

А. П. ГРЕКОВ, М. И. ШАНДРУК, Н. И. ЯНЧУК

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ И МЕХАНИЗМ
РЕАКЦИИ ГИДРАЗИДА ДИФЕНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ
С ФЕНИЛИЗОЦИАНАТОМ**

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 24 VIII 1973)

Ранее нами было показано, что гидразиды диарилфосфиновых, О,О-диарилфосфорных, карбоновых и сульфокислот в реакциях с карбонилсодержащими реагентами обладают повышенной реакционной способностью, которая обусловлена α -эффектом (¹⁻³). Эти реакции протекают с образованием циклического переходного комплекса и, в отличие от реакций образования ариламидов (⁴) и сульфамидов (⁵), не осложнены каталитическим влиянием как исходных реагентов, так и продуктов реакции.

В настоящей работе мы уделили внимание изучению влияния донорных растворителей, способных к специфическому взаимодействию с реагентами, на скорость реакции гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизоцианатом. С целью изучения механизма специфической сольватации в реакции гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизоцианатом исследовалось влияние чистых растворителей и их смеси с бензолом. В последнем случае мы исходили из того, что между специфической сольватацией и катализом нет принципиальных различий. Результаты исследования показали, что между логарифмами констант скорости

Таблица 1

Данные по кинетике реакции гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизоцианатом в различных растворителях при 25° и в присутствии этих растворителей как добавок к бензолу

№№ п.п.	Растворитель	k_1 , л·мол ⁻¹ ·сек ⁻¹	k_K , л ² ·мол ⁻² ·сек ⁻¹	k_K/k_0	DN (⁷)
1	Бензол	0,449 ± 0,012	—	—	~ 0
2	Нитробензол	0,727 ± 0,007	0,544	1,21	4,4
3	Ацетонитрил	1,72 ± 0,05	2,64	5,87	14,1
4	Метилацетат	2,07 ± 0,02	4,08	9,08	16,5
5	Этилацетат	2,14 ± 0,04	4,72	10,5	17,1
6	Диэтиловый эфир	2,63 ± 0,03	6,60	14,7	19,2
7	Тetraгидрофуран	3,00 ± 0,04	7,80	17,4	20,0
8	Диоксан	2,74 ± 0,16	12,5	27,8	—
9	Диметилформамид	4,90 ± 0,04	23,0	51,2	26,6
10	N,N-Диметилацетамид	5,50 ± 0,03	31,7	70,6	27,8
11	Диметилсульфоксид	7,24 ± 0,05	40,9	91,0	29,8
12	N,N-Диэтилацетамид	7,11 ± 0,04	47,9	106	32,2
13	Пиридин	8,84 ± 0,32	66,2	147	33,1

(табл. 1) и известными параметрами растворителей ϵ , Y , Z , E_T и др. (⁶) отсутствует линейная зависимость. Однако логарифмы констант скорости коррелируются с высоким коэффициентом корреляции с донорными числами (DN) соответствующих растворителей (рис. 1). Донорное число как

количественная характеристика растворителя было предложено Гутманом (7) и характеризует общую величину взаимодействия растворителя с акцепторной молекулой. Как нами установлено, зависимость логарифмов констант скорости реакции гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизоцианатом от донорных чисел растворителей выражается следующим соотношением:

$$\lg k = \lg k_0 + \varphi DN, \quad (1)$$

где k — константа скорости реакции в донорном растворителе, k_0 — константа скорости реакции в растворителе с донорным числом равным 0. По своей величине $\lg k_0 \approx \lg k$ в бензоле, для которого $DN \approx 0$. φ — величина, характеризующая чувствительность данной реакции к влиянию растворителей как среды.

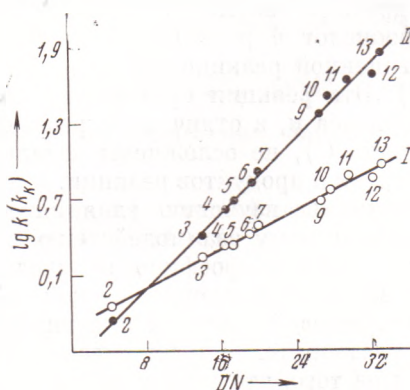


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость логарифмов наблюдаемых (I) и каталитических (II) констант скорости реакции гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизоцианатом при 25° от донорных чисел растворителей. Нумерация точек здесь и на рис. 2 соответствует номерам соединений в табл. 1

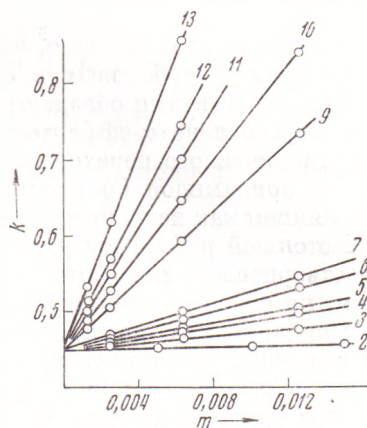


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость суммарных констант скорости реакции гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизоцианатом от концентрации катализаторов в бензоле при 25°

Влияние донорных растворителей на реакцию гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизоцианатом количественно описывается уравнением

$$\lg k = -0,294 + 0,0372 DN \quad (r \ 0,997; \ s \ 0,025). \quad (2)$$

Изучение влияния донорных растворителей в смеси с бензолом на скорость реакции гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизоцианатом показало, что небольшие добавки донорных растворителей существенно увеличивают скорость реакции. Линейная зависимость между константами скорости реакций в бензоле в присутствии добавок и концентрацией этих добавок свидетельствует о том, что в смеси бензола параллельно протекают некаталитические и каталитические реакции (рис. 2). Наблюдаемая величина константы скорости суммарного процесса равна:

$$k = k_0 + k_k m, \quad (3)$$

где k_k и k_0 — константы каталитической (в л²·мол⁻²·сек⁻¹) и некаталитической (в л·мол⁻¹·сек⁻¹) реакций соответственно, m — концентрация катализатора.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что специфическая сольватация донорными растворителями представляет собой катализ веществом, которое само является средой (табл. 1).

Между логарифмами каталитических констант скорости и донорными числами исследуемых растворителей наблюдается линейная зависимость (рис. 1), которая выражается следующим уравнением:

$$\lg k_K = -0,577 + 0,0725 DN \quad (r 0,996; s 0,036). \quad (4)$$

Полученное значение ϕ примерно в два раза выше ϕ в уравнении (2). Это говорит о том, что чувствительность реакции гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизоцианатом несколько выше к влиянию растворителей как добавок, чем растворителей как среды. Каталитическая активность растворителей существенно зависит от их строения и, как видно

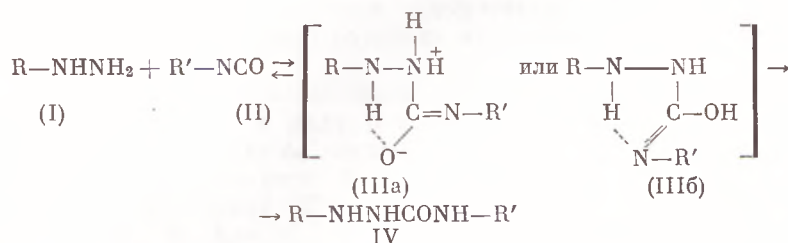
Таблица 2

Константы скорости k_0 (л·мол⁻¹·сек⁻¹), k_K (л²·мол⁻²·сек⁻¹) и их отношение k_K/k_0 для реакций нуклеофильных реагентов с фенилизоцианатом и пикрилхлоридом в бензоле в присутствии катализаторов при 25°

Нуклеофил	Катализатор	Фенилизоцианат			Пикрилхлорид		
		k_0	k_K	k_K/k_0	k_0	k_K	k_K/k_0
$(C_6H_5)_2PONHNH_2$	Пиридин	0,449	66,2	147	0,0418	7,12	170
	Диметилформамид	0,449	23,0	51,2	0,0418	2,77	66,2
	Диоксан	0,449	12,5	27,8	0,0418	0,880	21,0
$(C_6H_5)_2PON(C_2H_5)NH_2$	Диметилформамид	0,0826	0	0	0,0389	0	0
	Диоксан	0,0826	0	0	0,0389	0	0
$n-CH_3C_6H_4NH_2$	Диметилформамид	0,00386	0,108	27,2	0,745 ⁽⁸⁾	0	0
	Диоксан	0,00386	0,00800	2,07	0,745 ⁽⁸⁾	0	0

из табл. 1, увеличивается с повышением донорного числа. Это свидетельствует о том, что донорное число, как свойство, присущее донорным растворителям, выражает взаимодействие растворителя с реагирующими веществами.

Рассмотрим возможный механизм специфической сольватации донорных растворителей в реакции гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизоцианатом. Реакции гидразидов кислот фосфора и гидразидов карбоновых кислот с изоцианатами⁽²⁾ протекают с быстрым и равновесным образованием продукта присоединения (IIIa или IIIб), а затем его медленным распадом на конечные соединения (IV), которому способствует образование водородной связи между атомом водорода иминогруппы гидразида и электроотрицательным атомом кислорода или азота изоцианата



В соответствии с предложенным механизмом реакции, донорные растворители могут сольватировать исходный гидразид, переходное состояние и электрофильный реагент.

Каталитическая активность диметилформаида, диоксана и пиридина в реакциях гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизоцианатом и пикрилхлоридом свидетельствует о том (табл. 2), что сольватация электрофильного реагента не играет существенной роли, а различное влияние этих растворителей, по-видимому, является результатом сольватации исходного или переходного состояний. С этой точки зрения интересно сравнить влияние этих растворителей в реакциях гидразида дифенилфосфиновой кислоты, α -этил- α -дифенилфосфинилгидразина и *n*-толуидина с фенилизоцианатом и пикрилхлоридом. Отсутствие ускоряющего действия диметилформаида и доксана в реакции *n*-толуидина с пикрилхлоридом, по-видимому, можно объяснить, по аналогии с реакциями ароматических аминов с *n*-нитробензолсульфобромидом и пикрилхлоридом⁽⁵⁾, сольватацией аминогруппы в переходном состоянии, поскольку вклад в скорость реакции за счет сольватации исходного амина в реакциях с фенилизоцианатом и пикрилхлоридом должен быть одинаковым.

Примерно одинаковая эффективность катализа донорными растворителями в реакциях гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизоцианатом и пикрилхлоридом, а также отсутствие катализа в аналогичных реакциях α -этил- α -дифенилфосфинилгидразина свидетельствует о том, что сольватация затрагивает именно более кислый атом водорода иминогруппы исходного гидразина.

Таким образом, донорные растворители оказывают ускоряющее влияние на скорость реакций гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизоцианатом и пикрилхлоридом, которое коррелируется с донорными числами этих растворителей и связано со специфической сольватацией атома водорода иминогруппы исходного гидразида.

Институт химии высокомолекулярных соединений
Академии наук УССР
Киев

Поступило
20 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Греков, М. И. Шандрок, Журн. орг. хим., 4, 1270 (1968). ² А. П. Греков, В. В. Шевченко, Реакц. способн. орг. соед., 5, 47 (1968). ³ А. П. Греков, В. Я. Веселов, Л. И. Замулина, Журн. орг. хим., 7, 787 (1971). ⁴ Н. М. Олейник, М. Н. Сорокин, Л. М. Литвиненко, Укр. хим. журн., 38, 346 (1972). ⁵ Л. М. Литвиненко, В. А. Савелова, ЖОХ, 38, 747 (1968). ⁶ В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Л., 1967, стр. 280. ⁷ В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, М., 1971. ⁸ Л. М. Литвиненко, И. Г. Сыроватка и др., Укр. хим. журн., 25, 189 (1959).