

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГИДРОЛИЗА АЦИЛАМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ОТ ИХ СТРОЕНИЯ

Б. Г. Ясницкий, В. П. Снегирев

Основное направление гидролиза ациламинов карбоновых кислот (ААКК) зависит от поляризующей способности кислотного остатка, которая в первом приближении может быть оценена константой кислотности соответствующей кислоты [1]. Так, диацетил- и дипропиониламины (1) и (2), N,N'-диацетилмочевина (3), N-ацетилсукцинимид (9) и 1-ацетил-5-метилурацил (11) на первой стадии гидролиза деацилируются, в то время как N-ацетилфталимид (10) гидролизуетсся с раскрытием кольца. Диацетиламины дикарбоновых кислот (4) — (8) (см. таблицу) гидролизуются до ацетамида и соответствующей дикарбоновой кислоты, причем стадию отщепления только одной ацетамидной группировки зафиксировать не удается.

Константа Гаммета, средние значения констант скорости и энергии активации реакции гидролиза ациламинов карбоновых кислот

Номер соединения	Соединение	Соответст- вующая кислота	K_A	$K_{55} \cdot 10^5$	$K_{85} \cdot 10^5$	E , кДж/моль	σ	$-\lg K_{15}$
				c^{-1}				
1	Диацетиламин	Уксусная	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \pm 0,03$	$5,2 \pm 0,3$	$53,6 \pm 2,9$	0,00	4,28
2	Дипропиониламин	Пропионо- вая	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \pm 0,02$	$5,8 \pm 0,3$	$48,6 \pm 2,5$	0,07	4,24
3	N,N'-Диацетилмочевина	Угольная	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$0,5 \pm 0,03$	$1,2 \pm 0,1$	$28,5 \pm 4,6$	-1,58	4,92
4	N,N'-Диацетиллоксамид	Щавелевая	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$56,7 \pm 1,8$	$500,0 \pm 21,3$	$70,7 \pm 2,5$	3,52	2,30
5	N,N'-Диацетилмалонамид	Малоновая	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \pm 0,06$	$10,8 \pm 0,5$	$54,9 \pm 2,5$	1,92	3,97
6	N,N'-Диацетилсукцинамид	Янтарная	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$0,66 \pm 0,05$	$5,0 \pm 0,4$	$65,7 \pm 5,0$	0,58	4,30
7	N,N'-Диацетилглутамид	Глутаровая	$4,54 \cdot 10^{-5}$	$0,95 \pm 0,03$	$6,8 \pm 0,2$	$64,1 \pm 2,1$	0,43	4,17
8	N,N'-Диацетиладипамид	Адипино- вая	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$0,91 \pm 0,03$	$7,3 \pm 0,2$	$67,8 \pm 2,1$	0,35	4,14
9	N-Ацетилсукцинимид	—	—	$57,0 \pm 2,4$	$202,2 \pm 6,7$	$41,0 \pm 2,5$	—	—
10	N-Ацетилфталимид	о-Фталевая	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$53,3 \pm 3,1$	$96,7 \pm 4,5$	$19,3 \pm 3,8$	1,82	3,02
11	1-Ацетил-5-метилурацил	—	—	$165,0 \pm 7,4$	$1050,0 \pm 30,1$	$60,3 \pm 2,5$	—	—

* K_A дикарбоновых кислот приведены по 1-й стадии ионизации.

Интересно было изучить кинетику гидролиза этих ААКК, ацилированных представителями различных групп кислот. Гидролиз проводили в водных растворах с начальной концентрацией C_0 ААКК, равной 0,02 моль/л, при 55 и 85° в течение $(9 \div 252) \cdot 10^2$ с в слабокислой среде, образованной продуктами реакции. Исследование выполнено кондуктометрическим методом [2], основанным на различной электропроводности растворов исходных веществ и продуктов реакции. С помощью универсального моста Е7-4 через определенные промежутки времени измеряли сопротивление растворов ААКК, находящихся в термостатированной ячейке с платиновыми электродами. Электропроводность μ определяли как величину, обратную сопротивлению. Момент начала реакции был найден как среднее арифметическое времени начала и конца растворения вещества. Константу скорости K_c рассчитывали, исходя из предположения о протекании процесса по типу необратимой реакции псевдопервого порядка по уравнению

$$K_c = \frac{2,303}{\tau} \cdot \lg \frac{\mu_{\infty} - \mu_0}{\mu_{\infty} - \mu_{\tau}}, \quad (1)$$

где μ_{τ} — электропроводность раствора в момент времени τ ; μ_0 — электропроводность в момент начала реакции τ_0 , определяемая экстраполя-

цией графика $\lg(\mu_{\infty}-\mu_t)$; μ_{∞} — электропроводность модельных растворов или полностью гидролизovaných соединений.

Вследствие многостадийности гидролиза ААКК [1] и одновременного протекания нескольких стадий реакции по данным электропроводности системы сложно судить о протекании отдельных стадий, за исключением случаев, когда скорости различных стадий сильно отличаются между собой. Поэтому для соединений (1)—(8) μ_{∞} определяли для модельных растворов первичных продуктов гидролиза, установленных

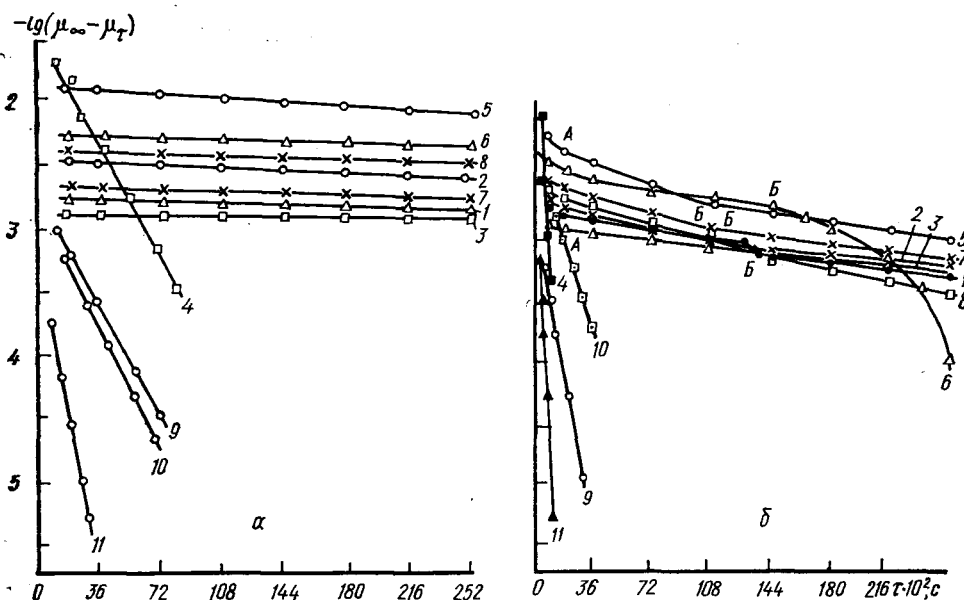


Рис. 1. Зависимость $\lg(\mu_{\infty}-\mu_t)$ от времени гидролиза ААКК при 55° (а) и 85° (б) и $C_0=0,02$ моль/л: 1 — диацетиламин; 2 — дипропиониламин; 3 — N,N'-диацетилмочевина; 4 — N,N'-диацетилглютамин; 5 — N,N'-диацетилмалонамид; 6 — N,N'-диацетилсукцинамид; 7 — N,N'-диацетилглутамид; 8 — N,N'-диацетиладипамид; 9 — N-ацетилсукцинимид; 10 — N-ацетилфталимид; 11 — 1-ацетил-5-метилурацил. А и Б — точки, характеризующие окончание формирования сорбционного приэлектродного слоя и начало вторичных реакций соответственно

ранее хроматографически [1]. Для соединений (9)—(11), гидролизующихся в одну стадию, μ_{∞} определяли по отсутствию изменения электропроводности в течение длительного времени, что свидетельствовало об окончании процесса.

Зависимость $\lg(\mu_{\infty}-\mu_t)$ от времени гидролиза выражается ниспадающими линиями, что соответствует увеличению электропроводности системы в результате накопления кислот (рис. 1). Криволинейные участки в начале процессов, протекающих при 85° (см. рис. 1, б), по-видимому, отражают период формирования сорбционного приэлектродного слоя. Наличие точек перегибов Б, как следует из данных хроматографического анализа [1], обусловлено началом протекания вторичных реакций — гидролизом ацет- и пропамидов или переамидированием ацетамида и дикарбоновых кислот. Эти особенности менее выражены при 55° и на рис. 1, а не проявляются ввиду малого масштаба рисунка.

Кинетические кривые второй стадии гидролиза соединений (1)—(8) представлены на рис. 2. В интервалах А—Б электропроводность модельных растворов продуктов первой стадии гидролиза остается некоторое время постоянной — индукционный период реакции, затем повышается или снижается — вследствие образования аммонийных солей из ацет- и пропамидов или уксусной кислоты, выделяющейся в результате переамидирования ацетамида и дикарбоновых кислот. Наличие индукционного периода вторичных реакций позволяет отнести наблюдаемое в интервале А—Б (рис. 1) увеличение электропроводности к

первой стадии гидролиза ААКК и при расчете K_0 за μ_∞ принять значения электропроводности модельных растворов продуктов первой стадии (см. рис. 2) для соответствующих систем.

Значения констант скорости гидролиза ААКК и энергии активации этих реакций, рассчитанные по уравнениям (1) и Аррениуса, представлены в таблице. Эти данные характеризуют первую стадию гидролиза ААКК, в том числе и диацетиламинов дикарбоновых кислот, так как из двух последовательных стадий отщепления ацетамидных групп бо-

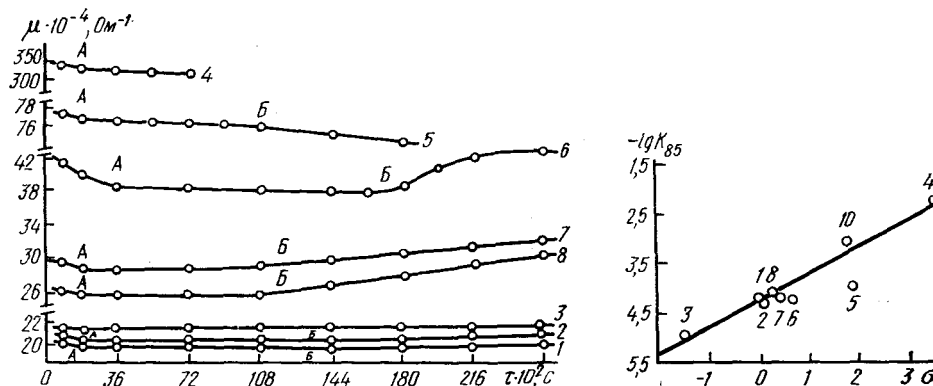
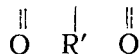


Рис. 2. Зависимость электропроводности модельных растворов первичных продуктов гидролиза соединений (1)–(8) от времени ($t=85^\circ$, $C_0=0,02$ моль/л; для дикарбоновых кислот C_0 ацетамида равна 0,04 моль/л); 1, 4–8 — ацетамид с уксусной, щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой и адипиновой кислотами соответственно; 2 — пропamid с пропионовой кислотой; 3 — N-ацетилмочевина с уксусной кислотой

Рис. 3. Зависимость $\lg K_{85}$ от σ ($t=85^\circ$): 1, 2 — диацетил- и дипропиониламины; 3–8 — N,N'-диацетилмочевина, -оксамид, -молонамид, -сукцинамид, -глутамид, -адипамид соответственно; 10 — N-ацетилфталимид

лее медленной, определяющей суммарную скорость гидролиза, является, по-видимому, первая стадия. Это предположение основано на отсутствии, во-первых, точек перегибов (изменения угла наклона кривых) в интервале А–Б (рис. 1, б), во-вторых, моноацетамидированных продуктов на хроматограммах [1].

Из таблицы видно, что скорость гидролиза изученных ААКК определяется главным образом полярным влиянием заместителей R на дикарбоксаминную группировку $R-C^1-N-C^2-CH_3$, входящую в состав этих соеди-



нений, и, по-видимому, не зависит от стерических факторов, так как в их молекулах отсутствуют объемные заместители, препятствующие подходу гидролизующего агента к реакционному центру. Количественное соотношение полярного влияния заместителя на скорость реакции описывается уравнением Гаммета [3]:

$$\lg K = \lg K_0 + \rho\sigma, \quad (2)$$

где K и K_0 — константы скорости реакции для данного и стандартного заместителей; σ — константа заместителя, являющаяся мерой его полярности; ρ — константа реакции, зависящая от условий ее проведения.

В состав молекулы почти всех изучаемых ААКК входит уксусная кислота наряду с другими кислотами различной основности. Поэтому в качестве стандартной реакции для расчета σ выбрана ионизация в воде при 25° соответствующей кислоты K_A по отношению к уксусной K_{A_0} , то есть $\sigma = \lg (K_A/K_{A_0})$. Как известно, зависимость $-\lg K_A$ (pK_A) от σ является линейной независимо от основности карбоновой кислоты. Это дает возможность рассматривать ААКК, образованные различными кислотами, совместно.

Константы скорости гидролиза различных ациламидов изменяются симбатно значениям σ и K_A для соответствующих кислот (см. таблицу). Если кислотность $RCOOH$ больше кислотности уксусной кислоты ($\sigma > 0$), первая стадия гидролиза в основном протекает по C^1-N связи, в обратном случае ($\sigma < 0$) первичный процесс осуществляется по C^2-N связи.

Исходя из зависимости $\lg K_{85}$ от σ (рис. 3), находили константу реакции ρ , равную 0,499 при 85° . Линейный характер этой зависимости с удовлетворительным коэффициентом корреляции $r=0,93$, рассчитанным методом наименьших квадратов, указывает на общность механизмов гидролиза ААКК, несмотря на значительную варибельность R . Меньшая, чем следовало ожидать, константа скорости гидролиза N,N' -диацетилмалонамида (отклонение точки 5 от прямой), по-видимому, является следствием резонансной стабилизации этого соединения в результате кето-енольной таутомерии, менее выраженной у других ААКК.

Таким образом, направление и скорость реакции гидролиза изученных ААКК определяется относительной силой образующих их кислот. Найденные закономерности и константы позволяют теоретически предсказать направление и скорость гидролиза других соединений подобного строения.

1. Ясницкий Б. Г., Снегирев В. П. Зависимость направления гидролиза ациламидов карбоновых кислот от их строения.— Укр. хим. журн., 1985, 51, № 3, с. 310—313.
2. Горбачев С. В. Изучение скорости гидратации уксусного ангидрида методом электропроводности: Практикум по физической химии.— М.: Высш. шк., 1974.—495 с.
3. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций.— Л.: Химия, 1977.—359 с.

ВНИИ химии и технол. лекарств. средств,
Харьков

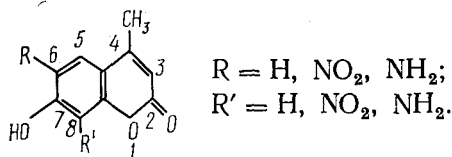
Поступила 25.04.84

УДК 535.37:541.65

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ 6- И 8-ПРОИЗВОДНЫХ 4-МЕТИЛ-7-ОКСИКУМАРИНА

С. А. Иваницкая, П. А. Кондратенко, И. П. Федорова

Многочисленные исследования свидетельствуют о существенном влиянии заместителей на люминесцентные характеристики производных кумарина [1—4]. Наиболее широко изучены 7-амино- и 7-оксизамещенные кумарина в связи с их использованием в качестве активных сред жидкостных ОКГ. В данной работе исследована люминесценция еще не изученных в этом отношении amino- и нитропроизводных 4-метил-7-оксикумарина с замещением в 6-м или 8-м положениях.



4-Метил-6-нитро-7-оксикумарин (6-НК) и 4-метил-8-нитро-7-оксикумарин (8-НК) были получены нитрованием 4-метил-7-оксикумарина [5] с последующим разделением смеси изомеров. Однако разделение смеси изомеров по известной методике [5] не привело к получению индивидуальных соединений. В связи с этим для разделения смеси изомеров нитросоединений был разработан способ, необходимой стадией которого является удаление примесного продукта с т. пл. 211° (экстракция бензолом при кипячении с обратным холодильником). Выделенное из реакци-