

## ОГРАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 541.127+547.72+547.73+547.57

### РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ ПРИ КОНДЕНСАЦИИ С БЕНЗИЛИДЕНАЦЕТОНОМ

© 2003 А.П. Шкумат

Исследована кинетика реакции 5-R-фурфуролов (R = H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) и 5-R-2-тиофеновых альдегидов (R = H, CH<sub>3</sub>, Cl, Br, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) с бензилиденацитоном в среде 90 об. % водного метилового спирта, содержащего 0,1 моль/ л едкого натра. Определены константы скорости реакции при 25°, 32,5° и 40° С. Проведен корреляционный анализ полученных данных.

Химия α, β - ненасыщенных карбонильных соединений на протяжении нескольких десятков лет привлекает исследователей в связи с широкими возможностями их синтетического использования [1]. Реакционноспособные 5-замещенные фурфуролы и 2-тиофеновые альдегиды в конденсации Кляйзена-Шмидта использовались, однако систематического изучения кинетики указанной реакции в литературе мы не обнаружили [2].

Продолжая ранее проведенные исследования [3,4], в настоящем сообщении представляем данные по кинетике реакции 5-R-фурфуролов [R = водород (I), фенил (II), 4-толил (III), 4-анизил (IV) и 4-хлорфенил (V)] и 5-R-2-тиофеновых альдегидов [R = водород (VI), метил (VII), хлор (VIII), бром (IX), фенил (X), 4-толил (XI), 4-анизил (XII), 4-хлорфенил (XIII) и 4-бромфенил (XIV)] с бензилиденацитоном в присутствии едкого натра в водном метаноле. Общеизвестный механизм реакции Кляйзена-Шмидта для данного случая представлен на схеме 1.

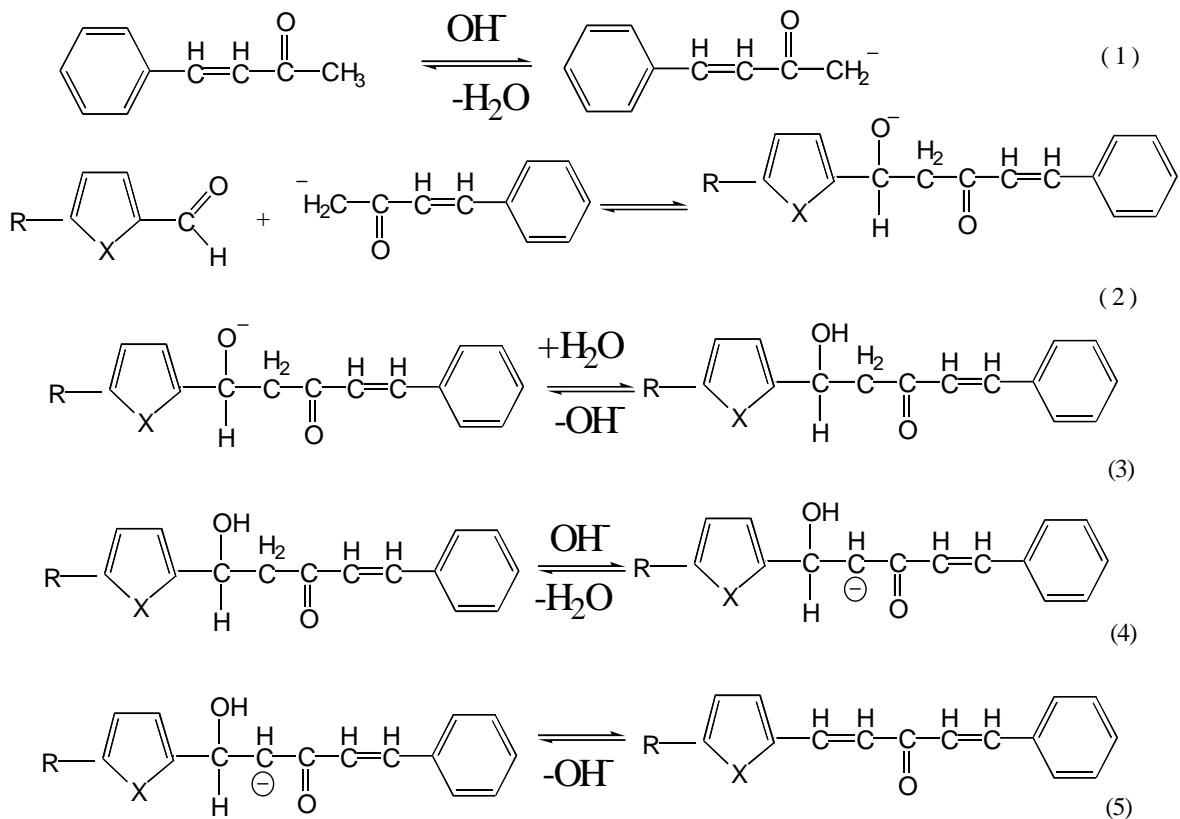
Основываясь на литературных данных [1-6], можно полагать, что из указанных на схеме 1 стадий (1) – (5) скорость определяющей в условиях, выбранных для исследования, (реакционная среда: 90 об. % метиловый спирт - 10 об. % вода; концентрации едкого натра - 0,1 моль/ л; начальные концентрации альдегида и кетона - 0,025 моль/ л) выступает нуклеофильная атака карбаниона бензилиденацитона по углеродному атому карбонильной группы гетероциклических альдегидов - стадия (2). Стадии (3)-(5) протекают быстро, и концентрация карбаниона, образующегося на стадии (2), равняется концентрации 1-(5-R-2-гетарил)-5-фенилпентадиен-3-она (стадия (5)). При малых степенях превращения ретропроцесс вследствие малой его вероятности учитывать нет необходимости.

В данном случае весьма удобным является спектрофотометрический метод определения концентрации пентадиенонов, т.к. полосы поглощения последних лежат в значительно более длинноволновой области по сравнению с таковыми для исходных альдегидов и бензилиденацитона. Константы скорости реакции  $K$  вычисляли как и ранее в [3,4] на основании измерения оптической плотности  $D$  метанольных растворов аликовт реакционной смеси на аналитических длинах волн, соответствующих максимумам длинноволновых полос поглощения образовавшихся 1-(5-R-2-гетарил)-5-фенилпентадиен-3-онов, используя уравнение для необратимой реакции второго порядка, преобразованное путем подстановки в него  $c=DR/\varepsilon I$ , в выражение.

$$DR / (a(a \cdot \varepsilon I - DR)) = k t ,$$

где  $D$  – текущая оптическая плотность на аналитической длине волны,  $R$  – кратность разбавления при остановке реакции и спектрофотометрировании,  $a$  - начальная концентрация реагентов,  $\varepsilon$  - коэффициент молярного поглощения образующегося кетона на аналитической длине волны,  $I$  – толщина поглощающегося слоя кюветы. Экспериментально наблюдаемая линейная зависимость выражения  $DR / (a(a \cdot \varepsilon I - DR))$ , находящегося в левой части уравнения, от  $t$  мы рассматриваем в качестве достаточно надежного критерия того факта, что изученные взаимодействия - реакции второго порядка. Оценка ошибки экспе-

римента показала, что константы скорости определены с погрешностью, не превышающей 5%.



X = O, S

**Схема 1**

**Таблица 1.** Константы скорости реакции 5-R-фурфуролов и -2-тиофеновых альдегидов и термодинамические параметры активации

№ соединения	R	$k \cdot 10^5 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$			$\Delta H^\ddagger$ , кДж· моль $^{-1}$	$-\Delta S^\ddagger$ , Дж·К· моль $^{-1}$	$\Delta G^\ddagger$ , кДж· моль $^{-1}$
		25 0C	32,5 0C	40 0C			
4-R-фурфуролы							
I	Водород	210	390	640	55	110	88
II	Фенил	430	750	1250	53	110	87
III	4-Толил	250	470	820	60	92	88
IV	4-Анизил	175	330	580	63	86	89
V	4-Хлорфенил	515	900	1470	52	120	86
5-R-2-тиофеновые альдегиды							
VI	Водород	43	81	140	59	110	93
VII	Метил	16	31	54	61	120	94
VIII	Хлор	120	210	390	58	110	89
IX	Бром	150	330	530	71	61	91
X	Фенил	77	130	223	53	130	91
XI	4-Толил	53	98	156	53	130	92
XII	4-Анизил	45	81	133	54	130	92
XIII	4-Хлорфенил	112	193	320	52	130	90
XIV	4-Бромфенил	117	199	339	52	100	90
	*	65,9	108	187	52	130	91

\* Примечание: Данные для бензальдегида, определенные в аналогичных условиях [2].

**Таблица2.** Параметры корреляционных уравнений  $Y=ax+b$  для 5-арилфурфуролов и 5-арил-2-тиофеновых альдегидов

№ п/ п	Y	x	a	b	So	Sa	Sb	R
5 – арилфурфуролы								
1	$\lg k_{25}$	$\sigma_n$	0,947	-2,45	0,080	0,212	0,041	0,95
2	$\lg k_{25}$	$\sigma_n^+$	0,529	-2,375	0,053	0,076	0,032	0,98
3	$\lg k_{32.5}$	$\sigma_n^+$	0,487	-2,126	0,043	0,062	0,026	0,98
4	$\lg k_{40}$	$\sigma_n^+$	0,418	-1,905	0,044	0,063	0,027	0,98
5	$\lg k_{32.5}$	$\lg k_{25}$	0,916	0,049	0,007	0,020	0,049	0,9995
6	$\lg k_{40}$	$\lg k_{25}$	0,792	-0,025	0,004	0,012	0,029	0,9998
7	$\lg k_{40}$	$\lg k_{32.5}$	0,864	-0,068	0,006	0,019	0,043	0,9995
5 – арил – 2 – тиофеновые альдегиды								
8	$\lg k_{25}$	$\sigma_n^+$	0,448	-3,050	0,080	0,103	0,040	0,93
9	$\lg k_{25}$	$\sigma_n$	0,865	-3,134	0,017	0,039	0,008	0,997
10	$\lg k_{32.5}$	$\sigma_n$	0,805	-2,890	0,015	0,036	0,007	0,997
11	$\lg k_{40}$	$\sigma_n$	0,840	-2,670	0,017	0,039	0,008	0,997
12	$\lg k_{32.5}$	$\lg k_{25}$	0,928	0,0189	0,012	0,032	0,101	0,998
13	$\lg k_{40}$	$\lg k_{25}$	0,971	0,374	0,003	0,008	0,025	0,9999
14	$\lg k_{40}$	$\lg k_{32.5}$	1,043	0,343	0,012	0,036	0,103	0,998

Как видно из данных, приведенных в табл.1, константы скорости реакции при всех трёх исследованных температурах для фурфурола заметно отличаются от аналогичных для бензальдегида [3]. Замена фенила на 2-фурил приводит к значительному увеличению констант скорости и, следовательно, 2-фурил проявляет по сравнению с фенилом акцепторные свойства. Акцепторное влияние фуранового цикла ранее наблюдалось при исследовании ряда карбонильных производных фурана и чаще именно тогда, когда карбонильная группа была расположена рядом с фурановым циклом [6]. Такое же влияние фуранового цикла отмечено ранее в пирослизевой кислоте ( $K_{дис} = 76 \cdot 10^{-5}$ ) при её сравнении с бензойной кислотой ( $K_{дис} = 6,27 \cdot 10^{-5}$ ) [8]. Как отмечал Цукерман [7], влияние гетероцикла проявляется сложным образом, и в конкретных условиях зависит от особенностей влияния по индукционному и резонансному механизмам, при этом заметно сказывается эффект поля близлежащего гетероатома, которые различны в статическом и динамическом состояниях, а также от стерических факторов. Следует полагать, что как при диссоциации карбоновых кислот, так и в изучаемой нами конденсации Кляйзена-Шмидта, в переходном состоянии на стадии (2) 2-фурановый цикл проявляет акцепторные свойства.

Замена фенила на 2-тиенил приводит к заметному уменьшению константы скорости реакции, что является следствием донорного влияния (в указанных условиях) этого гетероциклического радикала. На факт, что 2-тиенил проявляет донорные свойства по сравнению с фенилом неоднократно указывалось и в литературе [7]. Таким образом, следует отметить, что в отличие от 2-фурила 2-тиенил, находящийся в альдегидной составляющей, при конденсации кротонового типа проявляет в переходном состоянии дестабилизирующее влияние, что видно из термодинамических параметров активации – рост  $\Delta G^\ddagger$ .

2-Тиофеновый альдегид практически полностью находится в S-транс конформации даже в инертном растворителе - четырёххлористом углероде, в то время как фурфурол в аналогичных условиях в виде S-транс формы находится всего лишь на  $60 \pm 9\%$  [9,10]. В цитируемых работах было показано, что введение в 2-тиофеновый альдегид как донорных, так и акцепторных заместителей не вызывает особого изменения конформационного состава, однако с ростом полярности среды доля S-транс формы увеличивается, а, следовательно, в случае 5-замещенных 2-тиофеновых альдегидов S-транс конформеры дополнительно стабилизируются. Таким образом, замещенные 2-тиофеновые альдегиды по сравнению с за-

мещенными фурфуролами, представляют особый интерес для изучения передачи электронного влияния заместителя через этот серусодержащий пятычленный гетероцикл из положения **5** в **2**, вследствие того, что в данном случае кинетические параметры не искаются изменением конформационного состояния альдегида.

Введение заместителей в положение **5** тиофенового цикла оказывает значительное влияние на величину констант скорости исследуемой реакции. Как и следовало ожидать, введение донорного заместителя - метильной группы (соед. **VII**) приводит к замедлению процесса, в то время как введение электроноакцепторных радикалов (соед. **VIII**, **IX**) приводит к заметному ускорению. Проведенный корреляционный анализ показывает, что константы скорости реакции для **5-R-2**-тиофеновых альдегидов достаточно хорошо коррелируют с электрофильными константами заместителей  $\sigma_n^+$  [12]:

$$\lg k_{25} = 2,07 \sigma_n^+ - 3,19 \quad S_0 = 0,14 \quad r = 0,97$$

$$\lg k_{32.5} = 2,09 \sigma_n^+ - 2,92 \quad S_0 = 0,16 \quad r = 0,97$$

$$\lg k_{40} = 2,14 \sigma_n^+ - 2,66 \quad S_0 = 0,17 \quad r = 0,97$$

Как видно из уравнений, реакционная константа  $\rho$  в этой реакционной серии несколько растет с температурой в пределах от **2,07** до **2,14**. Используя значение реакционных констант в таких же уравнениях, полученных ранее для аналогичной реакции бензилиденацетона с бензальдегидами [3], нами установлено, что передача электронного влияния заместителей через тиофеновый цикл значительно эффективнее, чем через **1,4**-фенилен, т.к. отношение реакционных констант для тиофеновой серии к реакционным константам для аналогичной бензойной серии (при трёх исследованных температурах) примерно равно двум.

Используя значение реакционных констант для серии замещенных бензальдегидов [3], на основании полученных данных для фурфурола и **2**-тиофенового альдегида нами вычислены электрофильные константы ( $\sigma^+$ ) для **2**-фурила и **2**-тиенила по сравнению с фенилом, которые оказались равными, соответственно, **+0,32** и **-0,27**.

Логарифмы констант скорости реакций при двух различных температурах отлично коррелируют между собой в рамках уравнения  $\lg k_{T_2} = ? \lg k_{T_1} + a$ :

$$\lg k_{32.5} = 1,01 \lg k_{25} + 0,326 \quad S_0 = 0,04 \quad r = 0,99$$

$$\lg k_{40} = 1,03 \lg k_{32.5} + 0,340 \quad S_0 = 0,006 \quad r = 0,9999$$

$$\lg k_{40} = 1,04 \lg k_{25} + 0,675 \quad S_0 = 0,05 \quad r = 0,99$$

В монографии [11, с. 260-276] на основании работ предшествующих исследователей рекомендуется указанный тип уравнения использовать для оценки значения изокинетической (изоравновесной) температуры  $\beta$ . Так, если  $? = 1$ , то  $\beta = 0$  К, и изменение энергии активации обусловлено только изменением энтропийной составляющей, если же  $? = T_1 / T_2$ , то  $\beta = \pm\infty$  и, следовательно, изменение свободной энергии активации  $\Delta G^\ddagger$  обязательно только энергии активации (энタルпии активации), однако, если же значение лежит в пределах от единицы до  $+\infty$ , то изокинетическая температура находится между 0К и  $T_1$ К. Из приведенных выше уравнений видно, что значение  $?$  больше единицы и к тому же с вероятностью **0,95** при том в доверительный интервал для этого коэффициента не попадает значение  $T_1 / T_2$ , следовательно, значение изокинетической температуры находится в интервале температур от 0К до  $T_1$ К.

Ранее, при анализе констант скоростей для незамещенных фурфурола и **2**-тиофенового альдегида, мы сделали вывод, что фурановый цикл в альдегидной составляющей при конденсации Кляйзена-Шмидта проявляет акцепторные свойства по сравнению с фенилом, а тиофеновый – донорные. Однако, фенильный радикал, введенный в положении **5** фуранового или тиофенового цикла, как видно из таблицы 1, проявляет заметные электроноакцепторные свойства. В исследованной нами конденсации **5**-арилфурфуролов и **5**-арил-**2**-тиофеновых альдегидов с бензилиденацетоном, так же как и в рядах замещенных бензальдегидов [3] и **2**-тиофеновых альдегидов (табл. 1, соединения **VI-IX**) акцепторные заместители в пара-положении фенила, находящегося в положении **5** фуранового или тиофенового цикла (соед. **V**, **XIII** и **XIV**), закономерно увеличивают скорость реакции., в то время как донорные (соед. **III**, **IV**, **XI**, **XII**) её уменьшают. Следовательно, и в данных ре-

акционных сериях стадией, определяющей общую скорость реакции является, нуклеофильная атака молекулы альдегида карбанионом бензилиденацетона, как и в случае аналогичного взаимодействия бензальдегидов и 2-тиофеновых альдегидов, так как в противном случае наблюдалась бы обратная зависимость констант скорости реакции от электронной природы заместителя в ароматическом фрагменте альдегидной составляющей.

Анализ зависимостей типа  $\lg k_{T_2} = ? \lg k_{T_1} + a$  для 5-арилфурфуролов

$$\begin{array}{ll} \lg k_{32.5} = 0.916 \lg k_{25} + 0.049 & S_o = 0,007 \quad r = 0,9995 \\ \lg k_{40} = 0,864 \lg k_{32.5} + 0,068 & S_o = 0,0065 \quad r = 0,9995 \\ \lg k_{40} = 0,792 \lg k_{25} + 0,0245 & S_o = 0,0042 \quad r = 0,9997 \end{array}$$

и 5-арил-2-тиофеновых альдегидов

$$\begin{array}{ll} \lg k_{32.5} = 0,928 \lg k_{25} + 0,0189 & S_o = 0,012 \quad r = 0,998 \\ \lg k_{40} = 1,04 \lg k_{32.5} + 0,34 & S_o = 0,0122 \quad r = 0,998 \\ \lg k_{40} = 0,971 \lg k_{25} + 0,374 & S_o = 0,0032 \quad r = 0,9999 \end{array}$$

показывает, что изокинетическая температура  $\beta$  в фурановой серии больше  $T_2$ , в то время как для 5-арил-2-тиофеновых альдегидов достоверное ее определения затруднено.

Проведенный корреляционный анализ показывает (таблица 2), что константы скорости реакций 5-арил-2-фуральдегидов лучше коррелируют с  $\sigma_n^+$  константами заместителей Брауна-Окамото [12], чем с  $\sigma_n$  константами Гамметта [13] – сравни уравнения 2-4 с 1. Хорошие корреляционные зависимости с  $\sigma_n^+$  параметрами заместителей наблюдаются для всех исследованных температур. В тоже время обнаружено, что константы скорости реакций 5-арил-2-тиофеновых альдегидов с бензилиденацетоном лучше коррелируют не с константами Брауна-Окамото, а с константами Гамметта (таблица 2, сравни уравнения 9-11 с 8).

Сравнение корреляционных уравнений типа Юкаво-Цуно с константами рекомендованными Пальмом [11] для 5-арилфурфуролов

$$\begin{array}{ll} \lg k_{25} = 0,91 \sigma_n^0 + 0,19 \sigma_R^+ - 2,5 & R = 0,94 \\ \lg k_{32.5} = 0,83 \sigma_n^0 + 0,19 \sigma_R^+ - 2,2 & R = 0,95 \\ \lg k_{40} = 0,72 \sigma_n^0 + 0,15 \sigma_R^+ - 2,0 & R = 0,94 \end{array}$$

и 5-арил-2-тиофеновых альдегидов

$$\begin{array}{ll} \lg k_{25} = 0,83 \sigma_n^0 + 0,075 \sigma_R^+ - 3,2 & R = 0,99 \\ \lg k_{32.5} = 0,76 \sigma_n^0 + 0,075 \sigma_R^+ - 2,9 & R = 0,99 \\ \lg k_{40} = 0,81 \sigma_n^0 + 0,072 \sigma_R^+ - 2,7 & R = 0,99 \end{array}$$

указывает на большую долю прямого полярного сопряжения в передаче влияния заместителей в первом случае, что в целом объясняет указанные выше особенности корреляции с константами  $\sigma_n$  и  $\sigma_n^+$  (таблица 2, уравнения 1-4, 8-11).

Представляло также интерес установить, как 2,5-фурилен и 2,5-тиенилен проявляют себя в качестве мостиковой группировки. Используя полученные значения реакционных констант для замещенных бензальдегидов, 5-арил-2-фурфуролов и 5-арил-2-тиофеновых альдегидов мы вычислили трансмиссионные факторы ( $\pi'$ ) для гетероциклов среднеарифметические значения которых оказалось равными 0,43 для фуранового цикла и 0,40 для тиофенового цикла.

### Литература

1. Dhar D.N. The chemistry of chalcones and related compounds. - N.Y.Wiley, 1980 – 285p.
2. Isacescu D.A., Abramescu F. Rev. Roum. Chim., 1978, V. 23, №5, P.661-665; 1978, V. 23, №6, P.865-871, 873-891.
3. Шкумат А.П., Поляков В.К., Цукерман С.В. Реакционная способность органических соединений., 1978, Т.15, №3(55), С.369-384.
4. Шкумат А.П. Вестник Харьков. нац. университета. 2001, №532, Химия. Вып.7(30), С.115-119.

5. Nayak P.L., Rout M.K., J.Indian Chem.Soc., 1970, V.47, №8, P.807-810; 1975, V.52, №9, P.809-811.
6. Kandlikar S., Sethuram B., Rao T.N. Z. Phys.Chem.(BRD), 1975, V. 95, №1-3, P.87-92; J. Indian Chem. Soc., 1975, V. 52, P.1126-1129.
7. Цукерман С.В. Исследование в ряду гетероциклических аналогов халконов и их винилогов. – Дис. ... докт. хим. наук. – Ростов-на-Дону, 1972. – 299с.
8. Справочник химика. Т.3. – М.-Л.: Химия, 1965. –1008с.
9. Кужаров А.С. Электрооптические свойства и строения карбонильных производных пятичленных гетероциклических соединений. – Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Ростов-на-Дону, 1974. – 30с.
10. Миняев Р.М. , Минкин В.И., Шейнкер В.М. Журнал орг. химии, 1975. Т.11, №9 – С. 1950-1955.
11. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций – Л.: Химия, 1977. – 360с.
12. Brown H.C., Okamoto Y., J.Amer. Chem.Soc., 1958, V.80, №18, P.4979-4987.
13. Гаммет Л.П. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972. – 534с.

Поступила в редакцию 1 октября 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). A.P. Shkumat. Reactivity of heterocyclic aldehydes in the condensation with benzylidene-acetone.

The kinetics of condensation of 5-R-furfurols (R=H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) and 5-R-2-thiophenecarboxaldehydes (R=H, CH<sub>3</sub>, Cl, Br, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-Br-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) with benzylidene-acetone has been examined in aqueous methyl alcohol, 90%(v/v) containing 0.1 mol/l sodium hydroxide. The reaction rate constants at 25.0°, 32.50° and 40.0° C have been determined. The correlation analysis of data obtained has been carried out.