

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ш. И. САЛИХОВ, В. Б. ЛЕОНТЬЕВ, А. И. ИШБАЕВ, Х. А. АСЛАНОВ,
член-корреспондент АН СССР А. С. САДЫКОВ

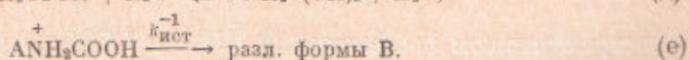
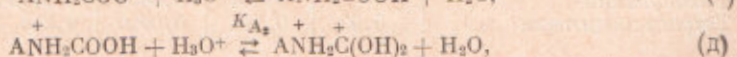
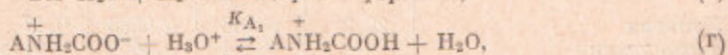
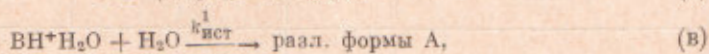
**КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ $>N$ — СО-СВЯЗИ
В ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОЛИЗИДИНА В КИСЛЫХ СРЕДАХ**

В зависимости от структуры и состояния продуктов гидролиза лактам-содержащих оснований возможен обратный процесс — циклизация с образованием исходного лактама.

В настоящем сообщении излагаются результаты изучения кинетики превращения лупанина (I), α -изолупанина (II) и тетрагидроцитизина (III) и даны схемы процессов, следующие из экспериментальных данных. Качественно показано (¹), что выход лупаниновой кислоты при гидролизе I возрастает с кислотностью среды. Нами установлено, что в отличие от необратимо гидролизующихся лактамов такое поведение характерно для оснований определенной конформации:



На рис. 1 дана зависимость $k_{эф}^+$ и $k_{эф}^{-}$ скоростей распада и циклизации от h_0 , найденные спектрофотометрическим методом при ($t = 80^\circ$) $\lambda = 224$ м μ . Кривые зависимости $k_{эф}^+$ и $k_{эф}^{-}$ имеют характерные максимумы, из которых следует, что реакционная форма продукта гидролиза с ростом h_0 превращается в менее реакционную форму. Можно предположить следующую схему процессов превращения I, II, III:



Наблюдаемое $k_{эф}$ зависит от h_0 по уравнению:

$$k_{эф} = \frac{k_{ист}^1 K_1 K_2 h_0 a_{H_2O}^2}{K_1 K_2 h_0 a_{H_2O} + K_1 h_0 + 1} - \frac{k_{ист}^{-1}}{1 + 1/K_{A_1} h_0 - K_{A_2} h_0}. \quad (1)$$

Для значений $k_{эф}$, когда $a_{H_2O} \approx 1$, найдены K_1 , а при $K_1 K_2 h_0 \gg 1$, $k_{ист}^1$ и K_2 табл. 1.

Константа образования не диссоциированной $\text{ANH}_2\text{COOH}^+$ формы кислоты K_{A_1} и $k_{\text{ист}}^{-1}$ найдены из условий мономолекулярного превращения этой формы в отсутствие заметных концентраций $\text{ANH}_2\text{C}(\text{OH})_2^+$ K_{A_2} и $k_{\text{ист}}^{-1}$ можно получить, если предположить, что при больших h_0 практически отсутствуют биполярные формы продуктов гидролиза ANH_2COO^- . Некоторое возрастание выхода кислоты с ростом h_0 следует из уравнения (1) в силу увеличения концентрации недиссоциированной формы по

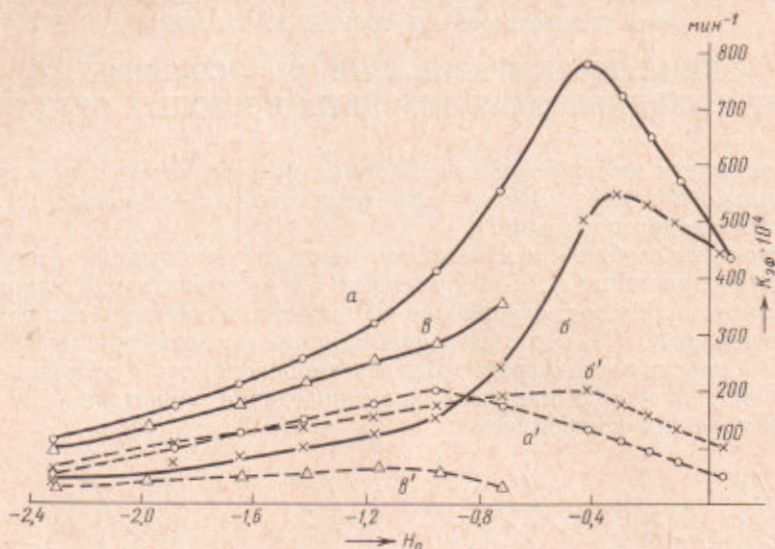


Рис. 1. Зависимость $k_{\text{эф}}$ (а, б, в) и $k_{\text{эф}}^{-1}$ (а', б', в') от функции кислотности H_0 . а, а' — тетрагидроцитизин, б, б' — лупанин, в, в' — α-изолупанин

$\text{ANH}_2\text{COOH}^+$, которая при дальнейшем протонировании переходит в нециклизуемую форму. Из факта зависимости циклизации от конформации и данных по изменению $k_{\text{эф}}^{-1}$ от h_0 следует, что образование $>\text{N}-\text{CO}$ -связи происходит при возникновении недиссоциированной $\text{ANH}_2\text{COOH}^+$ -группы в циклической структуре биполярной формы, которая образуется за счет внутримолекулярной водородной связи при определенном относительном

Таблица 1

Вещество	K_1	K_2	$k_{\text{ист}}$	K_{A_1}	K_{A_2}	$k_{\text{ист}}$
Лупанин	22,2	0,188	0,0286	0,47	0,0078	0,0266
α-изолупанин	—	0,354	0,0408	0,0178	0,0134	0,0148
Тетрагидроцитизин	5,92	0,114	0,0910	0,248	0,0318	0,0331

пространственном расположении NH_2^+ - и RCOO^- -групп. Мономолекулярность процесса объясняется легкостью образования шестичленного активного комплекса, который в силу большого значения энтропийного фактора трудно образуется между двумя или более молекулами аминокислот подобного типа (отсутствие димеризации, полимеризации).

Таким образом, возникновение $>\text{N}-\text{CO}$ -связей в этих условиях можно объяснить специфичностью структуры продуктов гидролиза лактамов хинолизидного ряда.

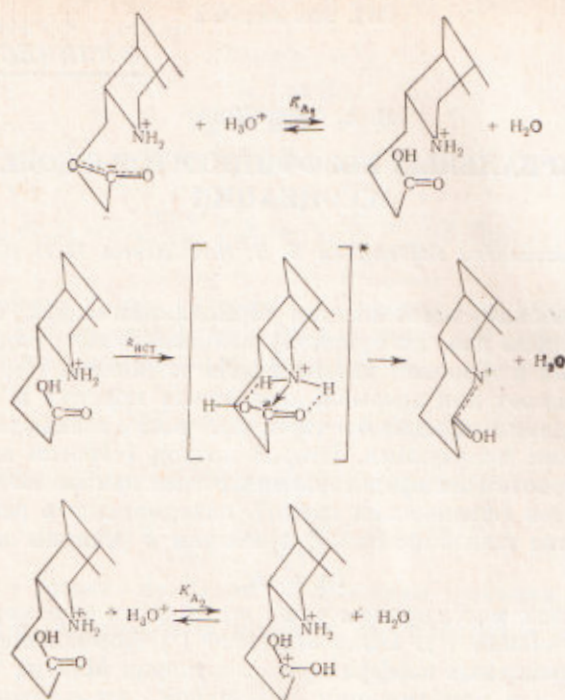


Схема прямого и обратного процессов подтверждается измерением кинетического изотопного эффекта в D_2SO_4 , для лупанина $k_{A_1O}^{+1}/k_{D_2O}^{+1}=0,98$, $k_{H_2O}^{-1}/k_{D_2O}^{-1}=0,7$, для афиллина IV $k_{H_2O}/k_{D_2O}=0,91$.

Ташкентский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступило
9 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Meissner, M. Wiewiorowski, Bull. Acad. Polon Sci. ser. chim., 10, 591 (1962).