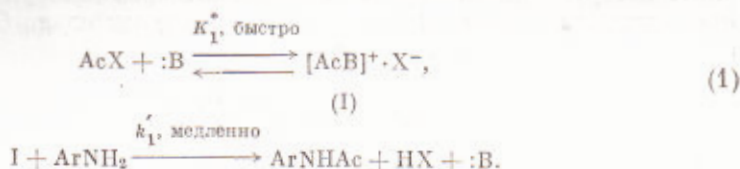


Академик АН УССР Л. М. ЛИТВИНЕНКО, В. А. САВЕЛОВА,
В. А. ШАТСКАЯ, Т. Н. САДОВСКАЯ

**КИНЕТИЧЕСКОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
ПРОМЕЖУТОЧНОГО ПРОДУКТА
ПРИ АЗОТ- И КИСЛОРОД-НУКЛЕОФИЛЬНОМ КАТАЛИЗЕ
В РЕАКЦИИ СУЛЬФАМИДОБРАЗОВАНИЯ**

Ранее было обнаружено, что в неполярном растворителе (бензол) третичные амины (¹, ²) и их N-окиси (³) проявляют себя эффективными катализаторами процесса ацилирования ароматических аминов хлор- и бром-ангидридами карбоновых и арилсульфокислот. Предполагается (¹⁻³), что механизм их каталитического действия сводится к образованию промежуточного продукта из катализатора и ацилирующего агента с разрывом ацилгалогидной связи, последующее взаимодействие которого с ариламином приводит к конечному веществу, как отражает схема:



Здесь $\text{:B} = \text{>N}$ или $\text{>N} \rightarrow \text{O}$; $\text{Ac} = \text{R}-\text{C}(=\text{O})$ или ArSO_2- ; $\text{X} = \text{Cl}$ или Br . Состояние продукта I в растворе, по-видимому, будет зависеть от свойств среды, в которой протекает каталитический процесс, в частности от

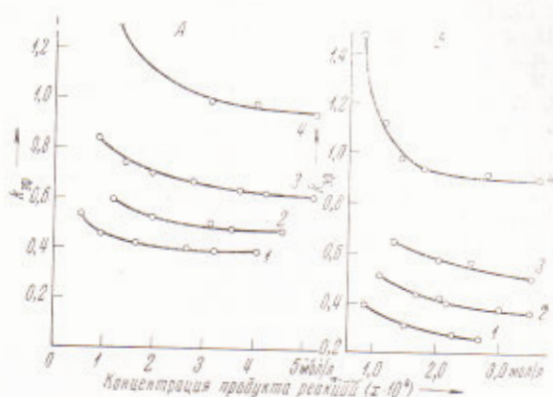


Рис. 1. Изменение $k_{\text{об}}$ по ходу процесса для катализируемой пиридином реакции *n*-анизидина с ПНБСБ (А) и катализируемой N-окисью пиридина реакции *n*-анизидина с ПТСБ (Б) в нитробензоле при различных концентрациях катализатора ($\text{м} \cdot 10^3$): А — 0,3 (1), 0,5 (2), 1,0 (3), 2,0 (4); Б — 0,102 (1), 0,193 (2), 0,347 (3), 0,410 (4). Для А: $2a = b = 0,002$; Для Б: $8a = b = 0,004$

ее полярности. Поэтому есть основания полагать, что привлечение количественных данных о влиянии различных свойств растворителя на рассматриваемую реакцию может не только пролить более определенный свет на ее механизм, но и дать полезную информацию о природе нуклеофильного катализа вообще. Помимо этого, подобные исследования интересны и с точки зрения общей проблемы влияния среды на скорость и механизм гомоген-

ных каталитических превращений. Насколько нам известно, в литературе такого рода сведения почти отсутствуют. С указанной целью мы исследовали кинетику ацилирования *n*-анизидина *n*-толуол- и *n*-нитробензолсульфобромидами (ПТСБ и ПНБСБ соответственно) в присутствии малых добавок пиридина и его *N*-окиси в нитробензоле при 25°. Анализ данных проводился путем сопоставления наблюдаемых здесь кинетических закономерностей с таковыми для среды бензола (1-3).

Измерение скорости производили по методике, описанной в (4). Образующийся по схеме (1), а также в ходе параллельно протекающей некаталитической реакции бромистый водород в условиях проводимого эксперимента связывается полностью *n*-анизидином, а не катализатором. Это обеспечивает стехиометрическое соотношение 1 : 2 между концентрацией (мол/л) арилсульфобромида (*a*) и *n*-анизидина (*b*) в процессе ацилирования. Концентрация катализатора (*m*) по ходу реакции не изменяется. Это учитывалось при математической обработке результатов кинетических измерений.

Принимая во внимание тот факт, что скорость некаталитической реакции сульфамидообразования в нитробензоле описывается уравнением второго порядка (5, 6), и полагая, что механизм катализируемого пиридином и его *N*-окисью процесса не претерпевает существенных изменений при замене неполярного растворителя на полярный (схема (1)), можно было бы написать следующее выражение для наблюдаемой константы скорости второго порядка (ср. (1-3)):

$$k_{эф} = k_0 + k_B m, \quad (2)$$

где $k_{эф}$ (л/моль·сек) — эффективная константа скорости второго порядка, k_0 (л/моль·сек) и k_B (л²/моль²·сек) — константы скорости некаталитического и каталитического процессов соответственно.

Из (2) видно, что при заданном значении *m* величине $k_{эф}$ следовало быть постоянной по ходу процесса, и она не должна зависеть от начальных концентраций реагентов. Однако анализ кинетических закономерностей для каталитических реакций с участием как пиридина, так и его *N*-окиси показывает, что $k_{эф}$ заметно падает по мере прохождения реакции (рис. 1). При этом характер изменения $k_{эф}$ для реакции в полярном нитробензоле не повторяет ни одного из случаев, имевших место для того же самого процесса в неполярной среде (2).

Можно было бы предположить, что причиной обнаруженной закономерности является высокая концентрация промежуточного продукта I. Тогда более высокую скорость в начальной стадии реакции (при измерении ее по образующемуся бромид-иону (4) следовало бы объяснить тем, что в нитробензоле накопление продукта I поначалу происходит быстрее, чем его расходование на конечные вещества. Однако рис. 2 показывает, что имеет место полное совпадение кинетических кривых, получаемых как по накоплению бромид-иона (4), так и по расходованию ароматического амина * (7). По-

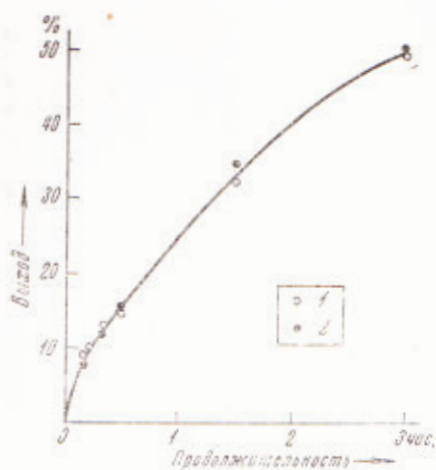


Рис. 2. Кинетическая кривая реакции *m*-хлоранила с ПНБСБ ($2a = b = 0,005$) в присутствии пиридина ($m = 0,01$) в нитробензоле, полученная аргентометрическим (4) (1) и диазометрическим (7) (2) методами

* В этом опыте вместо *n*-анизидина использован *m*-хлоранил, более четко определяемый по методике (7).

следнее свидетельствует о том, что концентрация промежуточного продукта настолько низка, что аналитически не обнаруживается.

Правдоподобное, на наш взгляд, объяснение наблюдаемому явлению можно дать путем следующей детализации схемы (1) применительно к случаю полярной среды (схема (3)). Образующийся в первой равновесной стадии полярный продукт присоединения ацилирующего агента к катализатору I под действием полярного растворителя частично или полностью диссоциирует на ионы. Тогда последующая реакция будет идти по двум параллельным потокам: взаимодействие ароматического амина с недиссоции-

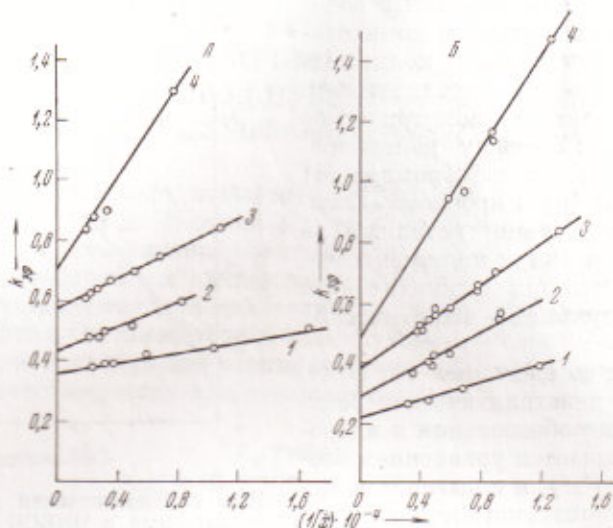
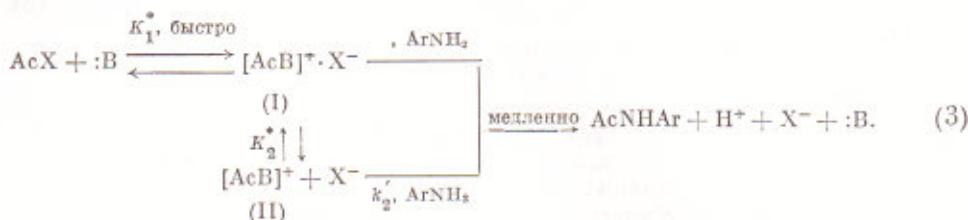


Рис. 3. Зависимость $k_{\text{эф}}$ от $1/x$. Обозначения те же, что на рис. 1

рованным продуктом I, представляющим, по-видимому, ионную пару, с одной стороны, и с ацилиридиний-катионом II, с другой. В обоих случаях образуются одинаковые продукты ацилирования:



Здесь K_1^* и K_2^* — константы равновесных процессов образования соответственно продуктов I и II; k_1' и k_2' — константы скорости взаимодействия их с амином.

Исходя из этой схемы, выражение для $k_{\text{эф}}$ можно записать в виде

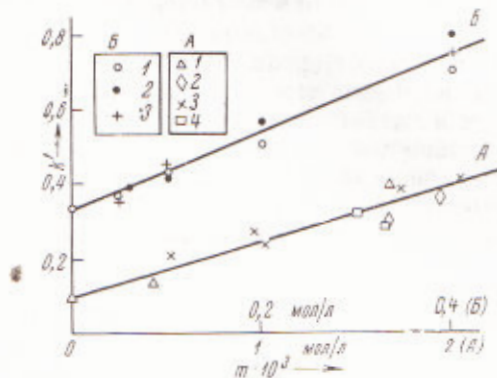
$$k_{\text{эф}} = k_0 + k'_B m + k'_B m \cdot \frac{1}{x}, \quad (4)$$

где константы k_B ($\text{л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек}$), равная $K_1^* k_1'$, и k'_B ($\text{л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$), равная $K_1^* K_2^* k_2'$, характеризуют каталитические процессы с участием соответственно продуктов I и II, x — концентрация образующегося в ходе ацилирования бромид-иона*.

* Фактически x — это концентрация образующегося бромидрата *n*-анвизидина, определяемого аналитическим путем (4), при условии его полной ионной диссоциации в нитробензоле для используемых концентраций реагентов.

Рис. 3 иллюстрирует линейные соотношения между $k_{эф}$ и $1/x$ в соответствии с (4). Как видно из этого же рисунка, функцией m является как отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат ($k' = k_0 + k_B m$), так и тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс ($k'' = k_B' m$), что также отвечает уравнению (4). Для сравнения каталитической активности пиридина и его N-окиси в нитробензоле и неполярном бензоле интерес представляет лишь величина k_B , поскольку в последнем растворителе каталитическая реакция протекает исключительно через комплекс I. Ее легко рассчитать из линей-

Рис. 4. Зависимость k' от m для катализируемой N-окисью пиридина реакции *n*-анизидина с ПТСБ (А) и катализируемой пиридином реакции *n*-анизидина с ПНБСБ (В) в нитробензоле при различных концентрациях реагентов. Для А: 1 — $a = 0,0005$, $b = 0,008$; 2 — $a = 0,0005$, $b = 0,006$; 3 — $a = 0,0005$, $b = 0,004$; 4 — $a = 0,0005$, $b = 0,001$. Для В: 1 — $2a = b = 0,004$; 2 — $2a = b = 0,002$; 3 — $2a = b = 0,001$.



ной зависимости k' от m (рис. 4). Тот факт, что точки для опытов с различными начальными концентрациями реагентов (a и b) удовлетворительно укладываются на одну прямую и отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, численно совпадает с величиной k_0 , полученной независимым путем в отсутствие катализатора, свидетельствует о том, что предложенная схема (3) нуклеофильного катализа пиридина и его N-окиси в полярном растворителе верна.

Явление уменьшения скорости каталитической реакции под действием отщепляющейся в виде аниона уходящей группы в электрофильном реагенте наблюдалось и ранее в других родственных реакциях — катализируемом пиридином гидролизе фенилацетата⁽⁸⁾ и уксусного ангидрида⁽⁹⁾. Этот эффект следует рассматривать^(8, 9) как серьезный аргумент в пользу нуклеофильной природы катализа в подобного рода реакциях.

Полученные в настоящей работе кинетические закономерности для катализируемых пиридином и его N-окисью реакций *n*-анизидина с арилсульфобромидами также свидетельствуют как о нуклеофильном механизме катализа, заключающемся в образовании на первой стадии ионного продукта из ацилирующего агента и катализатора, так и о важной роли среды, оказывающей воздействие на такие детали этого механизма.

Донецкое отделение физико-органической химии
Института физической химии
Академии наук УССР

Поступило
8 X 1970

Донецкий государственный университет

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. М. Литвиненко, А. И. Кириченко, ДАН, 176, 97 (1967). ² Л. М. Литвиненко, В. А. Савелова, В. А. Шатская, ЖОХ, 38, 1028 (1968). ³ Л. М. Литвиненко, Г. Д. Тицкий, ДАН, 177, 127 (1967). ⁴ Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов, ЖОХ, 33, 1059 (1963); Л. М. Литвиненко, В. А. Савелова, ЖОХ, 36, 1524 (1966). ⁵ Л. М. Литвиненко, В. А. Савелова, В. Е. Кочкалда, Реакц. способности орг. соед., 2, в. 4, 101 (1965). ⁶ Л. М. Литвиненко, В. А. Дадали, Реакц. способности орг. соед., 4, 258 (1967). ⁷ Л. М. Литвиненко, Д. М. Александрова, К. И. Полюк, Укр. хим. журн., 25, 81 (1959). ⁸ W. Jencks, M. Gilchrist, J. Am. Chem. Soc., 90, 2622 (1968). ⁹ A. Ferhst, W. Jencks, J. Am. Chem. Soc., 91, 2125 (1969).