

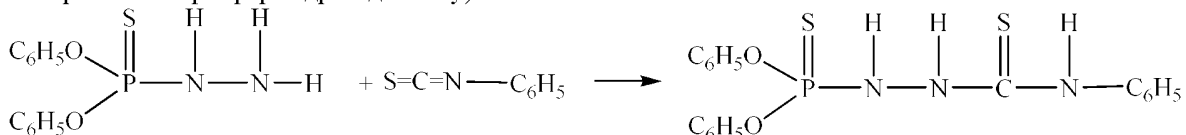
УДК 544.47+544.3

АКТИВАЦІЙНІ ПАРАМЕТРИ КАТАЛІЗОВАНОЇ ПІРИДИНОМ РЕАКЦІЇ ГІДРАЗИДУ О,О-ДИФЕНІЛТІОФOSФОРНОЇ КИСЛОТИ З ФЕНІЛІЗОТІОЦІАНАТОМ В БЕНЗОЛІ

Реакції фосфоровмісних гідрозидів з ізоціанатами є перспективними як в плані практичного застосування, так і як модель для вивчення механізму взаємодії гідрозидів з електрофільними реагентами. Продуктами цих реакцій є тіосемікарбази та їх похідні, які мають комплекс цінних властивостей завдяки наявності в їх молекулах кількох фармакологічно активних груп [1, 2].

В даній роботі досліджено термодинамічні особливості каталітичної реакції гідрозиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом. Порівняння активаційних параметрів відповідної некаталітичної і каталітичної реакцій дозволяє робити деякі припущення про механізм процесу.

Реакція гідрозиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом перебігає кількісно і незворотно з утворенням похідного тіосемікарбази (О,О-дифеніл-*N*-фенілкарбамотіоїлфосфорогідрозидотіоату) за схемою:



Реакція має другий порядок (перший за кожним реагентом). Константи швидкості реакції зберігають свою сталість в ході процесу при різних концентраціях вихідних речовин і в присутності продукту реакції [3].

В табл. 1 представлені значення констант швидкості дослідженої раніше некаталітичної реакції [4]. Звертає на себе увагу повільний перебіг реакції: в дослідженому інтервалі температур константи швидкості знаходяться в межах $9.58 \cdot 10^{-5} - 6.29 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с).

Таблиця 1

Константи швидкості k реакції гідрозиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом в бензолі при різних температурах

Температура, К	298 К	308 К	318 К	328 К
$k \cdot 10^3$, л / (моль·с)	0.0958 ± 0.0029	0.559 ± 0.016	2.09 ± 0.13	6.29 ± 0.19

Залежність логарифмів констант швидкості реакції від обернених температур має лінійний характер, що підтверджується рівнянням Арреніуса (1) [4]:

$$\lg k = 15,86 - 0,00591 \cdot T^{-1}; \quad (1)$$

$$n = 4; r = 0,994; s = 0,109.$$

На основі температурних залежностей констант швидкості, визначених при чотирьох температурах, і відомих співвідношеннях були обчислені активаційні параметри реакції (табл. 2).

Таблиця 2

Активаційні параметри реакції гідрозиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом в бензолі

E_a , кДж/моль	ΔS_{298}^\ddagger , Дж/(моль · К)	ΔH_{298}^\ddagger , кДж/моль	ΔG_{298}^\ddagger , кДж/моль
95.5 ± 4.8	-10.1 ± 1.2	92.9 ± 7.0	95.9 ± 6.1

Реакція характеризується від'ємним значенням ентропії активації ΔS_{298}^\ddagger . Очевидно, при переході від вихідних речовин до активованого комплексу відбувається зменшення числа ступенів вільності системи. Додатне значення вільної енергії активації ΔG^\ddagger робить взаємодію реагентів термодинамічно вигідною.

Представляє інтерес дослідження каталітичного впливу на активаційні параметри реакції гідрозиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом. Результати наших попередніх досліджень показали, що найбільшу каталітичну активність щодо цієї реакції мають розчинники з високою основністю, зокрема піридин [5]. З цієї причини модельною каталітичною реакцією вибрана реакція між гідрозидом

O,O-дифенілтіофосфорної кислоти та фенілізотіоціанатом в бензолі, каталізатор – піридин. В табл. 3 наведені значення каталітичних констант швидкості, розраховані з урахуванням концентрації піридину в бензольному розчині. Досліджувана каталітична реакція має третій порядок (перший за кожним реагентом і за піридином).

Таблиця 3

Каталітичні константи швидкості $k_{кат.}$ реакції гідразиду O,O-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом в бензолі з додаванням піридину при різних температурах

Температура, К	298 К	308 К	318 К	328 К
$k_{кат.}, л^2 / (моль^2 \cdot с)$	3.21 ± 0.02	7.43 ± 0.24	16.22 ± 0.59	33.88 ± 1.3

Залежність логарифмів каталітичних констант швидкості від обернених температур представлена арреніусівською прямою на рис. 1 і описується рівнянням Арреніуса (2):

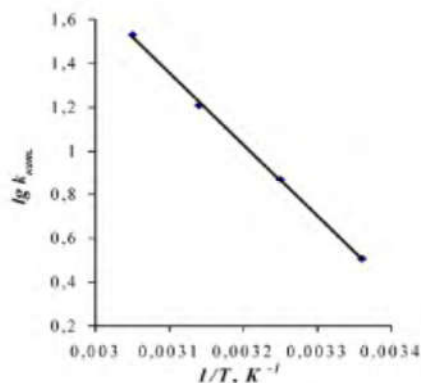


Рис. 1. Залежність логарифмів каталітичних констант швидкості реакції гідразиду O,O-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом від обернених температур.

$$\lg k_{кат.} = 11,51 - 3,277 \cdot T^{-1}; \quad (2)$$

$$n = 4; r = 0,998; s = 0,058.$$

Для каталітичної реакції було розраховане середнє значення енергії активації: $E_a = 63.8$ кДж/моль. Ентропія активації ΔS_{298}^\ddagger , ентальпія активації ΔH_{298}^\ddagger і вільна енергія активації ΔG_{298}^\ddagger розраховані для 298 К (табл. 4).

Таблиця 4

Активаци́йні параметри каталізованої піридином реакції гідразиду O,O-дифенілтіофосфорної реакції з фенілізотіоціанатом в бензолі

$E_{a,}$ кДж/моль	$\Delta S_{298}^\ddagger,$ Дж/(моль · К)	$\Delta H_{298}^\ddagger,$ кДж/моль	$\Delta G_{298}^\ddagger,$ кДж/моль
63.8 ± 3.7	-29.4 ± 2.5	61.3 ± 4.1	70.1 ± 4.9

Як видно з таблиці 4, піридин значно знижує енергію активації реакції, порівняно з некаталітичною. Крім того, введення в реакційне середовище загальноосновного каталізатора піридину призводить до зниження ентальпії активації. Це і повинно було пришвидшити каталітичну реакцію.

З іншого боку, ентропія активації каталітичної реакції є більш від'ємною, ніж некаталітичної. Це свідчить про те, що вона може бути термодинамічно менш сприятливою у зв'язку з сольватацією активного комплексу. Відбувається зменшення числа ступенів вільності молекул каталізатора. Можливо, ентропійні затрати обумовлені збільшенням жорсткості структури перехідного стану в цілому.

Дійсно, в більшості випадків сприятлива ентальпія активації загальноосновного каталізу майже повністю компенсується несприятливою для реакції зміною ентропії активації [6, 7]. В сумі обидвох ефектів каталітична реакція має за вільною енергією активації тільки незначну перевагу над відповідною некаталітичною реакцією. Значний вклад у вільну енергію активації некаталітичного шляху вносять енергетичні затрати на утворення термодинамічно нестійкої хімічної сполуки ($\Delta G_{298}^\ddagger = 95.9$ кДж/моль). На відміну від цього, каталітичний шлях реакції не потребує утворення нестабільного проміжного продукту, оскільки участь загальноосновного каталізатора стабілізує перехідний стан реакції за рахунок більш сприятливого розподілу електронів між зв'язками, що розриваються і утворюються ($\Delta G_{298}^\ddagger = 70.1$ кДж/моль).

Хоча активаційні параметри корисні при трактуванні механізму органічних реакцій, їх використання не має універсального характеру. Як правило, ускладнення вносить сольватаційний вплив розчинника або, як в нашому випадку, гомогенного каталізатора. У зв'язку з цим використання параметрів активації для характеристики механізму каталітичної реакції потребує обережності і детального аналізу.

Експериментальна частина

Вихідні концентрації гідразиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти і фенілізотіоціанату – 0,00125 моль/л, піридину – 0,00125 моль/л. Перед використанням гідразид перекристалізували, фенілізотіоціанат переганяли у вакуумі. Піридин марки Ч кип'ятили над плавним ідким калі, потім над металічним натрієм, після чого двічі переганяли у вакуумі, збираючи середні постійно киплячі фракції. Бензол очищали, переганяючи над пентаоксидом фосфору, а потім над натрієм, перед використанням його продували аргоном для видалення розчиненого кисню. Піперидин сушили протягом доби над твердим ідким калі, після чого двічі переганяли. Метанол очищали перегонкою. Всі використані речовини мали фізико-хімічні константи, які відповідають літературним [8].

Кінетику реакції вивчали в бензолі в температурному інтервалі 298-328 (± 0.05) К. Контроль за швидкістю реакції здійснювали за непрореагованим фенілізотіоціанатом. Реакцію зупиняли бензольним розчином піперидину, після чого надлишок піперидину відтитрували розчином хлоридної кислоти в середовищі метанолу з бромкрезоловим зеленим [9]. Досліди включали не менше трьох повторностей, глибина перетворень становила не менше 80 %. Оцінка точності одержаних результатів проводилась за допомогою методу математичної статистики (надійність 0.95) [10].

РЕЗЮМЕ

Активаційні параметри каталізованої піридином реакції гідразиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом в бензолі характеризуються нижчими значеннями ентропії та ентальпії активації, порівняно з некаталітичною реакцією. Взаємна компенсація цих параметрів пов'язана з процесом сольватації активного комплексу і на вільну енергію активації реакції впливає незначно.

РЕЗЮМЕ

Активационные параметры катализируемой пиридином реакции гидразида О,О-дифенилтиофосфорной кислоты с фенилизотиоцианатом в бензоле характеризуются более низкими значениями энтропии и энтальпии активации, сравнительно с некаталитической реакцией. Взаимная компенсация этих параметров связана с процессом сольватации активного комплекса и на свободную энергию активации реакции влияет незначительно.

SUMMARY

Activating parameters of reaction of hydrazide O,O-diphenylthiophosphoric acid with phenylisothiocyanate in benzen which catalized by piridyne characterized the lower values of activating entrophy and activating enthalpy, compared with an uncatalytic reaction. Mutual indemnification of these parameters is related to the process of solvation of active complex and on free activating energy of reaction influences insignificantly.

ЛІТЕРАТУРА

1. The in Vitro Activity of Thiosemicarbazides, Thiosemicarbazones, and Related Compounds / R. Donovick, F. Pansy, G. Stryker [et al.] // J. Bacteriol. – 1950. – V. 59, № 5. – P. 667–674.
2. Douglas A. Comparative joint actions of semicarbazide and thiosemicarbazide on induction of malformations and osteolathyris in mixtures with benzoic hydrazide / A. Douglas, Ph. D. Dawson // Teratogenesis, Cancerogenesis, Mutagenesis. – 2005. – V. 13, № 1. – P. 23–33.
3. Янчук М. І. Кінетика реакцій гідразидів О,О-діарилтіофосфорних кислот з фенілізотіоціанатом в бензолі / М. І. Янчук, Л. М. Іванець // Наук. записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2003. – № 7. – С. 42–44.
4. Янчук Н. І. Кінетические закономерности реакций гидразидов О,О-диарилтиофосфорных кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле / Н. И. Янчук, Л. Н. Иванец // Журн. общей химии. – 2005. – Т. 75. – Вып. 6. – С. 893–896.
5. Бодров В. П. Дослідження каталітичного впливу електронодонорних розчинників на реакцію утворення тісемікарбазиду при взаємодії гідразиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом в бензольному розчині / В. П. Бодров, Л. М. Іванець, М. І. Янчук // Вісник Донецького університету. Серія А. Природничі науки. – 2005. – № 1. – С. 275–279.
6. Бендер М. Биоорганическая химия ферментативного катализа / М. Бендер, Р. Бергерон, М. Комияма. – М., 1987. – 350 с.
7. Садовников А. И. Кинетика каталитического ацилирования ариламинолфталевым ангидридом / А. И. Садовников, Л. В. Курицын, Л. С. Машакина // Черкассы, 1983. – 7 с. – Деп. В ОНИИТЭХим. 14.02.83. – № 205 хп - Д83.
8. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
9. Греков А. П. Физическая химия гидразина / А. П. Греков, В. Я. Веселов. – К.: Наук. думка, 1979. – 264 с.
10. Математическая обработка результатов химического анализа : Учеб. пособ. для вузов. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.

Поступило до редакції 19.11.2009 р.