

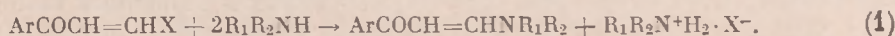
УДК 547:384:541.6:541.127

ХИМИЯ

Академик АН УССР Л. М. ЛИТВИНЕНКО, А. Ф. ПОПОВ, Л. И. КОСТЕНКО,
И. И. ТОРМОСИН

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ β -КЕТОВИНИЛИРОВАНИЯ АМИНОВ

Реакции β -галогенвинилкетонс с аминами различного строения широко распространены в химической практике. Однако вопрос о механизме их протекания пока еще далек от окончательного решения (¹, ²). Поэтому в настоящее время трудно делать какие-либо однозначные заключения относительно общности или различий в механизмах указанных реакций с участием аминов различной природы (первичных, вторичных и третичных). Определенную информацию о механизме химических процессов дает выяснение закономерностей влияния природы растворителя на скорость их протекания (³). Поэтому нами была исследована кинетика реакций транс-фенил- β -хлорвинилкетона с аминами различных классов при 25° в ряде таких растворителей*, которые обычно взаимодействуют с участниками процесса по типу неспецифической сольватации (⁴). Нуклеофильное замещение галогена в арил- β -галогенвинилкетонах первичными и вторичными аминами осуществляется в соответствии со схемой



В случае же третичных аминов уравнение имеет вид



Полученные обычными методами (⁵) константы скорости второго порядка (табл. 1) для всех реакций закономерно падают с уменьшением ди-

Таблица 1

Константы скорости ($k \cdot 10^3$, л/моль·сек) реакций транс-фенил- β -хлорвинилкетона с аминами в различных растворителях при 25° С

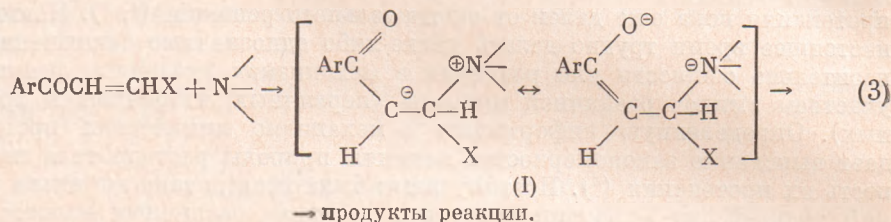
№№ п.п.	Растворитель	ϵ (°)	<i>n</i> -Бутиламин	Диэтиламин	Триэтиламин
1	Нитробензол	34,75	—	—	27,5 $\pm$ 0,4
2	<i>o</i> -Дихлорбензол	9,93	56,4 $\pm$ 0,8	806 $\pm$ 2	5,44 $\pm$ 0,06
3	Хлорбензол	5,62	45,6 $\pm$ 0,4	706 $\pm$ 6	2,82 $\pm$ 0,03
4	Трихлорэтилен	3,41	—	483 $\pm$ 3	—
5	Тетрахлорэтилен	2,36	14,0 $\pm$ 0,1	307 $\pm$ 2	0,0303 $\pm$ 0,0001
6	Циклогексан	2,02	—	226 $\pm$ 2	0,00755 $\pm$ 0,00007
7	<i>n</i> -Гептан	1,93	—	—	0,00677 $\pm$ 0,00007
8	<i>n</i> -Гексан	1,90	9,74 $\pm$ 0,30	220 $\pm$ 2	—

электрической постоянной среды. Однако это падение оказалось далеко не одинаковым для всех исследованных аминов. Так, для *n*-бутиламина и диэтиламина переход от *o*-дихлорбензола к *n*-гексану сопровождается умень-

* Подготовка необходимых реагентов и растворителей для кинетических измерений осуществлялась по известным методикам.

пением скорости процесса соответственно в ~ 6 и 4 раза. В случае же триэтиламина при переходе от *o*-дихлорбензола к *n*-гептану константа скорости снижается уже в 800 раз. Такая неодинаковая чувствительность к эффекту среды позволяет сделать вывод о том, что существуют определенные различия в механизмах сравниваемых реакций. Поскольку эффект среды обусловлен взаимодействием растворителя с исходными веществами и переходным состоянием, а сольватация реагентов в рассматриваемых реакциях должна быть примерно одинаковой (один и тот же электрофил и близкие по свойствам амины (⁷)), то отмеченные различия должны быть связаны со структурой переходного состояния.

Для реакции транс-арил- β -галогенвинилкетонов с аминами предлагается несколько механизмов (²). Наиболее вероятным (⁸) из них является механизм присоединения — отщепления с образованием в медленной стадии промежуточного продукта I:



Полученные в настоящей работе данные свидетельствуют о возможности существования циклической структуры для реакций с участием первичных и вторичных аминов за счет образования внутримолекулярной связи типа $\text{O} \cdots \text{H} - \text{N}^+$. Наличие такой связи существенно уменьшает взаимодействие промежуточного продукта с растворителем. Вследствие того, что структура переходного состояния в некоторой мере аналогична строению промежуточного продукта, указанные различия для реакций первичных и вторичных аминов, с одной стороны, и третичных, с другой, объясняют различную чувствительность указанных процессов к эффекту среды.

Образование водородной связи в I можно рассматривать как внутримолекулярную сольватацию аминогруппы атомом кислорода, что должно вести к увеличению нуклеофильности амина и к возрастанию скорости всего процесса (проявление внутримолекулярного катализа). Последнее хорошо согласуется с тем, что реакции первичных и вторичных аминов во всех растворителях протекают заметно быстрее, чем реакции третичного амина — триэтиламина (см. табл. 1).

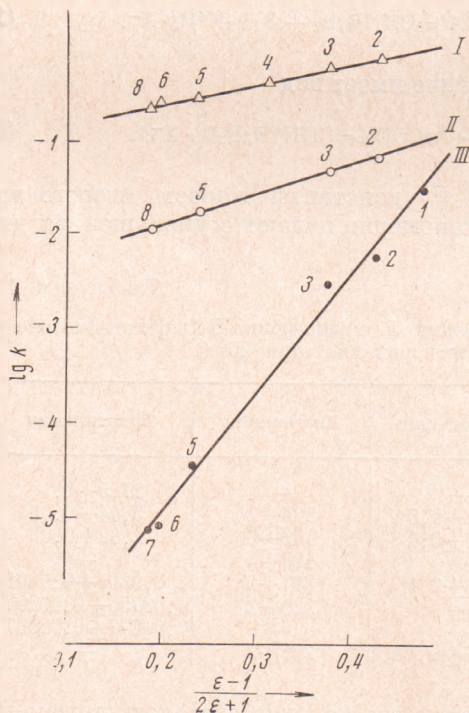


Рис. 1. Зависимость скорости реакции транс-фенил- β -хлорвинилкетона с диэтиламином (I), *n*-бутиламином (II) и триэтиламином (III) от $(\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1)$. Нумерация растворителей соответствует табл. 1

Как и следовало ожидать, наиболее ярко указанный внутримолекулярный катализ проявляется в малополярных растворителях, где различия в скоростях реакций аминов указанных типов достигают 3—4 порядков.

Особенно наглядно различия во влиянии природы растворителя на скорость сравниваемых реакций обнаруживаются при обработке полученных результатов по уравнению Кирквуда, которое для взаимодействия полярных молекул А и В имеет вид

$$\lg k = \lg k_0 + b \frac{(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} \quad (4)$$

Здесь k и k_0 — константы скорости в среде с диэлектрической постоянной ϵ и в газовой фазе ($\epsilon = 1$) соответственно. Постоянная b определяется как

$$b = \frac{1}{2,3kT} \left(\frac{\mu_{\#}^2}{r_{\#}^3} - \frac{\mu_A^2}{r_A^3} - \frac{\mu_B^2}{r_B^3} \right), \quad (5)$$

где μ_A , r_A , μ_B , r_B , $\mu_{\#}$ и $r_{\#}$ — дипольные моменты и радиусы исходных молекул и переходного состояния соответственно.

Подчинение полученных результатов (табл. 1) уравнению (4) показано на рис. 1, а коэффициенты соответствующих прямых представлены в табл. 2. Там же находятся и значения $\mu_{\#}$, рассчитанные ^(4, 7) при помощи уравнения (5). Величины b , количественно характеризующие зависимость

Таблица 2

Значения $\lg k_0, b, \mu_{\#}$ и r (коэффициент корреляции) для реакций транс-фенил- β -хлорвинилкетона ($\mu = 3,02 \pm 0,02$) * с аминами

Амин	μ (°)	$\lg k_0$	b	s	r	$\mu_{\#}$
<i>n</i> -Бутиламин	1,35	$-2,63 \pm 0,06$	$3,31 \pm 0,19$	0,04	0,997	6,9
Диэтиламин	1,14	$-1,08 \pm 0,05$	$2,39 \pm 0,18$	0,04	0,992	6,2
Триэтиламин	0,81	$-7,60 \pm 0,18$	$12,8 \pm 0,5$	0,53	0,996	11,9

* Авторы выражают благодарность А. И. Плетневу за помощь в определении данной величины.

скорости реакции от функции диэлектрической постоянной среды, показывают, что реакция третичного амина, не подверженная внутримолекулярному катализу, почти в 4 раза более чувствительна к полярности растворителя по сравнению с реакциями первичного и вторичного аминов. Различия в структуре переходных комплексов сравниваемых реакций проявляются и в том, что величины $\mu_{\#}$ для них отличаются в два раза.

Таким образом, результаты исследования влияния среды на скорость взаимодействия аминов различной природы (первичные, вторичные, третичные) с транс-фенил- β -хлорвинилкетона указывают на неоднородность механизмов их реакций. В случае первичных и вторичных аминов в переходном состоянии возможно образование водородной связи, за счет чего такие реакции протекают сравнительно быстро в неполярных растворителях. Последнее свидетельствует о проявлении внутримолекулярного катализа.

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

Поступило
2 X 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Усп. хим., 38, 961 (1969).
² Z. Rappaport, Phys. Org. Chem., 7, 1 (1969). ³ Э. Амиэ, Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций, М., 1968. ⁴ В. А. Савелова, Л. М. Литвиненко, Реакцион. способн. орг. соедин., 5, 838, 862 (1968). ⁵ Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов, Л. И. Костенко, Журн. орг. хим., 8, 765 (1972).
⁶ А. Вайсбергер, Э. Проскауэр и др., Органические растворители, ИЛ, 1958.
⁷ Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов, Ж. П. Гельбина, ДАН, 189, 546 (1969).
⁸ Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов, Л. И. Костенко, Журн. орг. хим., 9, № 5 (1973). ⁹ О. А. Осипов, В. И. Минкиц, Справочник по дипольным моментам, М., 1965.