

УДК 541.127+547.72+547.73+547.57

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МЕТИЛКЕТОНОВ РЯДА БЕНЗОЛА,
ФУРАНА И ТИОФЕНА ПРИ КОНДЕНСАЦИИ С
4-ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДОМ**

© 2001 А.П.Шкумат

Исследована кинетика реакции 4-R-ацетофенонон (R=H, CH₃, CH₃O, Cl, Br), 2-ацетилнафталина, 5-R-2-ацетилфуранов (R=H, CH₃) и 5-R-2-ацетотиенонон (R=H, CH₃, Cl, Br, I, C₆H₅, 4-CH₃-C₆H₄, 4-Cl-C₆H₄) с 4-диметиламинобензальдегидом. Определены константы скорости реакции при 25, 32.5 и 40 °C, проведен корреляционный анализ.

Карбонильные соединения относятся к весьма реакционноспособным органическим реагентам и, вступая во многочисленные реакции, образуют большое количество новых химических соединений. Конденсация Кляйзена-Шмидта имеет в этом смысле непревзойденное значение, так как образующиеся халконы находят широкое применения [1], а с другой стороны, она является прекрасной моделью для кинетических исследований [2-4].

В настоящем сообщении представлены результаты исследования кинетики реакции 4-R-ацетофенонон (R – водород (I), метил (II), метокси (III), хлор (IV), бром (V)) 2-ацетилнафталина (VI), 5-R-2-ацетилфуранов (R – водород (VII), метил (VIII)) 5-R-2-ацетотиенонон (R – водород (IX), метил (X), хлор (XI), бром (XII), йод (XIII), фенил (XIV), 4-толил (XV), 4-хлорфенил (XVI)) с 4-диметиламинобензальдегидом (см. схему 1, таблицу 1) с целью выявить особенности влияния заместителей в метиленовой компоненте при конденсации Кляйзена-Шмидта. 4-Диметиламинобензальдегид был выбран в качестве альдегидной составляющей из тех соображений, что для установления концентраций реагирующих и образующихся веществ использовался спектрофотометрический метод, а α,β -ненасыщенные кетоны, образующиеся на основе 4-диметиламинобензальдегида, в электронных спектрах поглощения имеют длинноволновые полосы поглощения, которые не перекрываются со спектральными полосами исходных продуктов, что упрощает проведение кинетических экспериментов и повышает надежность полученных данных. С другой стороны, как будет показано ниже, диметиламиногруппа как электронодонорный заместитель препятствует накоплению промежуточно образующегося кетола (см. схему 1), что упрощает расчеты соответствующих констант скоростей.

Механизм взаимодействия ароматических метилкетонов с 4-диметиламинобензальдегидом в присутствии едкого натра в качестве катализатора можно представить так, как показано на схеме 1.

Аналогично идет взаимодействие и для гетарилметилкетонов.

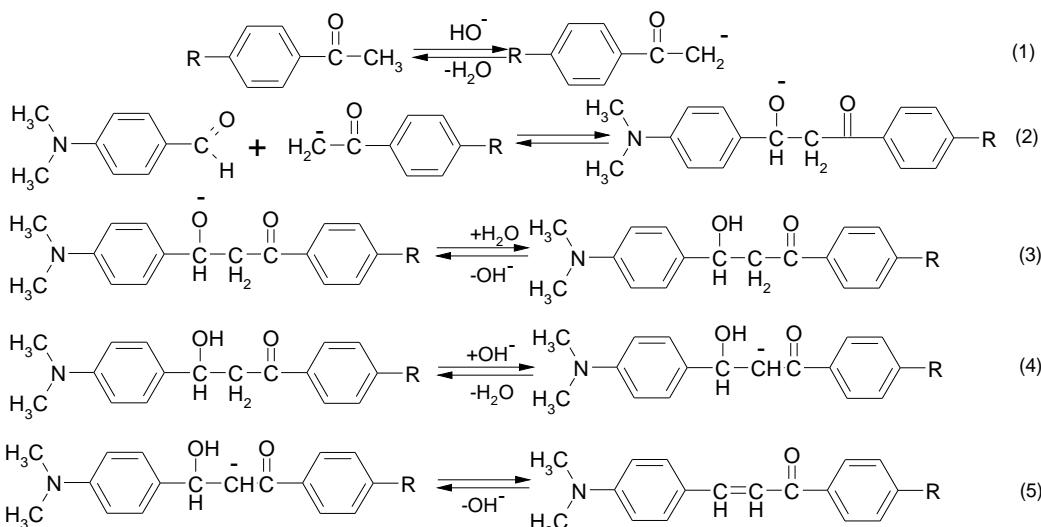


Схема 1

На основании литературных данных [1-4] можно полагать, что лимитирующими могут быть либо присоединение карбаниона метилкетона, образующегося на предкинетическом взаимодействии (1), к молекуле 4-диметиламинобензальдегида – (2), с быстропротекающим после этого образованием кетола – стадия (3), либо дегидратация кетола в α,β -ненасыщенный кетон, – стадии (4)-(5). В выбранных нами условиях – 90 об.% водный метиловый спирт, концентрация едкого натра – 0.5 моль/ л и концентрации реагентов – 0.025 моль/ л, скорость определяющей следует ожидать нуклеофильную атаку карбаниона метилкетона по углеродному атому карбонильной группы 4-диметиламинобензальдегида – стадия (2) [2-4].

Константы скорости реакции вычисляли на основании измерения оптической плотности растворов, образующихся в процессе конденсации I-арил- или I-гетарил-3-(4-диметиламинофенил)пропен-I-онов, в максимуме их длинноволновой полосы поглощения, применяя преобразованное уравнение для необратимой реакции второго порядка, аналогично тому как было описано ранее [2]:

$$\frac{DR}{a(a \cdot \varepsilon \cdot l - DR)} = k \cdot t$$

где D – текущая оптическая плотность на аналитической длине волны, R – суммарная кратность разбавления при остановке реакции и спектрофотометрирования, a – начальная концентрация реагентов, ε – коэффициент молярного поглощения образующегося кетона на используемой аналитической длине волн, l – толщина поглощающего слоя кюветы. Наблюдаемое подчинение линейной зависимости выражения, находящегося в левой части уравнения, от t можно рассматривать в качестве достаточно надежного критерия того факта, что изученные взаимодействия являются реакциями второго порядка. Оценка ошибки эксперимента показала, что константы скорости определены с погрешностью, не превышающей 5%.

Константы скорости реакции и термодинамические параметры активации приведены в табл.1, а результаты корреляционного анализа – в табл.2 и 3. Из данных табл.1 следует, что электроноакцепторные заместители в метиленовой составляющей увеличивают скорость реакции, а донорные ее уменьшают. Интересно отметить, что константа скорости реакции для ацетофенона (I) заметно меньше, чем константа для аналогичной реакции с бензилиденацитоном [2], несмотря на то, что в первом случае концентрация катализатора больше в 5 раз. Это обусловлено, по нашему мнению, тем, что карбанион ацетофенона хуже стабилизируется, чем аналогичный из бензилиденацитона в результате менее эффективной делокализации заряда и, следовательно, в первом случае создается меньшая концентрация хотя и более реакционноспособного карбаниона.

Константы скорости реакции 4-диметиламинобензальдегида с метилкетонами ряда бензола, фурана и тиофена в основном изменяются симбатно константам скорости конденсации замещенных ацетофенонов с бензальдегидом, которые приведены в работе [4]. При этом обращает на себя внимание, что энергии активации, приведенные в цитируемой работе, на 35-55 кДж/ моль ниже, чем в нашем случае, что следует отнести за счет наличия в молекуле бензальдегида 4-диметиламиногруппы, которая увеличивает барьер энергетического профиля реакции. Что же касается энтропии активации, то она в нашем случае мало отличается от приведенной в цитируемой работе, что легко объяснимо, так как размеры и ориентация активированных комплексов отличаются для этих двух типов реакций незначительно.

Для выявления количественной взаимосвязи между химическим строением и реакционной способностью исследуемых соединений проведен корреляционный анализ с использованием одно- и двухпараметровых уравнений [5], результаты которого приведены в табл. 2 и 3. Логарифмы констант скоростей $\lg k_t$ для ацетофенонов (соед. I-V) находятся в линейной зависимости от констант заместителей Гаммета (σ_n^0) или Брауна-Окамото (σ_n^+) [5,6] – табл.2, уравнения (3), (4) – и вместе с тем наблюдаются превосходные корреляции в рамках модифицированного уравнения Юкаво-Цуно (табл.3, уравнения (1)-(3))

с константами σ_n^0 и σ_R^+ . Статистическая обработка зависимости ΔH^\neq от ΔS^\neq приводит к значению изокинетической температуры 129 К – табл.2, уравнение (5).

Таблица 1. Константы скорости взаимодействия ароматических и гетероциклических метилкетонов с 4-диметиламинобензальдегидом и термодинамические параметры активации

Соединения	R	$k \cdot 10^5$, л/ (моль·с)			ΔH^\neq , кДж/ моль	ΔS^\neq , Дж/ (К·моль)	ΔG^\neq , кДж/ моль
		25°C	32.5°C	40°C			
4-R-ацетофеноны							
I	Водород	4.9	8.0	14	50.2	159	97.5
II	Метил	1.9	2.9	5.6	49.0	171	100
III	Метокси	1.0	1.5	3.0	48.1	179	102
IV	Хлор	9.2	15	26	51.5	150	96.2
V	Бром	9.3	16	30	52.7	146	95.8
VI	2-ацетилнафталин	5.7	11	21	65.7	106	97.1
5-R-2-ацетилфураны							
VII	Водород	8.8	17	30	60.6	119	96.1
VIII	Метил	3.5	6.5	12	61.3	124	98.4
5-R-2-ацетилтиофены							
IX	Водород	3.9	7.4	14	63.1	118	98.2
X	Метил	1.9	3.8	6.9	63.8	121	99.9
XI	Хлор	14	26	46	59.2	120	95.0
XII	Бром	15	27	48	59.4	119	94.9
XIII	Йод	13	25	45	60.3	117	95.2
XIV	Фенил	6.4	12	22	61.9	117	96.9
XV	4-толил	5.2	9.9	18	62.2	118	97.4
XVI	4-хлорфенил	–	–	29	–	–	–

При переходе к гетероциклическим метилкетонам ряда фурана и тиофена обнаружены закономерности в изменении констант скорости и термодинамических параметров активации, аналогичные приведенным в табл. 1 для ацетофенонов, а также установленным ранее для реакций с участием бензилиденацетона [2]. Так из данных табл. 1 видно, что замена фенила на 2-фурил приводит к увеличению константы скорости реакции примерно в два раза (ср. соед. I и VII), а аналогичная замена на 2-тиенил – к незначительному уменьшению скорости реакции (ср. соед. I и IX), то есть фурановый цикл проявляет акцепторное влияние, а тиофеновый – незначительное донорное.

Переход от 2-ацетотиенона (IX) к 5-фенил-2-ацетотиенону (XIV) приводит к некоторому увеличению константы скорости реакции (аналогично тому, как это мы наблюдали при исследовании кинетики реакции соответствующих альдегидов с бензилиденацетоном – [2]), что согласуется со сведениями о том, что фенил проявляет в ряде случаев электроноакцепторное влияние [5].

Введение заместителей в фенильное ядро соед. XIV оказывает ожидаемое влияние – метил замедляет, а хлор – ускоряет процесс. Использовать более широкий набор имеющихся замещенных соединений оказалось невозможным из-за их более низкой растворимости.

Проведение корреляционного анализа в рамках модифицированного уравнения Юкаво-Цуно для ацетотиенонов (табл.3, уравнение (4)), аналогично проведенному выше для аце-

тофенонов, невозможно, несмотря на высокий коэффициент множественной корреляции ($R=0.98$), так как второй член уравнения из-за высокой дисперсии S_b оказывается статистически незначимым. Провести корреляцию с разделением составляющих эффектов (индукционного, сопряжения и прямого полярного сопряжения) невозможно из-за недостаточного количества заместителей. Поэтому необходимо ограничиться корреляционным анализом в рамках однопараметровых уравнений. Обнаруженные зависимости приведены в таблице 2 (уравнения (7)-(12)). Из данных таблицы 2 видно, что как константы σ_n^0 так и σ_n^+ находятся в линейной зависимости от $\lg k_t$ с невысокими коэффициентами корреляции (уравнения (9)-(12)). Графический же анализ зависимостей $\lg k_t - \sigma_n^0$ и $\lg k_t - \sigma_n^+$ показывает, что для данной реакционной серии требуются константы с промежуточными значениями.

Таблица 2. Однопараметровые корреляционные уравнения для замещенных ацетофенонов и 5-R-ацетотиенонос $y = ax + b$

№ уравнения	y	x	a	b	r
4-R-ацетофеноны					
1	$\lg k_{32,5}$	$\lg k_{25}$	1.01	0.258	0.999
2	$\lg k_{40}$	$\lg k_{25}$	0.962	0.314	0.998
3	$\lg k_{25}$	σ_n^0	1.94	-4.44	0.95
4	$\lg k_{25}$	σ_n^+	1.04	-4.3	0.98
5	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	129	16972	0.985
6*	$\lg k_{25}$	(C=O)	0.107	-186	0.98
5-R-2-ацетотиеноны					
7	$\lg k_{32,5}$	$\lg k_{25}$	0.981	-0.198	0.999
8	$\lg k_{40}$	$\lg k_{25}$	0.982	0.378	0.999
9	$\lg k_{25}$	σ_n^0	1.91	-4.41	0.98
10	$\lg k_{25}$	σ_n^+	1.65	-4.13	0.88
11**	$\lg k_{25}$	σ_n^0	2.00	-4.45	0.996
12**	$\lg k_{25}$	σ_n^+	1.95	-4.18	0.94

* ИК – спектры ацетофенонов измерены для растворов в CCl_4 (среднее значение (C=0), см^{-1} : $H=1691.1$, $CH_3=1687.4$, $CH_3O=1683.1$, $Cl=1691.8$, $Br=1693.2$)

** С исключением соединения XIV.

Таблица 3. Параметры корреляционных двухпараметровых уравнений типа Юкаво-Цуно

$$y=a \cdot \sigma_n^0 + b \cdot \sigma_R^+ + c$$

№ п/ п	y	a	b	c	4-R-ацетофеноны					R
					S_0	S_a	S_b	S_c		
1	$\lg k_{25}$	1.52	0.685	-4.350	0.051	0.13	0.10	0.040	0.997	
2	$\lg k_{32,5}$	1.57	0.649	-4.147	0.058	0.15	0.12	0.045	0.996	
3	$\lg k_{40}$	1.54	0.586	-3.893	0.045	0.11	0.09	0.035	0.997	
5-R-2-ацетилтиофены										
4	$\lg k_{25}$	1.93	0.334	-4.465	0.087	0.21	0.35	0.080	0.98	

Выше было отмечено, что реакционная способность метилкетонов в конденсации Кляйзена-Шмидта связана со способностью электронной системы молекул метилкетонов к стабилизации соответствующих карбанионов. Подтверждением вышеизложенного является и тот факт, что с увеличением электрофильности углерода карбонильной группы изучаемых замещенных ацетофенонов растет скорость реакции, и это находится в полном соответствии с обнаруженной зависимостью между частотами карбонильных групп ($C=O$), измеренных нами для растворов в CCl_4 , и логарифмами констант $\lg k_{25}$ (табл.2). Установление аналогичной закономерности для ацетотиенононов осложнено наличием структурированной полосы ($C=O$) в связи с S -транс $\rightleftharpoons S$ -циклическим равновесием.

Литература

1. Dhar D.N. The chemistry of chalcones and related compounds. N.Y.: Wiley, 1980. 285 p.
2. Шкумат А.П., Поляков В.К., Цукерман С.В. Реакционная способность органических соединений. 1978. Т.15. №3(55). С.369-384.
3. Nayak P.L., Rout M.K. J. Indian Chem. Soc. 1970. V.47. No.8. P.807-810.
4. Nayak P.L., Rout M.K. J. Indian Chem. Soc. 1975. V.52. No.9. P.809-811.
5. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 360 с.
6. Brown H.C., Okamoto Y. J. Amer. Chem. Soc. 1958. V.80. №18. P.4979-4987.

Поступила в редакцию 30 октября 2001 г.

Kharkov University Bulletin. 2001. №532. Chemical Series. Issue 7(30). A.P.Shkumat. Reactivity of methylketones series of benzene, furan and thiophene in the condensation with 4-dimethylaminobenzaldehyde.

The kinetics of reactions of 4-R-acetophenones (R=H, CH_3 , OCH_3 , Cl, Br), 2-acetyl naphthalene, 5-R-acetyl furanes (R=H, CH_3) and 5-R-2-aceto thiophenes (R= H, CH_3 , CH_3O , Cl, Br, I, C_6H_5 , 4- $CH_3-C_6H_4$, 4-Cl- C_6H_4) with 4-dimethylaminobenzaldehyde has been studied. The rate constants at 25°, 32.5° and 40°C have been determined and the correlation analysis has been carried out.