

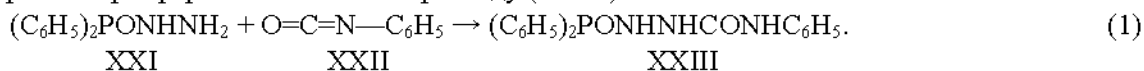
УДК 541.127: 541.128.3:[547.234.1+547.491.4]

КІЛЬКІСНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ РЕАКЦІЇ ГІДРАЗИДУ ДИФЕНІЛФОСФІНОВОЇ КИСЛОТИ З ФЕНІЛІЗОЦІАНАТОМ В РОЗЧИННИКАХ РІЗНОЇ ПРИРОДИ

Одним із важливих факторів, що впливає на швидкість і механізм реакцій, є природа середовища. Рушійною силою основного каталізу в реакціях похідних гідразину з ізоціанатами є донорно-акцепторна взаємодія нуклеофільного реагенту і каталізатора. Розчинники можуть істотно змінювати характер такого процесу, оскільки самі при цьому вступають у взаємодію з компонентами реакції [1].

У зв'язку з цим нами вивчена кінетика реакцій гідразиду дифенілфосфінової кислоти з фенілізоціанатом в різних розчинниках (I-XX) при 25°C. В даній роботі ми вивчили вплив в основному донорних розчинників, здатних до специфічної взаємодії з реагентами. З метою вивчення механізму специфічної сольватації у вказаній реакції досліджувався вплив як чистих розчинників, так і їх суміші з бензолом. В останньому випадку ми виходили з того, що між специфічною сольватацією і каталізмом немає принципових відмінностей.

Встановлено, що реакція гідразиду дифенілфосфінової кислоти (XXI) з фенілізоціанатом (XXII) у вивчених розчинниках, а також у присутності цих розчинників як добавок до бензолу протікає кількісно і незворотно з утворенням фосфоровмісного семикарбазиду (XXIII):



Кінетика представленої реакції описується кінетичним рівнянням другого порядку, про що свідчить лінійна залежність зворотного значення текучої концентрації від часу. Спостережувані константи швидкості $[k_0, \text{л}/(\text{моль}\cdot\text{с})]$, обчислені відповідно до цього рівняння, добре зберігають сталість по ходу процесу.

Вивчення впливу донорних розчинників в суміші з бензолом на швидкість реакції показало, що невеликі добавки донорних розчинників істотно збільшують швидкість реакції (табл. 1). Лінійна залежність між константами швидкості реакцій в бензолі у присутності добавок розчинників і концентрацією цих добавок (до концентрації $m \sim 0.05$ моль/л) свідчить про те, що в суміші бензолу з донорними розчинниками паралельно протікають некаталітичні і каталітичні реакції. У присутності каталізаторів вираз для спостережуваної константи швидкості $[k, \text{л}/(\text{моль}\cdot\text{с})]$ сумарного процесу має вигляд:

$$k = k_{0(6)} + k_b m, \quad (2)$$

де $k_{0(6)}$ - константа швидкості некаталітичної реакції другого порядку в бензолі $[\text{л}/(\text{моль}\cdot\text{с})]$; k_b - константа швидкості реакції, що каталізується донорними розчинниками $[\text{л}^2/(\text{моль}^2\cdot\text{с})]$; m - концентрація каталізатора (моль/л).

Величини спостережуваної константи швидкості k знаходили за рівнянням реакцій другого порядку (табл. 1). Каталітичні константи швидкості k_b , приведені в табл. 1 і 2, визначені за допомогою рівняння (2) за даними табл. 1.

У табл. 2 представлені зведені дані для реакції гідразиду дифенілфосфінової кислоти з фенілізоціанатом в різних розчинниках. Як випливає з табл. 2, найнижча швидкість реакції (k_0) спостерігається в тетрахлорметані (I). Як відомо, цей розчинник відноситься до протоінертних і малополярних розчинників і практично не володіє сольватаційними властивостями. Відсутність такої взаємодії молекул розчинника з реагентами і обумовлює низьку швидкість реакції в цьому розчиннику. Найвища швидкість реакції спостерігається в оксиген- і нітрогенвмісних розчинниках (V-XX) (третинні аміни, сульфоксиди, аміди, ефіри, нітрили і т.д.), що відносяться до електронодонорних і є хорошими акцепторами атомів водню, при утворенні водневих зв'язків в донорно-акцепторних комплексах.

Таблиця 1

Результати дослідження кінетики реакції гідразиду дифенілфосфінової кислоти з фенілізоціанатом при різних концентраціях розчинників як добавок до бензолу ($[гидразид]_0 = [изоціанат]_0 = 0.000625$ моль/л, 25°C)

Номер розчинника	Концентрація розчинника, моль/л	k, л/(моль·с)	k_b , л ² /(моль ² ·с)
I	0.01	0.4416±0.0043	0
	0.02	0.4501±0.0052	0
	0.03	0.4467±0.0048	0
III	0.01	0.4537±0.0032	0.470
	0.02	0.4594±0.0047	0.520
	0.03	0.4641±0.0041	0.503
IV	0.01	0.4543±0.0094	0.530
	0.02	0.4586±0.0054	0.480
	0.03	0.4647±0.0067	0.523
V	0.01	0.4546±0.0031	0.560
	0.02	0.4599±0.0038	0.545
	0.05	0.4746±0.0049	0.512
VI	0.005	0.4516±0.0050	0.520
	0.02	0.4603±0.0057	0.565
	0.03	0.4654±0.0068	0.547
VII	0.001	0.4505±0.0033	1.50
	0.01	0.4664±0.0041	1.74
	0.02	0.4788±0.0052	1.49
VIII	0.001	0.4514±0.0044	2.40
	0.005	0.4617±0.0063	2.54
	0.01	0.4750±0.0087	2.60
IX	0.001	0.4517±0.0042	2.70
	0.0025	0.4552±0.0075	2.48
	0.005	0.4627±0.0068	2.74
X	0.005	0.4691±0.0037	4.02
	0.01	0.4889±0.0041	3.99
	0.02	0.5334±0.0045	4.22
XI	0.005	0.4731±0.0062	4.82
	0.01	0.4962±0.0046	4.72
	0.05	0.6805±0.0079	4.63
XII	0.005	0.4819±0.0034	6.58
	0.0075	0.4980±0.0030	6.53
	0.01	0.5158±0.0053	6.68
XIII	0.001	0.4608±0.0055	11.8
	0.005	0.5135±0.0039	12.9
	0.01	0.5780±0.0046	12.9
XIV	0.001	0.4557±0.0042	6.70
	0.005	0.4817±0.0081	6.54
	0.0075	0.5006±0.0094	6.88
XV	0.005	0.4884±0.0036	7.88
	0.0075	0.5078±0.0059	7.84
	0.01	0.5257±0.0044	7.67

Таблиця 1 (продовження)

Номер розчинника	Концентрація розчинника, моль/л	k , л/(моль·с)	k_b , л ² /(моль ² ·с)
XVI	0.0005	0.4608±0.0032	23.6
	0.001	0.4709±0.0041	21.9
	0.002	0.4960±0.0060	23.5
XVII	0.0001	0.4521±0.0047	31.0
	0.0005	0.4654±0.0078	32.8
	0.001	0.4803±0.0056	31.3
XVIII	0.0001	0.4538±0.0048	48.0
	0.00075	0.4858±0.0068	49.1
	0.001	0.4955±0.0054	46.5
XIX	0.0001	0.4532±0.0033	42.0
	0.0005	0.4694±0.0037	40.8
	0.001	0.4889±0.0059	39.9
XX	0.0001	0.4555±0.0040	65.0
	0.0005	0.4818±0.0056	65.6
	0.001	0.5171±0.0051	68.1

Таблиця 2

Вплив природи розчинника на швидкість реакції гідразиду дифенілфосфінової кислоти з фенілізоціанатом при 25°C

Номер розчинника	Розчинник	k_0 , л/(моль·с)	k_b , л ² /(моль ² ·с)	$[k_0 - k_0(\text{CCl}_4)] / [k_0(\text{C}_6\text{H}_6) - k_0(\text{CCl}_4)]$	$k_b / k_0(\text{C}_6\text{H}_6)$
I	Тетрахлорметан	0.176±0.003	0	0	0
II	Бензол	0.449±0.012	0.490*	1	-
III	Толуол	0.471±0.009	0.498±0.063	1.08	1.11
IV	Мезитилен	0.517±0.015	0.511±0.067	1.25	1.14
V	Нітрометан	0.562±0.011	0.539±0.061	1.41	1.20
VI	Нітробензол	0.727±0.007	0.544±0.056	2.02	1.21
VII	Анізол	1.26±0.03	1.58±0.35	3.97	3.52
VIII	Бензонітрил	1.43±0.03	2.51±0.25	4.59	5.59
IX	Ацетонітрил	1.72±0.05	2.64±0.34	5.66	5.87
X	Метилацетат	2.07±0.02	4.08±0.31	6.94	9.0
XI	Етилацетат	2.14±0.04	4.72±0.24	7.19	10.5
XII	Діетиловий ефір	2.63±0.03	6.60±0.19	8.99	14.7
XIII	Діоксан	2.74±0.16	12.5±1.5	9.39	27.8
XIV	Дибутиловий ефір	2.89±0.05	6.71±0.42	9.94	14.9
XV	Тетрагідрофуран	3.00±0.04	7.80±0.28	10.3	17.4
XVI	N,N-Диметилформамід	4.90±0.04	23.0±2.3	17.3	51.2
XVII	N,N-Диметилацетамід	5.50±0.03	31.7±2.4	19.5	70.6
XVIII	N,N-Диетилацетамід	7.11±0.04	47.9±3.2	25.4	106
XIX	Диметилсульфоксид	7.24±0.05	40.9±1.6	25.9	91.0
XX	Піридин	8.84±0.32	66.2±4.1	31.7	147

* Розраховано за рівнянням (10).

Таблиця 2 (продовження)

Номер розчинника	k_s , л ² /(моль ² ·с)	ϵ [2]	$(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$	$(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$	$\rho K_{\text{НВ}}$ [3]	DN [4, 5]	B [5, 6]
I	0	2.24	0.226	0.2742	-	0	0
II	0.0243	2.28	0.230	0.2947	-0.29	0.1	48
III	0.0314	2.38	0.239	0.2926	-	-	58
IV	0.0474	2.28	0.230	0.2938	-	-	77
V	0.0206	38.6	0.481	0.2326	-	2.7	65
VI	0.0564	34.8	0.479	0.3215	0.73	4.4	67
VII	0.118	4.33	0.345	0.3025	0.02	-	155
VIII	0.129	25.2	0.471	0.3084	0.80	11.9	155
IX	0.0807	37.5	0.480	0.2106	0.90	14.1	160
X	0.149	6.68	0.396	0.2218	1.00	16.5	170
XI	0.192	6.02	0.385	0.2275	1.09	17.1	181
XII	0.255	4.34	0.345	0.2167	1.01	19.2	280
XIII	0.219	2.21	0.224	0.2543	0.73	14.6	237
XIV	0.458	3.06	0.289	0.2420	1.02	-	285
XV	0.229	7.39	0.405	0.2451	1.26	20.0	287
XVI	0.366	36.7	0.480	0.2584	2.06	26.6	291
XVII	0.495	37.8	0.480	0.2627	2.38	27.8	343
XVIII	0.853	-	-	-	2.47	32.2	335
XIX	0.504	48.9	0.485	0.2826	2.53	29.8	362
XX	0.698	12.3	0.441	0.2991	1.88	33.1	472

Утворення досить міцних водневих зв'язків типу N-H...O(N) підвищує електронну густину на атомі нітрогену аміної групи гідразиду, а отже, і його нуклеофільну здатність, що і забезпечує найбільш високі швидкості реакції в цих розчинниках. Бензольне ароматичне ядро, як відомо, здатне проявляти нуклеофільні властивості і брати участь в утворенні слабких водневих зв'язків з протонодонорами. Проте, оскільки специфічна сольватація ароматичними вуглеводневими розчинниками (II-IV) не така ефективна, як в оксиген- і нітрогенвмісних розчинниках (V-XX), швидкість реакції в бензолі (II), толуолі (III) і мезитилені (IV) нижча, ніж у вищезгаданих розчинниках, і вища, ніж в протоінертному розчиннику - тетрахлорметані (I).

Відомо, що для реакції за участю нейтральних полярних молекул, до яких відноситься і реакція, що розглядається тут, за наявності між молекулами реагентів і розчинника лише електростатичної взаємодії звичайно спостерігається лінійна залежність між логарифмами констант швидкості і величинами $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$, що є мірою сольватуючої здатності розчинника з урахуванням тільки фізичної сольватації [3, 7]. Проте для реакції утворення семикарбазидів у вивчених розчинниках, як випливає з даних табл. 2 і рівняння (3), така залежність відсутня:

$$\lg k_0 = (-0.969 \pm 0.379) + (3.16 \pm 0.98)[(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)];$$

$$n = 19, r = 0.614, s = 0.376. \quad (3)$$

Це свідчить про те, що на дану реакцію здійснює вплив специфічна сольватація. У донорних розчинниках процес протікає набагато ефективніше, ніж можна було чекати виходячи з їх величин діелектричної проникності (ϵ).

Неспецифічна сольватація, з точки зору електростатичного підходу, визначається двома незалежними властивостями середовища, вираженими через відповідні функції діелектричної проникності і показника заломлення [2]. Для кількісної характеристики неспецифічної сольватуючої здатності розчинників в даній реакції з урахуванням параметрів полярності і поляризованості було використане двохпараметрове кореляційне рівняння Коппеля-Пальма [8]:

$$\lg k_0 = \lg k_0^r + y[(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)] + p[(n^2 - 1)/(n^2 + 2)], \quad (4)$$

де k_0^r - некаталітична константа швидкості реакції в газовій фазі; $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ і $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ - параметри відповідно полярності і поляризованості, що є функціями від діелектричної постійної і показника

заломлення; у і р - константи, що відображають чутливість реакційної серії до відповідного впливу. Обробка некаталітичних констант швидкості (k_0) за рівнянням (4) приводить до залежності (5):

$$\lg k_0 = (0.361 \pm 0.089) + (2.49 \pm 0.26) [(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)] - (4.07 \pm 0.35) [(n^2 - 1)/(n^2 + 2)];$$

$$n = 19, r = 0.668, s = 0.390. \quad (5)$$

Тут, як і у випадку рівняння (3), має місце незадовільна кореляція. Як було сказано раніше [2], рівняння (4) дотримується лише у разі інертних розчинників, не здатних до специфічних взаємодій. Таким чином, спостережувані відмінності в швидкостях реакції обумовлені не полярністю і поляризованістю розчинників, а і їх здатністю до специфічних взаємодій.

Основним видом специфічної сольватації є, як відомо, утворення Н-зв'язків. Проведений у зв'язку з цим аналіз даних показав, що константи швидкості реакції в донорних розчинниках змінюються симбатно здатності розчинників до утворення водневого зв'язку, що характеризується величиною $pK_{\text{НВ}}$ [3, 9-11]. Кількісно вплив донорних розчинників [дані для діоксану (XIII) не використовувалися при розрахунках зважаючи на значне зниження коефіцієнта кореляції] на швидкість реакції утворення семикарбазидів з використанням констант $pK_{\text{НВ}}$ описується рівнянням (6):

$$\lg k_0 = (-0.100 \pm 0.074) + (0.403 \pm 0.409) pK_{\text{НВ}};$$

$$n = 15, r = 0.916, s = 0.156. \quad (6)$$

Даній залежності підкоряються лише протоактивні розчинники. Важливою характеристикою донорних розчинників є їх донорне число (DN). Донорне число як кількісна характеристика розчинника було запропоноване Гутманом [4, 12] як параметр льюїсовської основності і характеризує загальну величину взаємодії розчинника з акцепторною молекулою. Як нами встановлено, залежність логарифмів констант швидкості вивченої реакції від донорних чисел розчинників [дані для діоксану (XIII) не використовувалися при розрахунках] виражається лінійним рівнянням (7):

$$\lg k_0 = (-0.420 \pm 0.051) + (0.0424 \pm 0.0025) \text{DN};$$

$$n = 15, r = 0.978, s = 0.108. \quad (7)$$

Відомо, що кількісною характеристикою нуклеофільної сольватуючої здатності розчинників може служити їх загальна основність за Кошпелем-Пальмом, що характеризується величиною В [6, 13]. Залежності логарифмів констант швидкості реакції у всіх вивчених розчинниках від величин В відповідає рівняння (8):

$$\lg k_0 = (-0.470 \pm 0.056) + (0.00355 \pm 0.00024) \text{В};$$

$$n = 20, r = 0.962, s = 0.133. \quad (8)$$

З рівнянь (7) і (8) випливає, що $\lg k_{0(0)} \simeq \lg k_0$ у тетрахлорметані, для якого $\text{DN} = 0$ і $\text{В} = 0$. Це означає, що CCl_4 не здійснює специфічного впливу на реакцію. На основі залежностей (6-8) легко припустити, що як спектроскопічні параметри основності речовин Тафта ($pK_{\text{НВ}}$), Кошпеля-Пальма (В), так і термодинамічна шкала основності Гутмана (DN) відображають одні і ті ж ефекти сольватуючої здатності електродонорних розчинників акцепторного реагенту в реакції похідних гідразину з ізоціанатами, а отже, взаємозамінні. Це підтверджує і висновок, зроблений в роботі [14], про еквівалентність величин В і DN і їх можливої взаємозамінності при обробці кінетичних даних.

Специфічна сольватація в реакції утворення семикарбазидів обумовлена утворенням донорно-акцепторного комплексу (XXIV) за рахунок водневого зв'язку гідрозид-розчинник. У зв'язку з тим, що тетрахлорметан не проявляє специфічної сольватації і його діелектрична стала (2.24) має невисоке значення і практично рівна такій для бензолу (2.28), кількісною характеристикою специфічної сольватації вивчених донорних розчинників в даному процесі може служити відносна величина, визначувана відношенням різниці констант швидкості реакцій в донорному розчиннику і CCl_4 до різниці констант швидкості реакцій в бензолі і CCl_4 [$k_0 - k_{0(\text{CCl}_4)}$] / [$k_{0(\text{б})} - k_{0(\text{CCl}_4)}$] (табл.2). Сольватуюча здатність донорних розчинників зростає з підвищенням електронної густини на їх нуклеофільному центрі. Специфічна сольватація донорними розчинниками являє собою катализ речовиною, яка сама є середовищем.

Як видно з величин $k_b / k_{0(\text{б})}$ (табл. 2), донорні розчинники (III - XX) є ефективними катализаторами реакції утворення семикарбазидів, тоді як тетрахлорметан повністю позбавлений каталітичних властивостей, що пояснюється його нездатністю до специфічної взаємодії з вихідними реагентами. Найбільш активним катализатором є піридин (XX), сольватуюча здатність якого найбільш висока (31.7). Каталітична активність вивчених розчинників змінюється симбатно до їх специфічної сольватуючої здатності. Кореляційна залежність логарифмів величин каталітичної активності донорних розчинників

$[k_{\delta} / k_{0(\delta)}]$ від логарифмів величин їх нуклеофільної сольватууючої здатності $[k_0 - k_{0(CCl_4)}] / [k_{0(\delta)} - k_{0(CCl_4)}]$ виражається рівнянням (9):

$$\lg [k_{\delta} / k_{0(\delta)}] = (-0.197 \pm 0.100) + (1.46 \pm 0.10) \lg \{ [k_0 - k_{0(CCl_4)}] / [k_{0(\delta)} - k_{0(CCl_4)}] \};$$

$$n = 18, r = 0.962, s = 0.201. \quad (9)$$

Проте, як і у випадку некаталітичних реакцій, лінійна залежність логарифмів каталітичних констант швидкості від параметрів полярності і поляризованості не дотримується, мабуть, також внаслідок переважно специфічної взаємодії вихідних реагентів або перехідного стану з розчинниками, що використовувалися як катализатори. Це підтверджується кореляцією каталітичної активності вивчених катализаторів [дані для діоксану (XIII) не використовувалися при розрахунках] із здатністю цих основ до утворення водневого зв'язку, оцінюваною величиною $pK_{\text{НВ}}$:

$$\lg k_b = (-0.0985 \pm 0.1631) + (0.728 \pm 0.105) pK_{\text{НВ}};$$

$$n = 14, r = 0.900, s = 0.289. \quad (10)$$

Одержана залежність свідчить про те, що каталітична дія розчинників, мабуть, здійснюється за рахунок часткового зміщення протону від вихідного гідразиду шляхом утворення водневого зв'язку в комплексі типу (XXIV). Якщо це дійсно так, тоді внесок в швидкість реакції за рахунок специфічної сольватації гідразиду в реакціях з фенілізоціанатом і, наприклад, пікрилхлоридом повинен бути однаковим. Одержане значення α в рівнянні (10) (0.728) показує, що ступінь перенесення протону від гідразиду до основи в реакції утворення семикарбазидів, дійсно, близька до такої ($\alpha = 0.967$) в реакції утворення пікрилгідразидів [15].

Близька каталітична активність донорних розчинників в реакціях гідразиду дифенілфосфінової кислоти з фенілізоціанатом і пікрилхлоридом [15] свідчить про те, що сольватація електрофільного реагенту не грає істотної ролі, а різний вплив цих розчинників, мабуть, є результатом сольватації вихідного гідразиду або перехідного стану. З цієї точки зору цікаво порівняти вплив цих розчинників в реакціях гідразиду дифенілфосфінової кислоти і *p*-толуїдину з фенілізоціанатом і пікрилхлоридом [16]. Відсутність прискорюючої дії *N,N*-диметилформаміду і діоксану тільки в реакції *p*-толуїдину з пікрилхлоридом, мабуть, можна пояснити за аналогією з реакціями ароматичних амінів з *p*-нітробензолсульфобромідом і пікрилхлоридом [17] сольватацією аміногрупи в перехідному стані, оскільки внесок в швидкість реакції за рахунок сольватації вихідного аміну в реакціях з фенілізоціанатом і пікрилхлоридом повинен бути однаковим. Приблизно однакова ефективність каталізу донорними розчинниками в реакціях гідразиду дифенілфосфінової кислоти з фенілізоціанатом, пікрилхлоридом [15] і фенілізотіоціанатом [18] свідчить про те, що сольватація зачіпає атом водню вихідного гідразиду.

Каталітична активність розчинників істотно залежить від їх природи і, як видно з табл. 2, збільшується з підвищенням значення донорного числа. Вплив катализаторів [дані для діоксану (XIII) не використовувалися при розрахунках] на процес, що вивчається, кількісно описується рівнянням (11):

$$\lg k_b = (-0.457 \pm 0.036) + (0.0679 \pm 0.0017) DN;$$

$$n = 14, r = 0.996, s = 0.067. \quad (11)$$

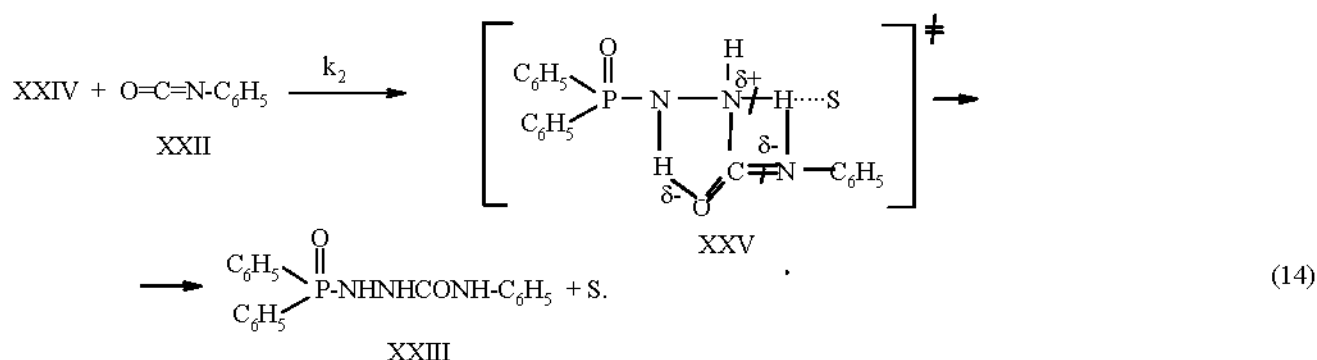
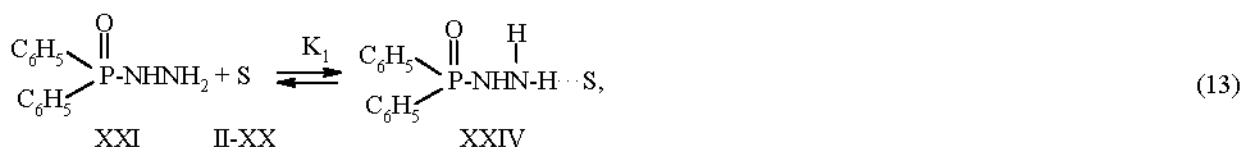
Як і слід було чекати, спостерігається також лінійна залежність між логарифмами каталітичних констант швидкості і величинами загальної основності *B*:

$$\lg k_b = (-0.567 \pm 0.094) + (0.00577 \pm 0.00039) B;$$

$$n = 19, r = 0.964, s = 0.200. \quad (12)$$

Наявність кореляційних залежностей (9-12) дає підставу вважати, що основний внесок в підвищення швидкості реакцій вносить нуклеофільне сприяння перебігу реакцій, а механізм дії цих катализаторів загальний основний і єдиний для всіх досліджених нами розчинників (окрім CCl_4), що належать до різних класів органічних сполук. Кореляція (10), що включає як слабкі, так і сильні основи, свідчить також на користь запропонованого механізму.

Раніше нами було встановлено [19], що дана реакція не ускладнена каталітичним впливом ні вихідних реагентів, ні продуктів, що утворюються в процесі реакції. Розглядаючи даний процес як A_N2 -приєднання, ґрунтуючись на приведених даних і результатах досліджень [19, 20], а також беручи до уваги те, що специфічна сольватація донорними розчинниками являє собою катализ цими речовинами, механізм реакції утворення фосфоровмісних семикарбазидів у вивчених донорних розчинниках можна представити схемами:



Досить значний позитивний внесок в швидкість процесу нуклеофільної сольватації знаходиться в повній відповідності з високою чутливістю таких реакцій до каталітичних добавок органічних основ і механізмом каталізу [21]. Відповідно до схеми (13) донорний розчинник (S) (II-XX) з нуклеофілом (XXI) утворює Н-комплекс (XXIV), що володіє більшою нуклеофільністю, ніж вихідний гідрозид, внаслідок локалізації електронної густини на атомі нітрогену. Асоціація гідрозиду з молекулою донорного розчинника є швидкий і рівноважний процес, що характеризується константою рівноваги K_1 [л/моль] [схема (13)]. Підвищення нуклеофільності гідрозиду полегшує утворення в подальшій найбільш повільній стадії [схема (14)] нового зв'язку з атомом карбону ізоціанатної групи фенілізоціанату (XXII) в циклічному перехідному стані (XXV), який потім перетворюється на продукт реакції (XXIII). Швидкість реакції на етапі лімітуючої швидкості взаємодії асоціату (XXIV) з фенілізоціанатом (XXII) визначається бімолекулярною константою швидкості k_2 [л/(моль·с)]. Звідси ефективна константа швидкості k_s [л²/(моль²·с)] буде описуватися рівністю (15):

$$k_s = K_1 \cdot k_2. \quad (15)$$

Константа k_s відображає одноактний узгоджений механізм, тобто є до деякої міри характеристикою елементарного процесу; в той же час вона включає і інформацію про попередню асоціацію донорного розчинника з гідрозидом, а тому є складною величиною. Порівняно малий вплив полярності середовища на спостережувану константу швидкості в донорних розчинниках, а також і в суміші бензолу з добавками донорних розчинників можна пояснити або неістотною величиною такого впливу на кожен етап процесу [схеми (13) і (14)], або тим, що цей вплив на різних стадіях співставимий за величиною і протилежний за знаком, внаслідок чого сумарний ефект незначний. Останнє ймовірніше, оскільки краще відповідає механізму (13,14). На фоні такої компенсаційної дії неспецифічної сольватації на реакцію утворення семикарбазидів стає переважаючим вплив специфічної сольватації, що і відзначалося вище.

Враховуючи те, що вивчений процес в донорних розчинниках описується кінетичним рівнянням реакції другого порядку, а також беручи до уваги рівняння (6-8), можна вважати, що донорні розчинники виступають як загальноосновні катализатори і неспецифічний розчинник. З рівнянь (7,8) випливає, що таким реально існуючим неспецифічним протоеінертним розчинником є тетрахлорметан, діелектрична стала якого, до речі, близька до такої для бензолу, в якому швидкість реакції найбільш низька зі всіх досліджених донорних розчинників. Отже, k_s в рівнянні (15) рівне k_0 в рівнянні (2). Беручи до уваги здатність бензолу як акцептора водневих зв'язків брати участь в утворенні міжмолекулярних водневих зв'язків, можна вважати, що бензол також виступає як загальноосновний катализатор і неспецифічний розчинник. Тоді вираз для спостережуваної константи швидкості реакції гідрозиду дифенілфосфінової кислоти з фенілізоціанатом в донорному розчиннику (II - XX) [k_0 , л/(моль·с)] можна представити у вигляді:

$$k_0 = k_{0(\text{CCl}_4)} + k_s m_s, \quad (16)$$

де $k_{0(\text{CCl}_4)}$ – бімолекулярна константа швидкості реакції в тетрахлорметані, що не проявляє специфічної сольватації [л/(моль·с)]; k_s – константа швидкості третього порядку, що характеризує потік, викликаний катализом молекулами донорного розчинника, який виступає як загальноосновний катализатор [л²/(моль²·с)]; m_s – число молей донорного розчинника в 1 л (моль/л). Обчислені за рівнянням (16) константи швидкості k_s

для реакцій в донорних розчинниках представлені в табл. 2. Підтвердженням цьому є те, що між каталітичними константами швидкості k_b , знайденими для реакцій в суміші бензолу з донорними розчинниками, і константами k_s , одержаними для реакцій в середовищі донорних розчинників і характеризують специфічну взаємодію донорних розчинників з гідразидом, існує лінійна залежність. Дана кореляція виражається рівнянням (17):

$$\lg k_b = (1.79 \pm 0.11) + (1.40 \pm 0.11) \lg k_s; \\ n = 19, r = 0.949, s = 0.238. \quad (17)$$

Процес взаємодії гідразиду з фенілізоціанатом протікає з одночасною передачею неподіленої пари електронів від атома нітрогену аміної групи гідразиду до карбону ізоціанатної групи, з одного боку, і від нітрогену ізоціанату до атома гідрогену аміної групи гідразиду - з іншого. Таким чином, в основі механізму даної реакції лежить процес утворення двох нових зв'язків C-N і N-H і розриву двох зв'язків C=N і N-H. Утворення в перехідному стані (XXV) нового зв'язку C-N і розрив кратного зв'язку C=N у молекулі ізоціанату роблять можливим перенесення протону від аміної групи гідразиду до ізоціанатної групи (утворення нового зв'язку N-H), що і завершує процес утворення семикарбазидів. Як впливає, цьому процесу в значній мірі сприяє нуклеофільна сольватація розчинників.

Таким чином, прискорюючий вплив донорних розчинників на швидкість реакції гідразиду дифенілфосфінової кислоти з фенілізоціанатом, ймовірно, обумовлений специфічною сольватацією атома гідрогену аміногрупи вихідного гідразиду.

Експериментальна частина

Контроль за швидкістю реакції здійснювали за методиками [19,22]. Кінетичні вимірювання проводили при $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$. Вихідна концентрація реагентів складала $0.625 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Концентрація добавок розчинників до бензолу змінювалась в інтервалі від 0.0001 до 0.05 моль/л. Точність одержаних результатів оцінювали за допомогою методів математичної статистики (довірча ймовірність 0.95) [23].

Розчинники очищали стандартними методами [24]. Гідразид дифенілфосфінової кислоти синтезували з відповідного хлорангідриду і гідразин-гідрату в безводному бензолі [25, 26]. Фенілізоціанат для кінетичних досліджень багатократно дистильовали у вакуумі в потоці інертного газу безпосередньо перед застосуванням. Всі використані речовини мали фізико-хімічні константи, що відповідають літературним даним.

РЕЗЮМЕ

Вивчена кінетика реакції гідразиду дифенілфосфінової кислоти з фенілізоціанатом в еквімолекулярному співвідношенні в розчинниках різної природи при 25°C . Прискорюючий вплив донорних розчинників на швидкість реакції зумовлений переважно специфічною сольватацією гідразиду розчинниками. Знайдена кореляційна залежність логарифмів констант швидкості реакції як від спектроскопічних, так і термодинамічних параметрів основності речовин Тафта ($pK_{\text{НВ}}$), Коппеля – Пальма (В), Гутмана (DN). Розглянуто ймовірний механізм впливу природи розчинника на процес утворення семикарбазидів.

РЕЗЮМЕ

Изучена кинетика реакции гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизотианатом в эквимолекулярном соотношении в растворителях различной природы при 25°C . Ускоряющее влияние донорных растворителей на скорость реакции обусловлено преимущественно специфической сольватацией гидразида растворителями. Найдена корреляционная зависимость логарифмов констант скорости реакции как от спектроскопических, так и термодинамических параметров основности веществ Тафта ($pK_{\text{НВ}}$), Коппеля-Пальма (В), Гутмана (DN). Рассмотрен вероятный механизм влияния природы растворителя на процесс образования семикарбазидов.

SUMMARY

Investigated kinetics of the reaction of hydrazide of diphenylphosphine acid with phenylisocyanate in equimolecular relation in the solvents of different nature at 25°C . Accelerating influence of donor solvents on the speed of the reaction previously is caused by specific solvation of hydrazide by solvents. Found dependence of logarithms of the constants of the reaction speed as from spectroscopic as thermodynamic parameters of the basicity

of compounds Taft (pK_{HB}), Koppel-Palm (B), Gutmann (DN). Looked a probable mechanism of influence of nature of solvent on the process of formation of semicarbazide.

ЛІТЕРАТУРА

1. Литвиненко Л. М., Олейник Н. М. Механизмы действия органических катализаторов. Киев: Наукова думка, 1984. - 264 с.
2. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. - 360 с.
3. Литвиненко Л. М., Олейник Н. М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. Киев: Наукова думка, 1981. - 258 с.
4. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. - 222 с.
5. Макитра Р. Г., Пириг Я. Н. Взаимозависимость между основностью донорных растворителей и теплодами их смешения с хлороформом // Укр. хим. ж. - 1980. - Т.46. - № 1. - С. 83-88.
6. Коппель И. А., Паю Н. И. Параметры общей основности растворителей // Реакц. способн. орган. соедин. - 1974. - Т. 11. - Вып. 2. - С. 121-138.
7. Reichardt D. C. // Angew. Chem. - 1965. - Bd 77. - N 1. - S. 30.
8. Коппель И. А., Пальм В.А. Общее уравнение для учета сольватационных эффектов // Реакц. способн. орган. соедин. - 1971. - Т. 8. - Вып. 1. - С. 291-295.
9. Taft R.W., Gurka D., Joris L., Schleyer P. von R., Rakshys W. Studies of hydrogen-bonded complex formation with p-fluorophenol. 5. Linear free energy relationships with OH reference acids // J. Amer. Chem. Soc. - 1969. - V. 91. - N 17. - P. 4801-4808.
10. Joris L., Mitsky J., Taft R.W. The effects of polar aprotic solvents of linear free-energy relationships in hydrogen-bonded complex formation // J. Amer. Chem. Soc. - 1972. - V. 94. - N 10. - P. 3438-3442.
11. Панченко Б.В., Олейник Н.М., Садовский Ю.С., Дадали В.А., Литвиненко Л.М. О зависимостях между константами образования комплексов с водородной связью. I. Реакц. способн. орган. соедин. - 1980. - Т. 17. - Вып. 1. - С. 68-89.
12. Gutmann V., Wychara E. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. - 1933. - V. 2. - P. 257.
13. Koppel I.A., Palm V.A. // Advances in Linear Free Energy Relationships. London; New York: Plenum Press, 1972. - P. 203-280.
14. Макитра Р.Г., Пириг Я.М., Сендега Р.В., Туркевич О.Е. Кореляція між параметром електронодонорності (основності) розчинників та їх донорною силою // Доповіді АН УРСР. Сер. Б. - 1976. - № 11. - С. 998-1001.
15. Янчук Н.И. Количественные закономерности реакции гидразида дифенилфосфиновой кислоты с пикрилхлоридом в растворителях различной природы // Журн. общ. химии. - 1998. - Т. 68. - Вып. 12. - С. 1987-1993.
16. Греков А.П., Шандрук М.И., Янчук Н.И. Влияние растворителей на скорость и механизм реакции гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизотиоцианатом // Доклады АН СССР. - 1974. - Т. 214. - № 5. - С. 1077-1080.
17. Литвиненко Л. М., Савелова В. А. // Журн. общ. химии. - 1968. - Т. 38. - Вып. 4. - С. 747.
18. Янчук Н.И. Кинетика реакций гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизотиоцианатом в различных растворителях // Журн. общ. химии. - 1995. - Т. 65. - Вып. 2. - С. 244-250.
19. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Строение и реакционная способность производных гидразина. XXIII. Кинетика реакций гидразидов диарилфосфиновых и О,О-диарилфосфорных кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле // Журн. общ. химии. - 1974. - Т. 44. - Вып. 11. - С. 2424-2432.
20. Шандрук М.И., Янчук М.И., Греков А.П. α -Эффект в реакциях фосфорорганических сполук гидразину з деякими електрофільними реагентами // Доповіді АН УРСР. Сер. Б. - 1974. - № 4. - С. 349-352.
21. Греков А. П., Веселов В. Я. Физическая химия гидразина. Киев: Наукова думка, 1979. - 264 с.
22. Янчук Н.И., Балух В.М. Общий основной катализ пиридином в реакции образования фосфорсодержащих тиосемикарбозидов // Журн. общ. химии. - 1984. - Т. 45. - Вып. 12. - С. 2663-2669.
23. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. - 248 с.
24. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Мир, 1958. - 520 с.
25. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Гидразиды фосфиновых и фосфорных кислот // Журн. общ. химии. - 1973. - Т. 43. - Вып. 10. - С. 2194-2198.
26. Kreutzkamp N., Schindler H. // Arch. Pharm. - 1960. - Bd 293. - N 3. - S. 296-305.

Поступило до Редакції 12.04.2005 р.

М.І. Янчук, І.М.Панцирна, О.Б.Скакун

УДК 547.234.1: 547.241:541.127