

Кинетические исследования реакции 9-арилокси-1,10-антрахинонов с алкил- и ариламинами

З. В. Леоненко,^a Н. П. Грицап,^{a*} Л. С. Клименко^b

^aИнститут химической кинетики и горения Новосибирского государственного университета Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3.
Факс: (383 2) 352 350.

^bНовосибирский институт органической химии Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, ул. акад. Лаврентьева, 9.
Факс: (383 2) 354 752

Проведено кинетическое исследование реакции производных 9-арилокси-1,10-антрахинона с алифатическими и ароматическими аминами. Лимитирующей стадией процесса является реакция нуклеофильного 1,4-присоединения. Электроноакцепторные заместители в ядре антрахинона повышают, а электронодонорные заместители существенно понижают константу скорости реакции, способствуя устойчивости фотоиндуцированных 1,10-антрахинонов. На величину константы скорости влияет также пространственная и электронная структура амина. При переходе от алкиламинов к анилину константа скорости падает более чем на порядок. При введении в молекулу анилина донорных заместителей константа скорости существенно увеличивается, а при введении акцепторных заместителей — падает. Значительная отрицательная энтропия активации реакции производных 1,10-антрахинона с *n*-пропиламином ($\Delta S^\ddagger = -(28 \div 34)$ энтр. ед.) позволяет сделать вывод о высокой упорядоченности переходного состояния, реакция проходит легко благодаря достаточно низкой энthalпии активации ($\Delta H^\ddagger = 2 \div 7$ ккал · моль⁻¹).

Ключевые слова: 9-арилокси-1,10-антрахиноны, нуклеофильное замещение, константа скорости, квантово-химические расчеты, электронное строение.

Благодаря высокой реакционной способности производные 1,10-антрахинона долгое время не были известны¹. В литературе имеется лишь несколько сообщений об успешном синтезе и выделении производных 1,10-антрахинона^{1–9}. Это оказалось возможным при экранировании положения 9 объемными заместителями^{2–5} или если 1,10-антрахинон был стабилизирован введением донорных групп, в том числе и в положении 9 (лит.^{6–9}). Было установлено, что положение 9 в антрахиноне наиболее активно в реакциях с нуклеофилами^{1,2,4,7,8,10–12}. Причем при действии галогеноводорода^{4,7} происходит 1,4-присоединение молекулы нуклеофила, а при действии воды, сероводорода и анионов СН-кислот — замещение группы в положении 9^{4,8,10}.

Ранее нами установлено^{1,11}, что первичной стадией реакции 9-арилокси-1,10-антрахинонов со спиртами является нуклеофильное 1,4-присоединение с образованием соответствующего 1-гидрокси-9-алкокси-9-арилокси-10-антрахинона. В реакции 9-арилокси-1,10-антрахинонов с первичными алифатическими и ароматическими аминами образуется равновесная смесь 1,10-антрахинон-9-амина и 1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-имина, которые формально являются продуктами замещения арилоксигруппы в положении 9 на аминогруппу^{12,13}.

Единственное кинетическое исследование реакционной способности 1,10-антрахинонов было проведено на примере нуклеофильного присоединения спиртов к производным 9-арилокси-1,10-антрахинона¹¹. Цель данной работы — кинетическое ис-

следование реакции производных 9-арилокси-1,10-антрахинона с алифатическими и ароматическими аминами и выявление связи константы скорости реакции с химической структурой реагентов.

Экспериментальная часть

За ходом реакции 9-арилокси-1,10-антрахинонов с аминами следили, регистрируя изменения во времени длинноволнового поглощения 1,10-антрахинонов. 9-Арилокси-2-метиламино-1,10-антрахинон синтезировали и выделяли по ранее описанной методике^{9,12}. Менее стабильные производные 9-арилокси-1,10-антрахинона получали при облучении соответствующих 1-арилокси-9,10-антрахинонов в присутствии аминов. Облучение растворов проводили светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-500. Необходимые спектральные области выделяли с помощью стеклянных светофильтров. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре «Spectord UV VIS». Измерение констант скорости реакций проводили при значительном избытке амина, поэтому кинетические кривые описывали уравнениями реакций псевдопервого порядка. Эффективная константа скорости линейно зависела от концентрации амина. Точность определения констант скорости второго порядка во всех случаях — не хуже $\pm 10\%$.

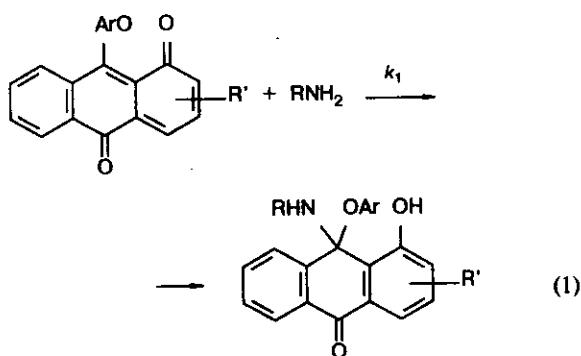
В случае быстрых реакций, когда время полупревращения 9-арилокси-1,10-антрахинонов в присутствии аминов составляло от нескольких миллисекунд до секунд, для кинетических исследований использовали автоматизированную установку лампового импульсного фотолиза¹⁴. Производные 9-арилокси-1,10-антрахинона получали при импульсном возбуждении соответствующего 1-арилокси-9,10-антрахинона.

Температуру образцов поддерживали и варьировали в интервале 15–60 °С с точностью 0.5 °С с помощью термостата U-8. Тoluол марки «х.ч.» перегоняли, гексан сушили над Na и перегоняли. Ацетонитрил кипятили над P₂O₅ в течение 1 ч и перегоняли.

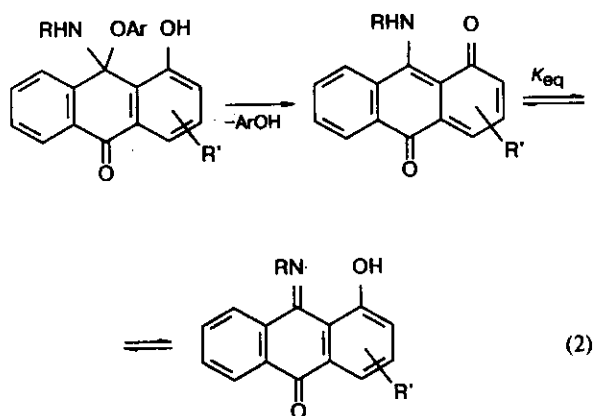
Квантово-химические расчеты геометрии, распределения электронной плотности и энтальпии образования исследованных соединений и предполагаемых промежуточных продуктов проведены методом AM1¹⁵ по модифицированной программе MNDO-85¹⁶. Для оптимизации геометрии использовали стандартную методику¹⁷. Проведены также расчеты распределения электронной плотности методами MNDO¹⁸ и PM3¹⁹ по программе¹⁶ и методом INDO²⁰ по программе²¹.

Обсуждение полученных результатов

В исследованной нами реакции 1,10-антрахинонов с аминами первичным процессом является реакция нуклеофильного 1,4-присоединения с образованием аддукта (тетраэдрического интермедиата)¹².



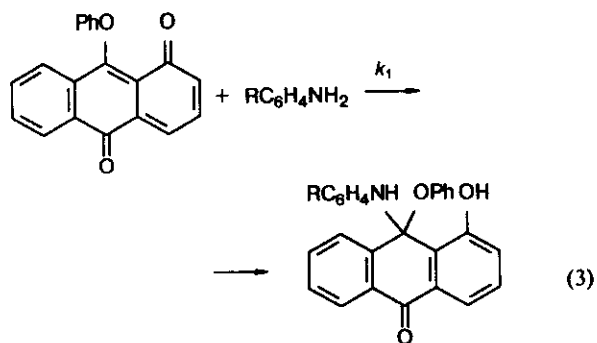
Однако в этом случае аддукт нестабилен и быстро отщепляет молекулу фенола с образованием продукта замещения.



Образование аддукта не зарегистрировано ни в стационарных условиях при низкой температуре (–100 °С), ни в импульсных экспериментах при комнатной температуре. Связано это с тем, что реакция (1) является лимитирующей стадией. Следовательно, как и в случае реакции со спиртами¹¹, в данной работе измеряли константу скорости реакции нуклеофильного 1,4-присоединения.

Природа амина оказывает существенное влияние на константу скорости нуклеофильного присоединения. Константы скорости k_1 (л · (моль · с)^{–1}) реакции 2-метиламино-9-(*n*-*tert*-бутилфеноксид)-1,10-антрахинона с первичными аминами (RNH₂) в толуоле при 305 К составляют для пропила — 24.0±0.2, бутила — 19.0±1.0, изопропила — 4.0±0.2, бензила — 21.7±0.1, фенила — 0.56±0.05. Различие в константах скоростей связано в основном с их пространственной структурой. Величины констант скорости близки для *n*-алкильных заместителей и существенно уменьшаются для разветвленного изопропильного заместителя. Значительное падение константы скорости происходит при переходе от алкиламинов к анилину, что обусловлено электронным влиянием заместителя и связано с делокализацией неподеленной пары азота анилина.

Наиболее ярко электронное влияние заместителей на константу скорости реакции 1,4-присоединения проявилось в серии замещенных анилинов.



Введение донорных заместителей, как и должно быть в случае нуклеофилов, существенно повышает константу скорости акцепторных заместителей, значительно понижая константу скорости 1,4-присоединения (табл. 1).

На величину константы скорости реакции значительное влияние оказывают также заместители в ядре антрахинона. Было исследовано влияние донорных и акцепторных заместителей в положениях 2 и 4 антрахинона (табл. 2). Для сравнения в табл. 2 приведены также ранее опубликованные данные¹¹ для реакции замещенных 1,10-антрахинонов с метанолом. Видно, что влияние природы заместителей на скорости обеих реакций качественно совпадает: электроноакцепторные заместители повышают величину константы скорости, а электронодонорные заместители понижают константу скорости. Однако масштаб влияния в случае более реакционноспособных алкиламинов меньше (табл. 2). Видно также, что больший эффект оказывает введение заместителей в положение 4, чем в положение 2.

В качестве растворителей мы использовали инертные апротонные растворители: гексан, толуол, ацетонитрил, предварительно тщательно обезвоженные, чтобы исключить реакцию 1,10-антрахинонов с водой. Повышение полярности растворителя в этом ряду приводит к увеличению константы скорости реакции, что свидетельствует о лучшей сольватации переходного состояния и следовательно о его большей полярности по сравнению с исходными реагентами.

Таблица 1. Зависимость величин констант скоростей (k_1) и тепловых эффектов (ΔH_1) реакции нуклеофильного 1,4-присоединения замещенных анилинов к 9-фенокси-1,10-антрахинону от донорных заместителей

R	k_1^a /л · (моль · с) ⁻¹	ΔH_1^b /ккал · моль ⁻¹	q	ρ_x	$\rho_{ВЗМО}$	$E_{ВЗМО}$ /эВ	$\mu_{теор}$ /D	$\mu_{эксп}$ /D
<i>p</i> -ОН	$5.9 \cdot 10^3$	-10.1	-0.32 0.22 ^c	1.66 1.71 ^c	0.21 0.25 ^c	-8.28 -9.85 ^c	2.17	—
<i>p</i> -ОСН ₃	$1.5 \cdot 10^3$	-10.2	-0.32	1.66	0.21	-8.22	2.13	1.87
<i>p</i> -СН ₃	$3.3 \cdot 10^2$	-10.3	-0.33	1.67	0.23	-8.36	1.42	1.36
H	$1.2 \cdot 10^2$	-10.2	-0.33 -0.22 ^c	1.68 1.73 ^c	0.27 0.36 ^c	-8.52 -10.60 ^c	1.54	1.48
<i>m</i> -CF ₃	$1.3 \cdot 10^1$	-10.1	-0.32	1.68	0.29	-9.04	4.05	—
<i>p</i> -СОСН ₃	4.4	-9.7	-0.34	1.71	0.26	-8.78	4.35	4.38
<i>p</i> -NO ₂	0.4	-9.6	-0.38 -0.22 ^c	1.80 1.85 ^c	0.29 0.36 ^c	-9.17 -11.07 ^c	7.60	5.6

Примечание. q — величина заряда, ρ_x — π -электронная плотность, $\rho_{ВЗМО}$ — граничная электронная плотность на атоме азота, $E_{ВЗМО}$ — энергия верхней занятой МО замещенных анилинов, μ — дипольный момент.
^a Экспериментальные данные. ^b Расчет методом AM1. ^c Расчет методом AM1 и INDO.

Таблица 2. Зависимость констант скорости реакций производных 9-(*n*-трет-фенокси)-1,10-антрахинона с изопропиламино (k_1) и метанолом (k_2) в толуоле при 298 К от природы заместителя в ядре антрахинона (R')

R'	k_1 /л · (моль · с) ⁻¹	k_2 /л · (моль · с) ⁻¹	q_c	$\rho_{НСМО}$	$E_{НСМО}$ /эВ
2-NO ₂	$(2.1 \pm 0.2) \cdot 10^4$	4.2	0.19	0.17	-2.63
4-NO ₂	$(5.8 \pm 0.5) \cdot 10^3$	—	0.20	0.19	-2.54
H	150 ± 10	0.3	0.16	0.17	-1.95
2-ОСН ₃	21 ± 1	—	0.15	0.17	-1.85
4-ОСН ₃	5.4 ± 0.5	$7 \cdot 10^{-3}$	0.14	0.17	-1.82
2-NHСН ₃	4.0 ± 0.2	$3 \cdot 10^{-4}$	0.14	0.18	-1.75

Примечание. q_c — величины заряда, рассчитанные методом AM1; $\rho_{НСМО}$ — граничная электронная плотность на атоме углерода реакционного центра; $E_{НСМО}$ — энергия нижней свободной молекулярной орбитали замещенного 9-фенокси-1,10-антрахинона. $E_{ВЗМО}$ *p*-C₃H₇NH₂ = -9.8 эВ, $E_{ВЗМО}$ СН₃ОН = -11.04 эВ.

тами (однако масштаб эффекта невелик). Нами получены следующие значения k_1 (л · (моль · с)⁻¹) реакции 2-Метиламино-9-фенокси-1,10-антрахинона с изопропиламино: гексан — 3.4 ± 0.1 , толуол — 4.0 ± 0.2 , ацетонитрил — 6.9 ± 0.4 .

Температурную зависимость константы скорости нуклеофильного присоединения изучали на примере реакции производных 9-фенокси-1,10-антрахинона с метанолом и пропиламино. Экспериментальные температурные зависимости констант скорости хорошо описываются законом Аррениуса. Полученные из эксперимента величины предэкспоненци-

ального множителя (A) и энергии активации (E_a), а также определенные на основании этих данных значения энтропии (ΔS^\ddagger) и энтальпии (ΔH^\ddagger) активации приведены в табл. 3.

Наиболее типичной для карбонильных соединений, в том числе и ненасыщенных, является реакция нуклеофильного присоединения по карбонильной группе (1,2-присоединение)^{23,24}. В нашем же случае наиболее активно по отношению к нуклеофильным агентам положение 9 ана-антрахинонов^{1,2,4,5,7,8,10-12}. При его экранировании объемным заместителем становится возможной атака сильными нуклеофила-

Таблица 3. Активационные параметры констант скорости реакций производных 9-(*n*-трет-бутилфенокси)-1,10-антрахинона с метанолом и *n*-пропиламино в толуоле

Заместитель в киноне	Нуклеофил	k_{298} /л · (моль · с) ⁻¹	lgA	E_a /ккал · моль ⁻¹	ΔS^\ddagger /кал · (моль · град) ⁻¹	ΔH^\ddagger /ккал · моль ⁻¹
2-NHСН ₃	СН ₃ ОН	0.0003	9.1 ± 0.6	17.1 ± 0.9	-18.8 ± 1.4	16.5 ± 0.9
2-NHСН ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇ NH ₂	16.2	7.0 ± 0.1	7.9 ± 0.1	-28.4 ± 0.3	7.3 ± 0.2
H	<i>n</i> -C ₃ H ₇ NH ₂	510	5.7 ± 0.1	4.1 ± 0.2	-34.4 ± 0.4	3.5 ± 0.2
2-NO ₂	<i>n</i> -C ₃ H ₇ NH ₂	910	6.8 ± 0.1	2.5 ± 0.1	-29.3 ± 0.3	1.9 ± 0.1

корреляционных соотношений Гаммета, как отражающих влияние изменения зарядов на реакционных центрах на скорости процессов, скорее всего неправомерна.

В основе всех корреляций констант скорости с различными индексами реакционной способности (такими как заряд, граничная электронная плотность) лежит «правило непересечения»²⁶. Оно предполагает, что для подобных соединений отношение энергий в произвольных точках вдоль координаты реакции (в том числе и на начальном этапе реакции, когда справедлива теория возмущений) пропорционально отношению энергий активации. В рамках теории возмущений энергию взаимодействия можно представить суммой нескольких слагаемых²⁵:

$$\Delta E = \Delta q_a \Delta q_b \Gamma / \epsilon + \Delta E_p + \sum_i \sum_j \frac{2(c_a^i)^2 (c_b^j)^2 \gamma_{ab}^2}{\epsilon_i - \epsilon_j},$$

где Δq_a — полный первоначальный заряд атома а; Γ — член кулоновского взаимодействия атомов а и b; ϵ — локальная диэлектрическая постоянная; ϵ_i энергия i -занятой (ос.) МО нуклеофила; ϵ_j энергия j -свободной (упос.) МО электрофила. В простейшем случае учитывается только один член суммы: i -ВЗМО нуклеофила, j -НСМО электрофила. Видно, что третий член должен расти по абсолютной величине как при увеличении граничной электронной плотности, так и при уменьшении разности энергий.

Из данных табл. 1 не прослеживается корреляция констант скорости с величинами граничных электронных плотностей в замещенных анилинах. Однако, как и при введении заместителей в ана-антрахинон, замещение в анилине существенно изменяет величину разности энергии НСМО хинона и ВЗМО анилина. Акцепторные заместители уменьшают разность энергий, а донорные увеличивают, что должно приводить к увеличению констант скорости при введении донорных заместителей и их уменьшению при введении акцепторных, что и наблюдается в эксперименте.

Из данных табл. 3 следует, что влияние заместителей в ядре антрахинона связано в основном с изменением энергии активации процесса. Изменение же предэкспоненциального множителя при введении заместителей не коррелирует с изменением самой константы скорости. Обращает на себя внимание очень низкое значение предэкспоненциальных множителей (10^6 – 10^7 $M^{-1} \cdot c^{-1}$) и следовательно высокое отрицательное значение энтропии активации ΔS^\ddagger (порядка -30 энтр. ед.). Столь низкие значения ΔS^\ddagger свидетельствуют о жесткости и высокой упорядоченности переходного состояния. Следует отметить, что абсолютное значение ΔS^\ddagger в случае близкой по механизму реакции 1,4-нуклеофильного присоединения метанола заметно меньше (-19 энтр. ед.), что связано, по-видимому, с меньшей жесткостью переходного состояния в этом случае.

Таким образом, все полученные нами экспериментальные результаты по влиянию на константу скорости реакции алкил- и ариламинов с производными 1,10-антрахинона укладываются в рамки представлений о том, что лимитирующей стадией про-

цесса является 1,4-нуклеофильное присоединение молекулы амина.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке в рамках Программы «Университеты России. Раздел II: Университеты как центры фундаментальных исследований».

Список литературы

1. N. P. Gritsan and L. S. Klimenko, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 1992, **70**, 103.
2. F. Setiabudi and P. Boldt, *Tetrahedron Lett.* 1981, **22**, 2863.
3. F. Setiabudi and P. Boldt, *Liebigs Ann. Chem.*, 1985, 1272.
4. В. А. Трдатян, Дисс. канд. хим. наук, Москва, 1981.
5. М. В. Горелик, С. П. Титова, В. А. Трдатян, *Журн. орган. химии*, 1980, **16**, 167 [*J. Chem. USSR*, 1980, **16** (Engl. Transl.)].
6. М. В. Горелик, С. П. Титова, В. А. Трдатян, *Журн. орган. химии*, 1977, **3**, 463 [*J. Chem. USSR*, 1977, **3** (Engl. Transl.)].
7. М. В. Горелик, С. П. Титова, В. А. Трдатян, *Журн. орган. химии*, 1979, **15**, 157 [*J. Chem. USSR*, 1979, **15** (Engl. Transl.)].
8. Е. П. Фокин, С. А. Русских, Л. С. Клименко, *Журн. орган. химии*, 1977, **13**, 2010 [*J. Chem. USSR*, 1977, **13** (Engl. Transl.)].
9. Е. П. Фокин, С. А. Русских, Л. С. Клименко, В. В. Русских, *Изв. СО АН СССР, Сер. хим.*, 1978, **N7**, 110 [*Bull. SB Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1978 (Engl. Transl.)].
10. С. И. Попов, В. П. Волосенко, *Журн. орган. химии*, 1980, **16**, 141 [*J. Chem. USSR*, 1980, **16** (Engl. Transl.)].
11. Л. С. Клименко, Н. П. Грицан, Е. П. Фокин, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1990, 366 [*Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1990, **39**, 306 (Engl. Transl.)].
12. N. P. Gritsan, L. S. Klimenko, Z. V. Leonenko, *et al*, *Tetrahedron*, in press.
13. И. Я. Майногашев, Л. С. Клименко, В. П. Ветчинов, В. И. Маматюк, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1993, 940 [*Russ. Chem. Bull.*, 1993, **42**, 899 (Engl. Transl.)].
14. Е. А. Пritchina and N. P. Gritsan, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 1988, **43**, 165.
15. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, and J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 3902.
16. А. А. Близнюк, А. А. Войтюк, *Журн. структур. химии*, 1986, **27**, 190 [*J. Struct. Chem.*, 1986, **27**, **N4** (Engl. Transl.)].
17. R. Fletcher and M. J. D. Powell, *Comput. J.*, 1963, **6**, 163; W. C. Davidson, *Comput. J.*, 1968, **10**, 406.
18. M. J. S. Dewar and W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 4899.
19. J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, 1989, **10**, 209; J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, 1989, **10**, 221.
20. J. A. Pople, D. I. Beveridge, and R. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**, 2026.
21. Б. Н. Плахутин, Г. М. Жидомиров, *Теорет. эксперим. химия*, 1988, **24**, 149 [*Theor. Exp. Chem.*, 1988, **24** (Engl. Transl.)].
22. О. А. Осипов, *Справочник по дипольным моментам*, Высшая школа, Москва, 1971.
23. C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell Univ. Press, London, 1969.
24. H. G. O. Becker, *Introduction in the Electronic Theory of the Organic Reactions*, Verlag, Berlin, 1974.
25. Х. Фуджимото, К. Фукуи, *Реакционная способность и пути реакций*, под ред. Г. Клопмана, Мир, Москва, 1977, 30.
26. Г. Клопман, *Реакционная способность и пути реакций*, под ред. Г. Клопмана, Мир, Москва, 1977, 9.

Kinetic study on the reaction of 9-aryloxy-1,10-anthraquinones with alkyl- and arylamines

Z. V. Leonenko,^a N. P. Gritsan,^{a*} and L. S. Klimenko^b

^aNovosibirsk State University, Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 3 ul. Institutskaya, 630090 Novosibirsk, Russian Federation.

Fax: +7 (383 2) 352 350

^bNovosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 9 ul. Akad. Lavrent'eva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation.

Fax: +7 (383 2) 354 752

The kinetics of the reaction of 9-aryloxy-1,10-anthraquinone derivatives with aliphatic and aromatic amines was studied. The limiting stage of the process is the reaction of nucleophilic 1,4-addition. The electron withdrawing substituents in the anthraquinone increase and the electron donor ones substantially decrease the reaction rate constant favoring the stability of photoinduced 1,10-anthraquinones. The spatial and electronic structures of amine also affect the rate constant. The rate constant decreases by more than an order of magnitude upon transition from alkyl amines to aniline. When electron donor substituents are introduced into aniline molecule, the rate constant considerably increases, and on introduction of electron withdrawing substituents it decreases. A substantial negative activation entropy of the reaction between 1,10-anthraquinone derivatives and *n*-propylamine allows a conclusion on high order of the transition state. The reaction proceeds easily due to fairly low activation enthalpy ($\Delta H^\ddagger = 2-7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Key words: 9-aryloxy-1,10-anthraquinones, nucleophilic substitution, rate constant, quantum chemical calculations, electronic structure.

Received July 15, 1994;
in revised form October 4, 1994