

УДК 541.127/.127.4

## ВПЛИВ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗЧИННИКІВ НА КІНЕТИКУ РЕАКЦІЇ МЕТИЛЗАМІЩЕНИХ ГІДРАЗИДІВ О,О-ДИФЕНІЛТІОФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ З ФЕНІЛІЗОТІОЦІАНАТОМ

*Іванець Л.М.*

*Тернопільський державний медичний університет ім. І.Я. Горбачовського, Тернопіль,  
Україна  
E-mail: Ivanets\_Lyuda@ukr.net*

Вивчено вплив деяких фізико-хімічних параметрів реакційного середовища на константи швидкості реакції метилзаміщених гідрозидів О,О-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом. Встановлено, що визначальний вплив на процес має специфічна сольватація молекул гідрозидів електронодонорними розчинниками основної природи.

**Ключевые слова:** метилзаміщені гідрозиди О,О-дифенілтіофосфорної кислоти, розчинники, сольватація.

### ВСТУП

Дана робота присвячена кількісній оцінці впливу природи реакційного середовища на взаємодію метилзаміщених гідрозидів О,О-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом. Продуктами реакцій такого типу є фосфоровмісні тіосемікарбази з комплексом цінних фізико-хімічних властивостей, які використовуються для одержання полімерних матеріалів [1]. Дослідження зв'язку розчинник — реакційна здатність гідрозидів на прикладі модельної реакції допоможе у вирішенні теоретичних питань щодо обґрунтованого підбору реакційного середовища з метою прискорення утворення продуктів.

### МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Об'єктом дослідження була кінетика реакції гідрозидів О,О-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом (ФІТЦ) в органічних розчинниках різної природи при 25°C.

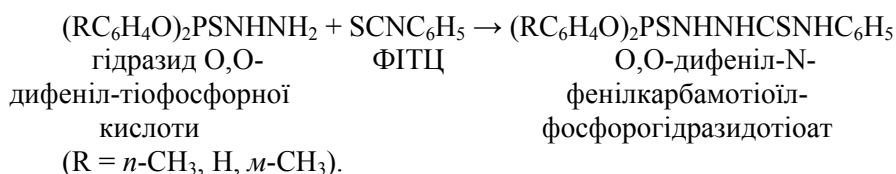
Перед використанням гідрозиди перекристалізували, фенілізотіоціанат переганяли у вакуумі. Метанол очищали перегонкою. Бензол очищали, переганяючи над пентаоксидом фосфору, а потім над натрієм, перед використанням його продували аргоном для видалення розчиненого кисню. Нітробензол марки ЧДА сушили хлоридом кальцію і двічі переганяли у вакуумі. Ацетонітрил марки ЧДА 3 години кип'ятили з пентаоксидом фосфору, потім двічі переганяли щоразу над свіжою порцією  $P_2O_5$ , третій раз переганяли без осушувача. Етилацетат марки Ч промивали насиченим водним розчином хлориду натрію, після чого протягом 1

тижня сушили сульфатом магнію, потім двічі переганяли над пентаоксидом фосфору і третій раз без осушувача. *N,N*-Диметилформамід марки Ч 3-4 години витримували при пониженому тиску в атмосфері азоту для видалення летких амінів, відганяли першу фракцію і кип'ятили 2 години з гексаметилендіізоціанатом (10 мл/л), потім тричі фракціонували на ректифікаційній колонці з відбором фракції, яка кипить при 55°C (20 мм рт. ст.). Диметилсульфоксид марки Ч переганяли при пониженому тиску над оксидом барію, потім двічі без осушувача. Трибутилфосфат переганяли при пониженому тиску. Піперидин сушили протягом доби над твердим їдким калі, після чого двічі переганяли. Всі використані речовини мали фізико-хімічні константи, які відповідають літературним [2].

Бензолні розчини гідразидів *O,O*-діарилтіофосфорних кислот і фенілізотіоціанату (по 0,00125 моль/л) зливали в рівних об'ємах в тому чи іншому розчиннику. Через деякий час реакцію зупиняли додаванням бензолного розчину піперидину. Після цього титрували розчином хлоридної кислоти в середовищі метанолу з використанням індикатору спиртового розчину бромкрезолового зеленого. Дослідження включали три повторності, глибина перетворень досягала не менше 80 %.

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Раніше було показано, що гідразиди, в ароматичні ядра яких введені електрондонорні замісники (в тому числі —CH<sub>3</sub>), мають підвищену реакційну здатність, порівняно з незаміщеним гідразидом *O,O*-дифенілтіофосфорної кислоти [3]. Досліджена реакція перебігає кількісно і необоротно у відповідності з рівнянням:



Як і в бензолі, швидкість реакцій описується кінетичним рівнянням другого порядку (першого за кожним реагентом) і не ускладнена побічними процесами. Константи швидкості реакції в певному розчиннику практично не змінюються в ході процесу, що вказує на підпорядкування реакції другому порядку при розрахунку констант швидкості в усіх розчинниках.

Кількісний вплив природи розчинників на константи швидкості досліджуваної реакції вивчали, виходячи з того, як фізико-хімічні параметри розчинників впливають на стан самих реагентів. Відомо, що визначальний вплив на швидкість реакції гідразидів фосфорних кислот з електрофільними реагентами має специфічна взаємодія гідразиду з розчинником [4]. У зв'язку з цим дослідження проводились у розчинниках, які здатні до специфічної взаємодії з гідразидом, тобто є донорами електронів і акцепторами протонів.

В Таблиці 1 показана залежність констант швидкості досліджуваної реакції від параметрів розчинників, які звичайно використовують для характеристики їх здатності до специфічної сольватації: донорного числа DN, здатності до утворення водневих зв'язків  $pK_{\text{НВ}}$  та основності В.

Як відомо, ароматичне ядро бензолу здатне проявляти електродонорні властивості, але утворює лише слабкі водневі зв'язки із протондонорним субстратом, тому в бензолі швидкість реакції низька. В Оксиген- і Нітрогенвмісних розчинниках швидкість реакції значно вища. Вони є хорошими акцепторами атомів Гідрогену гідразиду при утворенні водневих зв'язків у донорно-акцепторних комплексах. Утворення достатньо міцних водневих зв'язків типу  $\text{N—H}\cdots\text{O(N)}$  підвищує електронну густину на атомі Нітрогену амінної групи гідразиду, а, відповідно, і його здатність до електростатичної взаємодії з електрофільним Карбоном фенілізотіоціанату. Це і зумовлює високу швидкість реакції в даних розчинниках.

**Таблиця 1**

**Константи швидкості реакції метилзаміщених гідразидів О,О-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом в розчинниках і параметри розчинників**

Розчинник	DN [5]	$pK_{\text{НВ}}$ [6]	В [7]	Константа швидкості реакції ( $k \cdot 10^3$ , л/(моль·с)) для гідразидів з радикалами R		
				R= <i>n</i> -CH <sub>3</sub> , H	R= <i>m</i> -CH <sub>3</sub> , <i>m</i> -CH <sub>3</sub>	R= <i>n</i> -CH <sub>3</sub> , <i>n</i> -CH <sub>3</sub>
Бензол	0,1	-0,29	48	0,239	0,248	0,390
Нітробензол	4,4	0,73	67	0,316	0,398	0,631
Ацетонітрил	14,1	0,90	160	0,708	1,12	1,78
Етилацетат	17,1	1,09	181	1,58	1,26	2,51
N,N-Диметилформамід	26,6	2,06	291	5,16	4,99	5,21
Диметилсульфоксид	29,8	2,53	362	12,6	14,1	7,08

Як відомо, ароматичне ядро бензолу здатне проявляти електродонорні властивості, але утворює лише слабкі водневі зв'язки із протондонорним субстратом, тому в бензолі швидкість реакції низька. В Оксиген- і Нітрогенвмісних розчинниках швидкість реакції значно вища. Вони є хорошими акцепторами атомів Гідрогену гідразиду при утворенні водневих зв'язків у донорно-акцепторних комплексах. Утворення достатньо міцних водневих зв'язків типу  $\text{N—H}\cdots\text{O(N)}$  підвищує електронну густину на атомі Нітрогену амінної групи гідразиду, а, відповідно, і його здатність до електростатичної взаємодії з електрофільним Карбоном фенілізотіоціанату. Це і зумовлює високу швидкість реакції в даних розчинниках.

З Таблиці 1 видно, що значення констант швидкості зростають симбатно значенням донорних чисел DN. В першому наближенні вплив DN можна оцінити за

допомогою однопараметрових кореляцій. Залежність логарифмів констант швидкості від донорних чисел розчинників можна виразити рівнянням Гутмана, параметри якого представлені в Таблиці 2.

Таблиця 2

Параметри рівняння Гутмана  $\lg k = \lg k^0 + \alpha DN$  для реакції метилзаміснених гідразидів О,О-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом

Замісники в молекулі гідразиду	$\lg k^0$	$\alpha$	Кількість вимірювань, $n$	Коефіцієнт кореляції, $r$	Похибка, $s$
R= <i>n</i> -CH <sub>3</sub> , H	-3,69	0,0559	6	0,991	0,16
R= <i>m</i> -CH <sub>3</sub> , <i>m</i> -CH <sub>3</sub>	-3,68	0,0551	6	0,981	0,16
R= <i>n</i> -CH <sub>3</sub> , <i>n</i> -CH <sub>3</sub>	-3,37	0,042	6	0,997	0,14

Високі коефіцієнти кореляції даної лінійної залежності свідчать про значний вплив донорного числа розчинників на швидкість досліджуваної реакції.

Якщо донорні числа описують донорно-акцепторну взаємодію розчинника з гідразидом, то взаємодію за рахунок утворення водневих зв'язків характеризує величина  $pK_{\text{HВ}}$ . Логарифми констант швидкості досліджуваної реакції знаходяться в лінійній залежності від констант розчинників  $pK_{\text{HВ}}$ , а сама реакція підпорядковується рівнянню Тафта (табл. 3).

Таблиця 3

Параметри рівняння Тафта  $\lg k = \lg k^0 + \alpha pK_{\text{HВ}}$  для реакції метилзаміснених гідразидів О,О-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом

Замісники в молекулі гідразиду	$\lg k^0$	$\alpha$	Кількість вимірювань, $n$	Коефіцієнт кореляції, $r$	Похибка, $s$
R= <i>n</i> -CH <sub>3</sub> , H	-3,57	0,630	6	0,954	0,080
R= <i>m</i> -CH <sub>3</sub> , <i>m</i> -CH <sub>3</sub>	-3,58	0,638	6	0,970	0,088
R= <i>n</i> -CH <sub>3</sub> , <i>n</i> -CH <sub>3</sub>	-3,28	0,469	6	0,953	0,082

Виконання задовільної кореляції для всіх трьох гідразидів свідчить про те, що між розчинником і гідразидом утворюються водневі зв'язки, але повного перенесення протону аміної групи від гідразиду до розчинника не відбувається.

Оскільки під час взаємодії з розчинником від гідразиду частково відтягується протон, то по відношенню до розчинників досліджувані гідразиди виступають кислотами. Розглянемо вплив основності реакційного середовища на константу швидкості реакції, який описується рівнянням Пальма (табл. 4).

Таблиця 4

**Параметри рівняння Пальма  $\lg k = \lg k^0 + \alpha V$  для реакції метилзаміщених гідразидів О,О-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом**

Замісники в молекулі гідразиду	$\lg k^0$	$\alpha$	Кількість вимірювань, $n$	Коефіцієнт кореляції, $r$	Похибка, $s$
R= <i>n</i> -CH <sub>3</sub> , H	-3,82	0,0054	6	0,997	0,091
R= <i>m</i> -CH <sub>3</sub> , <i>m</i> -CH <sub>3</sub>	-3,82	0,0053	6	0,997	0,091
R= <i>n</i> -CH <sub>3</sub> , <i>n</i> -CH <sub>3</sub>	-3,36	0,0036	6	0,961	0,085

Як видно, між величинами  $\lg k$  і константами загальної основності розчинників В існують лінійні залежності. Очевидно, відбувається кислотно-основна взаємодія розчинників з кислотним учасником реакції – гідразидом. Розчинники, в яких сильніше виражені основні властивості, будуть краще взаємодіяти з гідрازیдами, утворюючи з ними нестійкий комплекс.

### ВИСНОВОК

Підвищення реакційної здатності гідразидів в реакції з фенілізотіоціанатом полягає у зростанні електронної густини на реакційному центрі. Цьому сприяє наявність електронодонорних замісників у молекулі гідразиду, так і посилення електронодонорних властивостей реакційного середовища. Встановлені нами кореляційні залежності підтверджують, що так само, як і для гідразиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти, для його метилпохідних визначальний вплив на швидкість реакції з фенілізотіоціанатом має специфічна сольватація електронодонорними органічними сполуками.

### Список літератури

1. Греков А.П. Полимеры на основе гидразина / А.П. Греков, С.А. Сухорукова. — Киев: Наукова думка, 1976. — 215 с.
2. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. — М.: Мир, 1976. — 541 с.
3. Янчук М.І. Кінетика реакцій гідразидів О,О-діарилтіофосфорних кислот з фенілізотіоціанатом в бензолі / М.І. Янчук, Л.М. Іванець // „Наукові записки” Тернопільського державного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. — 2003. — № 7. — С. 42–44.
4. Іванець Л.М. Вплив донорних розчинників на процес утворення фосфоровмісних тіосемикарбазидів / Л.М. Іванець, М.І. Янчук // „Наукові записки” Тернопільського державного педагогічного університету ім. Володимира Гнатюка. Серія: Хімія. — 2004. — № 8. — С. 39–41.
5. Литвиненко Л.М. Органические катализаторы и гомогенный катализ / Л.М. Литвиненко, Н.М. Олейник. — Киев: Наукова думка, 1981. — 258 с.
6. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии / Райхардт К. — М.: Мир, 1991. — 385 с.
7. Коппель И.А. Параметры общей основности растворителей / И.А. Коппель, А.И. Паю // Реакц. способн. орган. соедин. — 1974. — Т. 11, Вып. 1. — С. 121–139.

**Иванец Л.Н.** Влияние физико-химических свойств растворителей на кинетику реакции метилзамещенных гидразидов О,О-дифенилтиофосфорной кислоты с фенилизотиоцианатом / Л.Н. Иванец // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2010. – Т. 23 (62), № 3. – С.244-249

Изучено влияние некоторых физико-химических параметров реакционной среды на константы скорости реакции метилзамещенных гидразидов О,О-дифенилтиофосфорной кислоты с фенилизотиоцианатом. Установлено, что главное влияние на процесс имеет специфическая сольватация молекул гидразидов электронодонорными растворителями основной природы.

**Ключевые слова:** метилзамещенные гидразиды О,О-дифенилтиофосфорной кислоты, растворители, сольватация.

**Ivanets L.M.** The influence of physical and chemical properties on kinetics of the reaction methylsubstituted hydrazides of O,O-diphenylthiophosphoric acids with phenylisothiocyanate / L.M. Ivanets // Scientific Notes of Taurida V. Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2010. – Vol. 23 (62), No. 3. – P. 244-249.

The influence of some physical and chemical parameters of the reaction medium on the reaction rate constant of methylsubstituted hydrazides of O,O-diphenylthiophosphoric acid with phenylisothiocyanate is studied. Established that the main influence on the process has specific solvation of hydrazides' molecules by electronodonor solvents basic nature.

**Keywords:** methylsubstituted hydrazides of O,O-diphenylthiophosphoric acid, solvents, solvation.

*Поступила в редакцию 1.09.2010 г.*