*М.І. Янчук, Г.М. Тулайдан*
*Тернопільський національний педагогічний університет ім. Володимира Гнатюка*

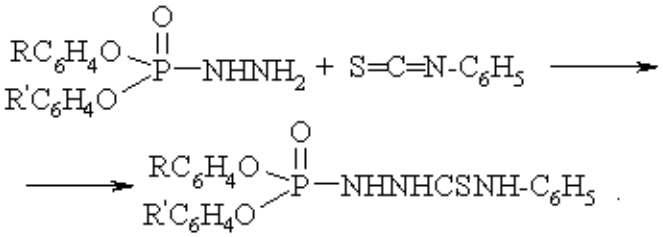
УДК 547.234.1:547.241:541.127

# КІЛЬКІСНА ОЦІНКА РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ГІДРАЗИДІВ *О,О*-ДІАРИЛФОСФОРНИХ КИСЛОТ В РЕАКЦІЯХ З ФЕНІЛІЗОТІОЦІАНАТОМ В БЕНЗОЛЬНОМУ РОЗЧИНІ

Похідні гідразину в реакціях з деякими електрофільними реагентами виявляють підвищену реакційну здатність, так званий α-ефект [1, 2]. α-Ефект проявляє себе як позитивне відхилення точки α-нуклеофілу від бренстедівської прямої для первинних амінів [3]. Припускається, що прояв α-ефекту і його величина обумовлені механізмом реакції [4]. Відомо також, що дані реакції проходять з утворенням циклічних перехідних станів [1, 2].

В зв'язку з цим становить інтерес кількісно оцінити величини α-ефекту в реакціях гідразидів О,О-діарилфосфорних кислот з фенілізотіоціанатом в бензольному розчині, для яких характерним є утворення в перехідному стані п'ятичленного циклічного комплексу [5].

Реакції гідразидів *О,О*-діарилфосфорних кислот з фенілізотіоціанатом в бензольному розчині протікають кількісно і незворотньо з утворенням тіосемикарбазидів за рівнянням (1):



(1)

Вказані реакції описуються кінетичними рівняннями другого порядку, про що свідчить лінійна залежність оберненого значення поточної концентрації від часу.

Експериментальні дані про вплив замісників різної електронної природи в ядрах на реакційну здатність гідразидів *О,О*-діарилфосфорних кислот в реакціях з фенілізотіоціанатом свідчать про те, що активність фосфоровмісних гідразидів змінюється пропорційно їх основності (див. таблицю). Рівняння Бренстеда для реакцій гідразидів *О,О*-діарилфосфорних кислот з фенілізотіоціанатом в бензольному розчині має вигляд (2):

$$\lg k = (-18.2 \pm 0.7) + (5.39 \pm 0.25)\ pK_{BH^+}; \quad (2)$$

$$n\ 6,\ r\ 0.995,\ s\ 0.045.$$

Отже, зміна реакційної здатності вивчених гідразидів пов'язана із зміною їх основності. Тому слід було б чекати такий порядок зміни реакційної здатності нуклеофільних реагентів: анілін > гідразиди *О,О*-діарилфосфорних кислот. Однак, як видно із таблиці, більш активними нуклеофілами порівняно з аніліном в реакціях з фенілізотіоціанатом є менш основні фосфорорганічні похідні гідразину. Таким чином, аномальну реакційну здатність гідразидів *О,О*-діарилфосфорних кислот не можна пояснити лише впливом основності, необхідно також враховувати і інші фактори.

Як було показано раніше, вплив поляризованості у вивчених реакція незначний [4]. Мабуть підвищена реакційна здатність гідразидів *О,О*-діарилфосфорних кислот є наслідком впливу суміжного з нуклеофільним центром атома нітрогену з неподіленою парою електронів.

Для кількісної характеристики реакційної здатності фосфорорганічних похідних гідразину в реакціях з фенілізотіоціанатом нами визначено їх α-ефект. В якості кількісного критерію α-ефекту використовували відношення констант швидкості гідразиду і аміну однакової основності в реакціях з одним і тим же субстратом [4]. В таблиці приведені результати кількісної оцінки α-ефекту гідразидів *О,О*-діарлфосфорних кислот в реакціях з фенілізотіоціанатом з використанням у ряді випадків констант швидкості, розрахованих за рівнянням Бренстеда для реакцій ароматичних амінів з фенілізотіоціанатом [рівняння (3) ] [4]:

$$\lg k = 9.44 + 1.17\ pK_{BH^+}; \quad (3)$$

$$r\ 0.997,\ s\ 0.088.$$

При розгляді даних, які наведені в таблиці, видно, що гідразиди *О,О*-діарилфосфорних кислот в реакціях з фенілізотіоціанатом в бензольному розчині проявляють високу реакційну здатність. Величини α-ефекту гідразидів знаходяться в межах від 59.4 до 385.

**Таблиця**

**Кількісна оцінка α-ефекту реакцій гідразидів *О,О*-діарилфосфорних кислот [$(RC_6H_4O)$ $(R'C_6H_4O)PONHNH_2$] з фенілізотіоціанатом в бензолі при $25^0$С**

| R | R′ | $pK_{BH^+}$[4,6] | $k\cdot10^4$, л/(моль·с) | α-Ефект |
|---|---|---|---|---|
| *п*-$CH_3$ | *п*-$CH_3$ | 2.68 | 1.91±0.07 | 385 |
| *п*-$CH_3$ | H | 2.65 | 1.42±0.04 | 310 |
| *м*-$CH_3$ | *м*-$CH_3$ | 2.64 | 1.04±0.03 | 234 |
| H | H | 2.62 | 0.867±0.014 | 205 |
| *п*-Cl | *п*-Cl | 2.52 | 0.229±0.006 | 71.0 |
| *м*-Cl | *м*-Cl | 2.48 | 0.172±0.003 | 59.4 |
| Анілін | | 4.19 | 0.0301±0.0016 | |

Одержані результати свідчать і про те, що замісники в ароматичних ядрах гідразидів в значній мірі впливають на величину α-ефекту. В даних реакціях електронодонорні замісники суттєво підвищують α-ефект, а електроакцепторні, навпаки, його понижають. Чим більша різниця в значеннях β-константи в рівняннях Бренстеда для реакцій гідразидів (4) і амінів(3), тим сильніше проявляється вплив замісників на величину α-ефекту. Таким чином, на основі β-сталої Бренстеда можна визначити, яким чином буде змінюватися величина α-ефекту реакцій при введенні в ароматичні ядра гідразидів як електронодонорних, так і електроноакцепторних замісників.

Аналіз даних показав, що величини α-ефекту вивчених реакцій змінюються симбатно константам основності гідразидів [6] і константам $\sigma^{\phi}$ для замісників у атома фосфору гідразидів [7], що підтверджується рівняннями (4) і (5). Залежність величин α-ефекту даних реакцій від констант основності гідразидів виражається рівнянням (4):

$$\text{α-Ефект} = (-3813 \pm 624) + (1548 \pm 240)\ pK_{BH^+}; \quad (4)$$
$$n\ 6,\ r\ 0.955,\ s\ 42.7.$$

Вплив замісників на величину α-ефекту у вивчених реакціях з використанням констант $\sigma^{\phi}$ для замісників, що зв'язані з атомом фосфору гідразидів, описується рівнянням (5):

$$\text{α-Ефект} = (171 \pm 18) - (593 \pm 92)\ \Sigma\sigma^{\phi}; \quad (5)$$
$$n\ 6,\ r\ 0.955,\ s\ 42.6.$$

В даний час встановлено декілька ймовірних причин прояву α-ефекту, одначе ні одна із них окремо не пояснює повністю природу даного явища [1, 2, 8]. Виходячи із припущення, що α-ефект в значній мірі визначається структурою перехідного стану [9, 10], підвищену реакційну здатність гідразидів кислот фосфору можна пояснити особливим типом перехідного стану. Похідні гідразину, які є біфункціональними реагентами, можуть утворювати в перехідному стані циклічні комплекси [1]. Ґрунтуючись на наведених даних і беручи до уваги результати досліджень [5, 11, 12], де показано утворення подібної структури циклічного комплексу, можна припустити за аналогією із раніше вивченими реакціями, що і у випадку реакції гідразидів *О,О*-діарилфосфорних кислот з фенілізотіоціанатом у бензольному розчині має місце аналогічна структура перехідного стану.

Перебіг даних реакцій через циклічні перехідні стани є енергетично вигідним, тому вони супроводжуються підвищенням їх швидкості.

**Експериментальна частина**

Бензол для кінетичних досліджень очищали згідно методики [12]. Гідразиди *О,О*-діарилфосфорних кислот синтезували із відповідних хлорангідридів і гідразин-гідрату і очищали за методиками [13].

Контроль за швидкістю реакцій здійснювали за непрореагованим фенілізотіоціанатом [6, 14]. Досліди проводили в трьохкратній повторності і включали 6-8 вимірів, глибина перетворень досягала не менше 80%. Оцінку точності одержаних результатів здійснювали за допомогою методів математичної статистики (довірча імовірність 0.95) [15].


## РЕЗЮМЕ

Встановлена лінійна залежність величин α-ефекту в реакціях гідразидів *О,О*-діарилфосфорних кислот з фенілізотіоціанатом від констант основності (pKBH+) гідразидів і суми констант σф для замісників біля атома фосфору гідразидів.

## РЕЗЮМЕ

Установлена линейная зависимость величин α-эффекта в реакциях гидразидов *О,О*-диарилфосфорных кислот с фенилизотиоцианатом от констант основности ($pK_{BH^+}$) гидразидов и суммы констант $\sigma^{\phi}$ для заместителей у атома фосфора гидразидов.

## SUMMARY

Linear dependence of sizes of α-effect in the reaction of *O,O*-diarylphosphoris acid with phenilisothiocyanate on constants of basicity ($pK_{BH^+}$) of hydrazides and sum of constants $\sigma^{\Phi}$ for subtitutes near the phosphorus atom of hydrazides is established.

## 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 // Усп. химии. - 1978. - Т.47. - Вып.7. - С. 1200-1230.
3. Dixon J.E., Briuce T.C. Kinetic and thermodynamic nature of the α-effect for amine nucleophiles // J. Amer. Chem.Soc. - 1972. - V.94. - N6. - P. 2052-2056.
4. Янчук Н.И. α-Эффект в реакциях гидразидов кислот фосфора с электрофильными реагентами // Журн. общ. химии. - 1981. - Т.51. - Вып.10. - С. 2347-2352.
5. Янчук М.І., Стецюк О.А. Електронний вплив замісників на реакційну здатність гідразиду *O,O*-дифенілфосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом в бензолі // Наукові записки ТНПУ ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. - 2007. - Вип.11. - С. 29-32.
6. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Строение и реакционная способность производных гидразина. XXXIII. Кинетика реакций гидразидов диарилфосфиновых и *O,O*-диарилфосфорних кислот с фенилизоцианатом в бензоле // Журн. общ. химии. - 1974. - Т.44. - Вып.11. - С. 2424-2432.
7. Мастрюкова Т.А., Кабачник М.И. Применение уравнения Гаммета с константами $\sigma^{\Phi}$ в химии фосфорорганических соединений // Усп. химии. - 1969. - Т.38. - Вып.10. - С. 1751-1782.
8. Fina N.J., Edwards J.O. The alpha-effect. A review // Int. J.Chem. Kinet. - 1973. - V.5. - N1. - P. 1-26.
9. Gregory M.J., Bruice T.C. The α-effect. II. Displacements on $sp^3$ carbon //J. Amer. Chem. Soc. - 1967. - V.89. - N17. - P. 4400-4402.
10. Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. М.: Мир, 1967. -362 с.
11. Янчук Н.И. Органические катализаторы в реакции образования фосфорсодержащих тиосемикарбазидов // Кинетика и катализ. - 1994. - Т.35. - Вып.4. - С. 568-575.
12. Янчук Н.И., Грод И.Н., Иванец Л.Н. Количественная оценка влияния физико-химических свойств растворителей на кинетику реакции образования фосфорсодержащих семикарбазидов // Журн. общ. химии. - 2002. - Т.72. - Вып.11. - С. 1889-1894.
13. 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.
14. Янчук Н.И., Балух В.М. Общий основной катализ пиридином в реакции образования фосфорсодержащих тиосемикарбазидов // Журн. общ. химии. - 1984. - Т.54. - Вып.12. - С. 2663-2669.
15. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. - 248 с.

*Поступило до редакції 11.06.2007 р.*

***В.С. Барановський, Б.М. Петрушка, Р.В. Симчак, Б.Д. Грищук***
***Тернопільський національний педагогічний університет ім. Володимира Гнатюка***

**УДК 547.53:311.37**

# ТІОЦІАНАТОАРИЛЮВАННЯ ІТАКОНОВОЇ КИСЛОТИ

На даний час в реакціях Меєрвейна та аніонарилювання досліджено значну кількість похідних акрилової та метакрилової кислот, розроблено препаративні методики одержання продуктів арилювання та аніонарилювання даних ненасичених сполук а також запропоновано підходи до синтезу гетероциклів на їх основі. Значний інтерес як в синтетичному, так і теоретичному плані представляє введення в реакцію аніонарилювання ненасичених дикарбонових кислот та їх похідних, які на сьогоднішній день вивчені лише в реакції Меєрвейна [1, 2].

Реакція хлоридів арилдіазонію з ітаконовою та аконітовою кислотами проходить з утворенням продуктів арилювання і супроводжується декарбоксилюванням даних ненасичених сполук. Виходи відповідних α-бензилакрилових та арилітаконових кислот досягають лише 20% [3].

Продовжуючи дослідження похідних α,β-ненасичених кислот в реакції аніонарилювання нами вивчено взаємодію тетрафторобораті арилдіазонію з 2-метиленбутандіовою (ітаконовою) кислотою в присутності