

УДК 547.234:541.127

α-ЕФЕКТ В РЕАКЦІЯХ ГІДРАЗИДІВ АЛІФАТИЧНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ З ФЕНІЛІЗОЦАНАТОМ І ПІКРИЛХЛОРИДОМ

Відомо, що похідні гідразину в реакціях з деякими електрофільними реагентами виявляють підвищену реакційну здатність, так званий α-ефект [1,2]. Припускається, що прояв α-ефекту і його величина обумовлені механізмом реакції [3].

В даній роботі здійснена кількісна оцінка α-ефекту в реакціях гідразидів аліфатичних карбонних кислот з фенілізоціанатом і пікрилхлоридом, які протікають з утворенням різних перехідних станів.

α-Ефект виявляє себе як позитивне відхилення точки α-нуклеофілу від бренстедівської прямої для первинних амінів [4]. В зв'язку з цим, за величину α-ефекту приймали відношення констант швидкості гідразиду і аміну однакової основності в реакціях з одним і тим же субстратом [5]. Константи швидкості [к, л/(моль·с)] всіх досліджених реакцій визначені в бензолі при 25⁰С. Константи основності (рК_а) гідразидів і амінів виміряні у воді при 25⁰С. Необхідні константи швидкості реакцій амінів, відповідної основності, у ряді випадків розраховували з рівнянь Бренстела, які описують залежність логарифмів констант швидкості реакцій первинних амінів з фенілізоціанатом (1) і пікрилхлоридом (2) від основності амінів:

$$\lg k = -0.33 - 0.757pK_a; \quad r = 0.998, s = 0.052, \quad (1)$$

$$\lg k = -8.60 - 1.67pK_a; \quad r = 0.999, s = 0.938. \quad (2)$$

При розгляді даних, які подані в таблиці, видно, що гідразиди аліфатичних карбонних кислот в реакціях з фенілізоціанатом виявляють значний α-ефект, який знаходиться в межах від 2000 до 11300. Ці величини на два порядки перевищують α-ефект в аналогічних реакціях з пікрилхлоридом. Одержані результати підтверджують припущення про те, що прояв α-ефекту обумовлений механізмом реакції. Відомо, що реакції похідних гідразину з фенілізоціанатом протікають з утворенням в перехідному стані п'ятичленних циклічних комплексів [5,7] і є енергетично більш вигідними, що і приводить до підвищення α-ефекту. В перехідному стані аналогічних реакцій з пікрилхлоридом утворюється комплекс лінійної будови [9], що не сприяє прояву підвищеної реакційної здатності (величина α-ефекту знаходиться в межах від 25 до 71).

Аналіз результатів кількісного визначення α-ефекту показав, що величини α-ефекту знаходяться в лінійній залежності від констант основності гідразидів. Причому, спостерігається роздільна кореляція для гідразидів, які мають вуглеводневі радикали і водень, з однієї сторони, [таблиця, № 1-5; рівняння (3)] і електронегативні замісники, з другої сторони, [таблиця, № 6-11; рівняння (4)] (без врахування гідразидів № 8 і 9, які суттєво знижують коефіцієнт кореляції] в реакціях як з фенілізоціанатом [рівняння (3) і (4)], так і з пікрилхлоридом [рівняння (5)].

$$\alpha\text{-ефект} = -12495 + 5566pK_a; \quad r = 0.929, s = 818, \quad (3)$$

$$\alpha\text{-ефект} = -29252 - 12026pK_a; \quad r = 0.979, s = 788, \quad (4)$$

$$\alpha\text{-ефект} = -117 - 60.8pK_a; \quad r = 0.995, s = 1.99. \quad (5)$$

Кількісна оцінка α -ефекту в реакціях гідралізів аліфатичних карбонових кислот ($RCONHNH_2$) з фенолізоціанатом і пікрилхлоридом в бензолі при 25°C

№ п/п	R	ρK_a [6]	Фенілзоціанат		Пікрилхлорид	
			k [7]	α -ефект	k [8]	α -ефект
1	H	2.66	0.114	2360	-	-
2	CH ₃	3.24	0.614	4617	0.0162	25
3	C ₂ H ₅	3.27	0.892	6371	0.0181	25
4	n-C ₄ H ₉	3.28	0.848	5972	-	-
5	n-C ₆ H ₁₃	3.29	-	-	0.0198	25
6	C ₆ H ₅ COCH ₂	2.65	0.156	3291	0.00302	45
7	CH ₃ OCH ₂	2.76	0.179	3113	0.00502	49
8	p-ClC ₆ H ₄ OCH ₂	2.81	0.127	2026	-	-
9	(C ₆ H ₅) ₂ CH	2.98	0.955	11305	-	-
10	C ₆ H ₅ CH ₂	3.09	0.797	7814	0.0259	71
11	C ₆ H ₅ (C ₂ H ₅)CH	3.18	1.100	9244	-	-

* Розраховано за рівнянням $\rho K_a = 3.21 - 0.611\sigma$ [6].

В реакціях гідразидів аліфатичних карбонових кислот, які містять вуглеводневі радикали і водень, з пікрилхлоридом α -ефект залишається постійною величиною незалежно від природи замісників. Мабуть, в даному випадку має місце рівність β -постійних Бренстеда для реакцій як гідразидів, так і амінів з пікрилхлоридом, коли можливий даний ефект [3].

Нами встановлена також роздільна лінійна залежність величин α -ефекту для реакцій гідразидів аліфатичних карбонових кислот, які містять вуглеводневі радикали і водень, [рівняння (6)] і електронегативні замісники [рівняння (7) і (8)] з фенілізоціанатом [рівняння (6) і (7) (без врахування гідразидів № 7 і 9)] і пікрилхлоридом [рівняння (8)] від констант σ^+ [10]:

$$\alpha\text{-ефект} = 5250 - 6120\sigma^+; \quad r \ 0.965, \ s \ 579, \quad (6)$$

$$\alpha\text{-ефект} = 9553 - 7900\sigma^+; \quad r \ 0.994, \ s \ 435. \quad (7)$$

$$\alpha\text{-ефект} = 76.4 - 40.5\sigma^+; \quad r \ 0.920, \ s \ 7.76. \quad (8)$$

Мабуть, роздільна кореляція, яка спостерігалася також і у випадку залежності логарифмів констант швидкості реакцій гідразидів аліфатичних кислот з фенілізоціанатом від констант σ^+ [7], пояснюється неоднозначним механізмом дії цих замісників [11]. На це ж вказують і різні значення постійних в рівняннях (3),(4),(5) і (6),(7),(8).

Таким чином, подані результати свідчать про те, що α -ефект в значній мірі визначається структурою перехідного стану.

ЛІТЕРАТУРА

1. Греков А.П., Веселов В.Я. Физическая химия гидразина. Киев: Наукова думка, 1979. - 264 с.
2. Греков А.П., Веселов В.Я. α -Эффект в химии органических соединений. // Успехи химии. 1978. - Т.47. - Вып.7. - С.1200-1230.
3. Янчук Н.И. α -Эффект в реакциях гидразидов кислот фосфора с электрофильными реагентами. // Журн. общ. химии. 1981. - Т.51. - Вып.10. - С. 2347-2352.
4. Dixon J.E., Bruice T.C. Kinetic and thermodynamic nature of the α -effect for amine nucleophiles. // J. Amer. Chem. Soc., 1972. - V.94. - N 6. - P.2052-2056.
5. Шандрук М.І., Янчук М.І., Греков А.П. α -Ефект в реакціях фосфорорганічних сполук гідразину з деякими електрофільними реагентами. // Доповіді АН УРСР. - Сер. Б. - 1974. - № 4. - С.349-352.
6. Титов Е.В., Греков А.П., Рыбаченко В.И., Шевченко В.В. Изучение связи между некоторыми параметрами ИК-спектров и характеристиками реакционной способности гидразидов карбоновых кислот. // Теорет. и эксперим. химия. - 1968. - Т.4. - № 4. - С. 742-750.
7. Греков А.П., Шевченко В.В. Кинетика реакций гидразидов карбоновых кислот с фенилизоцианатом в бензоле. // Реакц. способн. орган. соедин. -1968. - Т. 5. - Вып. 1. - С. 47-59.
8. Греков А.П., Марахова М.С. Кинетика реакций между гидразидами алифатических карбоновых кислот и пикрилхлоридом в бензольном растворе. // Журн. общ. химии. - 1963. - Т. 33. - Вып. 5. - С. 1474-1478.
9. Греков А.П., Марахова М.С. Кинетика реакций бензгидразида с бензоилхлоридом, пикрилхлоридом и ангидридом бензойной кислоты в бензоле. // Журн. общ. химии. - 1963. - Т. 33. - Вып. 5. - С. 1463-1469.
10. Пальм В.А. Строение и реакционная способность органических соединений. // Успехи химии. -1961. -Т. 30. - Вып. 9. - С. 1069-1123.
11. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия. 1977. - 360 с.