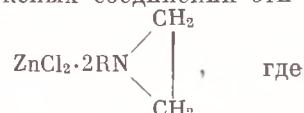


Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, В. Н. ПЕРЧЕНКО,
М. С. ШАРАФУТДИНОВ, В. В. ВОЛКОВА

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

Специфическая активация координированных гетероциклов определяется особенностями их химических превращений⁽¹⁾. 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^(2–5). 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.

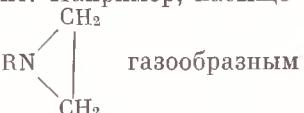
В данной работе исследованы свойства комплексных соединений этиленимина и его производных общего формулы



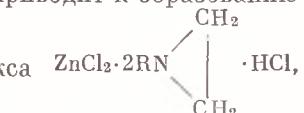
$\text{R} = \text{H}, (\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2$, в реакциях с неорганическими и органическими кислотами, спиртами, неорганическими и органическими основаниями.

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⁽⁶⁾. Нами обнаружено, что при $T < T_p^*$ в случае комплексносвязанного этиленимина или его производного раскрытия кольца при действии электрофильных агентов не происходит. Например, насыще-

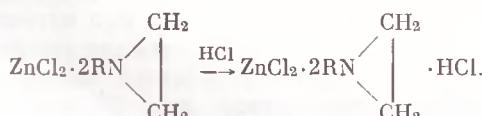
ние спиртового раствора комплекса состава $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{RN}$



хлористым водородом при комнатной температуре приводит к образованию



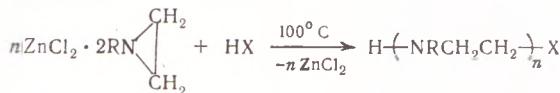
с количественным выходом нового комплекса



который выпадает в осадок. В И-К спектре этого комплекса имеются полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями (3032 и 3120 cm^{-1}) С—Н-связи и деформационными колебаниями (881 и 1235 cm^{-1}) комплексносвязанного этиленимина. При разрушении этого комплекса щелочью практически количественно выделен исходный этиленимин.

Аналогично поведение комплексносвязанного 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.

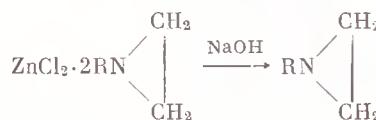


где $\text{X} = \text{OH}, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}-, \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}-; n = 5 \div 9$

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 (^{6, 7}).

Аналогично поведение комплексносвязанного 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 комплексносвязанного 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 три-этиламина выход полимера составлял всего 3 %, свободного N-(β-триэтилсилилэтил)-этинилимина было регенерировано из реакционной смеси 95 %. Аналогичная картина наблюдалась при нагревании комплекса в присутствии диметиламилина (табл. 1).

Нагревание комплексносвязанных 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 $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{RN} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$, 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 $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{RN} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \diagdown \end{array}$ в присутствии аминов ($T = 100^\circ \text{C}$, продолжительность 5 час.)

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

П р и м е ч а н и я: R = $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2$; R' = C_2H_5 ; R'' = CH_3 ; КЭИ — КОМПЛЕКСНЫЙ ЭФИР.

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

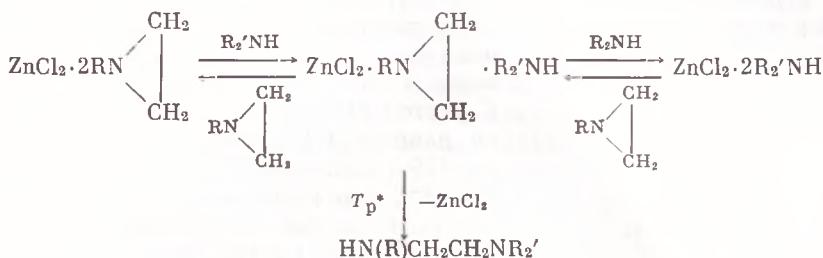
та его часть, которая образует смешанный комплекс: $ZnCl_2 \cdot RN \begin{array}{c} | \\ \diagup \\ CH_2 \\ \diagdown \\ CH_2 \end{array} \cdot R_2'NH$,

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 координированносвязанного вторичного амина обусловливает 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 гетеролитическое раскрытие эндоциклических связей и возникновение координированносвязанных 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

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