

Взаимодействие на β – нитростирен и негови хомолози с СН-киселини

С. Иванова, Д. Алексиев

*The kinetics of the addition of malonic ester to β -nitrostyrene and β -bromo- β -nitrostyrene was studied by means of UV spectrophotometry. The reaction follows the second-order kinetics. The dependence of rate constants on the temperature and influence of *p*-substituents on the kinetic parameters have been investigated.*

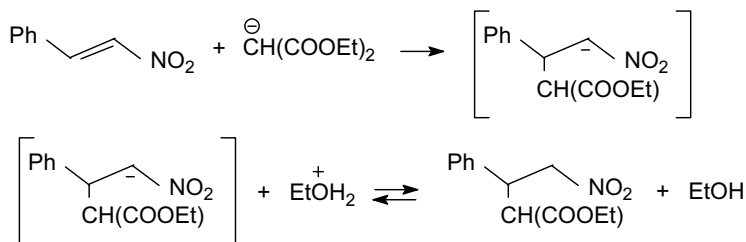
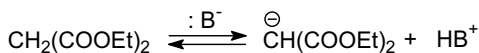
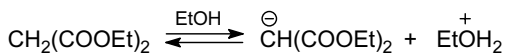
Key words: β -nitrostyrene, β -bromo- β -nitrostyrene, CH-acid.

УВОД

Нитроалкените и халогенонитроалкените са високореакционноспособни съединения и се използват за получаване на полифункционални нитро-, карбо- и хетероцикленни съединения. При взаимодействие на 1-бромо-1-нитропропен-1 с малонов, ацетоцетов естер, ацетил- и бензоилацетон се образуват продукти на присъединяване от Михаел-тип, които при по-нататъшното нагряване с калиев ацетат се образуват дехидрофурани [1]. β -Нитростирен взаимодейства с ацетоцетов естер в присъствие на 2-ацетил-3-фенил-4-нитромаслена киселина. Малонов естер в присъствие на натриев метилат се присъединява към двойната въглерод-въглерод връзка в β -бромо- β -нитростирен, докато при взаимодействие с други β -дикарбонилни съединения (ацетоцетов естер, ацетилацетон и бензоилацетон) получаващият се продукт спонтанно се дехидробромира. Много задълбочено е изучено химичното поведение на 1-бромо-1-нитро-2-(4-хлорофенил)етен с различни СН-киселини (димедон, дихидрорезорцин, 1,3-индандион, ацетоцетов, малонов, цианоцетов естер) [2]. Взаимодействието с по-силни СН-киселини (малка склонност към енолизация) не спира до етап продукт на кондензация, а се наблюдава вътрешномолекулно дехидрогениране и се получават циклопропани (С-алкилиране). Последните са много перспективни, тъй като голям кръг биологични системи съдържат циклопропанови структури, например антибиотици, инсектициди. Литературните проучвания показват, че има данни за скоростта, с която протичат присъединителните реакции само за взаимодействието между β -нитростирен и барбитурова киселина [3]. Имайки предвид широката приложимост на продуктите на кондензация, получени при взаимодействието на β -нитро-(β -бромо)-стирен с СН-киселини, си поставихме за цел да изследваме от теоретична гледна точка поведението на спрегнатите нитроалкени спрямо тези нуклеофилни реагенти.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

В 1,3-дикарбонилните съединения α -водородните атоми са лабилизирани под действие на електроноакцепторните групи (карбонилни или естерни). В малоновия естер подвижността на α -водородните атоми е по-малка, поради вътрешното *p*, *п*-спрежение в естерните групи. В резултат на това намалява изтеглянето на електрони от връзката С – COOEt и малоновият естер се проявява като слаба СН-киселина (pK_a 13.32). Известно е, че степента на дисоциация на малонов естер в етанол е 10.5%, в резултат на което образуващият се малонатен анион атакува електрофилният реакционен център в β -нитро- и β -бромо- β -нитростирена. Взаимодействието е представено на следната схема.



Скоростопределящият етап на реакцията е нуклеофилната атака към β -въглероден атом. В резултат на това се получава карбанион, който бързо се стабилизира до образуване на крайния продукт на нуклеофилно присъединяване. По-силните СН-киселини - ацетоцетов естер, ацетилацетон, бензоилацетон, 1,3-индандион, 1,3-хексадион - образуват с β -бромо- β -нитростирена и неговите производни продукти на вътрешномолекулно С- и О-алкилиране. Поради тази причина за изследване на реакционната способност на β - нитростирен- и β - бромо - β - нитростирен при взаимодействието им с СН-киселини е избран малонов естер. В таблица 1 са представени резултати, доказващи, че нуклеофилното присъединяване на малонов естер към нитро- и халогенонитроалкени, протича като реакция от втори порядък.

Таблица 1. Експериментални стойности за порядъка на реакциите между β -нитростирен (I), β -бромо- β -нитростирен (II) и малонов естер в концентрационен интервал 0.005 – 10 М при 278 К.

I. концентрационен интервал, М	0.005 – 0.01	0.01 – 0.1	0.1 -1	1 - 10
Стойност на порядъка по метода на Вант Хоф	1.93	1.97	1.96	1.89
Стойност на порядъка по метода на презполовительното време	1.86	1.89	1.92	1.85
II. концентрационен интервал, М	0.005 – 0.01	0.01 – 0.1	0.1 -1	1 - 10
Стойност на порядъка по метода на Вант Хоф	1.89	1.86	1.91	1.93
Стойност на порядъка по метода на презполовительното време	1.92	1.89	1.90	1.87

Проследена е промяната на концентрацията на нитроалкена (халогенонитроалкена) в хода на реакцията и са изчислени скоростните константи (таблица 2). Анализът на получените резултати показва, че наличието на електроноакцепторен заместител в p -позиция на ароматното ядро на β -нитростирена води до увеличаване на скоростта на реакцията. Това се обяснява с намалената електронна плътност на двойната връзка под действие на електроноакцепторен заместител, в резултат на което нуклеофилната атака е улеснена. Въвеждането на електроноакцепторен заместител в бензеновото ядро на β -нитростирена предизвиква обратен ефект – скоростта на реакцията намалява.

Нуклеофилното присъединяване на малонов естер към β -бромо- β -нитростирен протича с по-голяма скорост, отколкото присъединяването към β -нитростирен.

Таблица 2. Реакционни параметри на взаимодействието между β -нитростирен, β -бромо- β -нитростирен и малонов естер (288, 293, 298, 303, 308K).

Субстрат	$k \cdot 10^6$ M^{-1}, s^{-1}	E kJ/mol	ΔH^\ddagger kJ/mol
β -нитростирен	0.32 ± 0.03	74.35	69.70
	0.44 ± 0.02		
	0.57 ± 0.01		
	0.89 ± 0.05		
β -бромо- β -нитростирен	$k \cdot 10^6$ M^{-1}, s^{-1}	70.40	66.80
	0.67 ± 0.05		
	0.85 ± 0.07		
	1.05 ± 0.09		
	1.17 ± 0.14		
	1.35 ± 0.14		

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установено е, че взаимодействието между β -нитростирен и β -бромо- β -нитростирен и малонов естер протича по двустадийн механизъм като нуклеофилна присъединителна реакция. Активността на двойната въглерод – въглерод връзка спрямо нуклеофилният реагент зависи от характера на заместителите в бензеновото ядро. Въвеждането на халогенен атом в α -позиция спрямо нитрогрупата също влияе върху скоростта, с която протича нуклеофилното присъединяване.

ЛИТЕРАТУРА

1. Perekalin V. V., E. S. Lipina, V. M. Berestovitskaya, D. Efremov, 1994. Nitroalkenes. Conjugated Nitro Compounds, London: J. Wiley.
2. Трухин Е.В. С. В. Макаренко, В. М. Берестовицкая, 1998. ЖОрХ, 34, 1, 72.
3. Kamlet M., D. Glove, 1956. J. Am. Chem. Soc., 78, 18, 4556.

За контакти:

Гл. ас. д-р Соня Иванова
 Доц. д-р Димитър Алексиев
 Университет «Проф. д-р Асен Златаров» Бургас
 Катедра «Органична химия»
 е – mail: dialpo@mail.bg

Докладът е рецензиран