



Данные элементарного и функционального анализов свидетельствуют о том, что N-окись пиридина и бензоилхлорид образуют аддукт III состава 1 : 1.

Измерение скорости взаимодействия аддукта III с *m*-хлоранилином производили по методике, описанной нами ранее (3). Учитывая повышенную склонность аддукта к гидролизу, рабочие растворы его приготавливали непосредственно перед измерением скорости. Концентрацию основного вещества в рабочем растворе определяли перед началом опытов и после проведения кинетических измерений (через 40–50 мин.). За это время молярная концентрация аддукта III уменьшалась в среднем на 4%.

Таблица 1

Кинетика взаимодействия аддукта III с *m*-хлоранилином в нитробензоле при 25°

Время, сек.	Выход, %	<i>k</i> , л/моль·сек.	Время, сек.	Выход, %	<i>k</i> , л/моль·сек.	Время, сек.	Выход, %	<i>k</i> , л/моль·сек.
<i>a</i> * = 0,00139; <i>b</i> = 0,00567			<i>a</i> = 0,00214; <i>b</i> = 0,00986			<i>a</i> = 0,00303; <i>b</i> = 0,00788		
240	27,2	0,251	80	24,1	0,371	60	18,7	0,473
420	43,9	0,276	180	47,7	0,415	120	35,7	0,554
600	49,7	0,235	300	61,9	0,390	210	48,9	0,542
930	66,8	0,257	450	77,1	0,354	390	63,5	0,477
						540	70,2	0,443
<i>k</i> <sub>ср</sub> = 0,255 ± 0,008			<i>k</i> <sub>ср</sub> = 0,383 ± 0,013			<i>k</i> <sub>ср</sub> = 0,498 ± 0,021		

\* Начальная аналитическая концентрация аддукта III.

Рассматривая аддукт III как промежуточный ацилирующий агент, кинетическое выражение для скорости процесса, описываемого уравнением (2), можно записать в виде

$$dx/dt = k_2[III]_t(b - 2x), \quad (3)$$

где *k*<sub>2</sub> (л/моль·сек) — константа скорости 2 порядка, характеризующая реакцию (2), [III]<sub>t</sub> — текущая концентрация аддукта III (мол/л), *b* — начальная концентрация *m*-хлоранилина в реакционной смеси (мол/л), *x* — количество образовавшегося амида (мол/л) за время *t* (сек.).

На основании кинетических закономерностей для реакций *m*-хлоранилина с другими ацилирующими агентами в нитробензоле (4) следует ожидать, что наблюдаемая константа скорости *k*, совпадающая в данном случае с величиной *k*<sub>2</sub>, будет сохранять постоянство своих значений как по ходу процесса, так и при варьировании начальных концентраций реагентов. Однако из данных табл. 1 видно, что, оставаясь постоянными по ходу реакции, наблюдаемые константы *k* существенно изменяются при перемене аналитической концентрации *a* аддукта III (от концентрации *m*-хлоранилина *b* константа *k* не зависит).

Обнаруженное изменение значений *k* можно объяснить следующим образом. Если предположить, что в растворе равновесие (1) смещено в сторону бензоилхлорида и N-окиси пиридина, то равновесная концентрация аддукта III в реакционной смеси не совпадает с ее аналитическим значением *a* и в начальный момент времени *t*<sub>0</sub> определяется равенством

$$[III]_0 = K^*(a - [III]_0)^2, \quad (4)$$

где *K*\* = *k*<sub>1</sub> / *k*<sub>-1</sub> — константа равновесия для реакции (1), [III]<sub>0</sub> и (a - [III]<sub>0</sub>) — соответственно равновесные концентрации при *t* = 0 аддукта III и бензоилхлорида или N-окиси пиридина.

Если *k*<sub>-1</sub> ≫ *k*<sub>1</sub>, т. е. равновесие (1) значительно смещено в сторону исходных компонентов, то *a* ≫ [III]<sub>0</sub>. Тогда (a - [III]<sub>0</sub>) ≈ *a* и

$$[III]_0 = K^*a^2, \quad (5)$$

где  $a$  — начальная концентрация бензоилхлорида или N-окиси пиридина, равная в данном случае аналитической концентрации аддукта III.

Образующийся при диссоциации аддукта III бензоилхлорид может в свою очередь взаимодействовать с ариламином по некаталитической реакции со скоростью <sup>(4)</sup>

$$dx/dt = k_0(a-x)(b-2x), \quad (6)$$

где  $k_0$  — константа скорости 2 порядка некаталитического процесса. Поскольку в текущий момент времени  $t$  концентрация бензоилхлорида равна  $(a-x)$ , а концентрация N-окиси пиридина остается неизменной и равна  $a$ , то

$$[III]_t = K^*(a-x)a. \quad (7)$$

Подставляя в уравнение (3) значение текущей концентрации аддукта III из уравнения (7), получим выражение для скорости реакции (2):

$$dx/dt = K^*k_2(a-x)(b-2x)a. \quad (8)$$

Учитывая, что бензоилирование ариламином осуществляется по двум параллельным реакциям, описываемым уравнениями (6) и (8), скорость суммарного процесса можно записать в виде

$$dx/dt = k_0(a-x)(b-2x) + K^*k_2(a-x)(b-2x)a. \quad (9)$$

Из уравнения (9) вытекает, что наблюдаемая константа скорости равна

$$k = k_0 + K^*k_2a \quad (10)$$

и является линейной функцией аналитической концентрации  $a$  аддукта III. Построенный по экспериментальным данным табл. 1 график на рис. 1 в координатах  $k-a$  иллюстрирует справедливость уравнения (10). Величина отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, совпадает с численным значением константы скорости некаталитической реакции бензоилхлорида с *m*-хлоранилином в нитробензоле ( $k_0 = 0,110$  л<sup>2</sup>/моль·сек <sup>(4)</sup>), а тангенс угла наклона этой прямой  $K^*k_2$  равен  $135 \pm \pm 7$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·сек. Полученные кинетические данные подтверждают справедливость нашего предположения о практически полной диссоциации аддукта III на исходные компоненты.

Поскольку диссоциация аддукта III приводит к образованию бензоилхлорида и N-окиси пиридина в соотношении 1:1, то уравнение (10) должно быть тождественно уравнению (11), описывающему кинетику взаимодействия бензоилхлорида с *m*-хлоранилином в нитробензоле, содержащем каталитические добавки N-окиси пиридина, обозначенные ранее как  $m$  <sup>(5)</sup>:

$$k = k_0 + k_N m, \quad (11)$$

где  $k_N$  — константа скорости 3 порядка реакции, катализируемой N-окисью пиридина. Действительно, величина  $K^*k_2$  в уравнении (10) практически совпадает со значением величины  $k_N$  ( $123 \pm 1$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·сек <sup>(5)</sup>), полученной из опытов (см. зависимость  $k$  от  $m$  на рис. 1), когда в реакцию вводили одновременно бензоилхлорид, *m*-хлоранилин и N-окись пиридина\*.

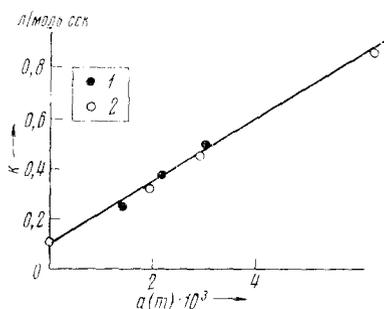


Рис. 1. Зависимость  $k$  от  $a$  (1) и  $m$  (2) для реакций *m*-хлоранилина соответственно с аддуктом III и с бензоилхлоридом в присутствии N-окиси пиридина

\* Равнозначность уравнений (10) и (11) наглядно проявляется в том, что на рис. 1 точки в координатах  $k-a$  и  $k-m$  укладываются на одну прямую.

Таким образом, опыты по препаративному выделению аддукта III и кинетические данные, полученные при исследовании его взаимодействия с ариламином, убеждают нас в справедливости приведенных выше рассуждений о роли N-окиси пиридина в каталитическом процессе и могут рассматриваться как прямое доказательство кислород-нуклеофильной природы каталитического действия N-окиси пиридина на реакции ацилирования.

Донецкий государственный университет

Поступило

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

20 XII 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. М. Литвиненко, Г. Д. Тицкий, ДАН, **177**, 127 (1967); Л. М. Литвиненко, Г. Д. Тицкий, И. В. Шпанько, Журн. орг. хим., **7**, 107 (1971). <sup>2</sup> Л. М. Литвиненко, А. П. Греков, ЖАХ, **10**, 164 (1955). <sup>3</sup> Г. Д. Тицкий, И. В. Шпанько и др., Реакцион. способн. орг. соед., **8**, в. 1 (27), 39 (1971). <sup>4</sup> Л. М. Литвиненко, Н. М. Олейник, ЖОХ, **32**, 2290 (1962). <sup>5</sup> Г. Д. Тицкий, Л. М. Литвиненко, И. В. Шпанько, Журн. орг. хим., **8**, 97 (1972).