

Всероссийский конкурс учебно-исследовательских работ старшекласников
по политехническим, естественным, математическим дисциплинам
для учащихся 9-11 классов

Химия

**Влияние растворителя на выход реакции
взаимодействия 1,3- и 1,4 бинуклеофильных
реагентов с метиловыми эфирами
ароилпировиноградных кислот.**

Смирнов Иван Олегович, класс 11з, Лицей
№1, г.Пермь.

Бердников Роман Александрович,
учитель химии.

Пермь. 2018.

Содержание

Цели и задачи	3
1. Введение	4
2. Обзор литературы	5
2.1. Литературные данные об ароилпировиноградных кислотах и их производных.....	5
2.1.1. Способы получения ароилпировиноградных кислот.....	5
2.1.2. Некоторые свойства ароилпировиноградных кислот.	6
2.1.3. Свойства некоторых производных ароилпировиноградных кислот.	8
2.1.4. Применение ароилпировиноградной кислоты для получения 2,3-дигидропиррол-2,3-дионов.....	11
2.2. Влияние растворителей на ход реакции в органической химии.	11
2.2.1. Правила Хьюза-Ингольда.	11
2.2.2. Классификация растворителей и типов их взаимодействия с растворенным веществом.	14
3. Экспериментальная часть.	18
3.1. Взаимодействие этилового эфира 4-нитробензоилпировиноградной кислоты с фенилендиамином, мочевиной, тиомочевинной.	18
3.2. Взаимодействие 4-метилбензоилпировиноградной кислоты с <i>o</i> -фенилендиамином.....	21
Выводы	25
Литература.....	26
Приложение. Фотографии экспериментов.	27

Цели и задачи

Цель:

Исследовать влияние растворителя на выход реакций алкиловых эфиров ароилпировиноградной кислоты с 1,3- и 1,4-бинуклеофилами.

Задачи:

- 1) Исследовать влияние растворителя на выход реакции этилового эфира 4-нитробензоилпировиноградной кислоты с фенилендиамином, мочевиной, тиомочевинной.
- 2) Исследовать влияние растворителя на выход реакции 4-метилбензоилпировиноградной кислоты с о-фенилендиамином.
- 3) Исследовать полученные соединения методами ИК- ЯМР-спектроскопии и методами квантовой химии.

1. Введение

Среди факторов, влияющих на ход органической реакции, важное место занимает выбор растворителя. Нами исследовано влияние растворителя на протекание реакций эфиров ароилпировиноградных кислот с 1,3- и 1,4-бинуклеофильными реагентами.

2. Обзор литературы

2.1. Литературные данные об ароилпировиноградных кислотах и их производных.

2.1.1. Способы получения ароилпировиноградных кислот.

Конденсацией Кляйзена ацетофенонов в присутствии метилата натрия могут быть получены метиловые эфиры ароилпировиноградных кислот (схема 1). Дальнейшим гидролизом эфира можно выделить и саму кислоту.

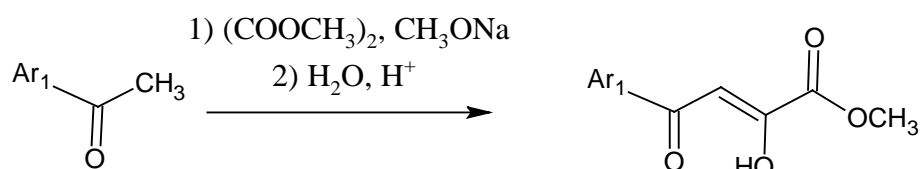


Схема 1

Ароилпировиноградные кислоты и их производные могут быть получены из пятичленных 2,3-диоксогетероциклов. Так, например, 5-арил-2,3-дигидро-2,3-фурандионы в мягких условиях необратимо взаимодействуют с водой, образуя с хорошими выходами ароилпировиноградные кислоты (схема 2) [1].

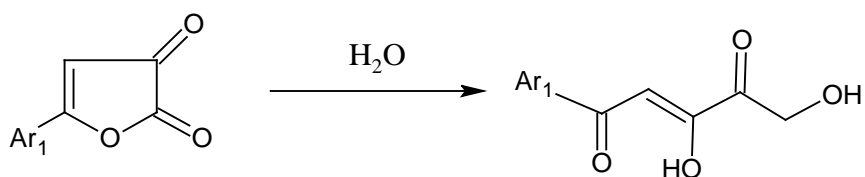


Схема 2

Спирты раскрывают цикл 4-алкил-5-арил-фурандион с образованием эфиров 3-алкилароилпировиноградных кислот, циклизующихся при нагревании в исходный продукт (схема 3) [2].

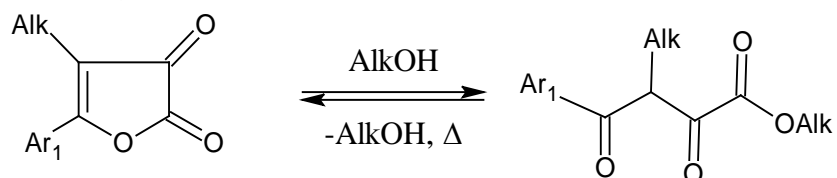


Схема 3

Ариламины раскрывают цикл 4,5-диарил-2,3-фурандион с образованием амидов диоксобутановых кислот (схема 4) [2].

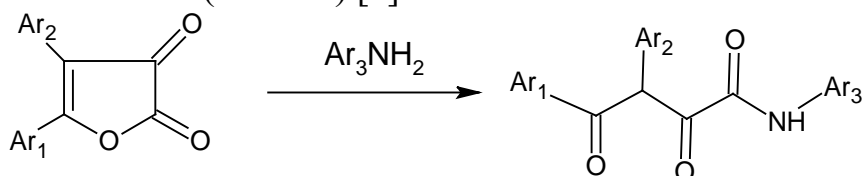


Схема 4

Продуктом кислотного гидролиза 5-фенил-2,3-дигидро-2,3-пирролдиона также является бензоилпировиноградная кислота (схема 5) [3].

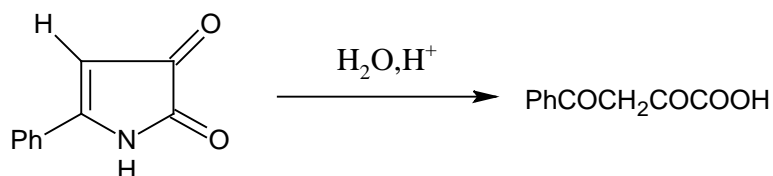


Схема 5

2.1.2. Некоторые свойства ароилпировиноградных кислот.

Ароилпировиноградные кислоты представляют собой поликарбонильные соединения, что обуславливает их высокую активность в реакциях нуклеофильного присоединения.

2.1.2.1. Взаимодействие с моноклеофилами.

Моноклеофилы атакуют положение 2 эфиров ароилпировиноградных кислот. Например, при взаимодействии с N-нуклеофилами, такими, как анилин, образуются енамины (схема 6).

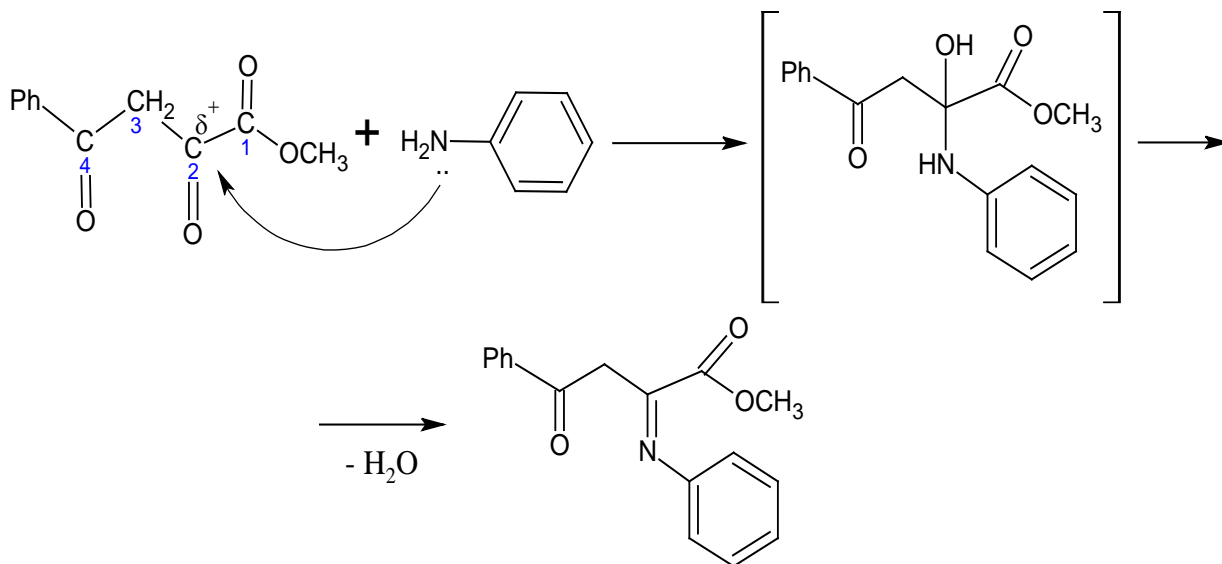


Схема 6

2.1.2.2. Взаимодействие с 1,2-бинуклеофилами.

При взаимодействии эфиров ароилпировиноградных кислот с 1,2-бинуклеофилами чаще всего происходит последовательное присоединение в положения 2 и 4. Например, при взаимодействии метилового эфира бензоилпировиноградной кислоты с гидразином образуется 5-метоксикарбонил-3-фенил-1H-пиразол.

2.1.2.3. Взаимодействие с 1,3- и 1,4-бинуклеофилами.

При взаимодействии эфиров ароилпировиноградных кислот с 1,3- и 1,4-бинуклеофилами происходит последовательное присоединение в положения 2 и 1. Например, при взаимодействии метилового эфира бензоилпировиноградной кислоты с 1,2-этилендиамином образуется (Z)-3-фенацилиден-пиперозин-2-он.

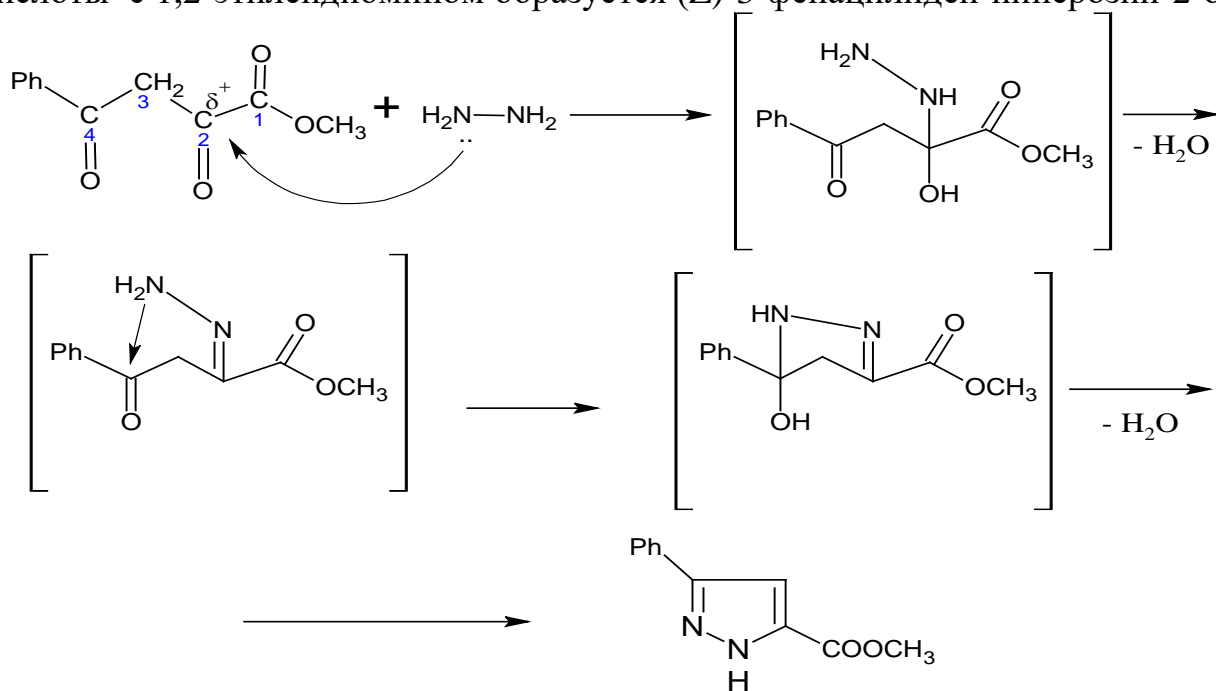


Схема 7

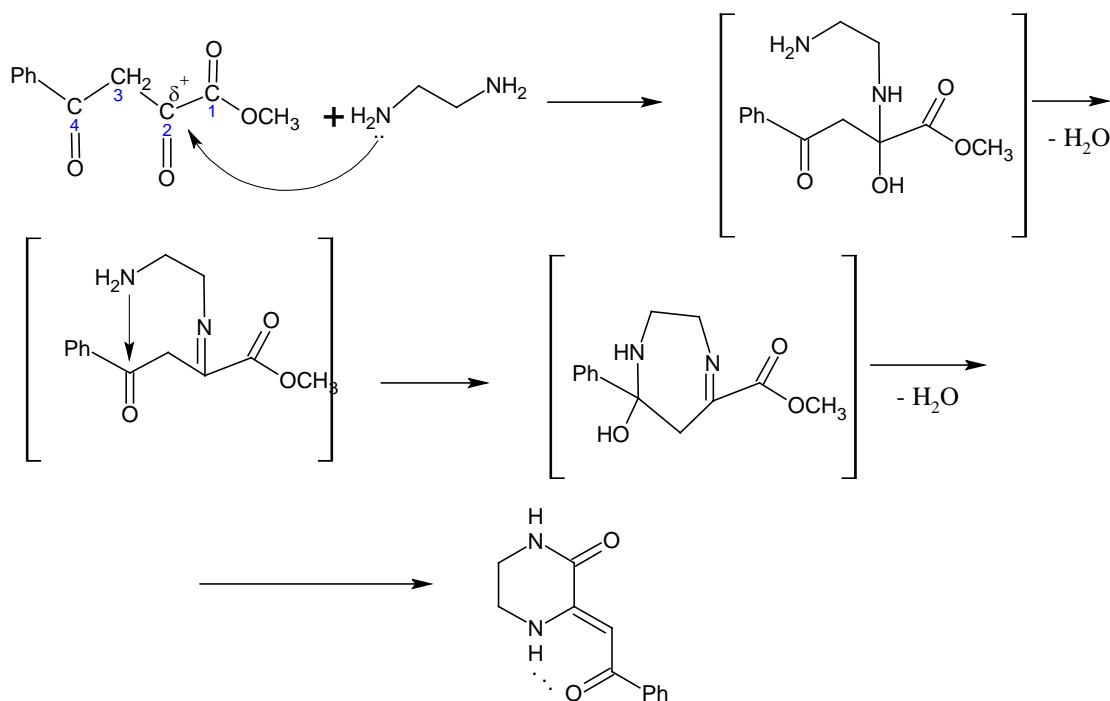


Схема 8

2.1.3. Свойства некоторых производных ароилпировиноградных кислот.

2.1.3.1. Свойства и получение производных хиноксалина и оксазина.

Как указывалось выше, ароилпировиноградные кислоты и их эфиры проявляют высокую активность в реакциях с нуклеофильными реагентами. В частности, в ходе реакции эфиров ароилпировиноградных кислот с 1,3- и 1,4-О- и N-бинуклеофилами могут быть получены замещенные оксазины и хиноксалины. Так, например реакцией бензоилпировиноградной кислоты с 2-амино-4-нитрофенолом был получен 3(Z)-бензоилметилен-6-нитро-3,4-дигидро-2Н-1,4-бензоксазин-2-он (схема 9) [4].

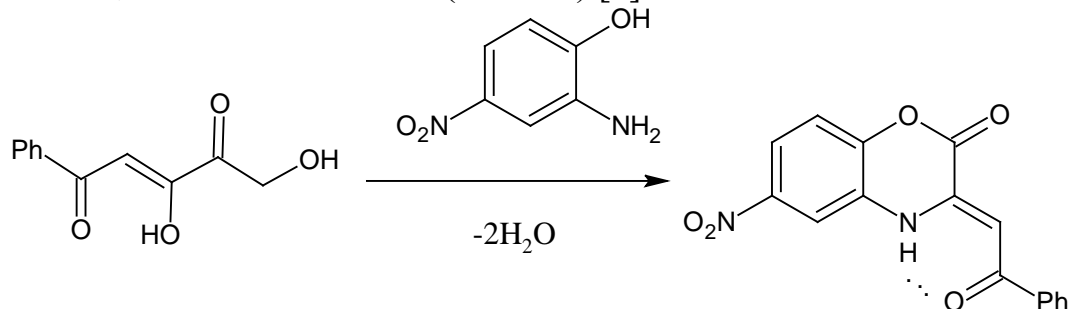


Схема 9

Такие производные хиноксалина и бензоксазина в дальнейшем могут быть использованы для получения аннелированных 2,3-пирролдионов. Так, при взаимодействии с 3-алкоксикарбонил-1,2,4,5-тетрагидро-2-хиноксалинов с оксалилхлоридом образуется 3-алкоксикарбонил-1,2,4,5-тетрагидропирроло[1,2-а]хиноксалин-1,2,4-трион (схема 10) [3].

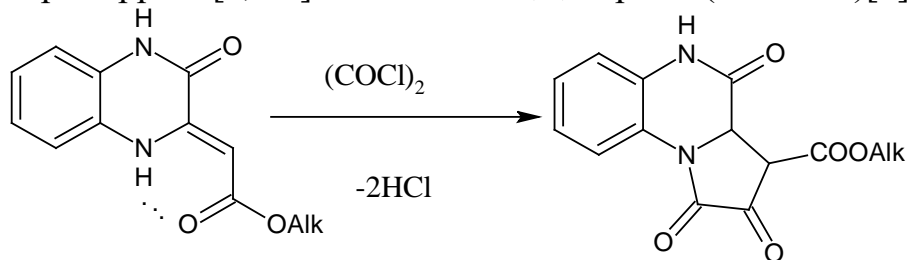


Схема 10

Например, при взаимодействии 3-этоксикарбонилметил-1,2,3,4-тетрагидро-2-хиноксалина с оксалилхлоридом, проводимого путем кипячения в абсолютном хлороформе в течении 55 минут, получается 3-этоксикарбонил-1,2,4,5-тетрагидропирроло[1,2-а]хиноксалин-1,2,4-триона (схема 11).

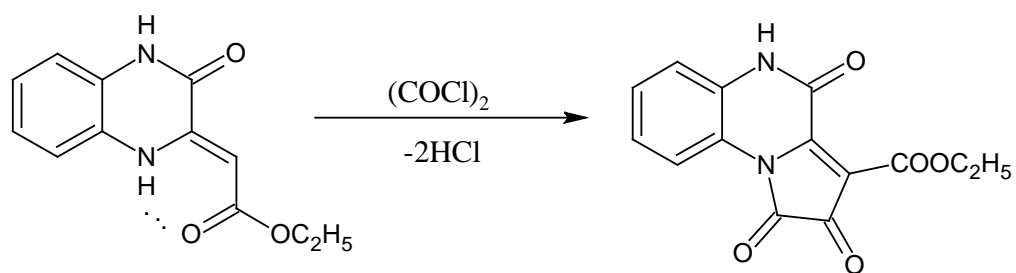


Схема 11

Некоторые производные хиноксалина и бензоксазина проявляют биологическую активность (табл. 1).

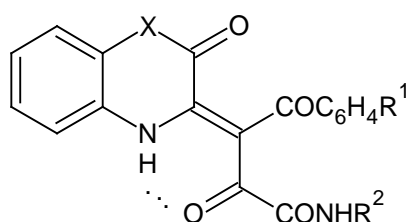
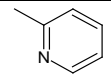
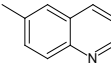
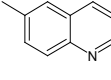


Таблица 1. Биологическая активность некоторых производных хиноксалина и бензоксазина.

X	R ¹	R ²	До за, мг/ кг	Ориентировочная острая токсичность (LD ₅₀), мг/кг	Анальгетическая активность (латентный период в рефлекса в сек)	Противомикробная активность (МИК), мкг/мл	
						Минимальная бактериостатическая концентрация	
						Минимальная бактерицидная концентрация	
						E. coli	St. aureus
O	CH ₃					1000/2000	500/2000
NH	H		50	>1500	23,3±1,44*	205/500	250/500
NH	CH ₃		50	>1500	21,1±4,12***	2000	125/500

NH	Br					>2000	>2000
O	H		50	>1500	20,8±2,66	500	250
O	CH ₃		50	>1500	22,8±1,74*	125/500	62,5/125

Противомикробная активность соединений общей формулой I по отношению к двум штаммам микроорганизмов : St. Aureus и E. Coli показана в табл.2

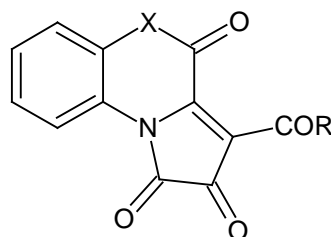


Таблица 2. Противомикробная активность и токсичность.

X	R	R ¹	R ²	Ориентировочная острая токсичность (LD ₅₀), мг/кг	ПМА, МИК, мкг/мл	
					E. coli	St. aureus
O	C ₆ H ₅	H		>2000	250	250
NH	C ₆ H ₅	H		>1000	500	62,5
NH	C ₆ H ₅ CH ₃ -п	H			500	250
NH	C ₆ H ₅ Br-п	H			2000	500
O	C ₆ H ₅ CH ₃ -п	H		-		3,9
O	C ₆ H ₅ Cl-п	H		-	500	500

В настоящее время проводится внедрение противовоспалительного препарата «Мефепирон» (схема 12), представляющий собой соединение, близкое по строению к (Z)-3-фенацилиден-пиперозин-2-ону, получение которого описано в схеме 8.

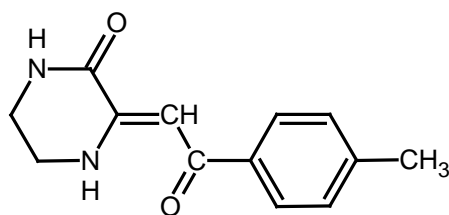


Схема 12

2.1.4. Применение ароилпировиноградной кислоты для получения 2,3-дигидропиррол-2,3-дионов.

Ранее в пункте 1.2.1. нами была описана реакция эфиров ароилпировиноградных кислот с N- мононуклеофилами в случае применения аминов, например, анилина, продуктами реакции являются первичные енамины (схема 6). Реакция енаминов с оксалилхлоридом является распространённым методом получения 2,3-дигидро-2,3-пирролдионов (схема 13).

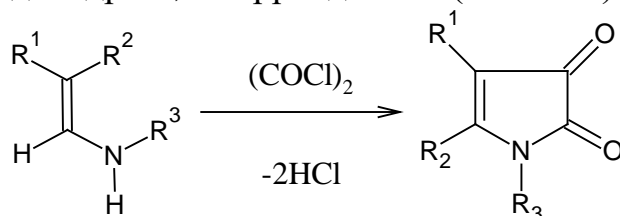


Схема 13

2.2. Влияние растворителей на ход реакции в органической химии.

2.2.1. Правила Хьюза-Ингольда.

Влияние растворителей на реакции алифатического нуклеофильного замещения изучали Хьюз и Ингольд. Для этой цели они применили простую качественную модель сольватации, учитывающую только электростатические взаимодействия между ионами (или биполярными молекулами) и молекулами растворителя как в начальном, так и в переходном состояниях. В зависимости от того, являются ли реагирующие частицы нейтральными, отрицательно или положительно заряженными, все реакции нуклеофильного замещения и элиминирования можно отнести к трем типам. Далее можно достаточно обоснованно предположить, что степень сольватации непосредственно связана с характером электрического заряда реагирующей частицы, а именно: степень сольватации а) возрастает при повышении величины заряда; б) понижается при делокализации заряда; в) при нейтрализации заряда снижается в еще большей степени.

Отсюда следует, что общий эффект растворителя на реакции с участием нейтральных, положительно или отрицательно заряженных частиц можно суммировать следующим образом: а) повышение полярности растворителя приведет к росту скорости реакций, в которых активированный комплекс имеет большую плотность заряда, чем исходная молекула (или молекулы); б) повышение полярности растворителя приведет к снижению скорости реакций, в которых плотность заряда в активированной комплексе меньше, чем в

исходной молекуле (или молекулах); в) изменение полярности растворителя практически не будет влиять на скорости реакций, в которых при переходе от реагента (или реагентов) к активированному комплексу плотность заряда остается постоянной или изменяется незначительно.

Другими словами, замена менее полярного растворителя на более полярный приведет к повышению или снижению скорости реакции в зависимости от того, является ли активированный комплекс более или менее полярным, чем реагенты. Здесь под полярностью растворителя понимают его способность сольватировать находящиеся в растворе заряженные частицы, причем считается, что такая способность растворителя повышается при увеличении дипольного момента его молекул и снижается при повышении степени экранирования зарядов биполярной молекулы. Например, реакция между одноименно заряженными ионами будет сопровождаться повышением плотности заряда на стадии образования активированного комплекса. Следовательно, при замене менее полярного растворителя на более полярный скорость такой реакции возрастет. Напротив, реакция между ионами с зарядами противоположных знаков в хорошо сольватирующих ионы полярных растворителях будет замедляться, поскольку в этом случае в активированном комплексе плотность заряда снижается по сравнению с исходными ионами. Кроме того, полярность растворителя должна оказывать большее влияние на скорость реакций, в которых заряд возникает или нейтрализуется на стадии активации, чем на реакции, сопровождающиеся только делокализацией заряда. Действительно, замена воды на этанол приводит к изменению скорости реакций замещения с возникновением или нейтрализацией заряда в 10^3 - 10^6 раз, тогда как S_N -реакции нуклеофильного замещения, сопровождающиеся делокализацией заряда, при переходе от этанола к воде ускоряются только в 3-10 раз.

Приведенные выше правила, называемые правилами Хьюза - Ингольда, позволяют качественно оценить влияние полярности растворителя на скорость любой гетеролитической реакции, если известен ее механизм (таблица 2).

Таблица 3. Предсказываемое правилами Хьюза — Ингольда влияние растворителей на скорости реакций нуклеофильного замещения.

Тип реакций	Реагенты	Активированный комплекс	Изменение системы зарядов при активации	Влияние роста полярности растворителя на скорость реакций
S_N1	R-X	$R^{\delta+} \dots X^{\delta-}$	Разделение разноименных зарядов	Резкое увеличение
S_N1	$R-X^+$	$R^{\delta+} \dots X^{\delta-}$	Делокализация	Небольшое

			заряда	уменьшение
S_N2	$Y+R-X$	$Y^{\delta-} \dots R \dots X^{\delta-}$	Разделение разноименных зарядов	Резкое увеличение
S_N2	$Y^- + R-X$	$Y^{\delta-} \dots R \dots X^{\delta-}$	Делокализация заряда	Небольшое уменьшение
S_N2	$Y^+ R-X^+$	$Y^{\delta+} \dots R \dots X^{\delta+}$	Делокализация заряда	Небольшое уменьшение
S_N2	$Y^- + R-X^+$	$Y^{\delta-} \dots R \dots X^{\delta+}$	Нейтрализация заряда	Резкое уменьшение

Понятия «резкое» или «небольшое» изменение скорости реакции вытекают из основных положений теории, согласно которым эффект делокализации заряда должен быть значительно более слабым, чем эффект возникновения или нейтрализации заряда. Поэтому эти термины говорят лишь об относительном изменении скорости реакции.

Влияние полярности растворителя на скорость реакций типа E отражено в таблице 4.

Таблица 4. Правила, описывающие влияние растворителей на скорости реакций β -элиминирования .

Тип реакции	Реагенты	Активированный комплекс	Изменение зарядов при активации	Влияние роста полярности растворителя на скорость реакции ⁿ .
E_1	$\begin{array}{c} & \\ \text{H}-\text{C} & - & \text{C}-\text{X} \\ & \end{array}$	$\begin{array}{c} & \\ \text{H}-\text{C} & - & \text{C}^{\delta\oplus} \dots \text{X}^{\delta\ominus} \\ & \end{array}$	Разделение разноименных зарядов	Резкое увеличение
E_1	$\begin{array}{c} & \\ \text{H}-\text{C} & - & \text{C}-\text{X}^+ \\ & \end{array}$	$\begin{array}{c} & \\ \text{H}-\text{C} & - & \text{C}^{\delta\oplus} \dots \text{X}^{\delta\oplus} \\ & \end{array}$	Делокализация заряда	Небольшое уменьшение
E_2	$Y: + \begin{array}{c} & \\ \text{H}-\text{C} & - & \text{C}-\text{X} \\ & \end{array}$	$\begin{array}{c} Y^{\delta\oplus} \dots \text{H} \dots & \\ & & & \\ & & \text{C} & - & \text{C} \dots \text{X}^{\delta\oplus} \\ & & & \end{array}$	Разделение разноименных зарядов	Резкое увеличение
E_2	$Y: + \begin{array}{c} & \\ \text{H}-\text{C} & - & \text{C}-\text{X} \\ & \end{array}$	$\begin{array}{c} Y^{\delta\oplus} \dots \text{H} \dots & \\ & & & \\ & & \text{C} & - & \text{C} \dots \text{X}^{\delta\oplus} \\ & & & \end{array}$	Делокализация заряда	Небольшое уменьшение

E_2	$Y: + \begin{array}{c} \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{X} \\ \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} \delta^{\oplus} \quad \delta^{\oplus} \\ Y \cdots \text{H} \cdots \text{C}=\text{C} \cdots \text{X} \\ \quad \end{array}$	Делокализация заряда	Небольшое уменьшение
E_2	$Y: + \begin{array}{c} \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{X} \\ \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} \delta^{\oplus} \quad \delta^{\ominus} \\ Y \cdots \text{H} \cdots \text{C}=\text{C} \cdots \text{X} \\ \quad \end{array}$	Нейтрализация заряда	Резкое уменьшение

2.2.2. Классификация растворителей и типов их взаимодействия с растворенным веществом.

В соответствии с природой межмолекулярных взаимодействий растворители делят на три группы.

1. Неполарные апротонные растворители, обладающие небольшим или равным нулю дипольным моментом и малой диэлектрической проницаемостью
2. Апротонные нуклеофильные (основные) растворители, способные к образованию донорно-акцепторных комплексов, в том числе водородных связей. Эти растворители хорошо сольватируют катионы и реакционные центры, несущие дробный положительный заряд.

апротонные нуклеофильные растворители в большей или меньшей мере полярны. Многие из них характеризуются высокой диэлектрической проницаемостью и классифицируются как биполярные.

3. Третью группу составляют протонные растворители, отличающиеся ярко выраженной способностью образовывать водородные связи за счет подвижного протона. В целом растворители этого типа амфотерны и способны к литопротолизу.

Для растворителей, обладающих свойствами кислот или оснований, справедливы принципы ЖМКО. Например, водородные связи $O \cdots H$ (тип «жесткий- жесткий») намного прочнее связей $S \cdots H$ («мягкий—жесткий»). Жесткие растворители (вода, спирты, карбоновые кислоты) хорошо сольватируют малые жесткие катионы (K^+ , Na^+ , H^+) анионы (F^- , Cl^-) Последние гораздо меньше сольватируются в ДМСО и ДМФА, в связи с чем повышается их нуклеофильность. «Мягкий» растворитель — ацетонитрил — плохо сольватирует

H -кислоты, но хорошо комплексуется с мягкими кислотами (Ag^+ , Cu^+ и др.).

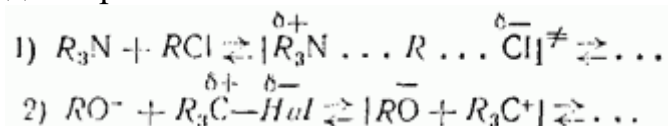
Растворители активно участвуют в органических реакциях. Различают два типа взаимодействия растворителя с реагентом.

1. **Неспецифическое взаимодействие**, обусловленное электростатическими и дисперсионными силами (взаимодействие типа «диполь—диполь», «диполь — наведенный диполь» или «ион—диполь»).

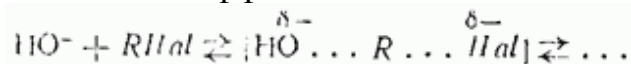
2. **Специфическое взаимодействие**, обусловленное образованием различных по природе донорно-акцепторных комплексов, в том числе водородных связей. Влияние растворителя проявляется в сольватации исходных реагентов, катализаторов, активированных комплексов, а также промежуточных частиц: катионов, анионов и радикалов. Перераспределение электронной плотности между реагентами и промежуточными комплексами или частицами требует разрушения сольватных оболочек, что связано с некоторыми энергетическими затратами.

В ряде случаев во влиянии растворителя на скорость или равновесие процессов на первый план выступает *полярность* растворителя. Так, повышение полярности среды способствует разделению зарядов (поляризации) в исходных реагентах и активированных комплексах при галогенировании и гидрогалогенировании непредельных углеводородов.

Полярный растворитель повышает скорость реакции нуклеофильного замещения, если в активированном комплексе разделение зарядов выражено сильнее, чем в исходных реагентах:



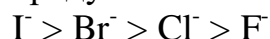
Если полярность системы при продвижении к активированному комплексу уменьшается, полярный растворитель препятствует реакции, так как исходные реагенты сольватируются более эффективно:



Гораздо чаще доминирующее влияние на скорость и направление процесса оказывают кислотно-основные (донорно-акцепторные) свойства растворителя. В реакциях отщепления и нуклеофильного замещения у атомов углерода, кислорода и других гетероатомов важным моментом является сольватация и отщепление аниона, что невозможно без эффективной специфической его сольватации прежде всего за счет образования водородных связей. Например, в ДМФА и ДМСО реакции типа S_N1 не протекают, так как они не способны сольватировать анионы (положительные концы диполей их молекул экранированы метильными заместителями). Если же под влиянием каких-либо факторов анион «оголяется», например при заключении спаренного с ним катиона (M^+) полость краун-эфира, то в силу слабой сольватации он обладает повышенной реакционной способностью (нуклеофильностью).

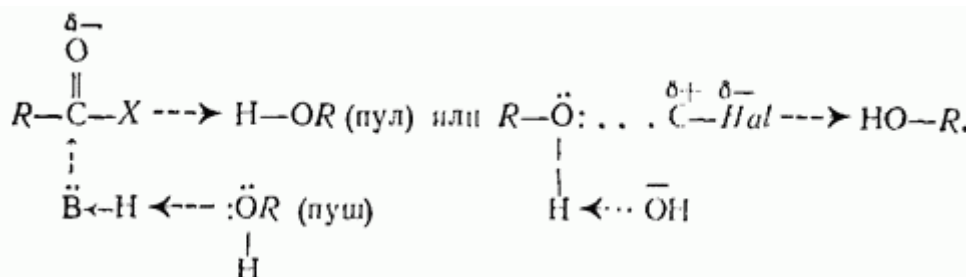
Изменение сольватирующей способности растворителя может изменить не только вклад механизмов S_N1 и S_N2 , но и соотношение скоростей конкурирующих реакций S_N и E . Нуклеофильные растворители могут полностью или частично блокировать электрофильный центр субстрата, препятствуя протеканию реакции.[5]

Так, например, в реакциях S_N2 в случае протонных полярных растворителей нуклеофильность уменьшается в ряду:

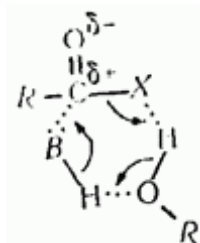


это связано с тем, что отрицательный заряд йодид-аниона, обладающего наибольшим радиусом, наиболее делокализован, а потому менее подвержен образованию водородных связей с молекулами растворителя. В случае же апротонных полярных растворителей будет наблюдаться обратная ситуация, поскольку «голый», не связанный водородными связями с молекулами растворителя, фторид-анион окажется самым нуклеофильным в вышеописанном ряду. [6]

Поскольку многие реакции подвержены бифункциональному катализу, амфотерные растворители способствуют осуществлению многоцентровых (пуш-пульных) механизмов, обеспечивая синхронность разрыва старых и образования новых связей:

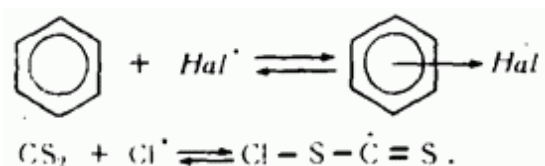


Выгодно в энергетическом отношении образование циклических промежуточных комплексов, в которых реализуется синхронный электронный перенос:



Основной растворитель может связывать Н-кислоту — катализатор, понижая эффективность ее действия, или блокировать электрофильный центр кислоты Льюиса, конкурируя с нуклеофильным реагентом. Примером может служить ингибирующее влияние спиртов и воды на эпексидирование олефинов алкилгидропероксидами в присутствии соединений металлов с переменной валентностью. На первой стадии этого процесса алкилгидропероксид, как нуклеофил, образует с катализатором донорно-акцепторный комплекс.

Влияние растворителя на радикальные процессы проявляется значительно слабее, чем на гетеролитические или ион-радикальные, поскольку радикалы являются незаряженными частицами. В ряде случаев, однако, обнаруживается способность радикалов образовывать π - или σ -комплексы с растворителями:



При этом уменьшается реакционная способность и повышается селективность радикала.

Для радикальных реакций характерно проявление клеточного эффекта, суть которого заключается в том, что образующаяся радикальная пара заключена в оболочке из молекул растворителя и может многократно рекомбинироваться, прежде чем произойдут диффузия радикалов за пределы клетки и их дальнейшие преобразования.

Способность растворителя к гомо- и гетероассоциации определяет прочность сольватных оболочек, что, в свою очередь, влияет на скорость выхода радикалов за пределы клетки и направление развития процесса в целом [5].

3. Экспериментальная часть.

3.1. Взаимодействие этилового эфира 4-нитробензоилпировиноградной кислоты с фенилендиамином, мочевиной, тиомочевинной.

Для исследования влияния растворителя на протекание органической реакции нами была изучена полнота протекания взаимодействия этилового эфира п-нитробензоилпировиноградной кислоты с 1,3- и 1,4-бинуклеофилами (1). В качестве растворителей использовали полярный апротонный диоксан и полярный протонный изопропиловый спирт, а в качестве нуклеофилов - о-фенилендиамин (2) (схема 14), мочевины (3) (схема 15) и тиомочевину (4) (схема 16).

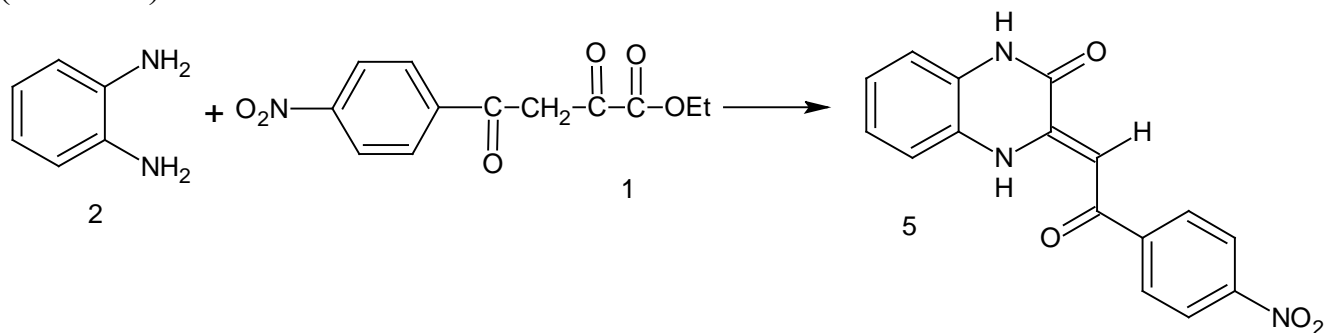


Схема 14

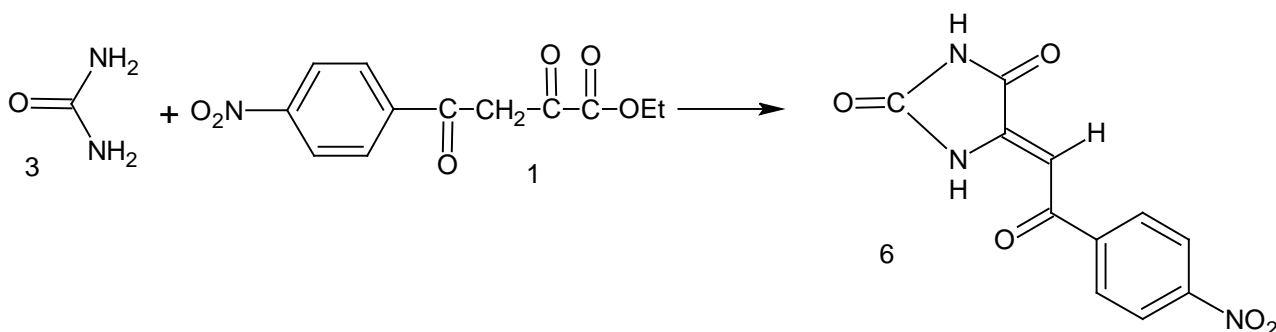


Схема 15

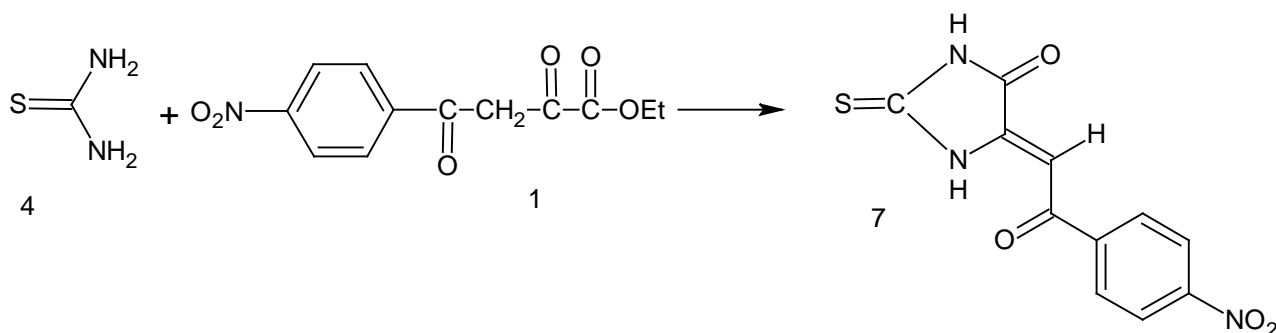


Схема 16

Реакция идет по механизму Ad_N и включает последовательную атаку аминогруппами бинуклеофилов 2 и 1 атомов углерода этилового эфира п-нитробензоилпировиноградной кислоты (схема 17).

Полученные продукты существуют в форме с внутримолекулярной водородной связью и представляют собой окрашенные кристаллические вещества.

Реакцию проводили путем кипячения смеси исходных веществ в растворителе в течение 15 минут. Полученные соединения отфильтровывали под вакуумом. Поскольку диоксан хорошо растворяет продукты реакции, выход реакции по результатам взвешивания полученных осадков оказался мал, поэтому

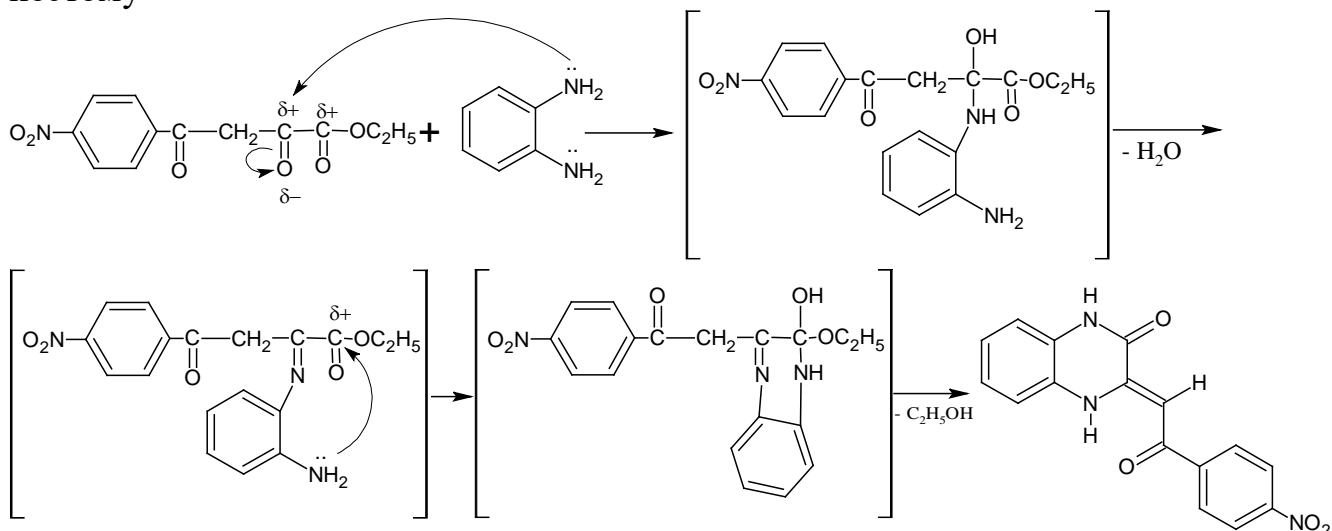


Схема 17

Синтезы в диоксане были проведены повторно с выделением продукта методом затиранья. Полученные результаты представлены в таблице 5. Следует отметить, что были проведены также синтезы в толуоле, наблюдалось образование незначительного количества кристаллических продуктов на дне колбы.

Таблица 5. Выходы реакций этилового эфира 4-нитробензоилпировиноградной кислоты с 1,3- и 1,4-бинуклеофильными реагентами в различных растворителях.

Растворитель/нуклеофильный реагент	орто-фенилендиамин (2)	мочевина (3)	тиомочевина (4)
Изопропиловый спирт	44%	17%	74%
Диоксан (фильтрование)	6,3%	46%	17%
Диоксан (затиранье)	Осмоление	33%	35%
Толуол	Незначительное образование осадка		

Структура полученных соединений 5 и 6 подтверждена методом ИК-спектроскопии (рис. 1, 2). Интерпретация спектров дана в таблице 6.

Таблица 6. Интерпретация ИК-спектров соединений 5 и 6.

Полосы ИК-спектра, см ⁻¹		Интерпретация
Соединение 5	Соединение 6	
3431, 3353 (сдвоен.)	3417	ν (N-H), аминогруппы
3179,4	3179,2	ν (=C-H), ароматические кольца
1729	1718	ν (C=O), карбонильные группы
1579, 1556	1581, 1522	δ_s и δ_{as} (N-H)

Рис. 1. ИК-спектр соединения 5

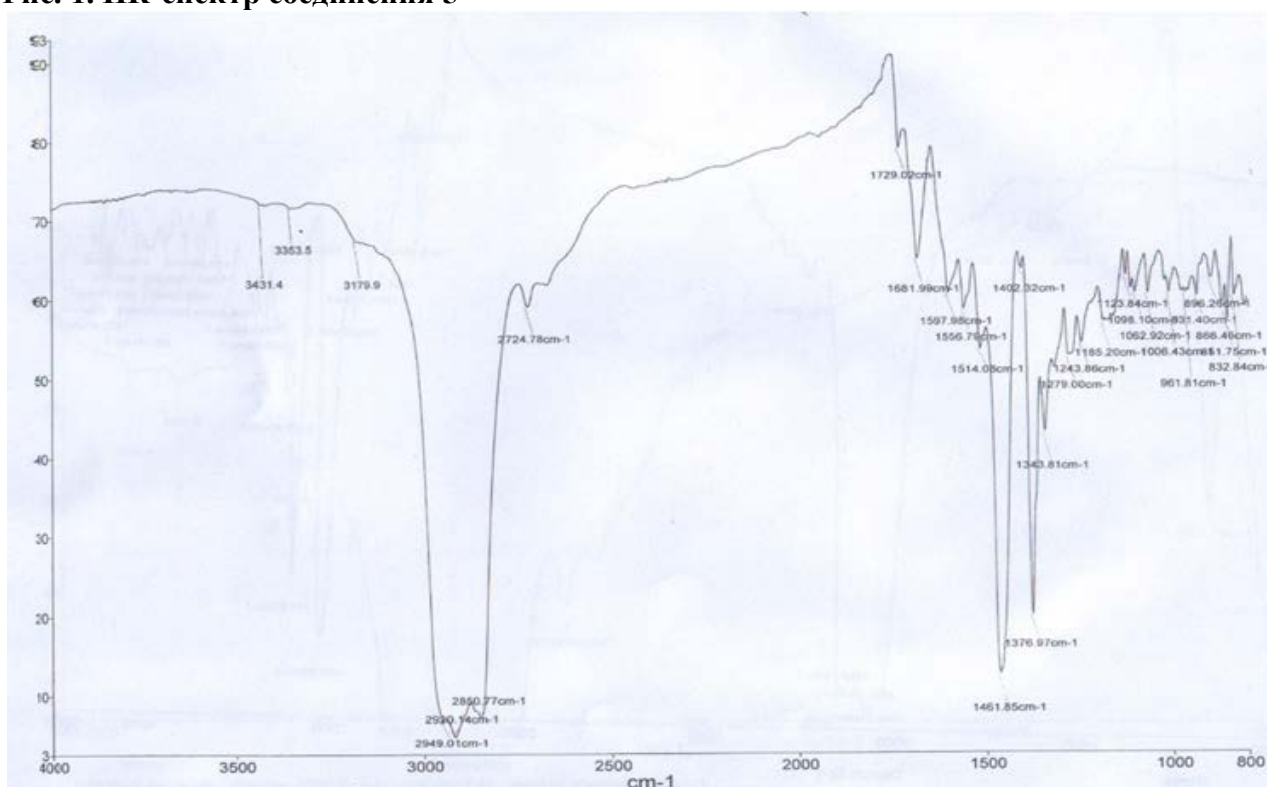
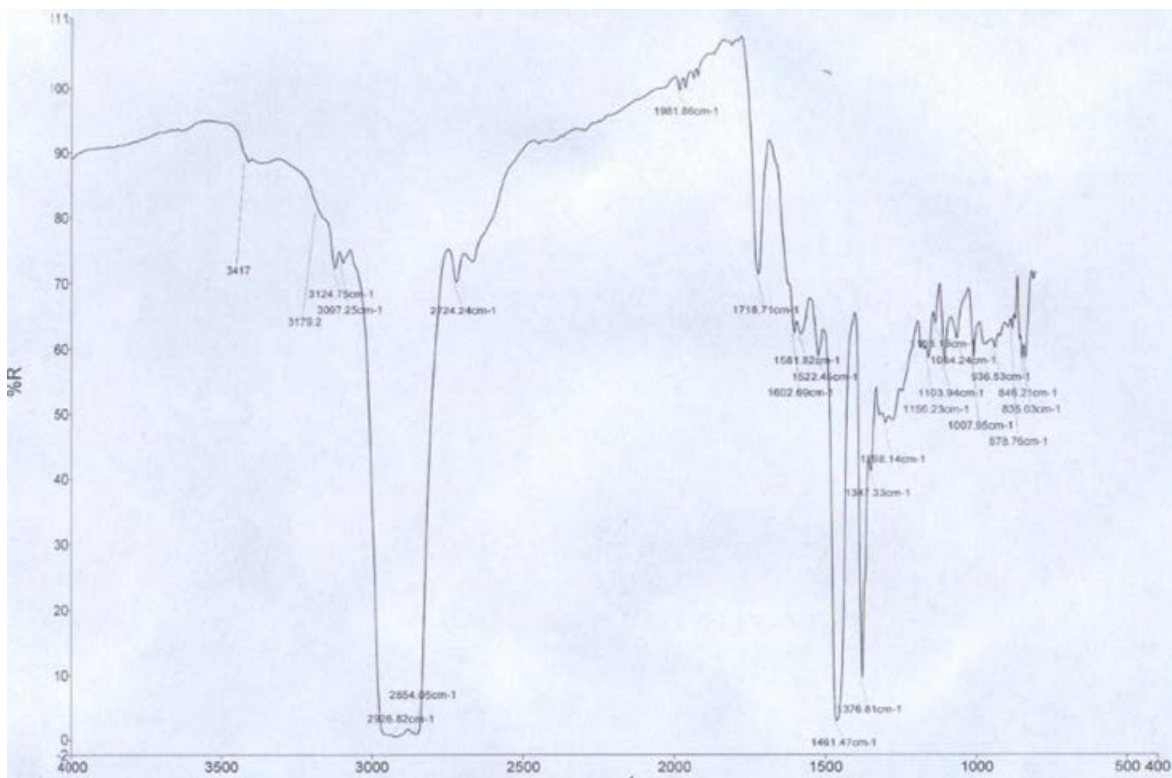


Рис. 2. ИК-спектр соединения 6



3.2. Взаимодействие 4-метилбензоилпировиноградной кислоты с *o*-фенилендиамином.

Нами исследовано взаимодействие 4-метилбензоилпировиноградной кислоты с *o*-фенилендиамином (схема 18) в ряде растворителей, изучена зависимость выхода реакции от диэлектрической проницаемости растворителя, результаты исследований представлены в таблице 7.

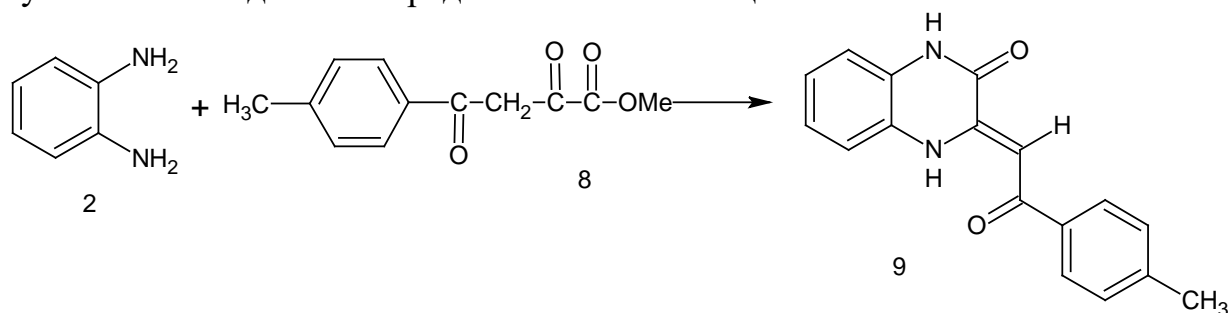
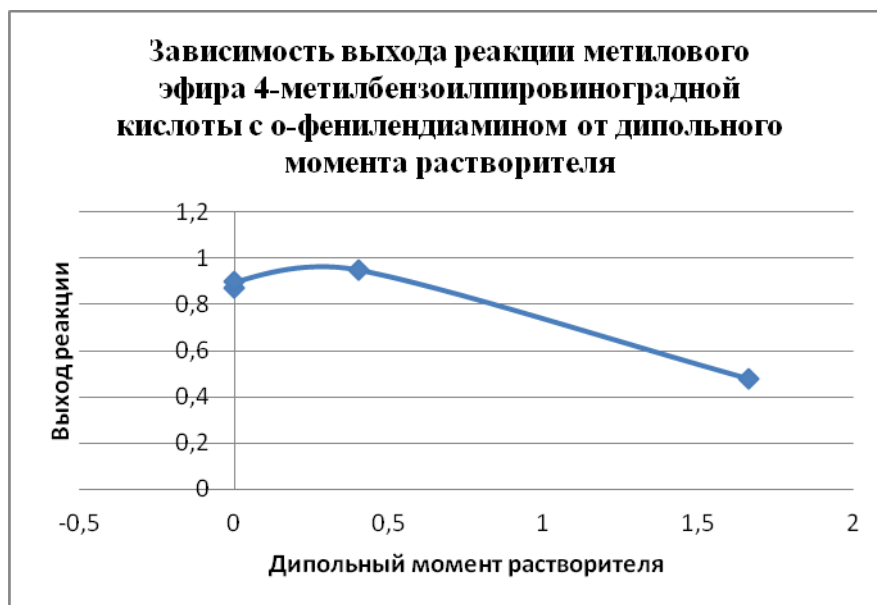


Схема 18

Таблица 7. Исследованные растворители, их свойства и выходы реакций.

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость растворителя, ϵ	Дипольный момент, D	Выход реакции, %
Гептан	1.9	0.0	0,87
Четыреххлористый углерод	2.2	0.0	0,9
1,4-диоксан	2.2	0.4	0,95
Изопропиловый спирт	18.3	1.66	0,48



ИК-спектр соединения 9 содержит полосы 3144 и 3193 см^{-1} , вероятно, относящиеся к аминогруппам хиноксалинового цикла, полосу, характерную для ароматических систем, полосу карбонильной группы 1683 см^{-1} .

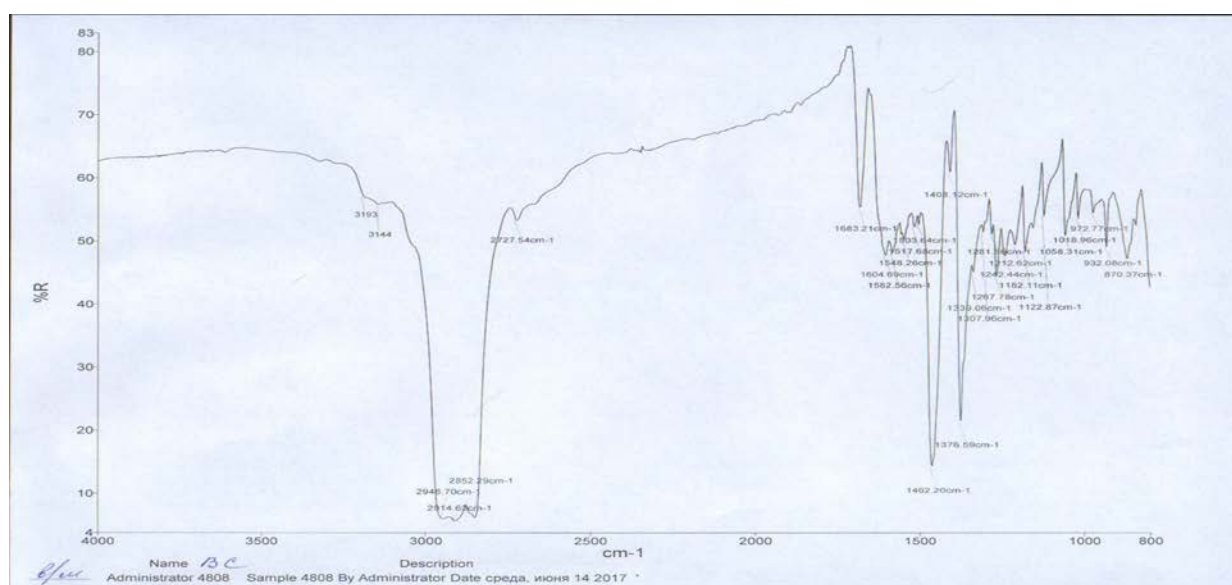


Рис. 3. ИК-спектр соединения 9.

Спектр ЯМР ^1H соединения 9 (рис. 3) содержит уширенные синглеты групп NH 13.64 м.д. и 11.94 м.д., синглет метильной группы 4-толильного радикала 2.39 м.д., синглет протона метилиденовой группы 3.27 м.д., группа сигналов ароматических протонов 8.0-7.1 м.д.

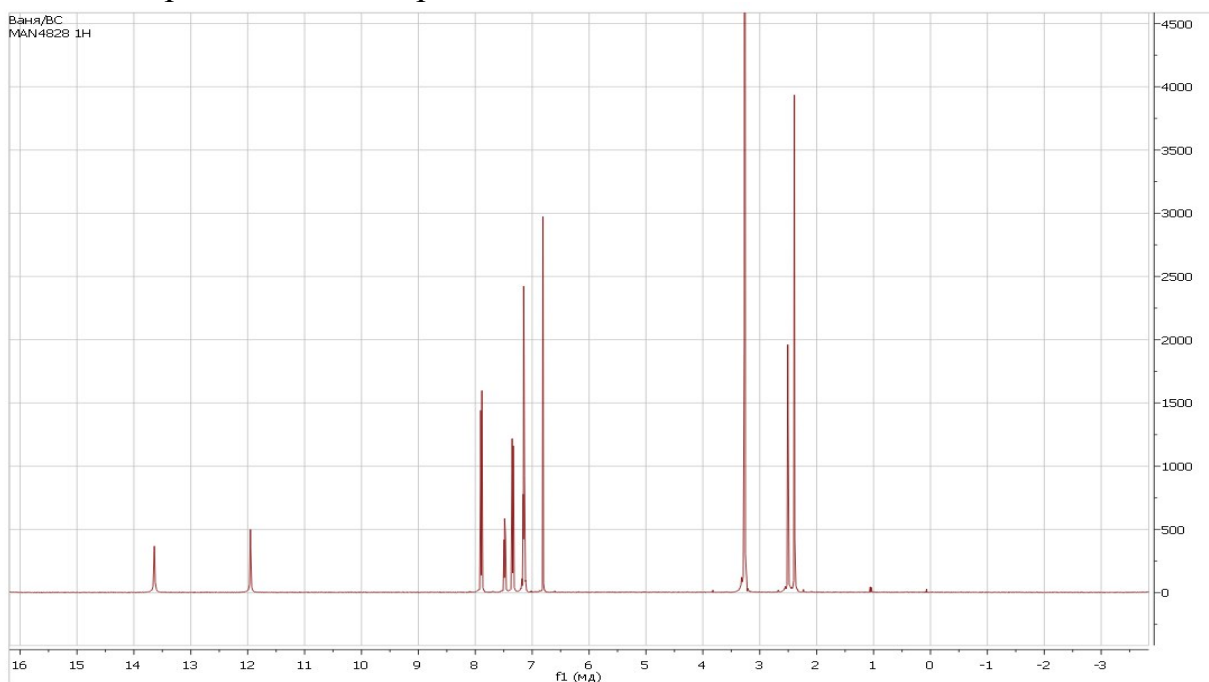


Рис. 4. ПМР-спектр соединения 9.

Методами квантовой химии (пакет программ МОРАС, приближение РМ7) рассчитана оптимизированная геометрия соединения 9 (рис. 5).

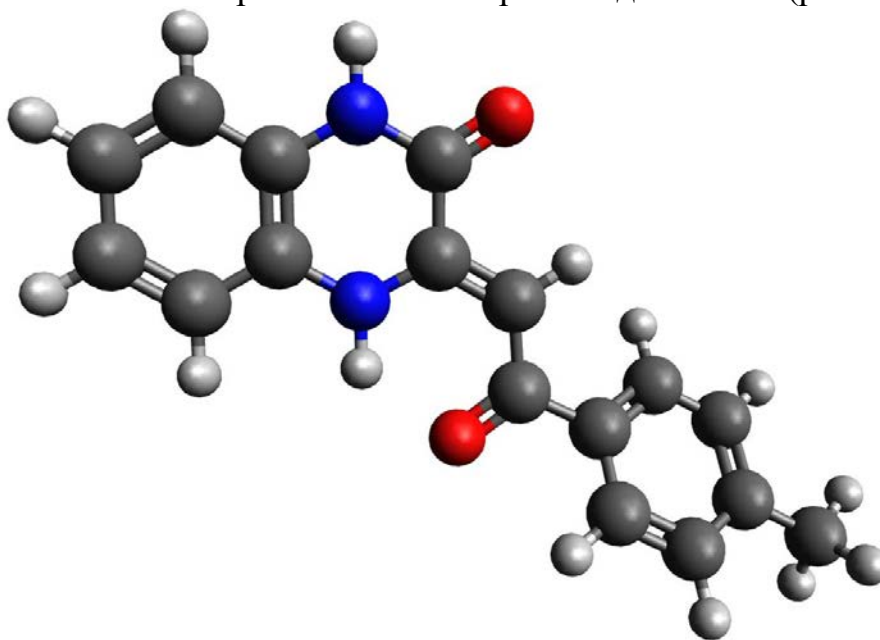


Рис. 5. Оптимизированная геометрия соединения 9.

Возникшее противоречие, заключающееся в том, что взаимодействие достаточно близких соединений 1 и 8 с одним и тем же реактивом - о-фенилендиамином - в первом случае протекает с низким выходом, а во втором - с высоким - может быть связано как с высокой растворимостью одного из продуктов в диоксане, вследствие чего значение массы осадка оказывается заниженным, так и с влиянием крайне электроноакцепторной нитро-группы на ход реакции.

Выводы

- Исследованы влияние растворителей на ход реакции этилового эфира 4-нитробензоилпировиноградной кислоты с 1,3- и 1,4-бинуклеофилами.
- Наибольшие выходы реакций этилового эфира 4-нитробензоилпировиноградной кислоты с 1,3- и 1,4-бинуклеофильными реагентами, как и следовало ожидать, получились в случае проведения реакции в полярном изопропиловом спирте, а наименьший - в неполярном толуоле.
- Наибольший выход реакции 4-метилбензоилпировиноградной кислоты с *o*-фенилендиамином наблюдается в случае растворителей, обладающих выраженным дипольным моментом, не являющихся донорами водородных связей, в ряду растворителей, взятых нами, наибольший выход реакции наблюдался в диоксане.
- Возникшее противоречие, заключающееся в том, что взаимодействие достаточно близких соединений 1 и 8 с одним и тем же реактивом - *o*-фенилендиамином - в первом случае протекает с низким выходом, а во втором - с высоким - может быть связано как с высокой растворимостью одного из продуктов в диоксане, вследствие чего значение массы осадка оказывается заниженным, так и с влиянием крайне электроноакцепторной нитро-группы на ход реакции.

Литература

1. Ю.С.Андрейчиков. Химия пятичленных 2,3-диоксогетероциклов/ Ю.С. Андрейчиков, В.Л. Гейн, В.В. Залесов – Пермь: Издательство Пермского университета, 1994
2. Д.Д. Некрасов. Пятичленные гетероциклы с вициальным диоксогруппами/ Д.Д. Некрасов, А.Н. Масливец, Н.Ю. Лисовенко – Пермь: Издательство Пермского университета, 2004
3. А.Н Масливец. 2,3-Дигидро-2,3-пирролдионы/ А.Н. Масливец, И.В. Машевская- Пермь: Издательство Пермского университета, 2005
4. З.Г. Алиев. Исследование диоксогетероциклов методом рентгеноструктурного анализа/ З.Г. Алиев , А.Н. Масливец, И.В. Машевская – Пермь: Издательство пермского государственного национального исследовательского университета, 2012
5. Райхардт К. (1991) Растворители и эффекты среды в органической химии
6. http://info.sernam.ru/book_orgchem.php?id=214

Приложение. Фотографии экспериментов.

