

Г. Ф. ДВОРКО, О. М. ПОЛУМЕРИК

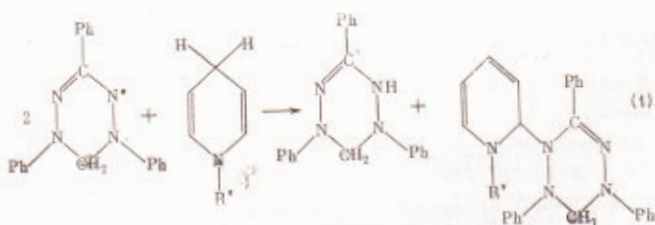
ЭФФЕКТ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ В РЕАКЦИЯХ
ТРИФЕНИЛВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ
С ДИГИДРОПИРИДИНАМИ

(Представлено академиком О. А. Реутовым 27 XI 1969)

Специфическая сольватация, которая приводит к образованию Н-комплексов, может сильно изменять скорость реакции. Такие эффекты хорошо изучены для ионоидных реакций (^{1, 2}). Так, скорость бимолекулярного нуклеофильного замещения в спиртах в сотни тысяч и даже в миллионы раз ниже, чем в биполярных апротонных растворителях (^{3, 4}). Известны случаи, когда специфическая сольватация является причиной изменения порядка активности реагентов. Ряд активности анионов в реакциях нуклеофильного замещения $J^- > NCS^- > Br^- > Cl^- > F^-$, установленный для протонодонорных растворителей (⁵), в среде диметилформаида или диметилсульфоксида имеет обратный порядок (⁶).

В многочисленных исследованиях последних лет показано, что образование Н-комплексов свободных радикалов с молекулами гидроксильного растворителя снижает их активность (^{7, 8}). При окислении 2-метилпентана-2 в растворе трет.-бутилового спирта было найдено, что сольватированные спиртом перекисные радикалы, содержащие двойную связь, более активны в этой реакции, чем несольватированные (⁹). Этот факт был объяснен тем, что несольватированные радикалы находятся в форме внутримолекулярных л-комплексов. В процессе сольватации происходит разрушение этих комплексов с образованием более активных сольватированных радикалов.

Мы нашли, что скорость дегидрирования дигидропиридинов трифенилвердазильными радикалами (¹⁰)



в спиртах выше, чем в диметилформаиде, причем при переходе от спирта к диметилформаиду происходит обращение ряда активности замещенных трифенилвердазилов. Такое изменение скорости реакции и порядка активности реагентов обусловлено, по нашему мнению, специфическими сольволитическими эффектами.

Мы изучали реакции трифенилвердазила (H-Verd), 1,5-дифенил-3-(4-нитрофенил)-вердазила (NO₂-Verd) и 1,3-бис-(4-метоксифенил)-5-фенилвердазила (бис-CH₃O-Verd) (¹¹) с N-бензил-1,4-дигидроникотинамидом (БДН) (¹²) и 1,4-дигидро-1,6-диметил-3,5-дикарбэтоксипиридином (эфир Ганча — ЭГ) (¹³).

Кинетические опыты проводили в термостатируемой камере СФ-4. За ходом реакции следили по изменению поглощения раствора при длинах

волн 720 или 740 м μ , соответствующих максимумам поглощения трифенилвердазилов. В отдельных опытах концентрацию радикала в растворе определяли методом э.п.р. Оба метода приводят к одинаковым результатам.

Скорость дегидрирования обоих дигидропиридинов (ДП) трифенилвердазильными радикалами (RN') описывается одним и тем же бимолекулярным кинетическим уравнением

$$v = k_2 [RN'] [ДП]. \quad (2)$$

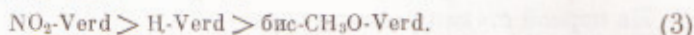
Условия и результаты опытов, проведенных в ДМФ, даны в табл. 1.

Таблица 1

Кинетика реакции трифенилвердазилов с дигидропиридинами при 20°

Вердазил		ДП·10 ³ , мол/л	k ₂ ·10 ³ , л/моль·сек	Вердазил		ДП·10 ³ , мол/л	k ₂ ·10 ³ , л/моль·сек
заместитель	мол/л·10 ⁴			заместитель	мол/л·10 ⁴		
В диметилформамиде				В C ₂ H ₅ ОН			
БДН				БДН			
NO ₂	1,84	6,43	2,4	бис-CH ₃ O	0,68	4,03	11,0
NO ₂	1,38	12,2	2,5	бис-CH ₃ O	2,22	4,2	11,0
H	3,08	7,94	1,4	H	0,40	2,95	4,0
H	3,08	33,6	1,6	H	1,18	1,46	3,80
бис-CH ₃ O	1,66	5,8	1,2	NO ₂	0,32	11,4	2,5
бис-CH ₃ O	0,83	11,6	1,0	NO ₂	0,43	7,6	2,6
ЭГ				ЭГ			
NO ₂	1,84	31,7	0,32	бис-CH ₃ O	0,68	6,07	5,0
NO ₂	1,19	24,4	0,34	бис-CH ₃ O	1,36	9,85	4,4
H	0,74	65,8	0,25	H	1,15	6,07	1,2
H	1,47	32,9	0,26	H	2,30	8,55	1,0
бис-CH ₃ O	0,71	40,7	0,15	NO ₂	0,29	22,80	0,8
бис-CH ₃ O	0,71	81,4	0,13	NO ₂	0,43	15,2	1,0

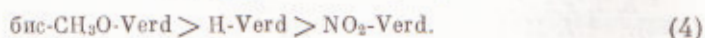
Сопоставление этих опытов показывает, что в среде ДМФ скорость дегидрирования БДН и ЭГ падает в ряду



В обоих случаях при переходе от бис-CH₃O-Verd к NO₂-Verd скорость реакции возрастает больше чем в два раза. Такой порядок активности замещенных трифенилвердазилов указывает, по-видимому, на то, что радикал в этой реакции выступает в качестве электрооакцептора. Действительно, скорость реакции с эфиром Ганча, более слабым электронодонором, примерно в 7 раз ниже, чем с БДН.

В спирте скорость реакции выше, чем в ДМФ (табл. 1). Разница скоростей в спирте и ДМФ увеличивается с уменьшением электроотрицательности заместителя в трифенилвердазиде. Так, скорость реакции NO₂-Verd с ЭГ в спирте в 2 раза выше, чем в ДМФ, а скорость реакции бис-CH₃O-Verd — в 33 раза.

Аналогичная картина наблюдается и для БДН. В результате этого скорость дегидрирования в спирте изменяется в ряду



Как для БДН, так и для ЭГ скорость реакции с бис-CH₃O-Verd примерно в 5 раз выше, чем с NO₂-Verd, однако и в этом случае, как и в ДМФ, скорость реакции с ЭГ ниже, чем с БДН.

Отдельные опыты по дегидрированию БДН и ЭГ 1,5-дифенил-3-(4-хлорфенил)-вердазидом (Cl-Verd) и 1,5-дифенил-3-(4-метоксифенил)-вердази-

лом ($\text{CH}_3\text{O-Verd}$) показали, что в ДМФ скорость реакции возрастает в ряду



а в спирте происходит полное обращение этого ряда.

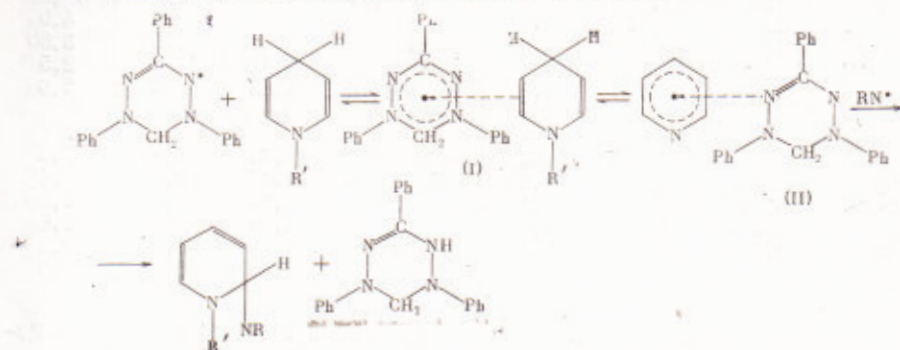
Различный порядок активности вердазилов в ДМФ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ обусловлен, по-видимому, тем, что в спирте радикалы образуют Н-комплексы $\text{RN}' - \text{---} \rightarrow \text{HOR}'$. В результате такого образования электроноакцепторные свойства радикалов усиливаются, что приводит к повышению скорости дегидрирования. Однако энергия сольватации радикалов возрастает в последовательности, обратной ряду активности вердазилов в ДМФ (3), поэтому в спирте происходит обращение этого ряда.

Неспецифическая сольватация, по-видимому, мало влияет на скорость этой реакции. Действительно, скорость дегидрирования БДН трифенилвердазилом возрастает в ряду растворителей



в соответствии с увеличением энергии водородной связи. Диэлектрические постоянные этих растворителей, за исключением $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, практически одинаковы.

Механизм изученной реакции можно представить следующей схемой:



На первой стадии реакции образуется комплекс с переносом заряда (I), в лимитирующей стадии реакции происходит перенос водорода с образованием комплекса (II), который затем быстро реагирует со второй молекулой вердазила. Сольватация радикала молекулами спирта благоприятствует, видимо, образованию комплекса I, который образуется в этом случае в тримолекулярном донорно-акцепторном взаимодействии.

Механизм с полным переносом электрона на первой стадии, по нашему мнению, маловероятен, поскольку вердазилы являются слабыми электроноакцепторами.

Институт органической химии
Академии наук УССР
Киев

Поступило
25 XI 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. J. Parker, *Quart. Rev.*, **16**, 163 (1962). ² Б. Чубар, *Усп. хим.*, **34**, 1227 (1965). ³ J. Miller, A. J. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 117 (1961). ⁴ D. J. Cram, B. Rickborn et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3678 (1961). ⁵ C. G. Swain, C. B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 141 (1953). ⁶ A. J. Parker, *J. Chem. Soc.*, 1961, 1328. ⁷ А. Л. Бучаченко, О. П. Суханова, *Усп. хим.*, **36**, 475 (1967). ⁸ Ю. Л. Спирин, *Усп. хим.*, **38**, 1201 (1969). ⁹ Г. Е. Зайков, З. К. Майзус, Н. М. Эмашуэль, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1968, 2265. ¹⁰ О. М. Полумбрик, Г. Ф. Дворко, О. М. Гришин, *Укр. хим. журн.*, **35**, 1046 (1969). ¹¹ R. Kuhn, H. Trischmann, *Monatsh.*, **95**, 457 (1967). ¹² M. Mauzerall, F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2261 (1955). ¹³ H. Meyer, H. Tropisch, *Monatsh.*, **35**, 207 (1914).