

## ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГИДРОЛИЗА АЦИЛАМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ОТ ИХ СТРОЕНИЯ

Б. Г. Ясницкий, В. П. Снегирев

Основное направление гидролиза ациламидов 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-ацетилсукининимид (9) и 1-ацетил-5-метилурацил (11) на первой стадии гидролиза деацелируются, в то время как N-ацетилфталиминид (10) гидролизуется с раскрытием кольца. Диацетиламиды дикарбоновых кислот (4)–(8) (см. таблицу) гидролизуются до ацетамида и соответствующей дикарбоновой кислоты, причем стадию отщепления только одной ацетамидной группировки зафиксировать не удается.

**Константа Гамметта, средние значения констант скорости и энергии активации реакции гидролиза ациламидов карбоновых кислот**

Номер соединения	Соединение	Соответствующая кислота	$K_A$	$K_{55} \cdot 10^8$		$E$ , кДж/моль	$\sigma$	$-\lg K_{55}$
				$c^{-1}$	$\text{c}^{-1}$			
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	Пропионовая	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \pm 0,02$	$5,8 \pm 0,3$	$48,6 \pm 2,5$	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'-Диацетилоксамид	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'-Диацетилсукининимид	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	Адипиновая	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$0,91 \pm 0,03$	$7,3 \pm 0,2$	$67,8 \pm 2,1$	0,35	4,14
9	N-Ацетилсукининимид	—	—	$57,0 \pm 2,4$	$202,2 \pm 6,7$	$41,0 \pm 2,5$	—	—
10	N-Ацетилфталиминид	o-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  $\mu$  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  $\mu_\tau$  — электропроводность раствора в момент времени  $\tau$ ;  $\mu_0$  — электропроводность в момент начала реакции  $\tau_0$ , определяемая экстраполя-

цией графика  $\lg(\mu_\infty - \mu_t)$ ;  $\mu_\infty$  — электропроводность модельных растворов или полностью гидролизованных 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)  $\mu_\infty$  определяли для модельных растворов первичных продуктов гидролиза, установленных

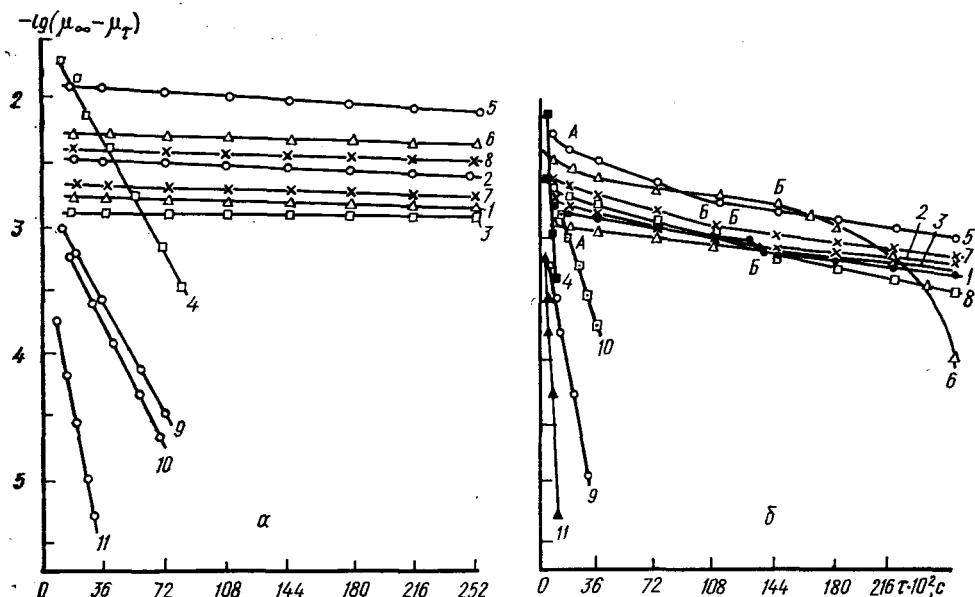


Рис. 1. Зависимость  $\lg(\mu_\infty - \mu_t)$  от времени гидролиза ААКК при 55 (а) и 85° (б) и  $C_0 = 0,02$  моль/л: 1 — диацетиламин; 2 — дипропиониламин; 3 — N,N'-дикацетилмочевина; 4 — N,N'-диацетилоксамид; 5 — N,N'-диацетилмалонамид; 6 — N,N'-диацетилсукцинимид; 7 — N,N'-диацетилглутамид; 8 — N,N'-диацетиладипамид; 9 — N-ацетилсукцинимид; 10 — N-ацетилфталимида; 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,  $\mu_\infty$  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 *A*–*B* 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 *A*–*B* (рис. 1) увеличение электропроводности к

первой стадии гидролиза ААКК и при расчете  $K_c$  за  $\mu_\infty$  принять значение 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 диацетиламидов дикарбоновых кислот, так как из двух последовательных стадий отщепления ацетамидных групп бо-

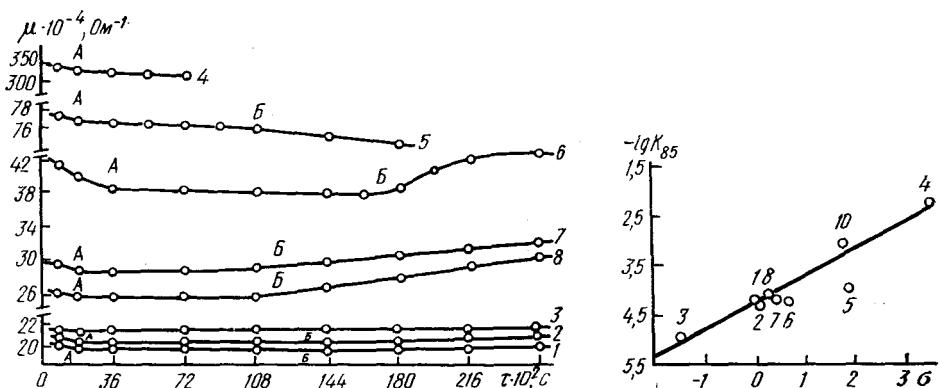
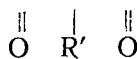


Рис. 2. Зависимость электропроводности модельных растворов первичных продуктов гидролиза соединений (1)–(8) от времени ( $t=85^\circ$ ,  $C_0=0,02$  моль/л; для дикарбоновых кислот  $C_0$  ацетамида равна 0,04 моль/л); 1, 4–8 — ацетамид с уксусной, щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой и адипиновой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

Рис. 3. Зависимость  $-\lg K_{85}$  от  $\sigma$  ( $t=85^\circ$ ): 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 криевых) в интервале  $A$ – $B$  (рис. 1, б), во-вторых, монодеацетамидированных продуктов на хроматограммах [1].

Из таблицы видно, что скорость гидролиза изученных ААКК определяется главным образом полярным влиянием заместителей  $R$  на дикарбоксаминную группировку  $R-C^1-N-C^2-\text{CH}_3$ , входящую в состав этих соединений:



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 Гамметта [3]:

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

где  $K$  и  $K_0$  — константы скорости реакции для данного и стандартного заместителей;  $\sigma$  — константа заместителя, являющаяся мерой его полярности;  $\rho$  — 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  $\sigma$  выбрана ионизация в воде при  $25^\circ$  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  $\sigma$  является линейной независимо от основности карбоновой кислоты. Это дает возможность рассматривать ААКК, образованные различными кислотами, совместно.

Константы скорости гидролиза различных ациламидов изменяются симметрично значениям  $\sigma$  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  $\sigma$  (рис. 3), находили константу реакции  $\rho$ , равную 0,499 при  $85^\circ$ . Линейный характер этой зависимости с удовлетворительным коэффициентом корреляции  $r=0,93$ , рассчитанным методом наименьших квадратов, указывает на общность механизмов гидролиза ААКК, несмотря на значительную вариабельность  $R$ . 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 тautомерии, 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.

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

ВНИИ химии и технол. лекарств. средств,  
Харьков

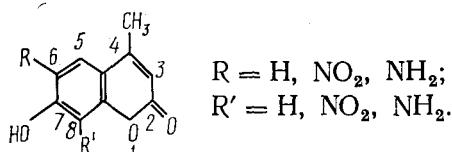
Поступила 25.04.84

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 амино- 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.  $211^\circ$  (экстракция бензолом при кипячении с обратным холодильником). Выделенное из реакции