

УДК 541.64+678

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Х. А. АРУТЮНЯН, А. О. ТОНОЯН, С. П. ДАВТЯН,
Б. А. РОЗЕНБЕРГ, член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОЯН

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ α -ОКИСЕЙ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Возможность прямого взаимодействия α -окисей с аминами в отсутствие каких-либо протонодонорных веществ является дискуссионной (¹). Решение этого вопроса осложняется автокаталитическим характером развития этой реакции, вследствие образования при взаимодействии α -окиси с аминами гидроксильных групп.

В настоящей работе мы попытались выяснить возможность взаимодействия α -окисей с ароматическими аминами в отсутствие протонодонорных веществ с использованием прецизионно очищенных реагентов и реакционных сосудов на примере реакции фенилглицилового эфира (Э) с

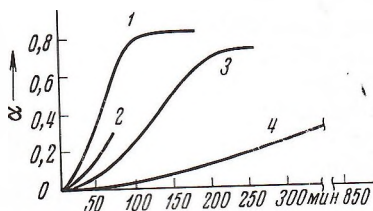


Рис. 1. Кинетические кривые изменения глубины превращения в ходе реакции при $T_0=90^\circ\text{C}$, $[\text{Э}_0]=2,8$ мол/л и концентрациях A_{10} (мол/л): 1—6,12; 2—4,4; 3—3,6; 4—2,1

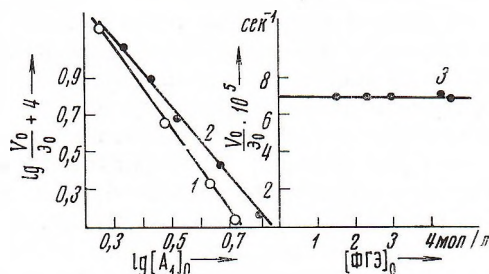


Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции фенилглицилового эфира с анилином при $T_0=90^\circ\text{C}$ (1, 2), $[\text{Э}_0]=3$ мол/л $[A_0]=4,4$ мол/л (3) от концентрации A_{10} и Э_0 . 1 — прецизионно очищенные реагенты; 2, 3 — при наличии примесей гидроксилсодержащих веществ

анилином (A_1). Для очистки реагентов и реакционных сосудов использовали высоковакуумную технику (²).

Фенилглицидиловый эфир сушили над гидридом кальция, а затем перегоняли в токе сухого аргона в вакууме, дегазировали и сушили над предварительно дегазированным и прокаленным гидридом кальция до полного обезгаживания. Высушенный Э перемораживали в ампулы с мембранами и дозировали в тонкостенных стеклянных шариках по весу. A_1 несколько часов кипятили над гранулированным КОН и перегоняли в токе сухого аргона в вакууме, дегазировали на вакуумной установке, перемораживали в ампулу с К—Na-сплавом и выдерживали до полного прекращения выделения газов. Появление темно-зеленой окраски, обусловленной образованием анион-радикалов, свидетельствует об отсутствии следов влаги и гидроксилсодержащих веществ в A_1 (их концентрация ниже 10^{-6} мол/л). Высушенный A_1 перемораживали в ампулы с мембранами и дозировали в тонкостенных стеклянных шариках по весу.

В качестве растворителя использовали *o*-дихлорбензол марки ч., который сушили над гидридом кальция и перегоняли в токе сухого аргона в вакууме, дегазировали на вакуумной установке, перемораживали в ампу-

лу с гидридом кальция и после прекращения газовыделения дозировали в ампулы с мембранами.

Реакционные сосуды предварительно прокаливали желтым пламенем газовой горелки и в вакууме обрабатывали желто-зеленым комплексом A_1 с K—Na-сплавом, а затем промывали чистым A_1 . Кинетику реакции исследовали ⁽³⁾ калориметрически на калориметре типа Кальве.

Кинетические кривые расходования Θ в координатах $\alpha = (\Theta_0 - \Theta)/\Theta_0 - t$ при различных исходных концентрациях A_1 представлены на рис. 1. S-образный характер кинетических кривых связан с наличием катализа реакции гидроксильными группами, образующимися в ходе процесса. С ростом концентрации A_1 наблюдается увеличение начальной и максимальной скорости и глубины превращения, при которой скорость реакции резко падает. Механизм последнего эффекта нами обсуждался в работе ⁽⁴⁾.

Начальная скорость реакции пропорциональна квадрату концентрации A_1 , что отчетливо видно из рис. 2, 1, где приведена зависимость $\lg \frac{V_0}{\Theta_0}$ от $\lg A_{10}$. (V_0/Θ_0 — приведенная начальная скорость реакции, A_{10} — начальная концентрация анилина).

Эти факты находят разумное объяснение, если предположить, что молекула A_1 выступает как в качестве нуклеофильного агента, образуя промежуточный комплекс с Θ :



так и в качестве протонодонора:



в результате чего образуется продукт присоединения A_2 .

На основании схем (1) и (2) начальную скорость реакции взаимодействия A_1 с Θ можно представить в виде

$$V_0 = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = k_2 k_1 \frac{[A_{10}]^2}{k_{-1} + k_2 [A_1]}. \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что при $k_{-1} \gg k_2 [A_1]$ порядок скорости реакции

$$V_0 = k_2 K_p [A_{10}]^2 \quad (3')$$

($K_p = k_1/k_{-1}$) должен быть равен двум, что полностью согласуется с экспериментально найденной зависимостью V_0 от $[A_{10}]$. Величина $k_2 K_p = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ л}^2/\text{мол}^2 \cdot \text{сек}$.

Следует отметить, что формально то же рассуждение справедливо и при предположении, что вначале образуется комплекс $(A_1\Theta)$, вследствие взаимодействия атома кислорода Θ и атомов водорода A_1 , который затем подвергается нуклеофильной атаке амином. Однако этот механизм мы считаем значительно менее вероятным, так как основные свойства аминогруппы значительно сильнее, чем ее кислотные свойства.

В соответствии с ожидаемым, использование недостаточно очищенных от влаги реагентов (очистка ограничивалась лишь перегонкой реагентов под CaH_2 в вакууме) должно приводить к заметному увеличению скорости реакции и некоторому падению порядка скорости реакции по A_1 (1,85) (рис. 2, 2), что связано с определенным вкладом катализируемого гидроксилсодержащими реагентами процесса взаимодействия Θ с A_1 .

В согласии с рассмотренным механизмом взаимодействия Θ с A_1 находится также наблюдаемая линейная зависимость скорости реакции от концентрации Θ_0 (рис. 2, 3).

Таким образом, можно считать доказанным, что взаимодействие α -оксидов с ароматическими аминами возможно и в отсутствие каких-либо гид-

роксилсодержащих соединений; реакция протекает через комплекс (А,Э), а молекула амина выступает и как нуклеофильный реагент, и как протодонор.

Филиал Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
9 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. С. Малиновский, Окиси олефинов и их производные, М., 1961.
² М. Шварц, Анионная полимеризация, М., 1971. ³ В. А. Григорьева, Э. Ф. Вайнштейн и др., ЖФХ, 46, № 8, 2064 (1972). ⁴ Х. А. Арутюнян, А. О. Тоноян и др., ДАН, 212, № 5 (1974).