

СРАВНИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С 2,4,6-ТРИНИТРОТОЛУОЛОМ
В РЕАКЦИИ С ДИФЕНИЛДИАЗОМЕТАНОМ

© А.В.Рыжаков,¹ В.П.Андреев^{2@}

¹Институт водных проблем Севера Карельского научного центра РАН, Петрозаводск

²Петрозаводский государственный университет

185910, Петрозаводск, пр. Ленина, 33; e-mail: andreev@psu.karelia.ru

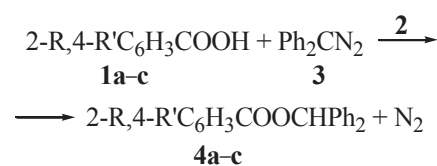
Поступила 27 января 2016 г.

Взаимодействие 2,4-дигидроксibenзойной и пара-аминобензойной кислот с дифенилдиазометаном ускоряется при добавлении в реакционную смесь π-акцептора – 2,4,6-тринитротолуола. Каталитический эффект последнего объясняется образованием комплексов с переносом заряда с кислотами, что облегчает отщепление протона и стабилизацию отрицательного заряда в их анионах.

Известно, что связывание органических и неорганических веществ в прочные донорно-акцепторные комплексы существенно изменяет химические свойства взаимодействующих компонентов вследствие перераспределения электронной плотности в их молекулах [1]. Значительно труднее получить экспериментальные доказательства изменения реакционной способности компонентов в слабых π,π-комплексах или комплексах с переносом заряда (КПЗ) по сравнению со свободными соединениями. Эти комплексы образуются за счет переноса электрона с ВЗМО донора на НСМО акцептора, но поскольку степень переноса заряда обычно невелика, то такие аддукты значительно уступают по своей прочности аналогам с обычной ковалентной донорно-акцепторной связью. В связи с этим большинство из π,π-комплексов частично или полностью разлагаются под действием нуклеофильных и электрофильных реагентов (и даже некоторых растворителей) еще до вступления в реакцию с ними. Сообщалось, что бензилфениловые простые эфиры в комплексах с 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохиноном легче, чем в свободном состоянии, расщепляются с разрывом связи С–О [2]. В работе [3] указано, что ацетолит 2,4,7-тринитро-9-флуоренилового эфира пара-толуолсульфокислоты и гидролиз паранитробензилбромида ускоряются при добавлении в систему различных π-доноров (например, фенантрена), образующих КПЗ с субстратами. Другой пример – это *цис-транс*-изомеризация 4-нитrostильбена в его комплексе с *N,N*-диметиланилином [4].

Ранее нам удалось на примере гетероароматических *N*-оксидов показать, что связывание их в π,π-комплексы с такими электроноакцепторами, как галогенанилы или тетрацианоэтилен, облегчает протекание реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ряду, а в отдельных случаях позволяет даже осуществлять такие реакции, которые невозможны для «свободных» субстратов [5, 6].

В данной работе нами исследовано взаимодействие замещенных производных бензойной кислоты **1a–c** и их КПЗ с 2,4,6-тринитротолуолом **2** и дифенилдиазометаном **3** в смеси толуол–диоксан, 4:1, с образованием сложных эфиров **4**.



R = R' = OH (a), R = H, R' = NH₂ (b), NO₂ (c).

Нитросоединение **2** проявляет достаточно сильные π-акцепторные свойства, а кислоты **1a, b** – электронодонорные (за счет наличия в ароматическом кольце гидроксильных или аминогрупп). Благодаря этому они образуют между собой π,π-комплексы, которые существуют в растворе в равновесии со своими компонентами, а их образование обнаруживается спектрофотометрически по появлению полосы переноса заряда в области 420–480 нм, которая накладывается на полосу поглощения нитросоедине-

ния **2**. Светло-желтая окраска раствора нитросоединения **2** усиливается при добавлении к нему кислоты **1a** и меняется на зеленовато-желтую в случае кислоты **1b**. При длине волны 460 нм поглощение соединения **2** снижается практически до нуля, что позволяет исследовать количественные характеристики этих комплексов методом Бенеша–Гильдебранда [7]. Для этого строили зависимость в координатах $c_a \cdot L/D = f(1/c_d)$, где c_a и c_d – концентрации акцептора и донора соответственно, D – оптическая плотность, L – толщина кюветы, см. Полученные графики представляют собой прямые с коэффициентом корреляции 0.99. Их линейный вид свидетельствует о стехиометрии КПЗ (1:1), а коэффициенты в уравнении прямых позволяют рассчитать константы устойчивости КПЗ и коэффициенты экстинкции полос переноса заряда при длине волны 460 нм. Для комплекса кислоты **1a** эти величины составляют $K_{уст.}$ 0.71, ϵ_{460} 24, а для комплекса кислоты **2b** $K_{уст.}$ 4.50, ϵ_{460} 56. Таким образом, комплекс **1b–2** намного устойчивее, чем **1a–2** за счет наличия очень активного электронодонорного заместителя – аминогруппы в бензольном кольце кислоты **1b**. С другой стороны, нам не удалось спектрофотометрически обнаружить КПЗ 2,4,6-тринитротолуола с кислотой **1c**, содержащей электроноакцепторную нитрогруппу.

Следует ожидать, что образование КПЗ с π -акцептором **2** должно усиливать протонодонорные свойства кислот **1a, b** за счет стабилизации отрицательного заряда в их анионах. Для проверки этого предположения нами проведено сравнение активности кислот **1a, b** и их КПЗ в реакции с диазосоединением **3**. Известно, что алифатические диазосоединения (алкил- и арилдиазометаны) чувствительны к действию кислот, и их иногда используют для количественной оценки протонодонорных свойств различных соединений. При этом образуется алкил- или арилметиловые эфиры. Стадия протонирования с образованием неустойчивого катиона диазония является скоростьюопределяющей при взаимодействии диазосоединений с кислотами [8]. Преимущество дифенилдиазометана состоит в том, что он имеет интенсивную окраску, по изменению которой можно следить за скоростью реакции спектрофотометрическим методом при длине волны $\lambda_{макс.}$ 525 нм. Нитросоединение **2** не реагирует с диазосоединением **3**: оптическая плотность раствора последнего практически не изменяется в течение нескольких часов.

В отсутствие π -акцептора **2** реакцию диазосоединения **3** с кислотами **1a–c** проводили при 10-крат-

ном избытке последних. В этих условиях реакция приобретает характер псевдомолекулярного процесса и подчиняется закону первого порядка. Наблюдаемые константы их скорости (см. таблицу) вычисляли по уравнению (1):

$$k = 1/t \cdot \ln D_0/D \quad (1),$$

где D_0 и D – оптические плотности в начальный момент времени и в момент времени t . Быстрее всего взаимодействие протекало с кислотой **1a**, протонодонорные свойства которой усиливаются за счет образования внутримолекулярной водородной связи с участием гидроксильной группы в положении 2. Скорость реакции кислоты **1c** с диазосоединением **3** была выше, чем кислоты **1b**, что согласуется с электроноакцепторными свойствами нитрогруппы в ароматическом кольце.

В аналогичных условиях проводили такие же реакции в присутствии π -акцептора **2**, концентрация которого, как и кислот **1a, b** значительно превышала концентрацию диазосоединения. Наблюдаемые константы скоростей каталитических реакций также рассчитывали по уравнению (1). Как видно из таблицы, в присутствии π -акцептора взаимодействие протекает быстрее, чем без него, что особенно заметно для кислот **1a, b**. Скорость реакции значительно возрастает и при увеличении концентрации 2,4,6-тринитротолуола с 0.04 до 0.06 моль/л, как показано на примере кислоты **1a**. Каталитический эффект при добавлении π -акцептора **2** к раствору кислоты **1c** меньше, чем в случае кислот **1a, b**, так как КПЗ **1c–2**, даже если он образуется, очень неустойчив.

Таблица

Наблюдаемые константы скоростей реакций кислот^a **1a–c** с дифенилдиазометаном^b **3** в смеси толуол–диоксан, 4:1, при 20°C

Кислота	Концентрация 2,4,6-тринитротолуола 2 , моль/л	$k \pm \Delta k, c^{-1}$
1a	0.000	$(1.74 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$
1a	0.040	$(2.11 \pm 0.08) \cdot 10^{-3}$
1a	0.060	$(3.05 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$
1b	0.000	$(7.79 \pm 0.07) \cdot 10^{-5}$
1b	0.040	$(9.96 \pm 0.11) \cdot 10^{-5}$
1c	0.000	$(2.28 \pm 0.04) \cdot 10^{-4}$
1c	0.040	$(2.47 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$

Примечание. ^aКонцентрация во всех опытах 0.045 моль/л. ^bКонцентрация во всех опытах 0.0045 моль/л.

Очевидно, что в системе кислота– π -акцептор–диазосоединение идут два параллельных процесса – некаталитический и каталитический. Однако дать строгую кинетическую характеристику второго из них не представляется возможным без установления его механизма. Скорее всего, π -акцептор, образуя комплекс с кислотами **1a**, **b**, облегчает отщепление протона и действует подобно электроноакцепторному заместителю, но при этом остается ковалентно несвязанным с ароматическим кольцом.

Использование в этой реакции таких π -акцепторов, как хлоранил или тетрацианоэтилен невозможно, так как они сами реагируют с диазосоединением **3**.

Экспериментальная часть

Электронные спектры растворов веществ записывали на спектрофотометре СФ-56 в диапазоне 400–600 нм, а измерение оптической плотности смесей проводили на фотоколориметре Portlab Spectrophotometer 501, толщина кювет 1 см. При изучении КПЗ **1a–2** методом Бенеша–Гильдебранда при 20°C в смеси толуол–диоксан, 4:1, концентрация акцептора **2** 0.05 моль/л, кислоты **1a** 0.075, 0.100, 0.125, 0.150 и 0.175 моль/л, для КПЗ **1b–2** концентрация акцептора **2** 0.02 моль/л, кислоты **1b** 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 и 0.06 моль/л. Раствор дифенилдиазометана получали окислением гидразона бензо-

фенона оксидом свинца(IV) в толуоле, концентрацию определяли по поглощению при 525 нм (ϵ_{525} 100). Кинетические исследования реакции кислот **1a**, **b** с диазосоединением **3** проводили при 20°C. Концентрация дифенилдиазометана во всех опытах составила 0.0045 моль/л, кислот – 0.045 моль/л, а нитросоединения **2** – 0.04 или 0.06 моль/л (см. таблицу).

Список литературы

1. Эндрюс Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии. М.: Мир, 1967.
2. Penn J.H., Lin Z. *J. Org. Chem.* **1990**, 35, 1554.
3. Косовер Э.М. Реакции с участием комплексов с переносом заряда. Новые проблемы физической органической химии. Ред. И.П.Белецкая. М.: Химия, 1969, 16.
4. Дюсенгалиев К.И., Ермаков Д.С. *ЖОХ*. **1995**, 65 (5), 858.
5. Ryzhakov A.V., Andreev V.P., Rodina L.L. *Heterocycles*. **2003**, 60 (2), 419.
6. Андреев В.П., Соболев П.С. Молекулярные комплексы металлопорфиринов как модельная система исследования донорно-акцепторных взаимодействий n, ν -типа. Петрозаводск: изд-во ПетрГУ, 2015, 129.
7. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1985, 202.
8. Общая органическая химия. Ред. Д.Бартон, У.Д.Оллис. Азотсодержащие соединения. М.: Химия, 1982, 3, 309.