

УДК 547:541.6:541.127

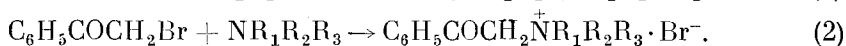
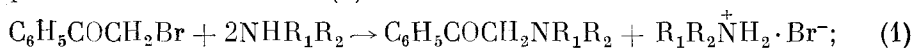
ХИМИЯ

Академик АН УССР Л. М. ЛИТВИНЕНКО, А. Ф. ПОПОВ, Ж. П. ГЕЛЬБИНА

СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

Нуклеофильная реакционная способность аминов существенно зависит от их строения (^{1, 2}). Если пространственное окружение атома азота сохраняется практически неизменным при варьировании структуры нуклеофила, как это имеет место в случае *м*- и *п*-производных анлина (³) и пиридина (⁴), то появляется возможность количественной оценки воздействия электронных эффектов при помощи корреляционного уравнения Хаммета или его модификаций. Если же изменение характера заместителя влияет и на пространственное экранирование реакционного центра (*о*- и *N*-замещенные анилины, алифатические амины), то указанные уравнения оказываются неприменимыми. В этом случае можно использовать такие уравнения, корреляционные постоянные которых характеризуют суммарное (электронное и пространственное) воздействие структуры нуклеофила (^{5, 6}). Естественно, последнее усложняет ценность корреляционного метода. Таким образом, проблема количественного учета влияния структуры аминов на их нуклеофильность еще полностью не решена.

С целью всестороннего выяснения роли электронных и пространственных особенностей в структуре алифатических аминов, проявляющихся в их нуклеофильной реакционной способности, мы изучили кинетику взаимодействия большого набора аминов с фенацилбромидом. Ранее (⁷) было показано, что реакции фенацилбромида с первичными и вторичными аминами протекают в соответствии со стехиометрическим уравнением (1), а с третичными аминами — с (2)



Их скорость описывается уравнением второго порядка (первого по каждому реагенту).

Необходимые для кинетических исследований вещества очищались по известным прописям (^{7, 8}). Методика измерения скорости реакций и обработки полученных результатов описана ранее (^{7, 8}).

В табл. 1 представлены сводные данные по кинетике исследуемых процессов, которые позволяют рассмотреть различные особенности влияния структуры аминов на их реакционную способность.

Роль пространственного строения можно оценить при сравнении скорости реакций аминов с углеводородными заместителями нормального и разветвленного строения, для которых индукционный эффект ($\Sigma\sigma^*$) практически одинаков. Например, изопропиламин (№ 4) в 3 раза менее реактивен, чем *н*-пропиламин (№ 3), а диизобутиламин (№ 19) в 6 раз уступает в этом отношении ди-*н*-бутиламину (№ 18). Замыкание углеводородных радикалов при аминогруппе в цикл приводит к возрастанию нуклеофильной реакционной способности вследствие лучшей пространственной доступности атома азота. Так, шестичленный пиперидин (№ 23) реагирует ~ в 30 раз, а семичленный гексаметиленмин (№ 24) в 20 раз

Таблица 1

Константы скорости* реакций аминов с фенацилбромидом в бензоле при 25°

№№ п. п.	Амины	$k \cdot 10^3$ (л/моль·сек)	$\Sigma \sigma$ * (°)	E_N^{**}	№№ п. п.	Амины	$k \cdot 10^3$ (л/моль·сек)	$\Sigma \sigma$ * (°)	E_N^{**}
1	Метиламин (?)	$3,73 \pm 0,05$	0,98	-0,07	18	Ди- <i>n</i> -бутиламин	$2,20 \pm 0,02$	0,23	-2,04
2	Этиламин	$2,13 \pm 0,01$	0,88	-0,36	19	Диизобутиламин	$0,381 \pm 0,002$	0,24	-2,47
3	<i>n</i> -Пропиламин	$2,19 \pm 0,02$	0,86	-0,39	20	Ди- <i>n</i> -амиламин	$1,24 \pm 0,01$	0,23	-2,07
4	изо-Пропиламин	$0,696 \pm 0,003$	0,79	-0,93	21	Ди- <i>n</i> -гексиламин	$1,78 \pm 0,01$	0,23	-1,96
5	<i>n</i> -Бутиламин (?)	$2,25 \pm 0,04$	0,85	-0,40	22	Дибензиламин	$0,0860 \pm 0,0013$	0,92	-1,50
6	втор.-Бутиламин	$0,566 \pm 0,004$	0,77	-1,10	23	Пиперидин (?)	$72,4 \pm 0,6$	0,31	-0,79
7	<i>n</i> -Гексиламин	$2,21 \pm 0,02$	0,85	-0,40	24	Гексаметиленамин	$42,9 \pm 1,9$	0,29	-1,10
8	<i>n</i> -Гептиламин	$2,16 \pm 0,02$	0,85	-0,40	25	Морфолин	$5,56 \pm 0,02$	1,18	
9	трет.-Октиламин	$0,102 \pm 0,001$	0,68	-1,91	26	Триметиламин	$31,5 \pm 0,6$	0,00	-1,54
10	Аллиламин	$0,707 \pm 0,004$	1,14	-0,20	27	Триэтиламин (?)	$0,174 \pm 0,001$	-0,30	-3,80
11	Бензиламин	$0,556 \pm 0,006$	1,20	-0,38	28	Три- <i>n</i> -бутиламин	$0,144 \pm 0,001$	-0,39	-4,50
12	Циклогексиламин	$0,92 \pm 0,09$	0,83	-0,98	29	Три- <i>n</i> -октиламин	$0,107 \pm 0,001$	-0,39	-4,39
13	Анилин (?)	$0,00324 \pm 0,00060$	1,58		30	Трибензиламин	$0,000103 \pm 0,000006$	0,645	-4,15
14	Диметиламин	$50,2 \pm 0,4$	0,49	-0,47	31	N,N-Диметилбензиламин	$1,09 \pm 0,09$	0,215	-2,23
15	Диэтиламин (?)	$2,53 \pm 0,02$	0,29	-1,98	32	N,N-Диметилциклогек- силамин	$1,60 \pm 0,033$	-0,15	-2,97
16	Диизопропиламин	$0,0088 \pm 0,0002$	0,11	-3,90					
17	Метилпропиламин	$13,7 \pm 0,2$	0,37	-1,07	33	Пиридин	$0,0627 \pm 0,0043$ ***		

* Приведены средние значения констант скорости, полученные из всех кинетических опытов при различных исходных концентрациях реагентов.

** Для №№ 1—8, 11—14, 19, 23, 24, 26 приведена величина E_s (°) для изостерного углеводородного радикала. Для №№ 9, 17, 18, 20—22, 29—33 рассчитано по уравнению (4). Для №№ 10, 16, 26 взято из (10).*** Ср. с $k_{30} = 0,08 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек (11).

быстрее, чем диэтиламин (№ 15) или практически равный ему по реактивности ди-*n*-бутиламин.

Сопоставление данных по реакциям аминов различных классов показывает, что при переходе от первичных аминов ко вторичным и третичным изменения в скорости зависят от природы алифатического радикала. Замена атома водорода в первичной аминогруппе малой по объему метильной группой обычно приводит к ускорению процесса (ср. №№ 1 и 14; 1 и 26; 11 и 31; 12 и 32). Это обусловлено тем, что небольшой тормозящий эффект, вызываемый экранированием азота при введении метильных групп, перекрывается ускоряющим действием, определяемым значительными различиями в индукционном влиянии водорода ($\sigma^* = +0,49$) и

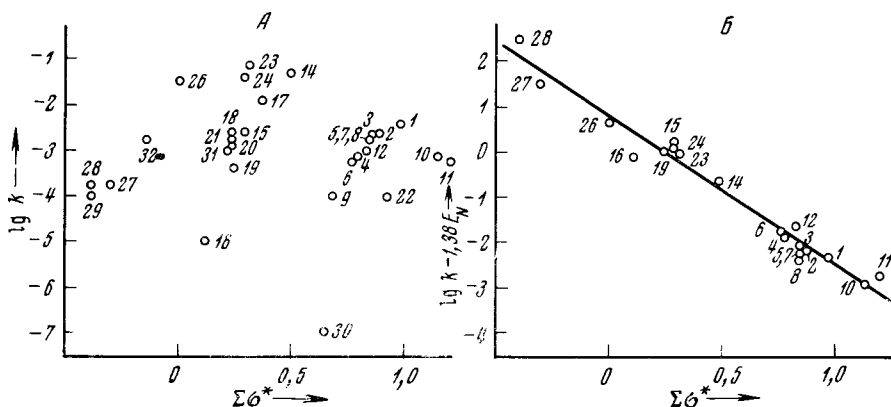


Рис. 1. Сопоставление значений $\lg k$ (А) и $\lg k - 1,38 E_N$ (Б) с величинами $\Sigma\sigma^*$ для реакций аминов с фенацилбромидом. Нумерация точек соответствует соединениям в табл. 1

CH_3 -группы ($\sigma^* = 0,00$). С увеличением объема вводимого радикала его экранирующее действие становится соизмеримым (для нормального строения) или даже превышает (изостроение) ускоряющее воздействие индукционного эффекта. При этом из-за телескопичности пространственного эффекта (¹²) введение третьего радикала по сравнению со вторым стерически более эффективно (ср. №№ 1, 14 и 26; 2, 15 и 27; 5, 18 и 28). В случае электроотрицательных бензильных радикалов ($\sigma^* = +0,215$), где индукционный эффект противоположен по знаку тому, который характерен для насыщенных углеводородных заместителей ($\sigma^* \approx -0,12$), тормозящее действие при накоплении указанных заместителей у атома азота становится еще более значительным. Так, дибензиламин реагирует в 7 раз медленнее бензиламина и в 8000 раз быстрее трибензиламина (ср. №№ 11, 22 и 30).

При неизменном пространственном окружении атома азота электроотрицательные заместители, понижая электронную плотность на нем, уменьшают нуклеофильность амина. По этой причине морфолин (№ 25) в 15 раз менее реактивен по сравнению с пиперидином (№ 23), а аллиламин (№ 10) и бензиламин (№ 11) реагируют в 3—4 раза медленнее моно-*n*-алкиламинов. Непосредственное сочетание фенильной и аминогрупп вызывает смещение электронов с атома азота как по индукционному, так и (еще сильнее) по эффекту сопряжения, что обуславливает уменьшение скорости реакции с участием анилина (№ 13) по сравнению с циклогексиламин (№ 12) почти в 300 раз.

Еще большее уменьшение скорости наблюдается при сопоставлении данных для пиперидина и пиридина ($\sim$ в 1500 раз), что объясняется различной гибридизацией как атомов азота, так и соседних с ними атомов углерода в этих аминах.

Для количественной оценки одновременного влияния индукционного и

стерического эффектов заместителей в исследованных алифатических алкиламинах на их нуклеофильную реакционную способность мы воспользовались модифицированным ⁽¹⁰⁾ уравнением Тафта:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \Sigma \sigma^* + \delta E_N, \quad (3)$$

где член $\rho^* \Sigma \sigma^*$ описывает влияние индукционного эффекта всех радикалов, присоединенных к атому азота, а δE_N — влияние пространственного фактора.

В качестве постоянной E_N (см. табл. 1), количественно характеризующей пространственное влияние структуры амина $R_1R_2R_3N$, принимается величина E_s ⁽⁹⁾ для группировки $R_1R_2R_3C-$, что следует из представления об изостерности приведенных структур ⁽¹⁰⁾. Применимость уравнения (3), которое в нашем случае имеет вид

$$\lg k = (0,815 \pm 0,202) - (3,24 \pm 0,20) \Sigma \sigma^* + (1,38 \pm 0,07) E_N \quad (4)$$

$$(r = 0,979; \quad s = 0,204),$$

видна из рис. 1, где отсутствие зависимости $\lg k$ от $\Sigma \sigma^*$ (см. рис. 1, А) сменяется четкой прямолинейной корреляцией величин $\lg k - \delta E_N$ от того же параметра (рис. 1, Б).

Высокие по абсолютной величине значения ρ^* и δ , равные соответственно $-3,24$ и $+1,38$, свидетельствуют о том, что рассматриваемая реакционная серия алифатические амины — фенацилбромид довольно чувствительна к изменению индукционного и пространственного эффектов в молекуле нуклеофила. Кроме того, тот факт, что реакции всех алифатических аминов хорошо описываются одной математической зависимостью, может служить дополнительным подтверждением сделанного ранее ⁽¹³⁾ вывода относительно родственности механизма реакций первичных, вторичных и третичных аминов с α -галогенкетонами.

На основании полученных значений $\lg k_0$, ρ^* и δ при помощи уравнения (4) были рассчитаны значения E_N для ряда аминов (см. табл. 1). Из них 7 значений (см. №№ 17, 18, 20, 21, 29, 31, 32) приводятся нами впервые, а два (№№ 22 и 30) существенно уточнены по сравнению с данными ⁽¹⁰⁾.

Таким образом, широкий набор изученных нуклеофилов и применение уравнения (4) позволили четко проследить и количественно охарактеризовать влияние индукционных и пространственных эффектов в структуре алифатических аминов на их реакционную способность.

Донецкое отделение физико-органической химии
Института физической химии им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Донецкий государственный университет

Поступило
30 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Дж. Кларк, Д. Перрен, Усп. химии, **36**, 288 (1967). ² Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов, Т. В. Слюсарская, ЖОХ, **37**, 1028 (1967); Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов, ЖОХ, **38**, 1969 (1968). ³ Н. Jaffe, Chem. Rev., **53**, 491 (1953). ⁴ A. Fisher, W. Gallomay, J. Vaughan, J. Chem. Soc., **1964**, 3596. ⁵ Н. Hall, J. Org. Chem., **29**, 3539 (1964). ⁶ J. Hansson, Svensk kem. Tidskr., **66**, 351 (1954). ⁷ E. Sander, W. Jencks, J. Am. Chem. Soc., **90**, 6154 (1968). ⁸ Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов, Ж. П. Гельбина, ЖОХ, **40**, 356 (1970). ⁹ Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов, Ж. П. Гельбина, Сборн. Реакц. способность органич. соед., **6** в. 4 (22), 1111 (1969). ¹⁰ Справочник химика, М.—Л., **3**, 1964, стр. 935. ¹¹ С. В. Богатков, А. Ф. Попов, Л. М. Литвиненко, Реакц. способность органич. соед., **6** в. 4 (22), 1041 (1969). ¹² Н. McCombie, H. Roberts, H. Scarborough, J. Chem. Soc., **127**, 753 (1925). ¹³ Р. Тафт, В сборн. Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, 1960, гл. XIII. ¹⁴ Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов, Ж. П. Гельбина, ДАН, **189**, 546 (1969).