

УДК 547.422:547.127

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Г. ДРЮК, С. П. ШАМРОВСКАЯ, М. С. МАЛИНОВСКИЙ

МЕХАНИЗМ РАЗЛОЖЕНИЯ НАДКИСЛОТ, ИНДУЦИРОВАННОГО ОЛЕФИНАМИ

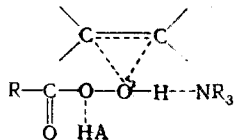
(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 2 VIII 1974)

Известна способность надкислот разлагаться радикально и гетеролитически⁽¹⁾. По данным⁽²⁻⁴⁾ надкислоты в водной среде подвергаются гетеролитическому разложению в бимолекулярном комплексе надкислота — анион надкислоты, образуящемся в результате нуклеофильной атаки аниона надкислоты на углерод карбоксильной группы или внешний перекисный кислород недиссоциированной молекулы.

Было замечено, что в присутствии некоторых галоидолефинов значительно ускоряется разложение трихлорнадуксусной кислоты⁽⁵⁾ и надмалеиновой⁽⁶⁾.

В данной работе изучено взаимодействие некоторых надкислот: надмалеиновой (I), надфталевой (II), надуксусной (III) — с олефинами в зависимости от кислотно-основных свойств среды, которые варьировались изменением соотношения уксусной кислоты и диметилформамида (ДМФА), используемых в качестве растворителей.

Эпоксидование метилметакрилата, бромистого аллила, этилаллилового эфира, фенилаллилового эфира и аллилбензола надмалеиновой кислотой в уксусной кислоте протекает без потерь активного кислорода. В присутствии же добавок ДМФА (2,2—3,8 г-мол/л) реакция сопровождается разложением надкислоты, значительно превышающим скорость разложения в холостых опытах (рис. 1). Установлены первый порядок разложения I по олефину и экстремальная зависимость степени разложения от концентрации ДМФА (рис. 2), указывающие на включение как олефина, так и ДМФА в стадию, ответственную за разложение надкислоты:



где NR_3 — основание, HA — кислота, протогенный растворитель. В пользу такого механизма свидетельствует также тот факт, что удельная скорость разложения надкислоты I возрастает с увеличением нуклеофильности олефина и хорошо коррелируется с σ^* Тафта заместителей ($\rho = -0,590$; $r = 0,995$). $k_{\text{разл}}$ определялась как разница скоростей разложения надкислоты при эпоксировании олефина и в холостом опыте, отнесенная к концентрации надкислоты и олефина.

При дальнейшем увеличении концентрации ДМФА (в интервале концентраций 3,8—4,8 г-мол/л) в присутствии олефина наблюдается уменьшение потерь активного кислорода по сравнению с холостыми опытами (рис. 1), при этом возрастает удельная скорость образования эпоксида. Эффект ингибирования самопроизвольного разложения надкислоты⁽²⁻⁴⁾

удовлетворительно объясняется связыванием олефином надкислоты, ассоциированной с основанием (в водной среде — аниона надкислоты). Область ингибирования разложения указывает, вероятно, на наиболее благоприятные условия распада комплекса олефин — надкислота с образованием α -окиси.

Таким образом, оптимальные условия индуцированного распада надкислоты и образования α -окиси характеризуются различными кислотно-основными свойствами среды.

Интересно отметить, что способность к индуцированному разложению в ряду надкислот (I→III) убывает значительно быстрее уменьшения их электрофильности по отношению к олефинам (рис. 3).

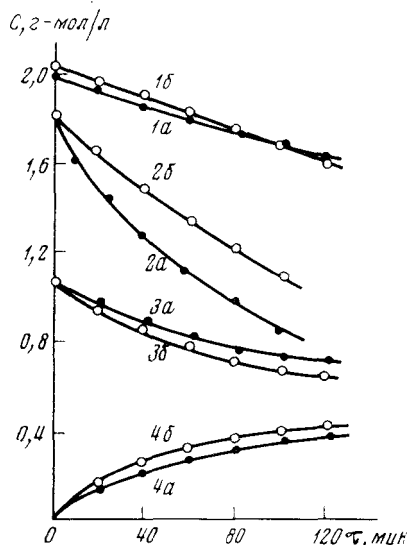


Рис. 1

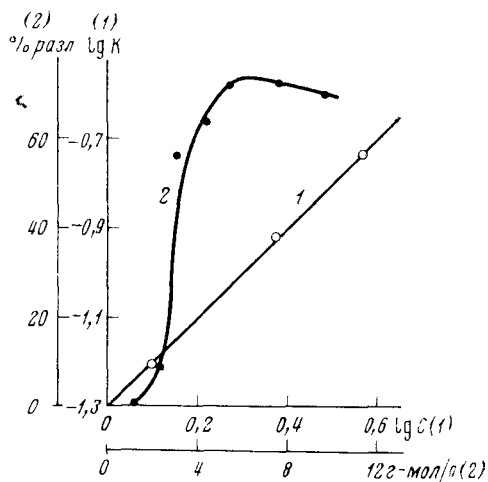


Рис. 2

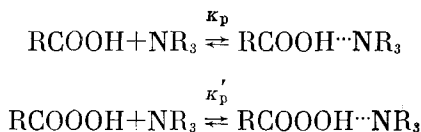
Рис. 1. Кинетические кривые расходования надкислоты, олефина и накопления α -окиси при эпоксирировании бромистого аллила надмалеиновой кислотой в уксуснокислом растворе с добавками ДМФА (40%) в области индуцирования (ДМФА=3,5 г-мол/л (а)) и ингибирования (ДМФА=4 г-мол/л (б)) разложения надкислоты. 1 — надкислота в холостом опыте; 2 — надкислота в реакции эпоксирирования; 3 — олефин; 4 — α -окись

Рис. 2. Порядок разложения надкислоты по олефину (1) и зависимость степени разложения от концентрации ДМФА (2) в реакции метилметакрилата с надмалеиновой кислотой при 40° С

В соответствии с механизмом разложения надкислот уравнение скорости разложения имеет вид:

$$W = k[>C=C<] \cdot [RCOOH \dots NR_3] \cdot [RCOOH].$$

Учитывая, что в растворах изучаемых надкислот (RCOOH) присутствуют эквимолекулярные количества соответствующих кислот (RCOOH) ($pK_2 RCOOH - pK_1 RCOOH = 3,5$ (1)), концентрацию ассоциата $[RCOOH \dots NR_3]$ можно выразить следующим образом:



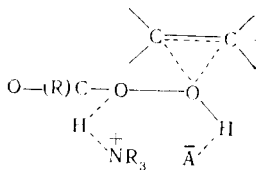
$$[\text{RCOOH}\cdots\text{NR}_3] = K_p [\text{RCOOH}] [\text{NR}_3] = \frac{K_p'}{K_p} \text{RCOOH} \frac{[\text{RCOOH}\cdots\text{NR}_3]}{\text{RCOOH}}.$$

Тогда

$$W = k[\text{>C=C<}] \cdot [\text{RCOOH}] \cdot \frac{K_p'}{K_p} [\text{RCOOH}\cdots\text{NR}_3]. \quad (1)$$

Из уравнения (1) следует, что скорость разложения определяется не только природой надкислоты и олефина, но и концентрацией ассоциата $[\text{RCOOH}\cdots\text{NR}_3]$.

Правомочность такого вывода подтверждена экспериментальными данными: при разбавлении реакционной смеси олефином или инертным растворителем, вызывающим разрушение ассоциатов, степень разложения существенно понижается, а при введении добавок кислоты максимум разложения сдвигается в область более высоких концентраций ДМФА, и интенсивность процесса возрастает. На основании этих данных можно считать, что механизм индуцированного разложения надкислот включает образование хелатного комплекса:



Разложение надкислоты в момент электрофильной атаки на олефин, по-видимому, обусловлено высокими стерическими требованиями к многоцентровому комплексу и является следствием разрыва связи $-\text{O}-\text{O}-$, прежде чем образовалось копланарное переходное состояние.

Аналогично ДМФА на реакцию эпоксицирования действуют добавки мочевины и пиридина.

Разложение надмалеиновой и надфталевой кислот в этилацетате, трет.-бутиловом спирте, диоксане в присутствии добавок ДМФА характеризуется теми же особенностями, что и в уксусной кислоте (рис. 3). Интересно, однако, отметить, что с повышением основности растворителя максимум скорости разложения достигается при меньших концентрациях ДМФА и энергия активации процесса уменьшается. Эти данные позволяют сделать вывод о симбатном действии основного растворителя и добавок основания.

Эффективные энергии активации индуцированного разложения надкислоты в указанных растворителях изменяются в пределах 15,8–20 ккал/моль, что указывает на гетеролитический характер разложения над-

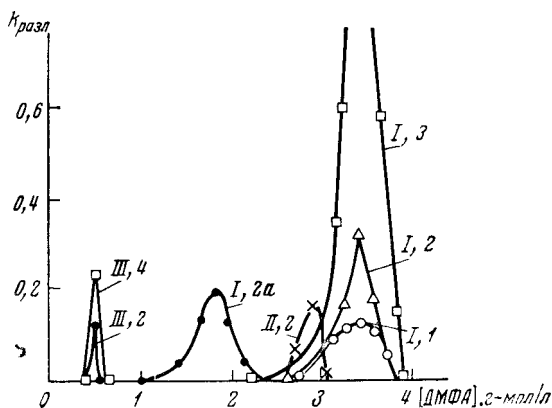


Рис. 3. Зависимость удельных скоростей разложения надмалеиновой (I), надфталевой (II) и надуксусной (III) кислот, индуцированного метилметакрилатом (I), бромистым аллилом (2), аллилбензолом (3), 1,4-диметоксибутеном-2 (4), от концентрации ДМФА. I, 1, 2, 3 — в уксусной кислоте, 40°; I, 2a — в трет.-бутильном спирте, 40°; II, 2 — в уксусной кислоте, 50°; III, 2, 4 — в уксусной кислоте, 60°

кислот. Отсутствие декарбоксилирования, свойственного радикальному разложению надкислот (¹), подтверждалось пропусканьем выделяемого в реакции газа через баритовую воду (⁷, ⁸).

Днепропетровский государственный университет
им. 300-летия воссоединения Украины с Россией

Поступило
29 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Л. Антоновский, Органические перекисные инициаторы, М., 1972, стр. 352, 353. ² E. Koubek, M. L. Hagget *et al.*, J. Am. Chem. Soc., v. 85, 2263 (1963). ³ R. E. Ball, J. O. Edwards *et al.*, J. Am. Chem. Soc., v. 89, 2331 (1967). ⁴ J. F. Goodman, P. Robson, E. R. Wilson, Trans. Farad. Soc., v. 58, 1846 (1962). ⁵ М. С. Малиновский, В. Г. Дрюк, А. Ф. Курочкин, Журн. орг. хим., т. 7, 673 (1971). ⁶ М. С. Малиновский, В. Г. Дрюк *и др.*, там же, т. 8, 707 (1972). ⁷ В. Г. Еремина, Газовый анализ, М., 1955, стр. 115. ⁸ М. К. Щетинникова, В. А. Шушунов *и др.*, Кинетика и катализ, т. 14, 565 (1973).