

шийся осадок и промывали водой, этанолом и гексаном (табл. 1, 2).

РЕЗЮМЕ. Трьохкомпонентною конденсацією 4-гідрокси(метокси)бензальдегідів, ціанотіоацетаміду та N-(1-циклопентеніл)морфоліну одержані 4-[4-гідрокси(метокси)феніл]-3-ціано-6,7-дигідро-5Н-[1]піриндин-2-(1Н)-тіони, при алкілюванні яких синтезовано відповідні заміщені 2-алкілтіопіриндини та тієно[2,3-*b*]піриндини.

SUMMARY. Three-component condensation of 4-hydroxy(methoxy)benzaldehydes, cyanothioacet-amide and N-(1-cyclopentenyl)morpholine gives 3-cyano-4-[4-hydroxy(methoxy)phenyl]-6,7-dihydro-5H-[1]pyridine-2-(1H)-thiones, were used in the synthesis of corresponding substituted 2-alkylthio[1]pyridines and [1]thieno[2,3-*b*]pyridines.

1. Галеева Р.Н., Рудометова Е.В., Гаврилов М.Ю. и др. // Хим.-фарм. журн. -1997. -№ 2. -С. 37, 38.
2. Пат. 2128651, Россия, МПК⁶ С 07 Д 221/04/. -Опубл. 10.04.99.
3. Заявка 97110472/04, Россия, МПК⁶ С 07 Д 221/04/. -Опубл. 10.05.99.
4. Галеева Р.Н., Холдеева В.А., Гаврилов М.Ю. и др. // Хим.-фарм. журн. -1996. -№ 6. -С. 18, 19.
5. Галеева Р.Н., Атмани Р., Гаврилов М.Ю. и др. // Там же. -1998. -№ 11. -С. 15, 16.
6. Смирнова Т.А., Гаврилов М.Ю., Воронина Э.В. и др. // Там же. -1998. -№ 2. -С. 13, 14.

7. Блажей А. Фенольные соединения растительного происхождения. -М.: Мир, 1977.
8. Швайка Ол. Основы синтезу лікарських речовин. -Донецьк: Східний видавничий дім, 2002.
9. Тринус Ф.П., Мохорт Н.А., Клебанов Б.М. Нестероидные противовоспалительные средства. -Киев: Здоров'я, 1975.
10. Фенольные соединения и их физиологические свойства // Материалы 2-го Всесоюз. симп. по фенольным соединениям, 17–21 мая 1971 г. в Алма-Ате. -Алма-Ата: Наука, 1973.
11. Шаранин Ю.А., Шестопалов А.М., Промоненков В.К. и др. // Журн. орган. химии. -1984. -Вып. 7. -С. 1539—1553.
12. Дяченко В.Д., Кривоколыско С.Г., Литвинов В.П. // Химия гетероцикл. соединений. -1998. -№ 1. -С. 81—85.
13. Дяченко А.Д., Десенко С.М., Дяченко В.Д. // Там же. -2002. -№ 6. -С. 845, 846.
14. Вацуру К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии. -М.: Химия, 1976. -С. 384.
15. Brunskill J.S.A., Asish De // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. -1978. -№ 6. -P. 629—633.
16. Фрейманис Я.Ф. Химия енаминокетонів, енаминоиминов, енаминотионов. -Рига: Зинатне, 1974.
17. Успехи органической химии. / Под ред. И.Л. Кнунянца. -М.: Мир, 1966. -Т. 4. -С. 142.
18. Внутримолекулярное взаимодействие нитрильной и С–Н, О–Н и S–Н-групп / Под ред. Ф.С. Бабичева. -Киев: Наук. думка, 1985.
19. Дяченко В.Д. Дисс. ... докт. хим. наук. -М., 1998.
20. Кайгородова Е.А., Василин В.К., Крапивин Г.Д. // Деп. в ВИНТИ 24.08.01, № 1901. -В 2001.

Луганский национальный педагогический университет им. Т. Шевченко

Поступила 01.03.2004

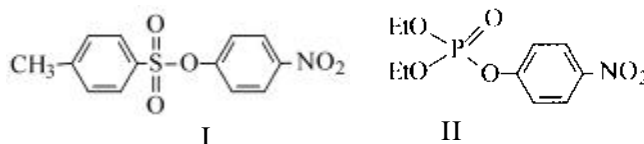
547.541.127/8

В.А. Савелова, И.А. Белоусова, **Ю.С. Симаненко**, А.Ф. Попов, А.А. Матвеев, В.Н. Матвиенко

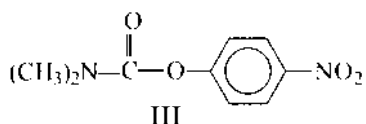
ВЛИЯНИЕ КАТИОНА R_4N^+ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ Et_4NOH И Bu_4NOH НА СКОРОСТЬ РАСЩЕПЛЕНИЯ ЭФИРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Показано, что зависимость скорости реакции OH^- -иона с 4-нитрофениловыми эфирами 4-толуолсульфоновой, диэтилфосфорной и N,N-диметилкарбаминовой кислот от концентрации (c , моль/л) электролита R_4NOH ($R = Et, n-Bu$) в воде в координатах уравнения $\ln k = \ln k_0 + \nu c$ имеет вид ломаной линии с величинами $\nu_0 \approx 0$ ($c=0 \div 1$ моль/л) и $\nu_1 \gg 0$ ($c=1 \div 1.9$ моль/л). Значения ν_1 не зависят от температуры и для $n-Bu_4NOH$ больше, чем для Et_4NOH . Эти факты интерпретированы с позиций структурирующего влияния катиона R_4N^+ на воду как растворитель.

Ранее [1] нами был установлен необычный характер влияния концентрации тетраалкиламмоний галогенидов $R_4N^+ \cdot X^-$ (c , моль/л) на скорость щелочного гидролиза следующих электрофильных субстратов в воде:



© В.А. Савелова, И.А. Белоусова, **Ю.С. Симаненко**, А.Ф. Попов, А.А. Матвеев, В.Н. Матвиенко, 2006



Зависимость скорости реакции (k , л/(моль·с) — константа скорости второго порядка) в координатах $\ln k$ — c в области концентраций Et_4NCl от 0 до 5 моль/л имеет вид ломаной линии, состоящей из трех участков. Каждый из них описывается уравнением прямой со своим значением параметра ν :

$$\ln k = \ln k_0 + \nu(c - c_0). \quad (1)$$

На первом участке ($c=0 \div 1.5$ моль/л) скорость реакции практически не зависит от концентрации соли ($\nu_0 \sim 0$, $c_0=0$). На втором ($c=1.5 \div 3.5$ моль/л; $\nu_1 > 0$, $c_0=1.5$ моль/л) и на третьем ($c=3.5 \div 4.5$ моль/л; $\nu_2 > \nu_1$, $c_0=3.5$ моль/л) участках наблюдается довольно высокая чувствительность скорости реакции к концентрации электролита. Величины ν_1 и ν_2 заметно различаются, но практически не зависят от температуры в интервале $15\text{--}60^\circ\text{C}$ и слабо зависят от природы субстрата. Наблюдаемые закономерности объяснены [1] с привлечением идеи о структурирующем влиянии катиона R_4N^+ на воду как растворитель, вследствие чего изменяется энергия сольватации участвующих в реакции частиц и, как следствие, скорость реакции.

Предполагается [2, 3], что структурирующий (деструктурирующий) эффект ионов зависит от их размера. В этой связи представляется интересным выяснить влияние на скорость реакций тетраалкиламмониевых электролитов, различающихся размером катиона. С этой целью в настоящей работе изучена кинетика реакции OH^- -иона с 4-нитрофениловыми эфирами 4-толуолсульфоновой (I), диэтилфосфорной (II) и N,N -диметилкарбаминовой (III) кислот в водных растворах тетраалкиламмоний гидроксидов R_4NOH ($\text{R} = \text{Et}, n\text{-Bu}$), начиная с разбавленных растворов и вплоть до их концентраций в торговых препаратах при температурах $15\text{--}60^\circ\text{C}$.

В более ограниченном объеме получены также данные по кинетике реакции Bu_4NOH с эфирами I и II в метаноле (25°C), в котором по результатам работы [4] прогнозируется тот же механизм влияния концентрированных растворов электролитов R_4NX на скорость, что и в воде.

Как и в предыдущих работах [1, 4, 5], ско-

рость реакции изучали при соотношении концентраций субстрата (S) и OH^- -иона $[\text{S}] \ll [\text{OH}^-]$. Константу скорости второго порядка (k , л/моль·с) рассчитывали путем деления константы скорости псевдопервого порядка (c^{-1}) на концентрацию R_4NOH (ср. [1, 4]). Результаты кинетических исследований для реакции в водных растворах представлены на рис. 1 в виде зависимости $\lg k$ от концентрации R_4NOH . Как и в случае, когда в качестве электролита выступает Et_4NCl [1, 4], зависимость в указанных координатах при различных температурах имеет вид ломаной линии. Третий участок (по аналогии с Et_4NCl [1]) здесь не достигается из-за огра-

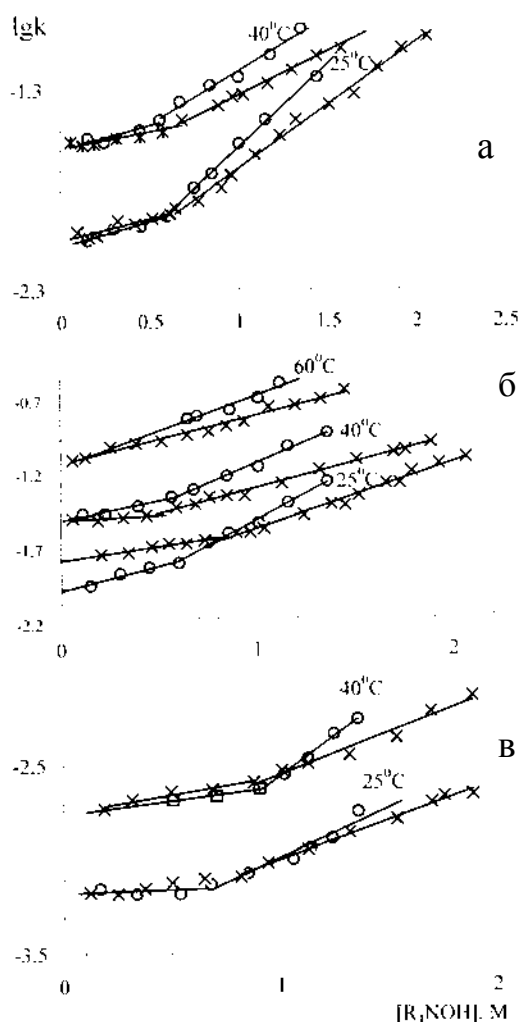


Рис. 1. Зависимость величин $\lg k$ от концентрации R_4NOH для реакции гидроксид-иона с 4-нитрофенилтолуолсульфонатом (а), 4-нитрофенилдиэтилфосфатом (б) и 4-нитрофенил-N,N-диметилкарбаматом (в) в концентрированных водных растворах Et_4NOH (x) и Bu_4NOH (o) при различных температурах.

Т а б л и ц а 1

Значения параметров ϵ_1 для реакции гидроксид-иона с 4-нитрофениловыми эфирами 4-толуолсульфоновой (I), диэтилфосфорной (II) и N,N-диметилкарбаминовой (III) кислот в концентрированных водных растворах Et₄NOH и Bu₄NOH при различных температурах

t, °C	R в R ₄ NOH	I			II			III		
		ϵ_1	N	R	ϵ_1	N	R	ϵ_1	N	R
15	Et	1.19 ± 0.11	10	0.967	1.03 ± 0.04	7	0.967	0.944 ± 0.039	7	0.996
25	Et	1.41 ± 0.03	17	0.983	1.01 ± 0.05	13	0.996	0.933 ± 0.060	7	0.980
	Bu	2.08 ± 0.05	6	0.990	1.59 ± 0.07	6	0.996	2.17 ± 0.13	5	0.996
40	Et	1.07 ± 0.06	6	0.994	0.850 ± 0.032	7	0.996	1.23 ± 0.06	8	0.996
	Bu	1.20 ± 0.09	6	0.990	1.28 ± 0.07	6	0.993	2.02 ± 0.12	5	0.991
60	Et	1.24 ± 0.05	4	0.998	0.912 ± 0.074	5	0.984	1.14 ± 0.09	6	0.998
	Bu	—	—	—	1.07 ± 0.15	5	0.971	—	—	—

ниченного интервала изменения концентраций R₄NOH. На первом участке ($c=0\div 1.0$ моль/л) скорость реакции практически не зависит от концентрации R₄NOH как электролита. На втором — описывается уравнением (1), в котором $c_0=1$ моль/л. Значения коэффициентов (ϵ_1) данного уравнения приведены в табл. 1. Вместе с результатами на рис. 1 они свидетельствуют о более высокой чувствительности скорости реакции к концентрации электролита в случае более объемистого катиона Bu₄N⁺.

Этот факт, в принципе, согласуется с физическим смыслом коэффициента ϵ , являющегося характеристикой для данной реакции и данного электролита: $\epsilon = \epsilon_{\text{OH}^-} + \epsilon_S - \epsilon_{\#}$ (индексы OH⁻, S, # относятся к исходным реагентам и переходному состоянию) [2]. В соответствии со структурной теорией электролитов [2, 6], величина ϵ пропорциональна так называемому молярному объему переструктурирования растворителя (V_S) под действием электролита. Количественно V_S выражается как удельный объем, который численно равен тому объему вокруг 1 моля растворенного вещества, в котором растворитель полностью структурирован (или деструктурирован) по сравнению с состоянием индивидуального растворителя. Очевидно, что в случае более объемистого катиона величина V_S должна быть большей.

На основании сравнения коэффициентов ϵ_1 для Et₄NOH (табл. 1) можно, как и в случае Et₄NCl [1], констатировать их независимость от температуры. Поскольку структура воды сама по себе зависит от температуры [3], то такой результат представляется менее ожидаемым, чем противоположный. С другой стороны, величины ϵ_1 для

реакции с Bu₄NOH проявляют тенденцию к сближению с соответствующими параметрами ϵ_1 для Et₄NOH по мере повышения температуры. Последнее фактически может быть либо следствием зависимости величин ϵ_1 от температуры для электролита Bu₄NOH в отличие от Et₄NOH, либо следствием независимости величин ϵ_1 от объема катиона в определенной области температур. Эта неопределенность причинно-следственных связей возникает из-за невозможности выделить в "чистом виде" структурирующий (деструктурирующий) эффект отдельного иона [3]. В самом простейшем варианте имеет место суперпозиция эффектов воздействия катиона и аниона электролита на структуру воды. При изменении температуры каждый из них может изменяться по индивидуальному закону на фоне изменения собственной структуры воды. Поэтому результирующий эффект, скорее всего, трудно предскажем.

Ранее [4] было установлено, что влияние Et₄NX (X = OCH₃, Cl) на скорость алкоголиза эфиров (I) и (II) в метаноле также описывается уравнением (1). На этом основании было высказано предположение, что природа ускорения реакции под действием электролитов Et₄NX в метаноле такая же, как и в воде — структурирующий эффект катиона R₄N⁺ [1, 5]. Однако имеются и особенности проявления данного эффекта в метаноле по сравнению с водой: для Et₄NOCH₃ на зависимости в координатах $\ln k - c$ излом отсутствует вообще, а для Et₄NCl излом наступает при более низкой концентрации электролита (при $c \sim 0.5$ моль/л, в воде $c \sim 1.5$ моль/л [1]).

Результаты кинетики Bu₄NOH с эфирами

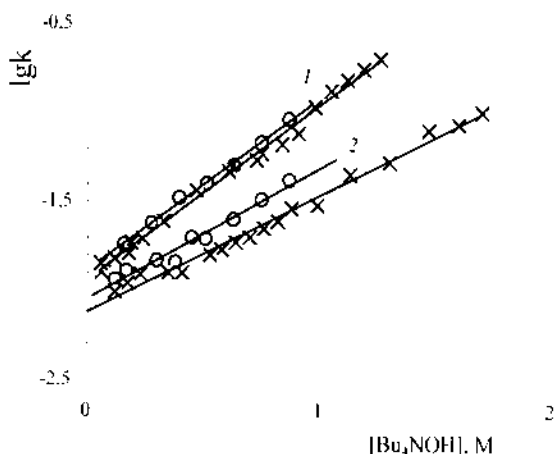


Рис. 2. Зависимость $\lg k$ от концентрации Bu_4NOH (1, 2) с 4-нитрофенилтолуолсульфонатом (1), 4-нитрофенилдиэтилфосфатом (2) в воде (x) и метаноле (o) при 25 °С.

(I—III) в метаноле представлены на рис. 2, из которого видно, что в том случае, когда Bu_4NOH выступает и как реагент, и как электролит (кривые 1, 2), излом на зависимости $\ln k$ — c практически не наблюдается. Величины ν_1 для реакции Bu_4NOH с эфирами (I) и (II) в метаноле, рассчитанные по уравнению (1), совпадают с соответствующими параметрами для реакций в воде (табл. 2). Этот результат отличается от наб-

Т а б л и ц а 2

Значения параметров ν_1 в уравнении (1) для реакции тетрабутиламмоний гидроксида с 4-нитрофениловыми эфирами 4-толуолсульфоновой (I) и диэтилфосфорной (II) кислот в воде и в метаноле при 25 °С

Субстрат	Растворитель	ν_1	N	R
I	Метанол	2.21 ± 0.07	7	0.998
	Вода	2.28 ± 0.05	6	0.990
II	Метанол	1.68 ± 0.09	10	0.985
	Вода	1.59 ± 0.07	6	0.996

людаемого ранее [4] для реакции OH^- -иона с теми же эфирами в присутствии электролита Et_4NCl : величина ν_1 в метаноле выше, чем в воде. Это еще раз подтверждает, что на структурирующий эффект катионов R_4N^+ заметно влияет не только размер катиона, но и природа аниона [4, 5].

Институт физико-органической химии и углекислотной им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк

Контроль за ходом реакции и расчет констант скорости осуществляли, как описано в работе [5]. Эфиры I, II, III синтезировали реакцией хлорангидридов соответствующих кислот с 4-нитрофенолом в присутствии триэтиламина в сухом диэтиловом эфире; I и II очищали согласно рекомендациям [7, 8]; эфир III перекристаллизовывали из смеси гексан—бензол [1]. Очистка Et_4NCl и приготовление растворов Et_4NOH для кинетических измерений описаны в работе [5]. Растворы $n\text{-Bu}_4\text{NOH}$ (40%-й водный и 1.0 M в метаноле фирмы Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

РЕЗЮМЕ. Залежність швидкості реакції OH^- -йону з 4-нітрофеніловими ефірами 4-толуолсульфонової, діетилфосфорної та N,N-диметилкарбамінової кислот від концентрації (c , моль/л) електроліту R_4NOH ($\text{R} = \text{Et}, n\text{-Bu}$) у воді в координатах рівняння $\ln k = \ln k_0 + \nu_1 c$ має вигляд ламаної лінії з величинами $\nu_0 \approx 0$ ($c = 0 \div 1$ моль/л) і $\nu_1 \gg 0$ ($c = 1 \div 1.9$ моль/л). Значення ν_1 не залежать від температури та для $n\text{-Bu}_4\text{NOH}$ більші, ніж для Et_4NOH . Ці факти інтерпретовані з позицій структурованого впливу катіону R_4N^+ на воду як розчинник.

SUMMARY. Plot of the reaction rate of OH^- -ion with 4-nitrophenyl esters of 4-toluenesulphonic, diethylphosphoric and N,N-dimethyl carbamic acids versus electrolyte R_4NOH ($\text{R} = \text{Et}, n\text{-Bu}$) concentration (c , mol/l) in water has the form of broken line, $\ln k = \ln k_0 + \nu_1 c$, with $\nu_0 \approx 0$ ($c = 0 \div 1$ mol/l) and $\nu_1 \gg 0$ ($c = 1 \div 1.9$ mol/l). The value of ν_1 are temperature independent and higher in their values for $n\text{-Bu}_4\text{NOH}$ than those for Et_4NOH . The results were explained in terms of structure-forming effects of R_4N^+ cation on water as a solvent.

- Симаненко Ю.С., Белоусова И.А., Савелова В.А. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2004. -40, № 1. -С. 16—22.
- Карельсон М.М. // Реакц. способн. орган. соедин. -1986. -22, № 2. -С. 230—244.
- Дженкс В. Катализ в химии и энзимологии. -М.: Мир, 1972. -С. 318—329.
- Савелова В.А., Белоусова И.А., Симаненко Ю.С., Попов А.Ф. // Журн. орган. химии. -1999. -35, вып. 12. -С. 1827—1833.
- Савелова В.А., Симаненко Ю.С., Белоусова И.А. и др. // Хим. физика. -1996. -15, № 11. -С. 74—82.
- Карельсон М.М. // Реакц. способн. орган. соединений. 1985. -22, № 4. -С. 469—493.
- Suttle N.A., Williams A. // J. Chem. Soc., Perkin Trans., Part II. -1983. -P. 1563—1571.
- Бельский В.Е., Кудрявцева Л.А., Ильина Д.М., Иванов Б.Е. // Журн. общ. химии. -1979. -49, вып. 12. -С. 2470—2475.

Поступила 09.06.2004