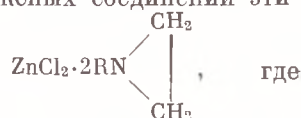


Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, В. Н. ПЕРЧЕНКО,  
М. С. ШАРАФУТДИНОВ, В. В. ВОЛКОВА

# ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭТИЛЕНИМИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В РЕАКЦИЯХ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ И НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Специфическая активация координированных гетероциклов определяет особенности их химических превращений <sup>(1)</sup>. Ранее нами было показано, что этиленимин и его производные образуют комплексы с хлористым цинком с координационным числом 2—4, которые при нагревании превращаются в полимеркомплексные амины, причем температура, при которой происходит раскрытие эндоциклических связей этилениминного кольца  $T_p^*$ , в значительной степени зависит от характера заместителей у атома азота <sup>(2-5)</sup>. Таким образом, для координационных соединений свойственны «индивидуальные» значения температур, до достижения которых связи в гетероцикле устойчивы —  $T_p^*$ . В связи с этим нам казалось интересным изучить химические реакции координированных гетероциклов в различных условиях.

В данной работе исследованы свойства комплексных соединений этиленимина и его производных общей формулы



$\text{R}=\text{H}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ , в реакциях с неорганическими и органическими кислотами, спиртами, неорганическими и органическими основаниями.

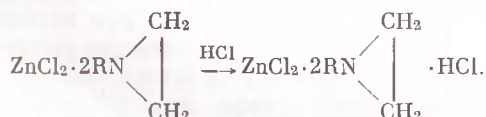
Исследования показали, что имеется существенное различие в поведении комплексных соединений по отношению к реагентам кислого и основного характера, определяемое температурой реакции. Хорошо известно, что хлористый водород и другие неорганические и органические кислоты раскрывают этилениминное кольцо с образованием полимера или продуктов присоединения <sup>(6)</sup>. Нами обнаружено, что при  $T < T_p^*$  в случае комплексносвязанного этиленимина или его производного раскрытия кольца при действии электрофильных агентов не происходит. Например, насыще-

ние спиртового раствора комплекса состава  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{RN} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$  газообразным

хлористым водородом при комнатной температуре приводит к образованию

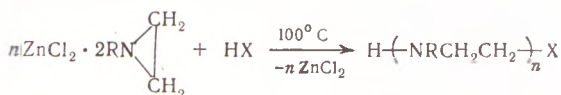
с количественным выходом нового комплекса  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{RN} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \cdot \text{HCl}$ ,

который выпадает в осадок. В и.к. спектре этого комплекса имеются полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями ( $3032$  и  $3120 \text{ см}^{-1}$ ) C—H-связи и деформационными колебаниями ( $884$  и  $1235 \text{ см}^{-1}$ ) комплексносвязанного этиленимина. При разрушении этого комплекса щелочью практически количественно выделен исходный этиленимин.



Аналогично поведение комплексосвязанного этиленимина и его производных с уксусной кислотой.

При температурах, превышающих  $T_p^*$ , вода, спирты, карбоновые кислоты участвуют в реакциях, протекающих с раскрытием связей цикла. В этих условиях образуются продукты присоединения и олигомерные амины сравнительно небольшого молекулярного веса с концевыми группами, определяемыми характером реагентов.

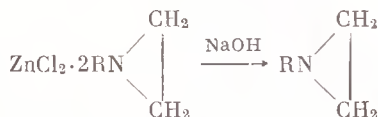


где  $\text{X} = \text{OH}, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}-, \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}-$ ;  $n = 5 \div 9$

Необходимо отметить, что с перечисленными реагентами реакция проходит с практически полной конверсией.

Сильные неорганические и органические основания не вызывают раскрытия этилениминного кольца, если оно не активировано заместителями у атома азота (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>).

Аналогично поведение комплексосвязанного этиленимина в присутствии данных реагентов при температурах ниже  $T_p^*$ . При действии растворов щелочей на комплексы этиленимина или его производных происходит необратимое разрушение комплекса с вытеснением соответствующего этиленимина:



В случае действия органических оснований, таких как первичные, вторичные и третичные амины, образуется равновесная смесь комплексных соединений, содержащих различные лиганды. В этих условиях гетероциклы сохраняются полностью. При температурах, выше  $T_p^*$ , в присутствии данных реагентов происходят реакции с раскрытием этилениминного кольца, причем состав продуктов реакции, конверсия и направление превращений этилениминов определяются образующейся равновесной смесью комплексных соединений.

Так, нагревание комплексосвязанного N-замещенного этиленимина с третичными аминами, взятыми в избытке, приводит к резкому снижению конверсии из-за вытеснения свободного этиленимина из координационной сферы комплекса. Например, в присутствии трехкратного избытка триэтиламина выход полимера составлял всего 3%, свободного N-(β-триэтилсилилэтил)-этиленимина было регенерировано из реакционной смеси 95%. Аналогичная картина наблюдалась при нагревании комплекса в присутствии диметиланилина (табл. 1).

Нагревание комплексосвязанных N-замещенных этилениминов в присутствии вторичных аминов приводит к образованию аддукта (I) и олигомера (II), соотношение между которыми, как и конверсия N-замещенного этиленимина, определяются количеством взятого в реакцию вторичного амина. Как видно из данных табл. 1, взятый в избытке вторичный амин

при взаимодействии с комплексом  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{RN} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$ , с одной стороны,

образует смешанный комплекс, который при нагревании дает аддукт, с другой, — приводит к вытеснению N-замещенного этиленимина из комплекса. В результате соотношение между аддуктом и олигомером увеличивается, а конверсия уменьшается.

Таблица 1

Превращение комплекса  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{RN} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$  в присутствии аминов ( $T = 100^\circ \text{C}$ , продолжительность 5 час.)

Реагенты	Соотношение реагент : : КЭИ	Конверсия КЭИ, %	Продукты реакции		Мол. отн. I : II
			I	II	
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{RN} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$	—	100	$\left[ (\text{R})\text{NCH}_2\text{CH}_2 \right]_{300}$		—
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{RN} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} + \text{R}'_4\text{N}$	3 : 1	3	$\left[ (\text{R})\text{NCH}_2\text{CH}_2 \right]_{4 \div 6}$		—
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{RN} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} + \text{R}''_2\text{NC}_6\text{H}_4$	3 : 1	15	$\left[ (\text{R})\text{NCH}_2\text{CH}_2 \right]_{4 \div 6}$		—
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{RN} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} + \text{R}'_2\text{NH}$	1 : 2	58	$\text{HN}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}'_2 + \text{H} \left[ \text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_{2 \div 3} \text{NR}'_2$		1,4 : 1
	1 : 1	57	$\text{HN}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}'_2 + \text{H} \left[ \text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_{2 \div 3} \text{NR}'_2$		2,2 : 1
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{RN} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \cdot \text{R}'_2\text{NH}$	1 : 1	97	$\text{HN}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}'_2 + \text{H} \left[ \text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_{2 \div 3} \text{NR}'_2$		3,8 : 1
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{R}'_2\text{NH} + \text{RN} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$	1 : 1	25	$\text{HN}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}'_2 + \text{H} \left[ \text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_{2 \div 3} \text{NR}'_2$		2,2 : 1
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{RN} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} + \text{NH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$	1 : 1	21,4	$\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{C} \\ \diagup \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \end{smallmatrix} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{H} + \begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{C} \\ \diagup \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \end{smallmatrix} \text{N} \left[ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}) \right]_{2 \div 3} \text{H}$		1,1 : 1
$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{RN} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \cdot \text{HN} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$	1 : 1	63	$\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{C} \\ \diagup \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \end{smallmatrix} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{H} + \begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{C} \\ \diagup \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \end{smallmatrix} \text{N} \left[ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}) \right]_{6 \div 7} \text{H}$		—

Примечания:  $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ ;  $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}'' = \text{CH}_3$ ; КЭИ — катионно-эквивалентный индекс.

В случае, когда свободный N-замещенный этиленимин добавляется к комплексу вторичного амина  $ZnCl_2 \cdot 2R_2'NH$ , в реакции участвует только

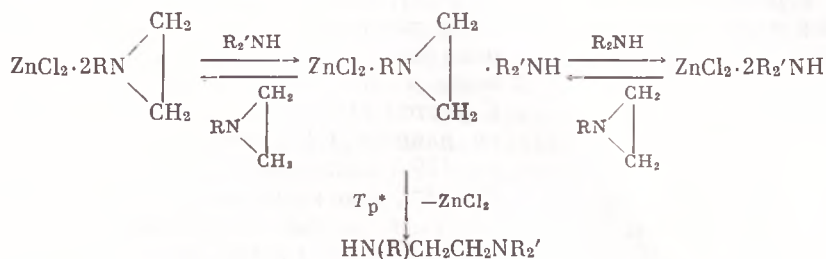
та его часть, которая образует смешанный комплекс:  $ZnCl_2 \cdot RN \begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ | \\ \diagdown CH_2 \end{array} \cdot R_2'NH$ ,

дающий аддукт и олигомер с конверсией этиленимина, равной 25%. Нагревание предварительно полученного комплекса



приводило к практически 100% конверсии этиленимина и преимущественному образованию аддукта.

Полученные результаты указывают на то, что фактором, определяющим конверсию комплексносвязанного N-замещенного этиленимина при  $T > T_p^*$ , является способность реагента вступать в реакции замещения лигандов. Наличие подвижного атома водорода у координационносвязанного вторичного амина обуславливает протекание реакции присоединения к комплексносвязанному гетероциклу.



В реакции образования олигомеров могут участвовать получающиеся аддукты, содержащие в составе молекул связи NH. В отсутствие реагентов, содержащих связи NH, проходит реакция полимеризации.

Приведенные данные о поведении комплексносвязанных этилениминов указывают на специфический механизм химических реакций трехчленного гетероцикла в координационной сфере. Основным условием протекания реакций с раскрытием связей цикла является проведение их при определенных температурах  $T_p^*$ . Эти температуры определяются экспериментально и зависят при прочих равных условиях от природы заместителей у атома азота в гетероцикле, входящем в комплексное соединение. По-видимому, при достижении этих температур происходит гетеролилитическое раскрытие эндоциклических связей и возникновение координационносвязанных активных частиц. Дальнейшие их превращения ведут к образованию полиаминов, а в присутствии реагентов, содержащих подвижный водород, образуются продукты присоединения и олигомеры. Полученные результаты указывают на существенные отличия химических реакций трехчленных гетероциклов в координационной сфере по сравнению с индивидуальными соединениями.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
27 VIII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, М.—Л., 1966.
- <sup>2</sup> Н. С. Наметкин, М. С. Шарафутдинов и др., ДАН, 189, 1264 (1969).
- <sup>3</sup> Н. С. Наметкин, М. С. Шарафутдинов и др., Авт. свид. № 248215, 1969; Бюл. изобр., № 23 (1969).
- <sup>4</sup> Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко и др., ДАН, 192, 1049 (1970).
- <sup>5</sup> Н. С. Наметкин, Г. В. Сорокин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1931.
- <sup>6</sup> П. А. Гембицкий, Д. С. Жук, В. А. Каргин, Химия этиленимина, «Наука», 1966.
- <sup>7</sup> A. C. Dermer, G. E. Ham, Ethylenimine and Ether Aziridines, N. Y.—London, 1969.