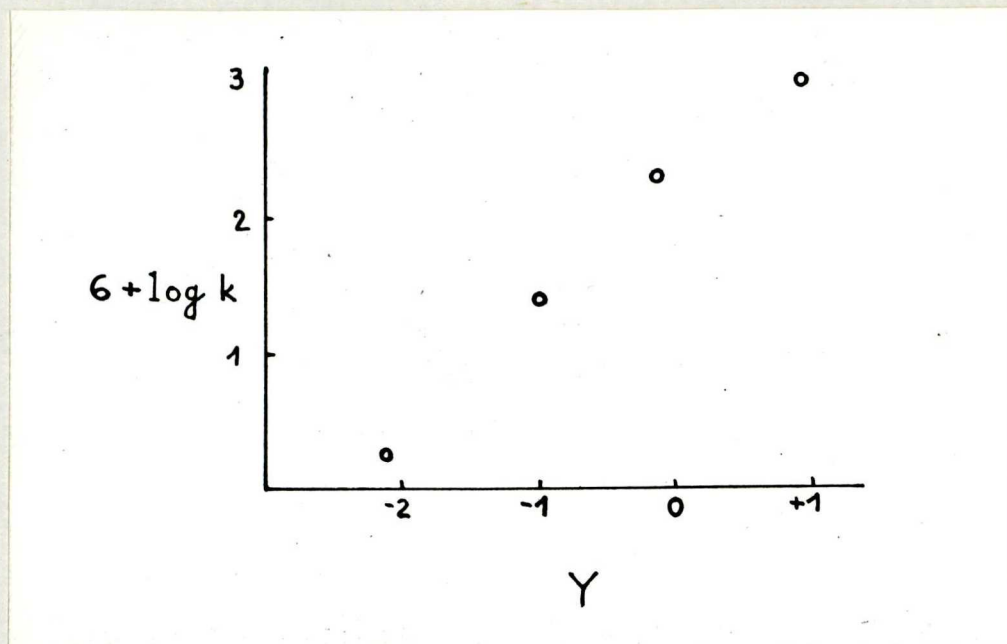
ahol:

Y = az oldószernek az a képessége, mely elősegíti az ionizációt kovalens haloidok, toluolszulfosav-észterek stb. anyagoknál,

k_0 = önkényesen választott oldószerben (80 % etanol-viz elegyben) kapott sebességi állandó,

m = anyagra jellemző érték.

Azt találták, hogy sok anyag szolvólizis-sebessége lineáris összefüggésben van Y -nal. A $\log k - Y$ összefüggés egyenese jelenti az anyag szolvólizikus reakciójának érzékenységet az oldószer ionizációs képességének változására.



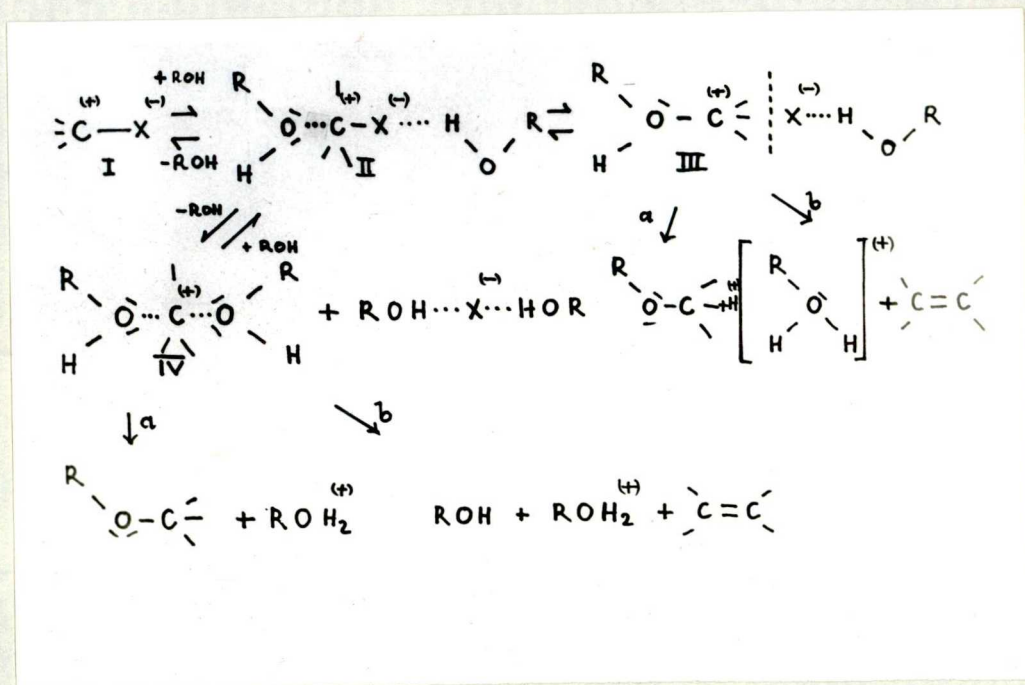
W.Hückel bírálta a fenti megállapítások érvényességét [8]. Abból a meggondolásból indult ki, hogy az ionizációs képesség nem megfogható fogalom, mert több, nem mérhető faktor eredője. Csak egy azokból, hogy a kationok és anionok solvatációjánál sztérikus faktorok is szerepet játszanak, melyek szintén kihatnak a solvatációs entrópiára, valamint az oldószer lehetséges reakciói a kialakult karbónium kationnal. Ha nem solvolizáló, hanem csak solvatáló oldószer alkalmazunk, ezek kryptoionra, vagy ennél továbbmenő ionokra való hasadást idéznek elő, melyet solvolizis nem követ. Az egyidejűleg solvolizáló oldószerrel sem választhatjuk el a kryptoionizáció folyamatát, csak akkor, ha van alapunk feltételezni, hogy a solvolizis sebessége messze mögötte marad a karbónium kation képződésének, vagyis az S_N1 típus extrém megnyil-

vánulásáról van szó. Bizonyíthatjuk ezt úgy, hogy a karbonium kationt reakcióképesebb aminokkal reagáltatjuk (pl. víz hozzáadása), és megnövekszik a reakció sebessége.

A szolvólizishez vezető folyamatok valódi molekularitását kinetikai úton nem lehet megállapítani. Azt mondhatjuk, inkább S_N1 mint S_N2 szubsztitúció történik, melyhez még egy másik reakcióútként elimináció is kapcsolódik. A monomolekulás és bimolekulás reakciótípus közti különbség eldöntésére Prelog és munkatársai javasoltak egy módszert [9]. Egyszerű cikloalkil-p-toluolszulfonátok cikloalkil-maradékát C_1 -en deutériummal kezelték. Az acetolízis kinetikai vizsgálata azt mutatta, hogy erős kinetikai hatás lép fel, kiderült, hogy az izotóphatás "tisztá" S_N1 típusu reakciónál a mérés pontosságának határain belül megközelítőleg hasonló mértékű, független a szerkezettől és így a szabad aktiválási entalpiától. Ugyanakkor tiszta S_N2 típusu nukleofil kicserélődési reakciónál nem észleltek izotóphatást, s így a módszer felhasználható két reakciótípus közti különbség eldöntésére.

A szolvólizist sematikusán olyan folyamatként írhatjuk fel, amelyben az oldószer legalább két molekulája és az oldott molekula vesz részt. Az átmeneti állapotban a kötések meglazulnak, s a disszociáció e-

lőtti állapotból folyik tovább a reakció: szubsztitu-
ció Walden-inverzióval, III/a, vagy racemizációval,
IV/a, valamint elimináció, III/b, IV/b.



Az elimináció a körülményektől függően vagy
alig jelentkezik, de főreakció is lehet. A karbonium-
ion kialakulását bizonyítja az a tény, hogy a szolvo-
lizistermék és az elimináció aránya független a ki-
lépő csoport természetétől. Nincs egyértelmű össze-
függés a szolvolízis sebessége és az elimináció kö-
zött sem, s az eliminációs reakció mint monomolekulás
reakció kevéssé függ az oldószertől. De természetesen

függ a hőmérséklettől, mivel nagyobb aktiválási energiát igényel és a hőmérséklet emelése ebbe az irányba tolja a reakciót.

Lényegében a szolvólízis a fenti folyamatokból áll, a nagy oldószerfelesleg miatt monomolekulás reakció képét mutatja, a reakció sebességi állandója elsőrendű sebességi állandónak megfelelő egyenlettel számítható ki.

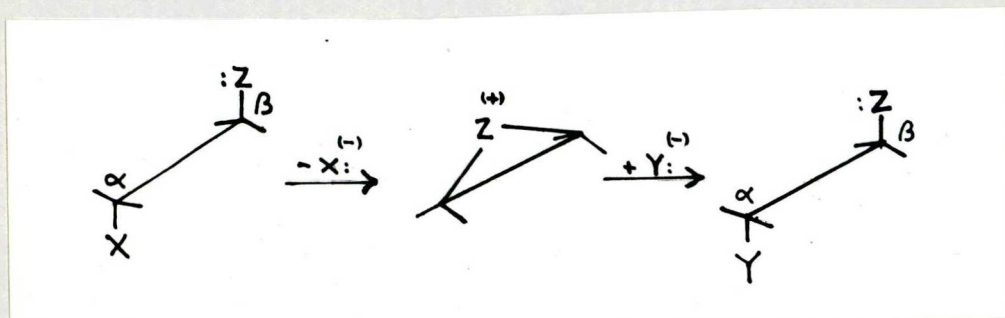
A/II. Szomszédcsoport részvétel

A szénvegyületekben előforduló szubsztitúensek hatását leggyakrabban induktív hatásuk, valamint térbeli helyzetük szempontjából vizsgálták. A szomszédos csoportok hatását elektronküldő vagy vonzó tulajdonságaik szerint osztályozták és derítették fel törvényszerűségeiket.

A szomszédcsoport részvétel olyan reakciók jellemzésére szolgál, melyeknél a reakció centruma és a szomszédságában lévő reakcióképes csoport között részleges vagy valóságos kötés kialakulása történik.

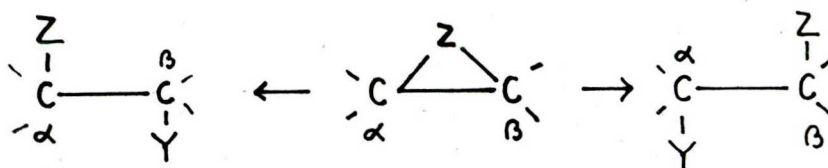
Számos reakciónál a végtermék analízise nem várt reakcióutat bizonyított, sok esetben az derült ki, hogy a meglepő végtermék a szomszédcsoport részvételével jött létre.

Ez általánosságban így írható fel S_N1 mechanizmus szerint:

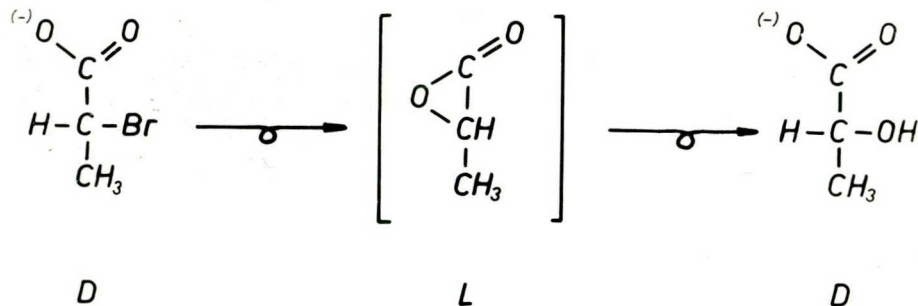


A reakció első lépésében az X csoport anionként lehasad. A lehasadást elősegíti a szomszédos szénatomon lévő nukleofil jellegű Z csoport, mely intramolekulás szubsztitúcióval hátulról elősegíti az X csoport távozását. Létrejön egy átmeneti termék, pl. háromtagu gyűrűs rendszer, melyben a pozitív töltés megoszlik a szénatomok és a Z atom között, s rendszerint kisebb energiatartalma és így kialakulása stabilabb termék létrejöttét jelenti.

A szubsztitúció második lépésében az új csoport, az Y^- belépésének iránya döntő a végtermék konfigurációja szempontjából. A belépés helyét az átmeneti állapot elektroneloszlása és térszerkezete szabja meg. Ha pl. az α és β szénatomok elektronsűrűsége közt nincs különbség, az Y támadása bármelyik szénatomon történhet és két sztereoiszomer jöhet létre:



A szomszédcsoport részvétel jelenségét több mint két évtizede Winstein és munkatársai kezdték szisztematikusan vizsgálni [10]. Klasszikus példája az optikailag aktív α -brom-propionsav lúgos közegben végrehajtott hidrolizise:

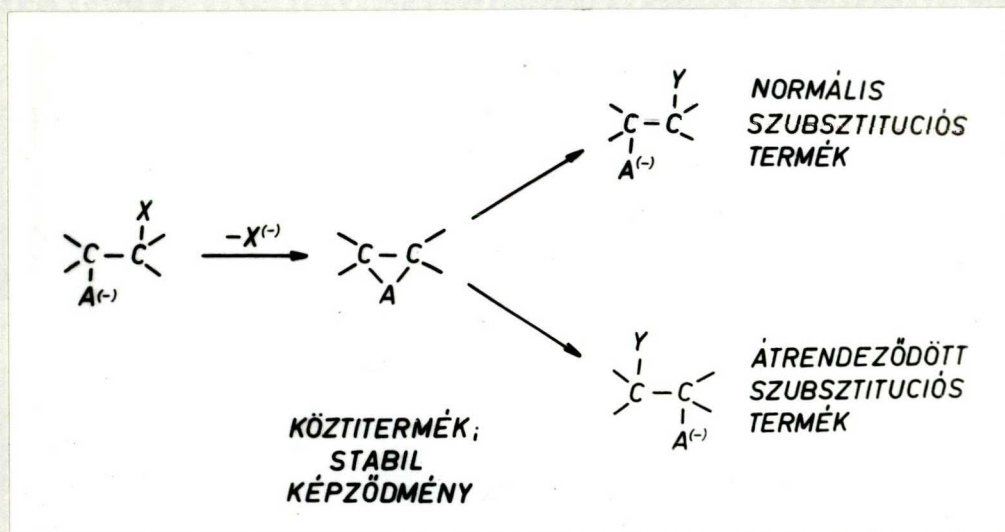


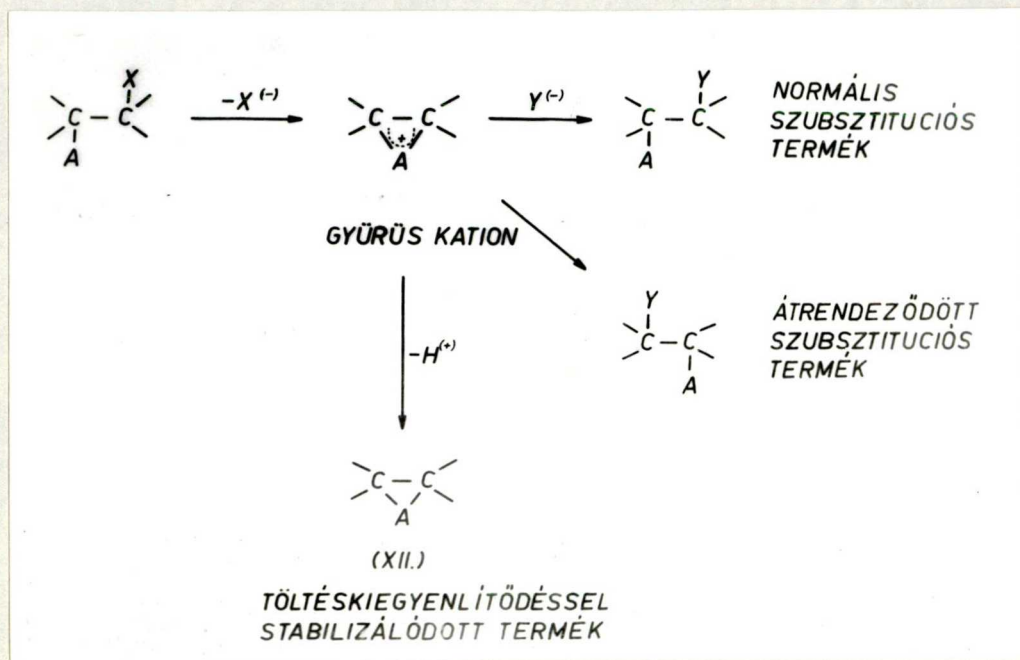
Az eredmény a savas közegben végzett hidrolizissal szemben az, hogy a Walden-inverzió elmarad, a közti-termék intermedier β -lakton, s a végtermék azonos konfigurációju tejsav. A reakció sztereokémiai lefutása meglepő módon megváltozott a szomszédcsoport közreműködésével és a végtermék szerkezete azonos maradt.

Mint az általános séma is mutatja, a végtermék konfigurációja szempontjából nem mindig így történik. A köztitermék sem szükségképpen háromtagu, a szomszédos szubsztituens többtagu gyűrűt képezhet, mint pl. az acetoxi-csoport. A gyűrű tagszáma szerint beszélünk (A-n) részvételről, ahol A a kölcsönhatásban lévő csoportot jelenti, n pedig a gyűrű tagszáma [11].

A reakció sztereokémiai lefutása és eredménye abból a törvényszerűségből következik, hogy a belépő és kilépő szubsztituenseknek egymástól távol kell lenniük, vagyis a gyűrű képződése, illetve felnyílása - ha anellációs szénatomon történik a változás - minden esetben Walden-inverzióval jár és az inverzió megismétlődése, illetve száma szabja meg a végtermék konfigurációját.

A reakció sémáját és a képződött termékek lehetséges szerkezetét az alábbi képletsor adja meg [12]:





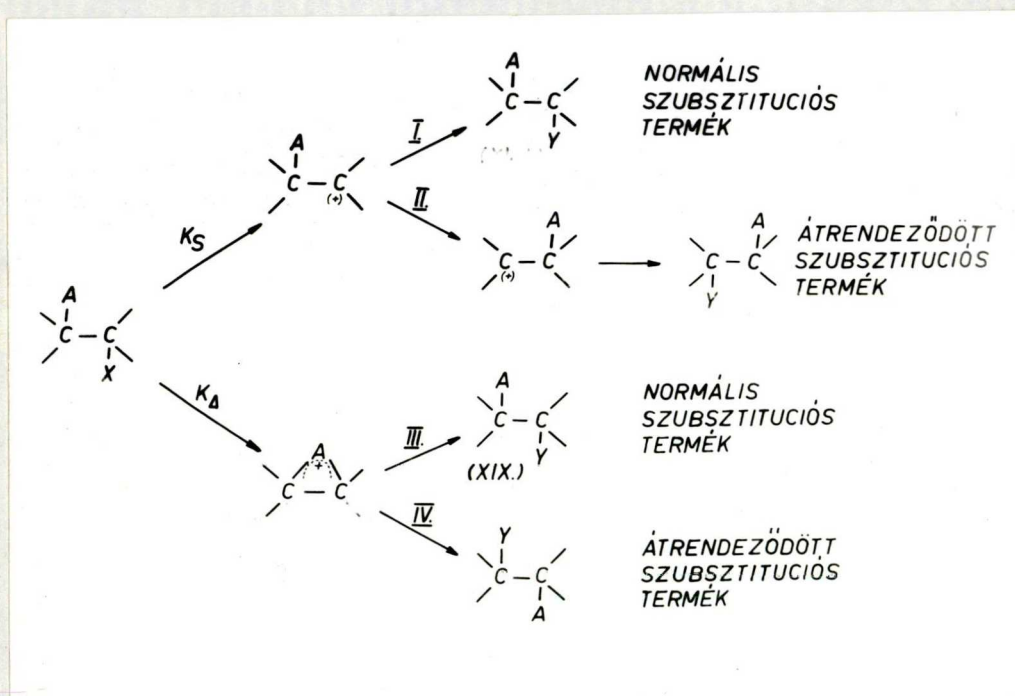
A szomszédcsoporthatás kölcsönhatását nemcsak a végtermék analízisével, hanem a reakciósebesség tanulmányozásával is észlelhetjük. Ha a szomszédcsoporthatás által stabilizált termék kialakulása a sebességhatározó lépéshez tartozik, akkor lényeges befolyással van a reakciósebességre, s ilyenkor a reakciósebesség mérése nagy szerepet játszik a szomszédcsoporthatás részvétel vizsgálatában [13].

A szomszédcsoporthatás és részvétel lehetőségeit a reakciósebesség változása a következőképpen tükrözheti:

Reagál egy R-X vegyület szomszédcsoporthatás nélkül S_N1 mechanizmus szerint, a reakció sebességét meghatározó lépés az R^+ , X^- ionok keletkezése.

Szomszédcsoporthatás jelenlétében (k_s), annak

hatására különösen β -helyzetben, megváltozik - nő vagy csökken - a reakciósebesség egy faktoral, mely közelítőleg kiszámítható [7].



Előfordulhat, hogy az ionizációkor képződött nyílt karbonium ionból egy következő lépésben a szomszédcsoport részvételével gyűrűs termék jön létre, de

mivel ez már nem a sebességmeghatározó lépéshez tartozik, a reakció sebessége nem, vagy alig változik.

Amennyiben a szomszédcsoport elektronpárjával résztvesz az ionizációban (k_{Δ}), 10^{11} -en nagyságrenddel is megnőhet a reakciósebesség [14]. Ha a belépő szubsztituens Y az oldószer disszociált terméke, akkor van szolvólizisről szó.

S.Winstein szolvólizis során vizsgálta a szomszédcsoport részvételt és összehasonlította a szima szolvolitikus reakciók sebességét azokkal, amelyeknél a szomszédcsoport beavatkozhat a reakcióba [15]. A két reakciótypust egymással versenyben lévőnek tekintette és a relatív sebességi állandót a szomszédcsoport részvétel mértékének megállapítására használta fel.

Ha:

k a mért reakciósebességi konstans,

k_s reakciósebességi konstans egyszerű szolvólizis esetén,

k_{Δ} ugyanabban az oldószerben szomszédcsoport részvétellel mért reakciósebességi állandó,

k_c arra az idealizált esetre vonatkozó reakciósebességi állandó, ha az oldószer nukleofil részvétele nélkül megy végbe a helyettesítés,

akkor:

$$\frac{k_{\Delta}}{k_s} = \frac{\frac{k_{\Delta}}{\bar{k}_c}}{\frac{\bar{k}_s}{\bar{k}_c}} = \frac{k}{k_s} - 1$$

ahol: $\frac{k_{\Delta}}{k_c}$ szomszédcsoport részvételére bekövetkező aktiválási energiacsökkenés mértéke, ha a hányados értéke nagy, akkor van szó szomszédcsoport részvételről.

A szomszédcsoport által bekövetkező aktiválási energiacsökkenés a

$$L = RT \ln \frac{k_{\Delta}}{k_c}$$

képlettel adható meg, az összefüggés a nyílt és gyűrűs karbonium kation között lévő szabad energiakülönbség, ezt néhány csoportra kiszámították. A kapott értékek a következők:

I = 8,49, OAc = 4,60, Br = 3,53 OCH₃ = 0,86,
kcal/mol 25°C-on [16].

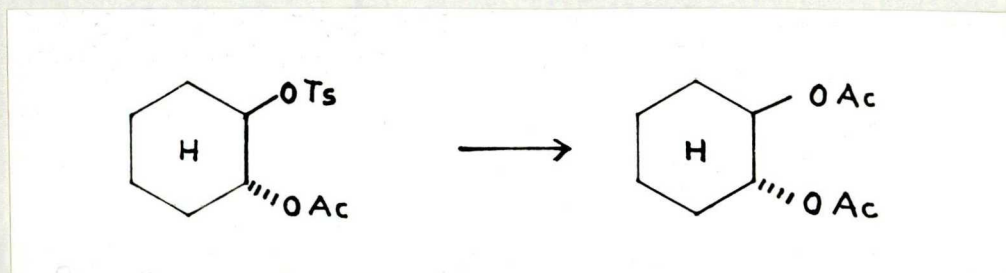
Szomszéd reaktív szubsztituensként működhet halogén, nitrogén és kéntartalmú csoport, oxigéntartalmú funkciók, mint oxidion, hidroxil-, alkoxi-,

karboxi- és karbonészter-csoportok, hidrogén, valamint telített vagy telítetlen szénhidrogén nyíltláncú és gyűrűs rendszerek.

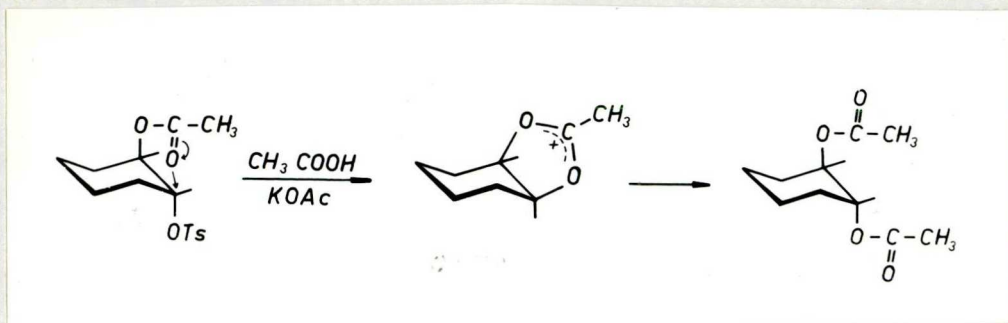
(AcO-5) részvétel

Winstein és munkatársai különösen behatóan vizsgálták a szerves vegyületekben fontos és gyakran előforduló acetilcsoport, mint szomszédcsoporthelyettesítést [17].

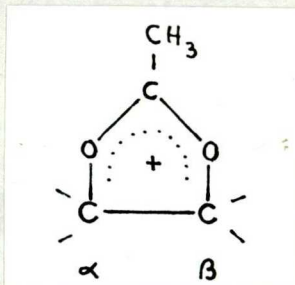
Megállapították, hogy a transz-2-acetoxi-ciklohexil-p-toluolszulfonát konfiguráció megtartással alakul át diacetáttá száraz jégcetben kálium-acetát jelenlétében:



Ezt a reakciót azzal magyarázták, hogy a szomszéd transz orientációjú acetoxi-csoport gyűrűs intermedier képzéssel beavatkozik a helyettesítési reakcióba:



a létrejött köztitermék reagál acetáttal második inverzióval [18]. Optikailag aktív kiindulási anyag racem diacetátot ad, mint az a szimmetrikus szerkezetből következik. A reakció sebességének meghatározó lépése az öttagu gyűrűs, kétszeres reakciókészségű (ambidens) szimmetrikus acetoxonium ion



képződése. Az öttagu acetoxonium ion általános jelölése az irodalomban: AcO-5.

Az elsőrendű sebességi állandók relatív értéke a kettes helyzetben helyettesítőt nem tartalmazó vegyület és a *cisz*-*transz* izomereknél jégecetben 99,7°C-on a következő:

ciklohexil-*p*-toluolszulfonát: 1.00

transz-2-acetoxi-ciklohexil-*p*-toluolszulfonát: 0.30

cisz-2-acetoxi-ciklohexil-*p*-toluolszulfonát: 4.50×10^{-4} .

A cisz és transz izomerek közötti lényeges sebességi különbség oka a szomszédcsoport részvétel, mely beleszól a köztitermék keletkezésébe.

Ha a szomszédos helyettesítőt S-A jelzéssel szimbolizáljuk, a sebességet meghatározó ion szerkezete:



lehet.

Az eredmények Winstein és munkatársai szerint arra mutatnak, hogy a transz-2-acetoxi-ciklohexil-p-toluolszulfonát ionizációja a gyűrűs I., a cisz-2-acetoxi-ciklohexil-p-toluolszulfonát ionizációja pedig a II. számú karbonium kationhoz vezet, - annál is inkább, mivel a cisz helyzetű szomszédcsoport nem létesíthet inverzióval öttagu gyűrűs köztiterméket lényeges feszülés nélkül - s ez utóbbi tulnyomóan transz szerkezetű végterméket ad.

A nyitott szerkezetű karbonium kationon keresztül történő ionizáció a szomszédos acetoxicsoport elektronvonzó hatása miatt lényegesen lassabban megy végbe, mint a szubsztituálatlan alapvegyületé.

B/I. 1-3 helyzetű szomszédcsoport részvétel

(AcO-6) részvétel

Intézetünkben az (AcO-6) általános képlettel jellemezhető szomszédcsoport részvételt a 2-hidroximetil-ciklohexanol cisz és transz módosulatából elkészíthető vegyes p-toluolszulfonil-acetil észtereken tanulmányoztuk [19]:



E rendszereken végzett preparatív szolvólízis és annak kinetikai mérése a hármasként lévő acetoxi csoport részvételt tisztázták, továbbá összehasonlításra adtak alkalmat a Winstein-iskola által tanulmányozott 1,2-acetoxi-vegyületek reakcióival.

Az összevetés eredménye pontosan tükrözi a két rendszer különbségét, amely fennáll a két csoport

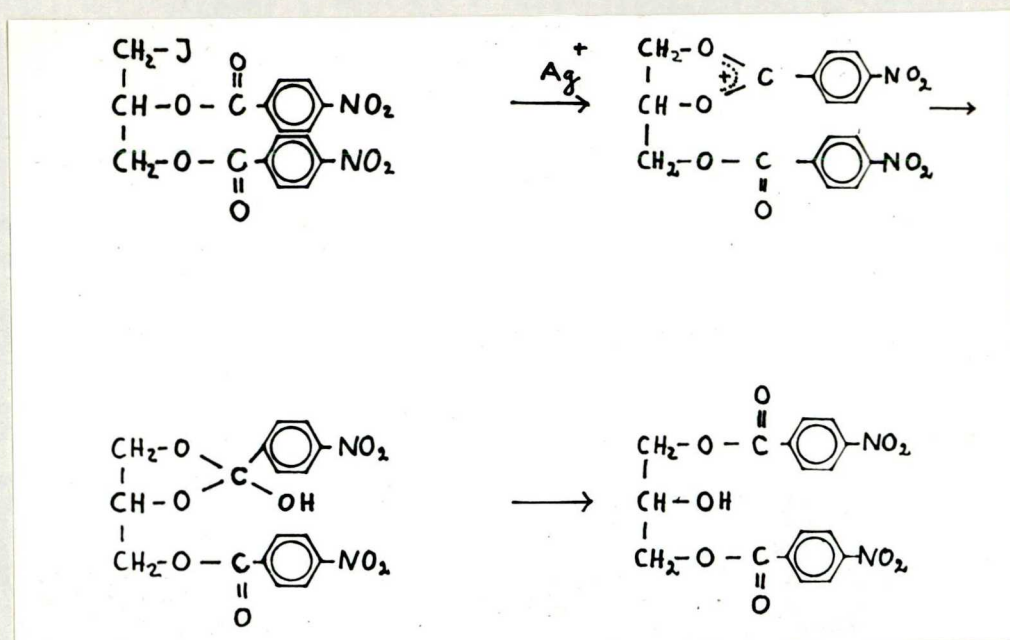
egymástól való távolsága, e távolságból következően az acetoxicsoport eltérő induktív effektusában, a szubsztituensek primer, illetve szekunder rendűségében és a köztitermék energetikai viszonyaiban. A preparatív körülmények között végzett szolvólízis és az azt követő végtermék-analízis, valamint a reakciósebességi vizsgálatok egybehangzó eredményeket szolgáltatottak.

B/II. (BzO-5) és (BzO-6) részvétel

Számos reakció ismeretes az irodalomban, amelyekben a benzoilcsoport működik közre nukleofil szubsztitúciókban.

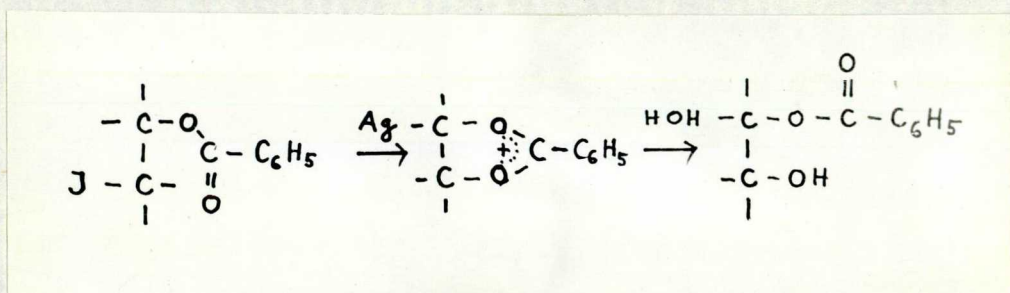
E.Fischer 1920-ból származó munkája benzoilcsoport és szubsztituált származékainak részvételét tettelezte fel glicerín halogénszármazékának reakciójakor. A glicerín 1-jód-2,3-di-p-nitrobenzoát ezüstkarbonát jelenlétében vizes izopropilalkoholban történő hidrolízisének a glicerín 1,3-di-p-nitrobenzoáthoz jutott el, a benzoilcsoport közreműködésével.

A szubsztitúciós reakcióknál tapasztalt benzoilcsoport részvételt később, főleg a cukorkémia te-



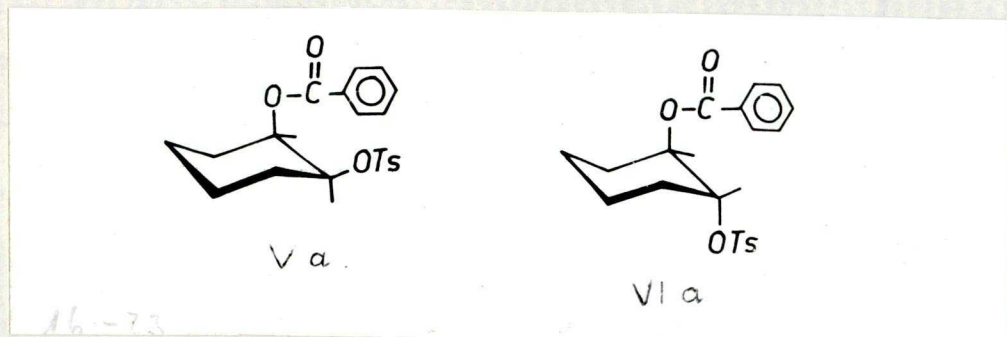
rületén sztereoizomer cukrok előállításánál többször felhasználták [21], [22].

Megemlíthetjük még az u.n. Prévost-reakciót [23], amelyet olefinvegyületek cisz hidroxilálásánál észleltek. Ennek során az öttagu benzoxonium-kation képződik és bomlása a megfelelő cisz-hidroxi-monobenzoáthoz vezet:

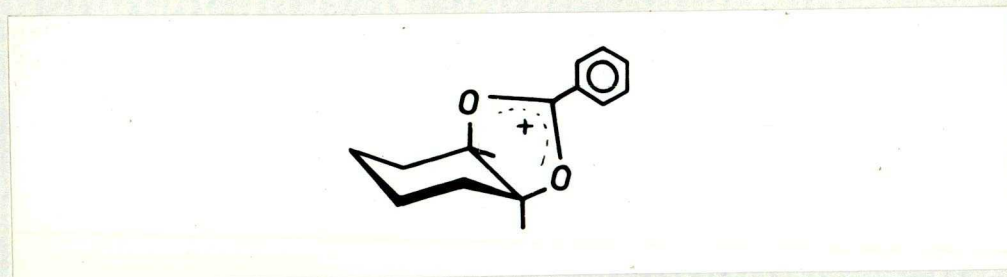


Intézetünkben a benzoilcsoport részvétel viselkedését a (BzO-5) rendszer tanulmányozásával kezd-

tük, e célból elkészítettük a cisz- és transz-2-benzoil-ciklohexil-p-toluolszulfonátot [24]:

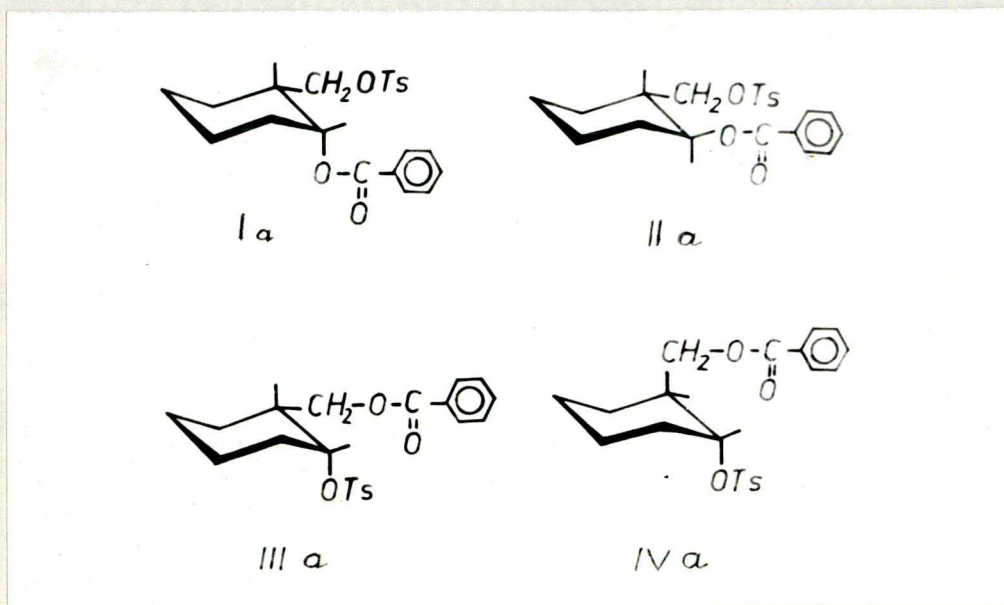


A vegyületek viselkedése analóg volt a Winstein és munkatársai által vizsgált acetilszármazékok kémiai tulajdonságaival. Benzoilsoport részvételt sikerült a transz-származékok esetében kimutatni öttagú benz-oxonium kation átmeneti termék keletkezése után:

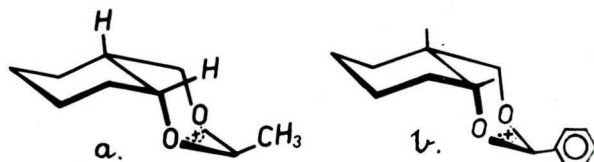


Az 1,2-diolok vegyes p-toluolszulfonsav-benzoésav észtereinél jelentkező benzoilsoport részvételt tanulmányoztuk 1,3-rendszereken is. E célból elkészítettük a cisz- és transz-2-p-toluolszulfonil-oximetil-ciklohexilbenzoátot (I/a, II/a), valamint a cisz- és transz-2-benzoil-oximetil-ciklohexil-p-

-toluolszulfonátot (III/a, IV/a).



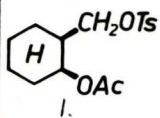
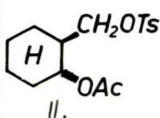
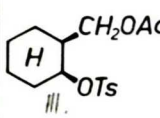
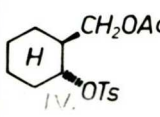
A cisz- és transz-2-hidroximetil-ciklohexanolból készíthető négy-négy izomer toluolszulfonát-acetát és toluolszulfonát-benzoát-származék vizmentes jégecetben, káliumacetát jelenlétében végzett acetolizise a végtermék analízis alapján a cisz-2-p-toluolszulfonil-oximetil-ciklohexil-acetát és a transz-2-acetoximetil-ciklohexil-p-toluolszulfonát esetében azonos köztiterméken, a szomszédos acetoxi részvételével acetoxonium (a) kationon, illetve a benzoiloxi csoport részvételével a benzoxonium (b) kationon keresztül történik.



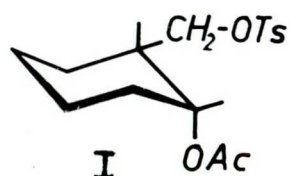
Ezzel szemben a másik két izomerpárnál a transz-2-p-toluolszulfonil-oximetil-ciklohexil-acetát, valamint a transz-2-p-toluolszulfonil-oximetil-ciklohexil-benzoát és a cisz-2-acetoximetil-ciklohexil-p-toluolszulfonát, valamint a cisz-2-benzoximetil-ciklohexil-p-toluolszulfonát hasonló reakciójánál a lehetséges transz-1,3-dioxadekalin típusu köztitermék képződése nem következett be.

A gyűrűs acetoxonium ion köztiterméket bizonyították a végtermék gázkromatográfiás és infravörös analizise alapján és az acetoxonium kation fluoroborát sója formájában történt leválasztásával [25].

Káliumacetát jelenlétében, száraz jégecetben, az elegy forráspontján végrehajtott szolvólizis-termékek arányát az alábbi táblázat tartalmazza [26]:

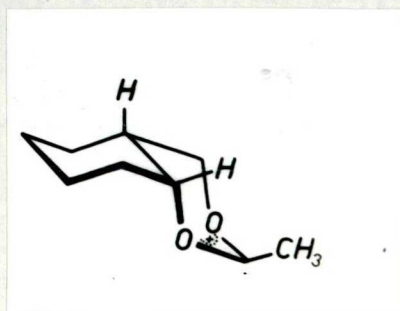
	DIACETÁT%	CISZ:TRANSZ	ÖSSZES OLEFIN %
 I.	92	75:25	8
 II.	95	0:100	5
 III.	3	0:100	97
 IV.	71	70:30	29

E táblázat alapján a kísérleti eredményeket így foglalhatjuk össze:

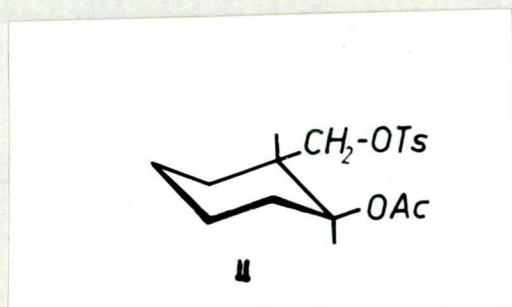


cisz-p-toluolszulfonil-oximetil-ciklohexil-acetát

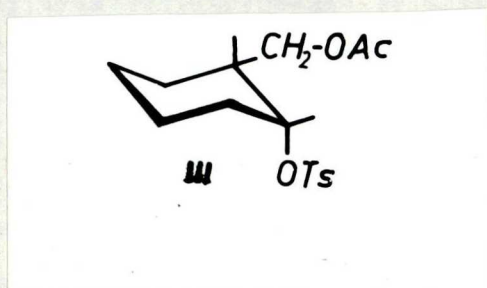
acetolizisekor keletkező cisz-transz diacetátkeverék részleges inverzióra utal. Feltételezhetjük, hogy a primer hidroxilcsoportot észteressítő p-toluolszulfonil csoport ionizációjában résztvesz a szekunder hidroxilcsoport acetátja S_N1 reakcióval létrehozva a gyűrűs köztiterméket:



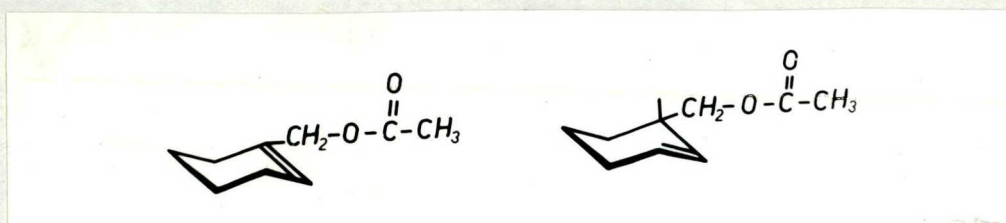
Az acetoxi kation nukleofil acetáttal történő felnyitása két helyen következhet be: a C_4 -es azénatomon retenciával cisz diacetátot, vagy a C_9 -es szénatomon inverzióval transz diacetátot eredményezve.



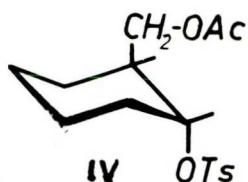
transz-2-p-toluolszulfonil-oximetil-ciklohexil-acetát acetolizise az eredeti konfiguráció megtartását igazolja, a folyamat szomszédcsoport részvétel nélkül játszódik le, egyszerű szolvolitikus szubsztitúció történik.



cisz-2-acetoximetil-ciklohexil-p-toluolszulfonát acetolizise nagy mennyiségű olefinjellegű vegyület képződéséhez vezetett, kis mennyiségű transz konfigurációjú hidroximetil-ciklohexil-diacetát képződése mellett. Az elimináció termékei Δ_1 - és Δ_2 -acetoximetil-ciklohexénnek bizonyultak [26]:

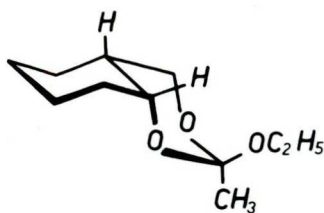


Az eredmények igazolják, hogy a reakció szomszédcsoport részvétele nélkül játszódik le. Az elimináció, mint a cisz konfigurációjú vegyületeken történő ionizáció termékének a karbonium kation stabilizálódási irányának utja, irodalmi adatokból ismeretes [27].



transz-2-acetoxi-ciklohexil-p-toluolszulfonát acetolizisekor keletkező végtermékek, nagyobb mennyiségű részleges inverzióval létrejött diacetátkeverék és kisebb mennyiségű olefin keletkezése azt támasztja alá, hogy a reakció első lépésében "nyílt" karbonium ion jön létre, stabilizálódása egyrészt szomszédcsoport részvétellel acetoxonium ionon keresztül, másrészt deprotonálódással olefin képződéséhez vezet, az acetoxonium ion felnyílási helye szerint cisz-, illetve transz-di-acetátot eredményez. A képződött olefin pedig Δ_2 -acetoximetil-ciklohexén.

A fenti elgondolások helyességét a preparatív körülmények között elvégzett etanolizis is alátámasztotta [28]. Káliumacetát jelenlétében végzett etanolizisnél a szomszédcsoport részvétellel lejátszódó folyamatok köztiterméke:



a cisz-2-metil-2-etoxi-1,3-dioxa-dekalin az I-ből 71 %-os, a IV vegyületből 22,5 %-os nyeredékkal keletkezett. A kétszeres reakciókészségű kation izolálása is megtörtént fluoro-*borát* sója alakjában.

A (BzO-6) szomszédcsoport részvétel vizsgálatára elkészített transz-2-benzoil-oximetil-ciklohexil-p-toluolszulfonátból és a cisz-2-p-toluolszulfonil-ciklohexil-benzoátból keletkezett kétszeres reakciókészségű cisz-2-fenil-1,3-dioxonium kation képződését a preparatív alkoholizis terméke és fluoro-*borát* sója igazolta [24].

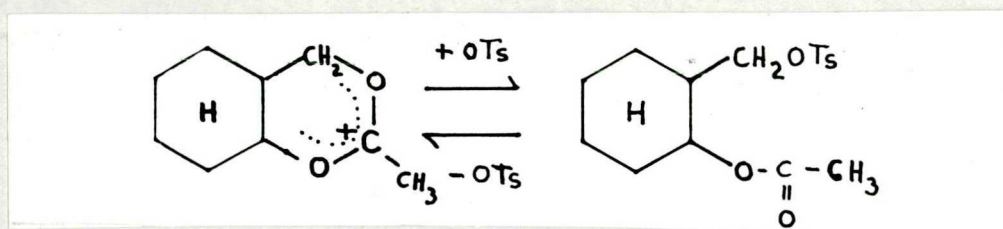
Ugyanakkor benzoil szomszédcsoport részvétel nem lehetett megfigyelni sem a transz-2-p-toluolszulfonil-oximetil-ciklohexil-benzoát, sem a cisz-2-benzoiloximetil-ciklohexil-p-toluolszulfonát esetében, tehát az acetoxicsoporthoz észlelt megfigyeléshez hasonlóan transz szerkezetű köztitermék nem keletkezett.

C. Kinetikai mérések értékelése

I. Acetolizis

Izomer 2-hidroximetil-ciklohexanol vegyes p-toluolszulfonát-acetát és -benzoátszármazékok szol-

volizisét kinetikai mérésekkel követtük. A méréseket száraz jégacetben, valamint kb. 0,05 mol koncentráció káliumacetát jelenlétében száraz jégacetben végeztük, 0,04–5 mol koncentrációju oldatokban. Káliumacetát hozzáadásával végzett kísérletek eredményei megbízható sebességi konstansokat adtak, míg káliumacetát nélkül általában az állandók kissé alacsonyabbak voltak. A leggyorsabban, szomszédcsoport részvétellel lejátszódó cisz primer tozilátok konstansai káliumacetát hozzáadása nélkül erősen csökkenő értékeket adtak. Ennek az a magyarázata, hogy a keletkezett hattagu gyűrűs köztitermék karbonium ion a képződött toluolszulfosavval újból reakcióba lép és a reakciót megfordítja:



Az aktiválási energiaértékeket és az abból kapott aktiválási entrópia adatait azokból a konstansokból számítottuk, amelyek a káliumacetátok jelenlétében végrehajtott kísérletek eredményei.

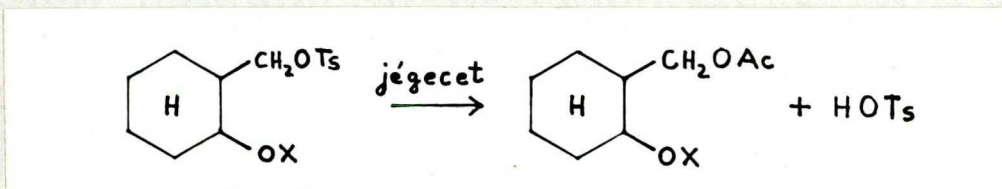
A szomszédcsoport részvétel mértékének vizsgálata céljából összehasonlításuképpen elvégeztük a p-

-toluolszulfonil-oximetil-ciklohexán szolvólizisét is.

A kinetikai eredmények összefoglalását az I., II. és III. táblázat tartalmazza. Az acetolízis eredményeit összefoglaló táblázatok egyike (III.) összehasonlítás céljából magában foglalja a Winstein és munkatársai által vizsgált *cisz-transz-2-acetoxi-ciklohexil-tosilátok* kinetikai adatait [28], illetve az általuk nem tanulmányozott 2-benzoiloxi-származékok kinetikai vizsgálatainak eredményeit is.

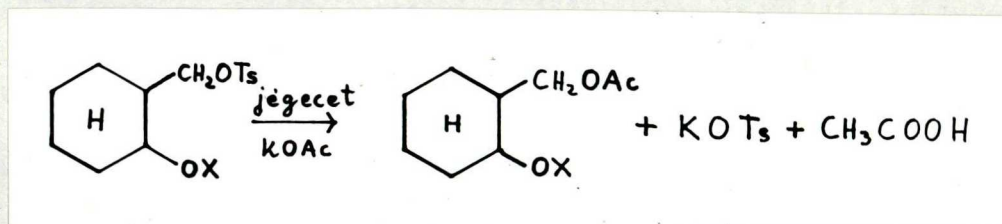
A szolvolitikus reakció lefutását titrálással követtük a diészterek sorában lejátszódó reakció alapján:

a) abszolút jégecetben:



a toluolszulfonsav képződését jégecetes nátriumacetát oldattal mérjük.

b) száraz jégecetben káliumacetát jelenlétében:



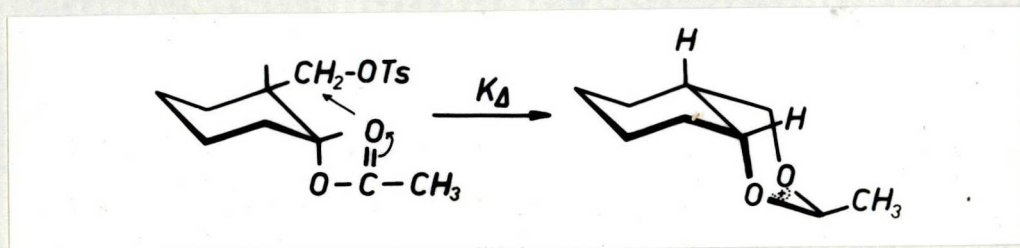
a tozilát anion és káliumacetát közötti reakció képezi alapját a reakció követésének, abszolút jégecetben a K^+ ionok fogyását követjük jégecetes perklórsav mérőoldattal.

Az I. táblázat tartalmazza a primer tozilcsoportot hordozó 1,3-diészterek acetolizisének kinetikai eredményeit $100^{\circ}C$ -on, a táblázat élén a primer tozilát "alapvegyület", a p-toluolszulfonát-oximetil-ciklohexán adatait.

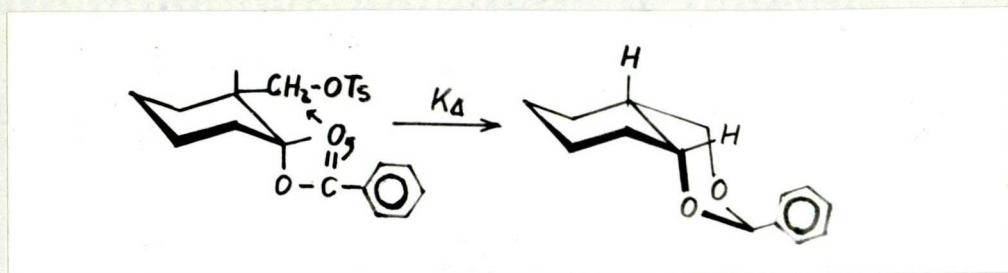
A II. táblázat a szekunder tozilát 1,3-diészterek kinetikai eredményeit foglalja össze, összehasonlítva az adatokat a primer, illetve szekunder "alapvegyületekkel".

A vizsgálatok eredménye szerint a primer tozilésztterek sorában a helyettesítőt nem tartalmazó, összehasonlító alapvegyületként vizsgált p-toluolszulfonil-oximetil-ciklohexán szolvilizise a leglassabb folyamat (A). Ha az alapvegyület reakciókészségét egynek vesszük, a primer tozilátok közül a cisz vegyületek (I és I/a) reakciósebessége rendkívül meggyorsul; a cisz-p-toluolszulfonil-oximetil-ciklohexil-acetát kereken 468-szor, a cisz-2-p-toluolszulfonil-oximetil-ciklohexil-benzoát 353-szor szolvilizál gyorsabban. A cisz vegyületek reakciókészségének ilyen nagymértékű meggyorsulása szomszédcsoporthoz részvételre mutat.

Az I vegyület acetoxicsoportja nukleofil oxigénjén keresztül támadást intéz a szomszédos szolvilizált karbóniumkationra, egy hattagu gyűrűs, pozitív töltést hordozó acetoxonium kialakulása közben:

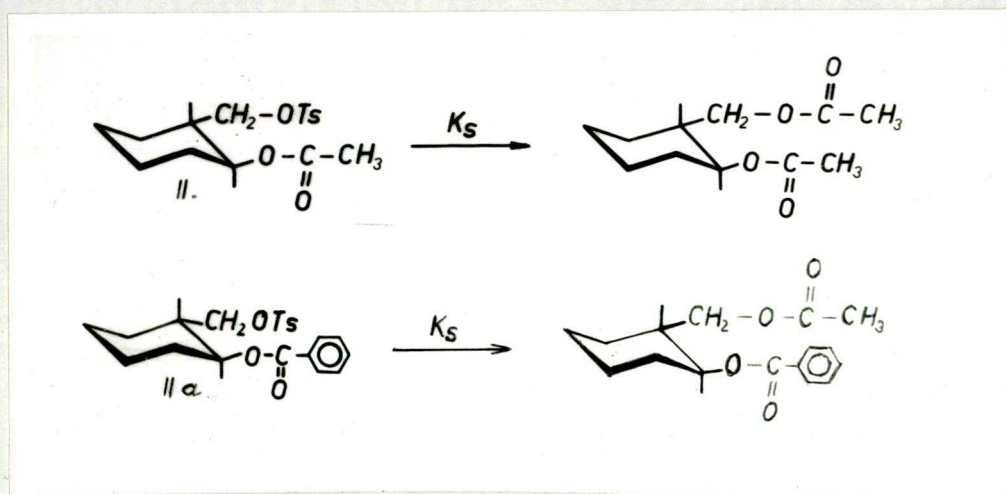


A cisz-benzoil-származék I/a köztitermékének, a benzoxonium-kationnak keletkezése:



Nincs ilyen feltűnő különbség a reakciókészségben a primer transz vegyületek esetében. Az acetyl-származék II 4,6-szer, a benzoilszármazék II/a 6,7-szer szolvilizál gyorsabban.

A primer alapvegyület, A és a primer transz vegyületek, II és II/a esetében feltehetően egyszerű szolvólizis - oldószer közreműködésével végbemenő szubsztitúció - történik, melynek sebességét a transz vegyület másik szubsztituense valószínűleg kismértékű szomszédcsoport részvétellel meggyorsítja:



Szekunder tozilátészterek 100°C -on végzett acetolízisének eredményeit a II. táblázat alapján a következőkben foglalhatjuk össze:

A ciklohexil-tozilát (B) reakciósebességét egynek véve, a cisz acetilvegyület (V) 0,34-, a benzoilvegyület 0,30- (IV), a transz acetilvegyület (IV) 0,23-, a benzoilszármazék 0,13-a az összehasonlító alapvegyület (B) reakciósebességének. A reakciósebes-

ség mindkét izomerpárnál lelassul. A kinetikai mérés egyiknél sem utal szomszédcsoporthoz részvételre. Ugyanakkor a transz szekunder vegyületek preparatív szolvólizise gyűrűs köztitermék keletkezését mutatta ki. Itt tehát feltehetően a reakciósebességet meghatározó lépésnél még nem történik szomszédcsoporthoz részvétel, az ionizációkor nyílt karbonium kation képződik, ez egy következő lépésben gyűrűt zár, de minthogy ez a lépés már nem szól bele a reakciósebességet meghatározó szakaszba, elmarad a reakció feltűnő meggyorsulása, mely a szomszédcsoporthoz részvétel jellemzője.

A cisz szekunder tozilátok acetolizise azonos nagyságrendben van a transz vegyületekével, valamivel gyorsabban reagálnak. A $k_{\text{cisz}}/k_{\text{transz}}$ arány acetilvegyületeknél 1,47, benzoilszármazékoknál 2,30. Köztitermék a cisz vegyületeknél preparatív nem volt kimutatható, szomszédcsoporthoz részvétel másodlagosan sem történik. A vegyületek nagymértékben eliminációt szenvednek, ezt a preparatív vizsgálatok is mutatták, és az acetolizis reakciókinetikai követése mellett az olefin típusu vegyület keletkezését is követtük. A cisz szekunder vegyületek sorában a reakciósebességi állandók kismértékben csökkenő tendenciát mutattak.

Érdekes következtetések vonhatók le a vegyületek aktiválási energia- és aktiválási entrópia-érté-

keinek összehasonlításakor. Következtethetünk a reakció finomabb mechanizmusára, a szolvólizis molekularitására.

Általánosan ismert, hogy az intermediereként keletkező ionok nagy energiatartalma miatt az S_N1 típusu reakciók rendszerint relative magas aktiválási energiát igényelnek. Az aktiválási entrópia ezzel szemben gyakran alacsony, nulla, vagy csak kissé negatív érték. Az S_N1 típusu reakcióknál a képződött kation a kiindulási állapothoz képest fellazítást jelent, a 109° vegyértékszög 120° -ra módosul. Az S_N2 reakciók ellenben nem jutnak a szabad ionok energiagazdag állapotába, hanem egy átmeneti állapoton mennek keresztül, amelyet az jellemez, hogy a kötéshasadás és -képződés szinkron fut le, egy fázisban sem keletkeznek szabad ionok. Az aktiválási energia ezért kisebb, mint az S_N1 reakcióknál. Az aktiválási entrópia viszont bimolekulás reakcióknál magas lehet, erősen negatív értéket vehet fel az átmeneti állapot bonyolult felépítése miatt.

Tehát a reakciórend mint matematikai alak, ha nem is felel meg feltétlenül a molekularitásnak - pl. a szolvolitikus reakciók során a nagy oldószerfelesleg miatt kinetikusan elsőrendű sebességi állandókat számítottunk - az aktiválási értékek utalást jelen-

tenek a molekularitásra.

Irodalmi adatok szerint is ismeretes, hogy helyzetizomer alkiltozilátok szolvólizise primer észtercsoport reakciójánál várhatóan S_N2 mechanizmus szerint fut le, míg szekunder vegyületeknél monomolekulás nukleofil szubsztitúció történik [29].

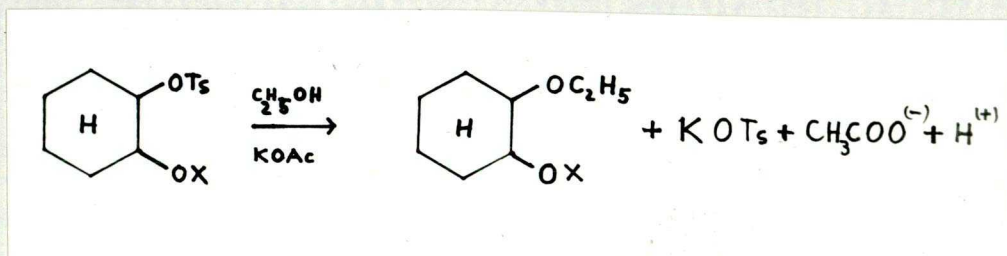
Az általunk vizsgált vegyületek körében a szolvolitikus reakció mechanizmusának pontosabb felderítésénél is alkalmaztuk ezt a törvényszerűséget. A IV. és V. táblázatban szerepelnek a vegyületek különböző hőmérsékleten mért reakciósebességi állandóiból összeállított aktiválási energia- és aktiválási entrópia-értékei.

Mint a táblázatokból látható, a primer tozilátok aktiválási energia-értékei relative alacsonyabbak, 23 - 26,000 kcal/mol közé esnek. Az aktiválási entrópia-adatok viszonylag erősebben negatív zónába esnek, -10, -24 e.u. közé. Ezzel szemben a szekunder tozilátok magasabb aktiválási igénye fejeződik ki a kapott 27 - 30,000 kcal/mol aktiválási energia-értékek és a nulla körüli aktiválási entropiaegység S_N1 mechanizmusra enged következtetni a vegyületek sorában.

II. Alkoholizis

A cisz-transz-2-p-toluolszulfonil-oximetil-ciklohexil-acetátok és -benzoátok, valamint a 2-acetoximetil-, illetve 2-benzoil-oximetil-p-toluolszulfonátok alkoholizisének kinetikáját is elvégeztük. A méréseket kb. 0,05 mol koncentrációju oldatokban, kb. 0,05 mol koncentráció káliumacetátot tartalmazó abszolút etanolban, továbbá metanolban, valamint néhány mérést n-propanolban hajtottunk végre.

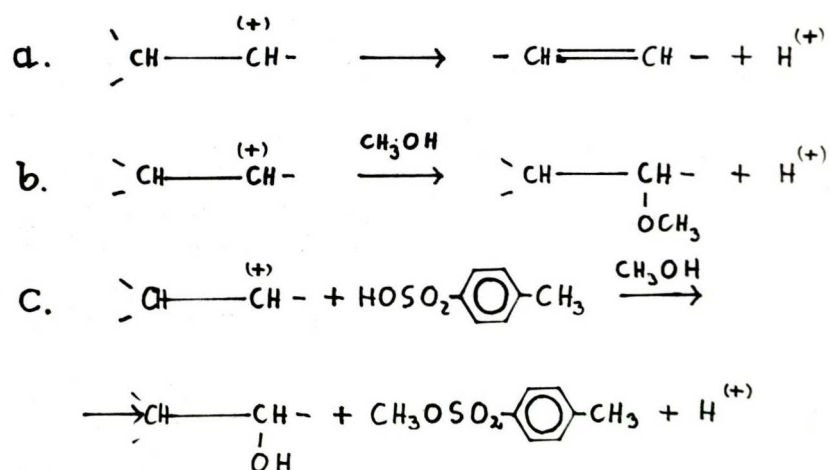
Az alkoholizis reakciókinetikai követése titrálással történt. A titráló oldat 0,05 N vizes NaOH-oldat volt, mellyel a káliumacetátból szabaddá tett acetátionok mennyiségét mértük. A szolvolizis folyamán az ionizáció következtében keletkezett toluolszulfonát anion ekvivalens mennyiségű acetátiont szabadít fel:



Az alkoholizisnél a fő reakcióirány mellett mellékreakciók játszódnak le, amelyek befolyásolják a végtermékek mennyiségét és minőségét, így a felszabaduló

toluolszulfonát ionnal is reakcióba lépnek 27/a, b .

A reakciótermékek között telitetlen vegyület, éter és másodrangú alkohol található. Képződésük a kialakult karbonium kationból kézenfekvő:



A reakció sebességét meghatározó lépést, az ionizációt nem zavarják a mellékreakciók, azonban a kinetikai mérés szempontjából lényeges, hogy a c./ folyamat során az oldószerrel észtert képez a toluolszulfonsav és elvész a titrálás számára. A reakció előrehaladtával a reakciósebességi állandók csökkenő tendenciát mutatnak. A sebességi állandó csökkenése

a hőmérséklet emelésével még inkább nő.

A reakciósebességi állandók csökkenése miatt és mivel e változás a hőmérséklettől is függ, nem lehetett az alkoholizis aktiválási energiájának pontos értékét kiszámítani. A számított értékek nem voltak reálisak, sem a kezdeti, sem a félidő körül számított sebességi állandók átlagából.

Legmegbízhatóbb értékeket a primer cisz tozilátok szolgáltatottak, vagyis azok a vegyületek, amelyeknél gyűrűs köztitermék képződik szomszédosoport részvétellel s ennek következtében erősen meggyorsul a reakció sebessége és az észteresedési folyamat kisebb mértékű.

A VI. táblázatban foglaltuk össze az alkoholizis sebességi állandóit azon vegyületek közül, amelyeknél a reakció legalább 25 %-os összátalakulásig futott le az időben és a sebességi állandók csökkenése nem volt olyan mértékű, hogy a középértékek számítása az adatok erős torzítását jelentené.

Összehasonlítás céljából a táblázat tartalmazza az acetolizis sebességi állandóit, s ez jól tükrözi az oldószerek közti különbséget, ami megnyilvánul specifikus szolvatáló vagy u.n. ionizációs képességükben.

III. Szolvolizis dioxán/víz elegyben.

30 % vizet tartalmazó dioxánban végzett kísérletek csak a cisz-2-p-toluolszulfonil-ciklohexil-acetát esetében (I) vezettek eredményre. Ez is újabb bizonyítékát szolgáltatotta a szomszédcsoporthoz részvételnek. Ugyanis a csak relatíve gyorsan - -75°C -on 3672 mp félidővel - lejátszódó hidrolizis során kaptunk megbízható sebességi konstansokat. Azoknál a reakcióknál, amelyek a szomszédcsoporthoz részvétele nélkül játszódnak le, s nincs gyűrűzárási reakció, vagy a gyűrűzárási reakció - az acetoxonium ion kialakulása - csak másodlagos, viz-dioxán milióban a reakció követése kinetikailag nem értékesíthető, mert mindkét észtercsoport hidrolizise bekövetkezik. A diészterek 1 moljára 2 mol NaOH fogyasztást észlelünk, mindehhez járul még az elimináció is, mely hasonlóképpen növekvő NaOH fogyasztásra, illetve toluolszulfonsav képződéshez vezet.

IV. Kinetikai mérések kivitelezése.

A kinetikai méréseket megfelelő száraz oldószerekben, illetve vizes dioxánban hajtottuk végre, általában $0,05\text{ mol}$ koncentrációban. Az abszolút oldó-

szerek víztartalmát Karl Fischer-oldattal ellenőriztük.

Az anyagokat mérés után szobahőmérsékleten mérőlombikban oldottuk, majd 6-7 ml-es részletekben 10 ml-es ampullákban forrasztottuk le. A $\pm 0,10^{\circ}\text{C}$ -ra állandó hőmérsékletet biztosító termosztátban, megfelelő hőmérsékleten lejátszódó reakciót az ampullák jeges vízben való lehűtésével fagyasztottuk be. Szobahőmérsékletre való felmelegedés után pontosan kétjelű 5 ml-es pipettával alikvot részt kivéve, titráltunk. Nulla időt a megfelelő hőmérséklet elérésétől kezdve számítottunk, vagyis a kezdeti koncentrációt az adott hőmérsékletre felmelegedett ampulla titrálási adataiból vettük. Azoknál a kísérleteknél, ahol káliumacetátot adtunk az anyagokhoz, melegítés nélkül is ellenőriztük a káliumacetát koncentrációt.

A titrálást 10 ml-es mikrobürettával végeztük 0,01 ml-es pontossággal. Káliumacetát hozzáadása nélkül jégecetben hosszabb reakcióidő után az ampullák tartalma kissé megbarnult.

A kísérleteknél használt káliumacetátot gondosan szárított és foszforpentoxid felett tartott p.a. készítményből vettük.

Acetolizis során az indikátor brómfenolkék volt. Jégecetben az indikátort kb. 0,10 %-os oldat-

ban, azaz hidegen telített oldatában használtuk. Savas oldatban szintelen, semleges oldatban enyhe sárga és lugos közegben élénk sárga színnel jelez.

Savas titráló oldatként száraz jégecetben oldott 0,05 N perklórsavat, lugos titráló oldatként nátriumacetát jégecetes oldatát alkalmaztuk.

Abszolút alkoholban való szolvolizisnél 0,05 N vizes NaOH-oldattal titráltunk. Az indikátor brómtimolkék volt, mely savanyu oldatban élénk sárga színű, semleges oldatban zöld és lugos oldatban kék színnel indikál.

A dioxán-víz elegyben végzett hidrolizis-mintákat brómtimolkék indikátor jelenlétében 0,05 N vizes NaOH-oldattal titráltuk.

A jégecetes mérőoldatok beállítását p.a. KHCO_3 -tal végeztük. A képződött telítetlen szénhidrogének meghatározását Kaufmann módszere szerint végeztük [30]. A kinetikai mérésre felhasznált és megtitrált 5 ml-es alikvot részlethez Kaufmann-oldatot adunk olyan mennyiségben, hogy az a várható olefinvegyület-hez viszonyítva kb. 20 % brómfelesleget tartalmazzon és kb. 20 perces várakozás után a fel nem használt brómot jodometriásan mérjük. Kaufmann-oldat készítése száraz metanol felhasználásával történik. A metanolt szobahőmérsékleten nátriumbromiddal telítjük,

majd közelítőleg 0,05 N koncentráció eléréséhez szükséges brómot adagolunk hozzá.

Kinetikai mérés eredményeinek kiszámítása

Sebességi állandó.

Elsőrendű sebességi állandók kiszámítása
algebrai módszerrel a

$$k = \frac{2,303}{t} \ln \frac{a}{(a - x)}$$

képlet alapján történt, ahol

a = a kezdeti anyagkoncentráció,

x = az időben átalakult anyag mennyisége mol/literben kifejezve,

t = a mért reakcióidő másodpercekben.

A grafikai módszerrel történő kiértékelésnél a $\log \frac{a}{(a-x)}$ értékét az idővel (mp-ekben) szemben ábrázolva, a mérési pontokon meghuzott egyenesből kaptuk a sebességi konstanst, olyan módon választva a koordináta méreteit, hogy az egyenes meredeksége lehetőleg 45° körül legyen.

Az aktiválási energiát a sebességi konstanstok segítségével az Arrhenius tapasztalati képletből

az ismert egyenlet alapján számítottuk ki:

$$\Delta E_{\text{akt.}} = \frac{4,576 \cdot T_1 \cdot T_2 \log\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{T_2 - T_1}$$

illetve legalább három különböző hőmérsékleten mért sebességi állandó segítségével grafikusan, $\log k$ -t az $\frac{1}{T}$ függvényében ábrázolva kapott egyenesből, melynek iránytangense: $\frac{\Delta H^\ddagger}{2,303 \cdot R}$

Az aktiválási entrópia kiszámítása a

$$\Delta S^\ddagger = 4,576 \left(\log k + \frac{\Delta H^\ddagger}{4,576 \cdot T} - \log \frac{k}{h} T \right)$$

egyenletből történt.

I.

ACETOLIZIS

A. Para-toluolszulfonil-oximetil-ciklohexán

$a = 0,04453 \text{ mol}, \text{ KOAc} = 0,0528 \text{ mol} \quad t = 100,2^{\circ}\text{C}$

$\text{id}\delta(\text{sec})$	$(a-x)$	$k_1 \cdot 10^6 \cdot \text{sec}^{-1}$	
17940	0,04059	5,150	
23160	0,03959	5,083	
25800	0,03840	5,033	$1/2 = 136790 \text{ sec}$
32520	0,03757	5,233	
35820	0,03721	5,016	$k_1 = 5,066 \cdot 10^{-6} \cdot \text{sec}^{-1}$
39720	0,03666	4,883	

$a = 0,04372 \text{ mol}, \text{ KOAc} = 0,04578 \text{ mol} \quad t = 117,4^{\circ}\text{C}$

$\text{id}\delta(\text{sec})$	$(a-x)$	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	
8520	0,03746	1,814	
10680	0,03648	1,695	
14520	0,03265	2,011	$1/2 = 38480 \text{ sec}$
17950	0,03159	1,810	
21300	0,03022	1,734	$k_1 = 1,801 \cdot 10^{-5} \cdot \text{sec}^{-1}$
31380	0,02514	1,763	

$a = 0,04491 \text{ mol}, \text{ KOAc} = 0,05284 \text{ mol} \quad t = 125^{\circ}\text{C}$

$\text{id}\delta(\text{sec})$	$(a-x)$	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	
3300	0,04007	3,450	
7740	0,03462	3,366	
10800	0,03102	3,416	$1/2 = 19820 \text{ sec}$
14220	0,02671	3,650	
17880	0,02373	3,566	
22320	0,02075	3,445	$k_1 = 3,496 \cdot 10^{-5} \cdot \text{sec}^{-1}$
24540	0,01859	3,583	



Aktiválási energia

$t^{\circ}\text{C}$	100,2	117,5	125
$k_1 \cdot \text{sec}^{-1}$	$5,066 \cdot 10^{-6}$	$1,801 \cdot 10^{-5}$	$3,496 \cdot 10^{-5}$
$\log k$	-5,2953	-4,7447	-4,4564
$\frac{1}{T}$	$2,679 \cdot 10^{-3}$	$2,568 \cdot 10^{-3}$	$2,512 \cdot 10^{-3}$

$$\Delta E^{\ddagger} = \frac{4,576 \cdot 0,652}{0,129 \cdot 10^{-3}} = 23130 \text{ kal/mol}$$

Aktiválási entrópia

$$\Delta H^{\ddagger} = 22388 \text{ kal/mol}, \quad k = 5,066 \cdot 10^{-6}, \quad T = 373,2^{\circ}\text{K}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = 4,576 \left(0,70467 - 6 + \frac{22388}{4,576 \cdot 373,2} - 12,89081 \right)$$

$$\Delta S^{\ddagger} = -23,23 \text{ cal/fok/mol}$$

I. Cisz-2-p-toluolszulfonil-oximetil-ciklohexil-acetát

$a = 0,04856 \text{ mol}, \quad \text{KOAc} = 0,05583 \text{ mol}, \quad t = 60,2^{\circ}\text{C}$

$\text{idő}(\text{sec})$	$(a-x)$	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	
1980	0,04561	3,164	
4140	0,04220	3,393	
6540	0,03913	3,302	
9360	0,03584	3,245	
12480	0,03185	3,178	
16680	0,02858	3,379	$k_1 = 3,266 \cdot 10^{-5} \cdot \text{sec}^{-1}$
19020	0,02640	3,205	

$a = 0,04856 \text{ mol}, \quad \text{KOAc} = 0,05583 \text{ mol}, \quad t = 80^{\circ}\text{C}$

$\text{idő}(\text{sec})$	$(a-x)$	$k_1 \cdot 10^4 \cdot \text{sec}^{-1}$	
900	0,03859	2,550	
1800	0,03111	2,466	
3600	0,02041	2,408	$1/2 = 2874 \text{ mp}$
4800	0,01505	2,433	
5700	0,01256	2,366	
6600	0,01026	2,350	$k_1 = 2,412 \cdot 10^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$
7620	0,00832	2,315	

$a = 0,04856 \text{ mol}, \quad \text{KOAc} = 0,05583 \text{ mol}, \quad t = 89,6^{\circ}\text{C}$

$\text{idő}(\text{sec})$	$(a-x)$	$k_1 \cdot 10^4 \cdot \text{sec}^{-1}$	
510	0,03720	5,227	
720	0,03311	5,319	
920	0,02993	5,261	
1200	0,02561	5,331	$k_1 = 5,271 \cdot 10^{-4}$
1500	0,02220	5,219	

$a = 0,05039 \text{ mol}, \quad \text{KOAc} = 0,05583 \text{ mol}, \quad t = 100,4^{\circ}\text{C}$

$\text{idő}(\text{sec})$	$(a-x)$	$k_{\perp} \cdot 10^3 \cdot \text{sec}^{-1}$	
135	0,03729	2,338	
240	0,02799	2,455	
360	0,02249	2,300	$1/2 = 4,9 \text{ mp}$
495	0,01689	2,233	
600	0,01279	2,283	$k_{\perp} = 2,3218 \cdot 10^{-3}$

Acetolizis KOAc hozzáadása nélkül

$a = 0,04897 \text{ mol}, \quad t = 80^{\circ}\text{C}$

$\text{idő}(\text{sec})$	$(a-x)$	$k_{\perp} \cdot 10^4 \cdot \text{sec}^{-1}$
600	0,04442	1,626
1320	0,04156	1,243
1860	0,03958	1,143
2760	0,03672	1,083
4080	0,03177	1,074
5280	0,02872	1,010

$a = 0,04886 \text{ mol}, \quad t = 100,3^{\circ}\text{C}$

$\text{idő}(\text{sec})$	$(a-x)$	$k_{\perp} \cdot 10^3 \cdot \text{sec}^{-1}$
180	0,03908	1,240
360	0,03336	1,060
560	0,02926	0,930
720	0,02686	0,831
900	0,02296	0,838
1080	0,02126	0,771
2120	0,01856	0,760

Aktiválási energia

$t^{\circ}\text{C}$	60,2	80	89,6
$k_1 \cdot \text{sec}^{-1}$	$3,2665 \cdot 10^{-5}$	$2,4125 \cdot 10^{-4}$	$5,2714 \cdot 10^{-4}$
$\log k$	-4,4859	-3,6175	-3,2780
$\frac{1}{T}$	$3,001 \cdot 10^{-3}$	$2,832 \cdot 10^{-3}$	$2,757 \cdot 10^{-3}$

$$\Delta E^{\ddagger} = \frac{4,576 \cdot 0,53}{0,106 \cdot 10^{-3}} = 22880 \text{ kal/mol}$$

Aktiválási entrópia

$$\Delta H^{\ddagger} = 22179 \text{ kal/mol}, \quad k = 2,4125 \cdot 10^{-4}, \quad T = 353^{\circ}\text{K}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = 4,574 (0,38247 - 4 = \frac{22179}{4,574 \cdot 353} - 12,86663)$$

$$\Delta S^{\ddagger} = -12,60 \text{ kal/fok/mol}$$

II. Transz-2-p-toluolszulfonil-oximetil-ciklohexil-acetát

Acetolizis KOAc hozzáadásával = 0,05285 mol

a = 0,05083

t = 90,4°C

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^6 \cdot \text{sec}^{-1}$	
8640	0,04742	8,039	
15720	0,04492	7,864	
24780	0,04151	8,178	
33480	0,03201	7,903	
40680	0,03697	7,813	
47880	0,03447	8,110	
53280	0,03379	7,663	$k_1 = 7,938 \cdot 10^{-6} \cdot \text{sec}^{-1}$

a = 0,0508 mol

t = 96,2°C

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	
8280	0,04515	1,431	
14490	0,04152	1,476	
21600	0,03788	1,361	
28500	0,03424	1,386	
36000	0,03061	1,406	
43200	0,02833	1,353	
50400	0,02515	1,396	$k_1 = 1,4012 \cdot 10^{-5} \cdot \text{sec}^{-1}$

a = 0,04534 mol

t = 100,7°C

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	
3060	0,04215	2,381	
13200	0,03322	2,346	
16380	0,03085	2,351	
20940	0,02762	2,366	$1/2 = 29440 \text{ mp}$
24300	0,02571	2,333	
27180	0,02396	2,346	$k_1 = 2,353 \cdot 10^{-5} \cdot \text{sec}^{-1}$

a = 0,04536 mol

t = 117,5°C

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	
8520	0,02326	7,662	
10680	0,01935	7,978	
14520	0,01465	7,784	
17950	0,01113	7,828	
21300	0,00800	8,149	$k_1 = 7,880 \cdot 10^{-5}$

Acetolizis KOAc hozzáadása nélkül

$a = 0,04847 \text{ mol}$

$t = 85^{\circ}\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^6 \cdot \text{sec}^{-1}$	
4260	0,04752	4,622	
11520	0,04595	4,636	
18540	0,04453	4,575	
21840	0,04391	4,526	
33900	0,04155	4,545	
40140	0,04044	4,514	$k_1 = 4,569 \cdot 10^{-6}$

$a = 0,05016 \text{ mol}$

$t = 100,2^{\circ}\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	
1920	0,04809	2,183	
3660	0,04631	2,183	
6660	0,04364	2,080	
8940	0,04166	2,066	$1/2 = 32920 \text{ mp}$
12090	0,03909	2,050	
14760	0,03691	2,080	
16680	0,03534	2,100	
18960	0,03366	2,100	$k_1 = 2,1052 \cdot 10^{-5}$

Aktiválási energia

$t^{\circ}\text{C}$	90,2	96,2	100,7	117,5
$k_1 \cdot \text{sec}^{-1}$	$7,938 \cdot 10^{-6}$	$1,4012 \cdot 10^{-5}$	$2,3538 \cdot 10^{-5}$	$7,880 \cdot 10^{-5}$
$\log k$	-5,1002	-4,8535	-4,6282	-4,1034
$\frac{1}{T}$	$2,752 \cdot 10^{-3}$	$2,708 \cdot 10^{-3}$	$2,676 \cdot 10^{-3}$	$2,561 \cdot 10^{-3}$

$$\Delta E^{\ddagger} = \frac{4,576 \cdot 0,37}{0,070 \cdot 10^{-3}} = 24180 \text{ kal/mol}$$

Aktiválási entrópia

$$\Delta H^{\ddagger} = 23458 \text{ kal/mol} \quad k = 7,938 \cdot 10^{-6} \quad T = 363,4^{\circ}\text{K}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = 4,574 \left(0,89971 \cdot 10^{-6} + \frac{23458}{4,574 \cdot 363,4} - 12,87924 \right)$$

$$\Delta S^{\ddagger} = -17,70 \text{ kal/fok/mol}$$

III. Cisz-2-acetoximetil-ciklohexil-p-toluolszulfonát

a = 0,04851 mol

KOAc = 0,03870 mol

t = 75°C

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	
5280	0,04382	1,928	
9880	0,04139	1,788	
11700	0,03801	2,086	
19260	0,03370	1,892	$k_1 = 1,905 \cdot 10^{-5} \cdot \text{sec}^{-1}$
30066	0,02798	1,832	

a = 0,04930 mol

KOAc = 0,05061 mol

t = 95°C

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^4 \cdot \text{sec}^{-1}$	
360	0,04705	1,299	
780	0,04480	1,228	
2400	0,03636	1,268	
3840	0,03018	1,278	$k_1 = 1,277 \cdot 10^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$
6660	0,02099	1,312	

a = 0,04950 mol

KOAc = 0,05335 mol

t = 100,6°C

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^4 \cdot \text{sec}^{-1}$	
240	0,04652	2,588	
420	0,04498	2,280	$1/2 = 3130 \text{ mp}$
660	0,04293	2,158	
780	0,04200	2,059	$k_1 = 2,214 \cdot 10^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$
905	0,04138	1,984	

Aktiválási energia

$t^{\circ}\text{C}$	75	95	100,6
$k_1 \cdot \text{sec}^{-1}$	$1,906 \cdot 10^{-5}$	$1,277 \cdot 10^{-4}$	$2,214 \cdot 10^{-4}$
$\log k$	-4,720	-3,894	-3,655
$\frac{1}{T}$	$2,873 \cdot 10^{-3}$	$2,717 \cdot 10^{-3}$	$2,676 \cdot 10^{-3}$

$$\Delta E^{\ddagger} = \frac{4,576 \cdot 0,64}{0,098 \cdot 10^{-3}} = 27890 \text{ kal/mol}$$

Aktiválási entrópia

$$\Delta H^{\ddagger} = 27200 \text{ kal/mol}, \quad k = 1,905 \cdot 10^{-5}, \quad T = 348^{\circ}\text{K}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = 4,576 \left(0,27989 - 5 + \frac{27200}{4,576 \cdot 348} - 12,86044 \right)$$

$$\Delta S^{\ddagger} = -2,29 \text{ kal/fok/mol}$$

IV. Transz-2-acetoximetil-ciklohexil-p-toluolszulfonát

$a = 0,04474 \text{ mol}, \quad \text{KOAc} = 0,04620 \text{ mol}, \quad t = 70,5^{\circ}\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^6 \cdot \text{sec}^{-1}$	
12840	0,04229	4,489	
18840	0,04087	4,810	
27840	0,03907	4,873	
36420	0,03747	4,873	
44040	0,03588	5,014	$k_1 = 4,865 \cdot 10^{-6} \cdot \text{sec}^{-1}$
53160	0,03406	5,133	

$a = 0,04889 \text{ mol}, \quad \text{KOAc} = 0,05284 \text{ mol}, \quad t = 80^{\circ}\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	
2520	0,04725	1,356	
5520	0,04437	1,757	
11100	0,04190	1,390	$1/2 = 46660 \text{ mp}$
15840	0,03892	1,440	
20580	0,03594	1,495	$k_1 = 1,485 \cdot 10^{-5} \cdot \text{sec}^{-1}$
26460	0,03275	1,513	

$a = 0,04925 \text{ mol}, \quad \text{KOAc} = 0,04620 \text{ mol}, \quad t = 90,3^{\circ}\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	
2820	0,04289	4,912	
6180	0,03664	4,790	
8220	0,03425	4,421	
11100	0,03084	4,220	
13080	0,02755	4,444	
15840	0,02403	4,533	$k_1 = 4,572 \cdot 10^{-5} \cdot \text{sec}^{-1}$
24840	0,01539	4,685	

$a = 0,04441 \text{ mol}, \quad \text{KOAc} = 0,05583 \text{ mol}, \quad t = 100,6^{\circ}\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^4 \cdot \text{sec}^{-1}$	
960	0,03869	1,445	
1860	0,03326	1,553	
3660	0,02540	1,525	$1/2 = 4604 \text{ mp}$
4860	0,02125	1,516	
6735	0,01607	1,510	
7950	0,01358	1,491	$k_1 = 1,5051 \cdot 10^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$
9000	0,01155	1,496	

Acetolizis KOAc hozzáadása nélkül

$$a = 0,04170 \text{ mol,}$$

$$t = 100,8^{\circ}\text{C}$$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^4 \cdot \text{sec}^{-1}$	
1200	0,03560	1,318	
2640	0,02926	1,341	
3730	0,02483	1,393	$1/2 = 4835 \text{ mp}$
4980	0,01981	1,495	
6300	0,01646	1,475	
7630	0,01311	1,516	$k_1 = 1,433 \cdot 10^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$
8580	0,01156	1,495	

$$a = 0,04896 \text{ mol,}$$

$$t = 80^{\circ}\text{C}$$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	
1800	0,04801	1,098	
5580	0,04621	1,035	
9060	0,04466	1,013	$1/2 = 62450 \text{ mp}$
14820	0,04149	1,116	
21120	0,03826	1,165	$k_1 = 1,1096 \cdot 10^{-5} \cdot \text{sec}^{-1}$
25380	0,03800	1,231	

Aktiválási energia

t °C	70,5	80	90,3	100,6
k ₁ . sec ⁻¹	4,865.10 ⁻⁶	1,4308.10 ⁻⁵	4,572.10 ⁻⁵	1,5051.10 ⁻⁴
log k	-5,313	-4,844	-4,339	-3,822
$\frac{1}{T}$	2,911.10 ⁻³	2,832.10 ⁻³	2,752.10 ⁻³	2,676.10 ⁻³

$$\Delta E^{\ddagger} = \frac{4,576 \cdot 0,55}{0,084 \cdot 10^{-3}} = 29930 \text{ kal/mol}$$

Aktiválási entrópia

$$\Delta H^{\ddagger} = 29200 \text{ kal/mol}, \quad k = 4,572 \cdot 10^{-5}, \quad T = 363,3^{\circ}\text{K}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = 4,574 \left(0,66011^{-5} + \frac{29200}{4,574 \cdot 363,3} - 12,87913 \right)$$

$$\Delta S^{\ddagger} = +1,56 \text{ kal/fok/mol}$$

I/a. Cisz-2-p-toluolszulfonil-oximetil-ciklohexil-benzoát

$a = 0,04631 \text{ mol}, \quad KOAc = 0,05268 \text{ mol}, \quad t = 70,3^{\circ}\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	
3540	0,03596	7,149	
4560	0,03305	7,398	
5940	0,03032	7,182	
7140	0,02787	7,112	$k_1 = 7,242 \cdot 10^{-5} \cdot \text{sec}^{-1}$
8340	0,02505	7,370	

$a = 0,04819 \text{ mol}, \quad t = 81,4^{\circ}\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^4 \cdot \text{sec}^{-1}$	
900	0,03705	2,921	
1800	0,02889	2,843	
2610	0,02282	2,864	
3495	0,01883	2,689	
4200	0,01536	2,723	
4740	0,01317	2,737	$k_1 = 2,791 \cdot 10^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$
5460	0,01078	2,762	

$a = 0,04045 \text{ mol}, \quad t = 89,6^{\circ}\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^4 \cdot \text{sec}^{-1}$	
600	0,02841	5,890	
1020	0,02234	5,820	
1500	0,01697	5,792	
2117	0,01180	5,820	
2520	0,00961	5,704	
2915	0,00762	5,727	$k_1 = 5,767 \cdot 10^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$
3720	0,00503	5,604	

$a = 0,04819 \text{ mol}, \quad t = 100,4^{\circ}\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^3 \cdot \text{sec}^{-1}$	
300	0,02710	1,919	
613	0,01655	1,744	
900	0,01078	1,664	$1/2 = 387 \text{ mp}$
1205	0,00620	1,702	
1800	0,00361	1,918	$k_1 = 1,789 \cdot 10^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$

Aktiválási energia

$t^{\circ}\text{C}$	70,3	81,4	89,6	100,4
$k_1 \cdot \text{sec}^{-1}$	$7,242 \cdot 10^{-5}$	$2,791 \cdot 10^{-4}$	$5,765 \cdot 10^{-4}$	$1,789 \cdot 10^{-3}$
$\log k$	-4,1401	-3,5542	-3,2391	-2,7472
$\frac{1}{T}$	$2,913 \cdot 10^{-3}$	$2,821 \cdot 10^{-3}$	$2,757 \cdot 10^{-3}$	$2,678 \cdot 10^{-3}$

$$\Delta E_{\text{akt.}} = \frac{4,576 \cdot 0,34}{0,060} = 25930 \text{ kal/mol}$$

Aktiválási entrópia

$$\Delta H^{\ddagger} = 25190 \text{ kal/mol}, \quad k = 1,7894 \cdot 10^{-3}, \quad T = 373,4^{\circ}\text{K}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = 4,576 (0,25271 \cdot 10^{-3} + \frac{25190}{4,576 \cdot 373,4} - 12,89093)$$

$$\Delta S^{\ddagger} = -4,10 \text{ kal/mol/fok}$$

II/a. Transz-2-p-toluolszulfonil-oximetil-ciklohexil-benzoát

$a = 0,04807 \text{ mol}, \quad \text{KOAc} = 0,05268 \text{ mol}, \quad t = 81,4^{\circ}\text{C}$

$\text{id}\delta(\text{sec})$	$(a-x)$	$k_1 \cdot 10^6 \cdot \text{sec}^{-1}$
6540	0,04647	5,151
14220	0,04458	5,291
21960	0,04329	4,766
38100	0,04011	4,753
48480	0,03733	5,217
55980	0,03633	5,003
67860	0,03434	4,957

$$k_1 = 5,019 \cdot 10^{-6} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$a = 0,04146 \text{ mol}, \quad t = 90^{\circ}\text{C}$

$\text{id}\delta(\text{sec})$	$(a-x)$	$k_1 \cdot 10^6 \cdot \text{sec}^{-1}$
8410	0,03878	7,947
17290	0,03610	8,008
24550	0,03409	7,973
32830	0,03188	8,004
40450	0,02997	8,022

$$k_1 = 7,99 \cdot 10^{-6} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$a = 0,04807 \text{ mol}, \quad t = 100,2^{\circ}\text{C}$

$\text{id}\delta(\text{sec})$	$(a-x)$	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$
3090	0,04300	3,608
7350	0,03712	3,437
10470	0,03354	3,438
17430	0,02638	3,443
21630	0,02280	3,371

$$k_1 = 3,459 \cdot 10^{-5} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$a = 0,04183 \text{ mol}, \quad t = 111,7^{\circ}\text{C}$

$\text{id}\delta(\text{sec})$	$(a-x)$	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$
3420	0,03286	7,055
5460	0,02839	7,098
6960	0,02584	6,922
9300	0,02202	6,899
11880	0,01839	6,919
15840	0,01421	6,814

$$k_1 = 6,951 \cdot 10^{-5} \cdot \text{sec}^{-1}$$

Aktiválási energia

$t^{\circ}\text{C}$	81,4	90	100,2	111,7
$k_1 \cdot \text{sec}^{-1}$	$5,0197 \cdot 10^{-6}$	$7,9908 \cdot 10^{-6}$	$3,459 \cdot 10^{-5}$	$6,951 \cdot 10^{-5}$
$\log k$	-5,2993	-5,0974	-4,4610	-4,1579
$\frac{1}{T}$	$2,821 \cdot 10^{-3}$	$2,754 \cdot 10^{-3}$	$2,679 \cdot 10^{-3}$	$2,599 \cdot 10^{-3}$

$$\Delta E_{\text{akt.}} = \frac{4,576 \cdot 0,35}{0,060} = 26690 \text{ kal/mol}$$

Aktiválási entrópia

$$\Delta H^{\ddagger} = 25950 \text{ kal/mol}, \quad k = 3,459 \cdot 10^{-5}, \quad T = 373,2^{\circ}\text{K}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = 4,576 \left(0,53895 \cdot 5 + \frac{25950}{4,576 \cdot 373,2} - 12,89080 \right)$$

$$\Delta S^{\ddagger} = -9,98 \text{ kal/mol/fok}$$

III/a. Cisz-2-benzoximetil-ciklohexil-p-toluolszulfonát

$a = 0,04561 \text{ mol}, \quad \text{KOAc} = 0,05268 \text{ mol}, \quad t = 75,4^{\circ}\text{C}$

$\text{id}\delta(\text{sec})$	$(a-x)$	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	
5100	0,04316	1,084	
9960	0,04047	1,201	
14400	0,03909	1,072	
19890	0,03655	1,114	
24000	0,03466	1,146	
24660	0,03390	1,073	$k_1 = 1,115 \cdot 10^{-5} \cdot \text{sec}^{-1}$

$a = 0,0561 \text{ mol}, \quad t = 84,5^{\circ}\text{C}$

$\text{id}\delta(\text{sec})$	$(a-x)$	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	
6540	0,02984	2,805	
11360	0,03305	2,836	
14820	0,02984	3,017	
18420	0,02607	3,037	
22110	0,02417	3,010	
25800	0,02059	3,090	$k_1 = 2,966 \cdot 10^{-5} \cdot \text{sec}^{-1}$

$a = 0,03525 \text{ mol}, \quad t = 90^{\circ}\text{C}$

$\text{id}\delta(\text{sec})$	$(a-x)$	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	
3710	0,02721	6,981	
7815	0,02184	6,127	
10440	0,01868	6,084	
14610	0,01466	6,006	
17940	0,01226	5,888	$k_1 = 6,017 \cdot 10^{-5} \cdot \text{sec}^{-1}$

$a = 0,03525 \text{ mol}, \quad t = 99,7^{\circ}\text{C}$

$\text{id}\delta(\text{sec})$	$(a-x)$	$k_1 \cdot 10^4 \cdot \text{sec}^{-1}$	
695	0,03008	2,283	
1400	0,02614	2,135	
2210	0,02337	1,860	
3115	0,01973	1,863	$1/2 = 3514 \text{ mp}$
5735	0,01264	1,789	
14070	0,00344	1,903	$k_1 = 1,972 \cdot 10^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$

Aktiválási energia

t°C	75,4	84,5	90	99,7
k ₁ .sec ⁻¹	1,115.10 ⁻⁵	2,966.10 ⁻⁵	6,017.10 ⁻⁵	1,972.10 ⁻⁴
log k	-4,9527	-4,5278	-4,2206	-3,7051
$\frac{1}{T}$	2,870.10 ⁻³	2,797.10 ⁻³	2,755.10 ⁻³	2,683.10 ⁻³

$$\Delta E_{\text{akt.}} = \frac{4,576.0,50}{0,0805.10^{-3}} = 28430 \text{ kal/mol}$$

Aktiválási entrópia

$$\Delta H^{\ddagger} = 27740 \text{ kal/mol}, \quad k = 1,115.10^{-5}, \quad T = 348,4^{\circ}\text{K},$$

$$\Delta S^{\ddagger} = 4,576 (0,04727-5 + \frac{27740}{4576.348,4} - 12,86094)$$

$$\Delta S^{\ddagger} = -1,89 \text{ kal/mol/fok}$$

IV/a. Transz-2-benzoximetil-ciklohexil-p-toluolszulfonát

$a = 0,041111 \text{ mol}, \quad \text{KOAc} = 0,05346 \text{ mol}, \quad t = 90^{\circ}\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	
5000	0,03632	2,478	
9980	0,03172	2,599	
13400	0,02936	2,517	
17330	0,02578	2,603	
20595	0,02464	2,486	
24500	0,02214	2,526	$k_1 = 2,535 \cdot 10^{-5} \cdot \text{sec}^{-1}$

$a = 0,041111 \text{ mol}, \quad t = 99,7^{\circ}\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	
675	0,03871	8,894	
1595	0,03574	8,770	
2745	0,03248	8,557	$1/2 = 8078 \text{ mp}$
4475	0,02808	8,520	
6575	0,02406	8,149	$k_1 = 8,578 \cdot 10^{-5} \cdot \text{sec}^{-1}$

$a = 0,04825 \text{ mol}, \quad t = 111,2^{\circ}\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^4 \cdot \text{sec}^{-1}$	
320	0,04334	3,359	
1260	0,03444	2,657	
1620	0,03153	2,627	
2130	0,02826	2,513	
2610	0,02554	2,438	
3075	0,02336	2,360	
3900	0,02008	2,245	$k_1 = 2,599 \cdot 10^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$

Aktiválási energia

$t^{\circ}\text{C}$	90	99,7	111,2
$k_1 \cdot \text{sec}^{-1}$	$2,535 \cdot 10^{-5}$	$8,578 \cdot 10^{-5}$	$2,599 \cdot 10^{-4}$
$\log k$	-4,5960	-4,0666	-3,5852
$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	2,755	2,683	2,602

$$\Delta E_{\text{akt.}} = \frac{4,576 \cdot 1,05}{0,16 \cdot 10^{-3}} = 30030 \text{ kal/mol}$$

Aktiválási entrópia

$$\Delta H^{\ddagger} = 29290 \text{ kal/mol}, \quad k = 8,578 \cdot 10^{-5}, \quad T = 372,7^{\circ}\text{K}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = 4,576 (0,93339 - 5 + \frac{29290}{4,576 \cdot 372,7} - 12,89022)$$

$$\Delta S^{\ddagger} = +0,98 \text{ kal/mol/fok}$$

V/a. Cisz-2-benzoxi-ciklohexil-p-toluolszulfonát

a = 0,04268 mol, KOAc = 0,05346 mol, t = 111,2°C

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^6 \cdot \text{sec}^{-1}$	
60320	0,03831	1,789	
101580	0,03650	1,541	
157200	0,03396	1,455	
183360	0,03188	1,591	
240840	0,09096	1,332	
265080	0,02869	1,499	$k_1 = 1,534 \cdot 10^{-6} \cdot \text{sec}^{-1}$

a = 0,04239 mol,

t = 131°C

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^6 \cdot \text{sec}^{-1}$	
4335	0,04088	8,318	
6975	0,03990	8,687	
19260	0,03568	8,951	
22560	0,03480	8,748	
24660	0,03427	8,626	$k_1 = 8,666 \cdot 10^{-6} \cdot \text{sec}^{-1}$

VI/a. Transz-2-benzoxi-ciklohexil-p-toluolszulfonát

$a = 0,04334 \text{ mol}, \quad \text{KOAc} = 0,05346 \text{ mol}, \quad t = 89,9^{\circ}\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$
7080	0,03160	4,462
9180	0,02902	4,370
17250	0,01986	4,536
20190	0,01708	4,612
24960	0,01389	4,559
33240	0,00951	4,564

$k_1 = 4,517 \cdot 10^{-5} \cdot \text{sec}^{-1}$

$a = 0,04334 \text{ mol}, \quad t = 100,5^{\circ}\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^4 \cdot \text{sec}^{-1}$
1245	0,03498	1,721
1980	0,03080	1,725
2700	0,02722	1,724
3300	0,02448	1,733
3780	0,02265	1,717
4420	0,02015	1,733

$t_{1/2} = 4016 \text{ mp}$
 $k_1 = 1,725 \cdot 10^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$

$a = 0,04237 \text{ mol}, \quad t = 111,2^{\circ}\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^4 \cdot \text{sec}^{-1}$
320	0,03656	4,607
1260	0,02365	4,628
1620	0,02038	4,518
2100	0,01602	4,631
2610	0,01311	4,495
3090	0,01075	4,439
3900	0,00766	4,386

$k_1 = 4,529 \cdot 10^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$

Aktiválási energia

$t^{\circ}\text{C}$	89,9	100,5	111,2
$k_1 \cdot \text{sec}^{-1}$	$4,517 \cdot 10^{-5}$	$1,725 \cdot 10^{-4}$	$4,529 \cdot 10^{-4}$
$\log k$	-4,345	-3,763	-3,344
$\frac{1}{T} 10^3$	2,755	2,677	2,602

$$\Delta E_{\text{akt.}} = \frac{4,576 \cdot 0,33}{0,050 \cdot 10^{-3}} = 30200 \text{ kal/mol}$$

Aktiválási entrópia

$$\Delta H^{\ddagger} = 29460 \text{ kal/mol}, \quad k = 1,7255 \cdot 10^{-4}, \quad T = 373,5^{\circ}\text{K}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = 4,576 \left(0,23692 - 4 + \frac{29460}{4,576 \cdot 373,5} - 12,89115 \right)$$

$$\Delta S^{\ddagger} = +2,54 \text{ kal/mol/fok}$$

II.

ETANOLIZIS

I. Cisz-2-p-toluolszulfonil-oximetil-ciklohexil-acetát

$a = 0,03660 \text{ mol}, \quad \text{KOAc} = 0,05570 \text{ mol}, \quad t = 100,2^\circ\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^3 \cdot \text{sec}^{-1}$	
420	0,02083	1,340	
535	0,01780	1,405	
670	0,01542	1,296	$1/2 = 5384 \text{ mp}$
825	0,01347	1,248	
995	0,01089	1,245	
1130	0,00927	1,246	$k_1 = 1,287 \cdot 10^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$
1245	0,00808	1,230	

$a = 0,03605 \text{ mol}, \quad t = 80^\circ\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^4 \cdot \text{sec}^{-1}$	
1970	0,02645	1,761	
3180	0,02095	1,700	
4320	0,01760	1,660	
5220	0,01557	1,608	
6840	0,01237	1,563	
7920	0,01024	1,588	$k_1 = 1,640 \cdot 10^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$
10380	0,00683	1,601	

$a = 0,04895 \text{ mol}, \quad t = 75^\circ\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	
1765	0,04189	8,815	
2760	0,03879	8,475	
3720	0,03559	8,569	
4620	0,03330	8,339	
5880	0,02968	8,173	$k_1 = 8,440 \cdot 10^{-5} \cdot \text{sec}^{-1}$
7020	0,02739	8,272	

Aktiválási energia

t °C	75	80	100,2
$k_1 \cdot \text{sec}^{-1}$	$8,440 \cdot 10^{-5}$	$1,640 \cdot 10^{-4}$	$1,287 \cdot 10^{-3}$
log k	-4,073	-3,785	-2,890
$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$2,873 \cdot 10^{-3}$	$2,833 \cdot 10^{-3}$	$2,680 \cdot 10^{-3}$

$$\Delta E_{\text{akt.}} = \frac{0,30 \cdot 4,576}{0,05 \cdot 10^{-3}} = 27200 \text{ kcal/mol}$$

Aktiválási entrópia

$$\Delta H^\ddagger = 26500 \text{ kal/mol}, \quad k = 8,440 \cdot 10^{-5}, \quad T = 348^\circ \text{K}$$

$$\Delta S^\ddagger = 4,576 \left(0,92634 - 5 + \frac{26500}{4,576 \cdot 348} - 1031886 \cdot T \right)$$

$$\Delta S^\ddagger = -1,25 \text{ kal/mol/fok}$$

II. Transz-2-p-toluolszulfonil-oximetil-ciklohexil-acetát

$a = 0,03936 \text{ mol}, \quad \text{KOAc} = 0,05570 \text{ mol}, \quad t = 100,3^{\circ}\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$
2280	0,03612	3,766
4380	0,03482	2,798
7320	0,03288	2,468
10630	0,03072	2,332
16500	0,02899	2,066
18055	0,02748	1,938
22800	0,02596	1,816
27300	0,02478	1,695

$k_1 = 2,311 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,04900 \text{ mol}, \quad \text{KOAc} = 0,05592 \text{ mol}, \quad t = 90^{\circ}\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$
4200	0,04671	1,138
7960	0,04518	0,993
14520	0,04308	0,885
19500	0,04175	0,820
25260	0,03965	0,838
31140	0,03850	0,774
35040	0,03752	0,602

$k_1 = 8,640 \cdot 10^{-5}$

III. Cisz-2-acetoximetil-ciklohexil-p-toluolszulfonát

$a = 0,04980 \text{ mol}, \quad \text{KOAc} = 0,05592 \text{ mol}, \quad t = 90^{\circ}\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$
1020	0,04503	9,860
1920	0,04178	9,147
2820	0,03797	9,600
3720	0,03549	9,113
5040	0,03186	8,864
7980	0,02557	8,355
10740	0,02041	8,307

$k_1 = 9,035 \cdot 10^{-5}$

IV. Transz-2-acetoximetil-ciklohexil-p-toluolszulfonát

$a = 0,0462 \text{ mol,}$ $\text{KOAc} = 0,05592 \text{ mol,}$ $t = 90^{\circ}\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	
2940	0,04237	3,195	
5400	0,03958	2,871	
8100	0,03700	2,748	
10860	0,03471	2,517	
16680	0,03011	2,573	
19440	0,02819	2,543	$k_1 = 2,724 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,03772 \text{ mol,}$ $\text{KOAc} = 0,05570 \text{ mol,}$ $t = 100,5^{\circ}\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	
2400	0,02986	9,717	
3600	0,02710	9,180	
4820	0,02455	8,916	
6000	0,02221	8,810	
8760	0,01753	8,748	$k_1 = 9,061 \cdot 10^{-5}$

I/a. Cisz-2-p-toluolszulfonil-oximetil-ciklohexil-benzoát

$a = 0,02318 \text{ mol,}$ $\text{KOAc} = 0,05592 \text{ mol,}$ $t = 75,8^{\circ}\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	
4680	0,01556	8,915	
6900	0,01318	8,047	
8760	0,01087	8,650	
10980	0,00915	8,470	
12180	0,00835	8,386	
15780	0,00584	8,739	$k_1 = 8,534 \cdot 10^{-5}$

$a = 0,02318 \text{ mol,}$ $\text{KOAc} = 0,05592 \text{ mol,}$ $t = 85,9^{\circ}\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^4 \cdot \text{sec}^{-1}$	
1500	0,01702	2,059	
2620	0,01272	2,292	
3900	0,00994	2,304	
5100	0,00782	2,131	
7140	0,00551	2,013	
9300	0,00306	2,178	$k_1 = 2,162 \cdot 10^{-4}$

II/a. Transz-2-p-toluolszulfonil-oximetil-ciklohexil-benzoát

$a = 0,02532 \text{ mol}, \quad \text{KOAc} = 0,05592 \text{ mol}, \quad t = 100,1^\circ\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	
2400	0,02395	2,318	
6420	0,02196	2,253	
13560	0,02009	1,854	
17880	0,01897	1,613	
21060	0,01847	1,497	
33360	0,01735	1,131	$k_1 = 1,777 \cdot 10^{-5} \cdot \text{sec}^{-1}$

III. Cisz-2-acetoximetil-ciklohexil-p-toluolszulfonát

$a = 0,04872 \text{ mol}, \quad \text{KOAc} = 0,05352 \text{ mol}, \quad t = 100,1^\circ\text{C}$

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^4 \cdot \text{sec}^{-1}$	
1500	0,03036	3,143	
2160	0,02881	2,436	
3480	0,02607	1,800	
4500	0,02392	1,584	
5760	0,02273	1,326	
6750	0,02201	1,184	$k_1 = 1,912 \cdot 10^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$

III. Szolvólizis 70 % dioxán - 30 % víz elegyében

I. Cisz-2-p-toluolszulfonil-oximetil-ciklohexil-acetát

a = 0,04650 mol,

t = 75°C

idő(sec)	(a-x)	$k_1 \cdot 10^4 \cdot \text{sec}^{-1}$	
960	0,03877	1,892	
1860	0,03250	1,926	
2760	0,02816	1,818	$t_{1/2} = 3672 \text{ mp}$
3600	0,02430	1,803	
4620	0,02025	1,800	
5340	0,01639	1,953	$k_1 = 1,887 \cdot 10^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$
6000	0,01349	2,063	

I. táblázat

Acetolizis 100°C-on

Primer tozilát-észterek

Vegyület	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	$\tau_{1/2} \text{ sec}$	$\frac{k}{k_H}$	$\frac{k_{\text{cisz}}}{k_{\text{transz}}}$
p-Toluolszulfonil- oximetil -ciklo- hexán (A)	0,50	136790	1	
cisz-2-p- -Toluolszulfonil- -oximetil-ciklo- hexil-acetát (I)	232,18	292	468,5	100,7
transz-2-p- -Toluolszulfonil- -oximetil-ciklo- hexil-acetát (II)	2,35	29440	4,6	
cisz-2-p- -Toluolszulfonil- -oximetil-ciklo- hexil-benzoát (I/a)	178,94	387	353,2	52,5
transz-2-p- -Toluolszulfonil- -oximetil-ciklo- hexil-benzoát (II/a)	3,45	20034	6,7	

II. táblázat

Acetolizis 100°C-on

Szekunder tozilát-észterek

Vegyület	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	$\tau_{1/2 \text{ sec}}$	$\frac{k}{k_H}$ prim	$\frac{k}{k_H}$ szek	$\frac{k_{\text{cisz}}}{k_{\text{transz}}}$
p-Toluolszulfonil- -oximetil-ciklo- hexán (A)	0,50	136790	1		
cisz-2-Acetoxi- metil-ciklohexil- -p-toluolszul- fonát (III)	22,14	3130	43,70	0,34	1,47
transz-2-Acetoxi- metil-ciklohexil- -p-toluolszulfo- nát (IV)	15,05	4604	29,71	0,23	
cisz-2-Benzoxi- metil-ciklohexil- -p-toluolszulfo- nát (III/a)	19,72	3514	38,92	0,30	2,30
transz-2-Benzoxi- metil-ciklohexil- -p-toluolszulfo- nát (IV/a)	8,56	8078	16,93	0,13	
p-Toluolszulfonil- -ciklohexán (B)	64,20	10794			

III. táblázat

Acetolizis 100°C-on

Vegyület	$k_1 \cdot 10^5$ sec ⁻¹	$\tau_{1/2 \text{ sec}}$	$\frac{k}{k_H}$	$\frac{k_{\text{transz}}}{k_{\text{cisz}}}$
p-Toluolszulfonil- -ciklohexán (B) (+)	64,20	10794	1	
cisz-2-Acetoxi- -ciklohexil-p- -toluolszulfonát (V) (+)	0,029		$4,6 \cdot 10^{-4}$	652,0
transz-2-Acetoxi- -ciklohexil-p- -toluolszulfonát (VI) (+)	21,00	3360	0,30	
cisz-2-Benzoxi- -ciklohexil-p- -toluolszulfonát (V/a)	0,048		$7,6 \cdot 10^{-4}$	342,1
transz-2-Benzoxi- -ciklohexil-p- -toluolszulfonát (VI/a)	17,25		0,26	

(+) Winstein, S., Hanson, C., Grunwald, E.: J.Amer.Chem.Soc.
70, 812 (1948).

IV. táblázat

Vegyület	t°C	k ₁ ·10 ⁵ ·sec ⁻¹	ΔE [‡] kcal/mol	log PZ	ΔH [‡] kcal/mol	ΔS [‡] kal/fok/mol
A	100,2	0,50	23,13	7,81	22,38	-23,23
	117,5	1,80				
	125,0	3,49				
I	60,2	3,26	22,88	10,11	22,17	-12,60
	80,0	24,12				
	89,6	52,71				
II	90,4	0,79	24,18	8,99	23,45	-17,70
	96,2	1,40				
	100,7	2,35				
	117,5	7,88				
I/a	70,3	7,24	25,93	11,99	25,18	-4,10
	81,4	27,91				
	89,6	57,65				
	100,4	178,94				
II/a	81,4	0,50	26,69	10,70	25,94	-9,98
	90,0	0,79				
	100,2	3,46				
	111,7	6,74				

V. táblázat

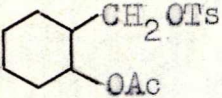
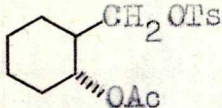
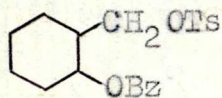
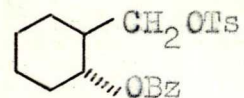
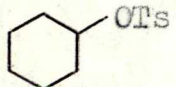
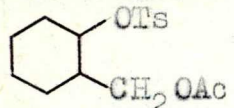
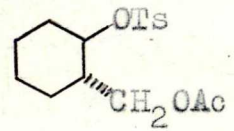
Vegyület	t°C	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	$\Delta E^\ddagger$ kcal/mol	log PZ	$\Delta H^\ddagger$ kcal/mol	$\Delta S^\ddagger$ kal/fok/mol
B	50,0	0,19	27,900	13,20	27,300	-0,60
	74,9	4,27				
	99,7	64,20				
V	99,7	0,029	31,600	11,55	30,860	-6,10
	131,0	0,80				
VI	74,9	1,50	27,600	12,47	26,900	-1,70
	99,7	21,20				
III	75,0	1,90	27,890	12,36	27,300	-2,30
	95,0	12,77				
	100,6	22,14				
IV	70,5	0,48	29,930	13,22	29,200	+1,50
	80,0	1,43				
	90,3	4,57				
	100,6	15,05				

V. táblázat (folytatás)

Vegyület	$t^{\circ}\text{C}$	$k_1 \cdot 10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$	$\Delta E^{\ddagger}$ kcal/mol	log PZ	$\Delta H^{\ddagger}$ kcal/mol	$\Delta S^{\ddagger}$ kal/fok/mol
V/a	99,7 11,8	0,048 0,15 0,86	27,860			
VI/a	85,8 89,9 100,5 111,2	2,68 4,52 17,25 45,29	30,200	13,45	29,458	+2,50
III/a	75,4 84,5 90,0 99,7	1,11 2,97 6,02 19,72	28,430	12,44	27,740	-1,90
IV/a	90,0 99,7 111,2	2,54 8,58 25,99	30,030	13,10	29,289	-0,98

VI. táblázat

Szolvolizis reakciósebességi állandók $10^5 \cdot \text{sec}^{-1}$

Vegyület	t °C	Acetolizis	Etanolizis	Dioxán/ /viz
 I	100 80 75	228,30 24,12	128,70 16,40 8,44	18,87
 II	100 90	2,35 0,79	2,31 0,86	
 Ia	100	178,95	68,40 ⁺	
 IIb	100	3,46	1,77	
 B	75 50	4,27 ⁺⁺ 0,19	1,85 ⁺⁺⁺ 0,14	
 III	100	22,14	19,12	
 IV	100 90	15,04 4,57	9,07 2,74	

+ extrapol.

++ Heck Prelog

+++ Hückel

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Hammett, L.P.: Physical Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York, 1940.
- [2] Steigman, J., Hammett, L.P.: J. Amer. Chem. Soc. 59, 2536 (1937).
- [3] Swain, C. G.: J. Amer. Chem. Soc. 70, 1124 (1948).
- [4] Hughes, E.D., Ingold, Ch.K., Shapiro, U.S.: J. Chem. Soc. 1936, 225.
- [5] Bird, M., Hughes, E.D., Ingold, Ch.K.: J. Chem. Soc. 1954, 634.
- [6] Winstein, S., Grunwald, E., Jones, H.W.: J. Amer. Chem. Soc. 73, 2700 (1951).
- [7] Grunwald, E., Winstein, S.: J. Amer. Chem. Soc. 70, 846 (1948).
- [8] Hückel, W.: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 1. Band. 769. p. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1961.
- [9] Mislow, K., Borcic, S., Prelog, V.: Helv. Chim. Acta 40, 2477 (1957).
- [10] Winstein, S., Lucas, H.J.: J. Amer. Chem. Soc. 61, 1576 (1939).
- [11] Heck, R., Corse, J., Grunwald, E., Winstein, S.: J. Amer. Chem. Soc. 79, 3278 (1957).
- [12] Brown, F., Hughes, E.D., Ingold, C.K., Smith, J.F.: Nature (London) 168, 65 (1951).

- [13] Lwowski, W.: *Angew. Chem.* 70, 483 (1958).
- [14] Winstein, S., Shatovsky, M., Norton, C., Woodward, R.B.: *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 4183 (1955).
- [15] Winstein, S., Lingren, C.R., Marshall, H., Ingraham, L.L.: *J. Amer. Chem. Soc.* 75, 147 (1953).
- [16] Winstein, S., Grunwald, E., Buckles, R.E., Hanson, C.: *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 816 (1948).
- [17] a) Streitwieser, A.: *Chem. Rev.* 56, 571 (1956).
b) Lwowski, W.: *Angew. Chem.* 70, 483 (1958).
c) Capon, B.: *Quart. Rev.* 18, 45 (1964).
- [18] Winstein, S., Hess, H.V., Buckles, R.E.: *J. Amer. Chem. Soc.* 64, 2796 (1942).
- [19] a) Kovács, Ö., Schneider, Gy., L.Láng, K.: *Proc. Chem. Soc.* 1963, 374.
b) Schneider, Gy., Kovács, Ö.: *Chem. Comm.* 1965, 202.
- [20] Fischer, E.: *Ber.* 53, 1921 (1920).
- [21] Ness, R.K.: *J. Org. Chem.* 27, 1155 (1962).
- [22] Baker, B.R., Haines, A.H.: *J. Org. Chem.* 28, 438 (1963).
- [23] a) Prevost, C.: *Compt. rend.* 196, 1129 (1933).
b) Prevost, C., Wiemann, J.: *Compt. rend.* 204, 700 (1937).
- [24] Schneider, Gy., L.Láng, K.: *Chem. Comm.* 1967, 13.

- [25] Schneider, Gy., Kovács, Ö.: Chem. Comm. 1965, 202.
- [26] Schneider Gy.: Kandidátusi értekezés, 1966.
- [27] a) Hückel, W., Sauerland, H.D.: Ann. 592, 204 (1955).
b) Hückel, W., Hanerck, M.: Ann. 616, 18 (1958).
c) Barton, D.H.R., Miller, E.: J. Amer. Chem. Soc. 72, 1066 (1950).
d) Barton, D.H.R., Rosenfelder, W.J.: J. Chem. Soc. 1951, 1048.
- [28] a) Winstein, S., Grunwald, E.: J. Amer. Chem. Soc. 70, 828 (1948).
b) Winstein, S., Morse, B.K.: J. Amer. Chem. Soc. 74, 1133 (1952).
- [29] Pritzkow, W., Schöppler, K.H.: Chem. Ber. 95, 834 (1962).
- [30] Kaufmann, H.P.: Studien auf dem Fettgebiet. Verlag Chemie, Berlin, 1935. 23. p.

TARTALOMJEGYZÉK

ELMÉLETI RÉSZ	1. old.
A/I. Szolvolizis	1. old.
A/II. Szomszédcsőport részvétel	11. "
(AcO-5) részvétel	19. "
B/I. 1-3 helyzetű szomszédcsőport részvétel	
(AcO-6) részvétel	22. "
B/II. (BzO-5) és (BzO-6) részvétel . . .	23. "
C Kinetikai mérések értékelése	
I. Acetolizis	32. "
II. Alkoholizis	41. "
III. Szolvolizis dioxán/víz	
elegyben	44. "
IV. Kinetikai mérések kivitelezése	44. "
KISÉRLETI RÉSZ	49. "
Táblázatok	79. "
Irodalomjegyzék	86. "

Hálás köszönetemet fejezem ki Dr. Kovács Kálmán egyetemi tanárnak, a kémiai tudományok doktorának, az Intézet igazgatójának, hogy támogatta és lehetővé tette az értekezés elkészítését.

Köszönettel tartozom dr. Kovács Ödönnek és dr. Schneider Gyulának, a kémiai tudományok kandidátusainak, a témában nyújtott segítségükért.

