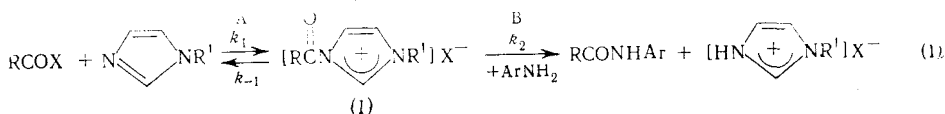


В. А. ДАДАЛИ, академик АН УССР Л. М. ЛИТВИНЕНКО, С. А. ЛАПШИН,
Ю. С. СИМАНЕНКО

**О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ
АЦИЛИМИДАЗОЛИЕВЫХ СОЛЕЙ КАК ПРОМЕЖУТОЧНЫХ
ПРОДУКТОВ ПРИ НУКЛЕОФИЛЬНОМ КАТАЛИЗЕ**

При изучении катализируемого *N*-метил- и другими *N*-замещенными имидазолами ацилирования ароматических аминов бензоилхлоридом ⁽¹⁾ нами по аналогии с пиридинами, был предложен нуклеофильный механизм катализа этими соединениями, описываемый общей схемой:



Наблюдаемая константа скорости

$$k_{\text{наб}} = K^* k_2 = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2, \quad (2)$$

где $K^* = k_1/k_{-1}$ — константа равновесия образования промежуточного ацилимидазоль — галогенида I, а k_2 — скорость его взаимодействия с ароматическим амином. Изучение влияния структуры азолов на их каталитическую активность показало ⁽²⁾, что увеличение основности (нуклеофильности) и особенно тенденции *N*-замещенных имидазолов к образованию резонансно-стабилизированных промежуточных продуктов типа I должно приводить к значительному росту величины K^* и уменьшению k_2 по сравнению с пиридинами ⁽²⁾. Это дает основание полагать, что, в отличие от реакции с участием последних, здесь возможно заметное накопление промежуточного продукта I. Если это действительно так, то представляется возможным обнаружить этот продукт в реакционной системе (1) и показать его участие в каталитическом акте. С этой целью мы осуществили синтез ряда соединений типа I (на примере бензоильных производных *N*-метилимидазола) с тем, чтобы, основываясь на их спектральных характеристиках, проверить предположение об участии I в изучаемой реакции. К сожалению, полученные нами бензоил-*N*-метилимидазольные соли ($\text{R} = \text{XC}_6\text{H}_5$ в I) оказались неудобными в работе из-за высокой гигроскопичности и склонности к расплыванию даже в условиях сухой камеры. В то же время соответствующее ацетильное производное — ацетил-*N*-метилимидазоль хлорид II ($\text{R} = \text{CH}_3$ в I), как показано в ⁽³⁾, в значительной степени лишено этих недостатков, что позволяет его надежно охарактеризовать. Используя метод ⁽³⁾, нам удалось получить это соединение и доказать его идентичность продукту, описанному в цитируемой работе. Основываясь на результатах и.к. и у.-ф. спектроскопического изучения II, о чем подробнее будет сообщено позже, мы задались целью: а) доказать образование этого соединения как промежуточного продукта в системе (1), когда в качестве ацилирующего агента выступает ацетилхлорид (AX), а катализатором служит *N*-метилимидазол (CH_3Im); б) непосредственно изучить взаимодействие II с ароматическими аминами. Однако соединение II оказалось практически нерастворимым в бензоле. К тому же бен-

зол обладает собственным поглощением в тех же областях у.-ф. и и.-к. спектров, что и II. Поэтому в качестве растворителя мы использовали хлористый метилен, удовлетворяющий всем указанным выше требованиям. Вследствие более высокой по сравнению с бензоилхлоридом реакционной способности АХ, удобным для измерений амином является низкоосновный *n*-нитроанилин (ПНА). Использование ПНА позволило применить спектрофотометрический метод регистрации скорости реакции (по изменению поглощения ПНА в области 370 нм).

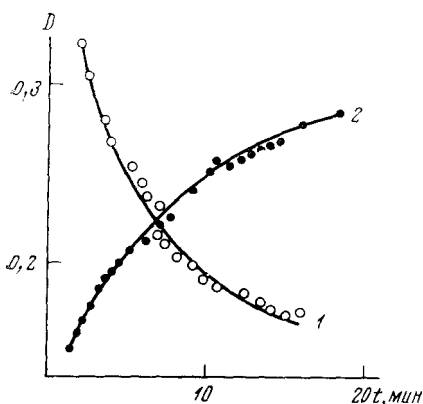


Рис. 1. Изменение во времени оптических плотностей полосы ν_{CO} ацетил-N-метилимидазолий хлорида (1) и ацет-*n*-нитроанилида (2) при катализируемом ацилировании *n*-нитроанилина ацетилхлоридом в хлористом метиле. Температура 25°

Все кинетические измерения проводились при 25° С при концентрациях АХ и CH_3Im , намного превышающих таковую для ПНА. При и.-к. спектроскопическом исследовании этой системы концентрации всех участников реакции были эквивалентны (0,02 M). Операции по приготовлению растворов и все измерения проводились в сухом боксе.

Оказалось, что при $[CH_3Im] \geq [AX]$ скорость реакции (1) не зависит от концентрации катализатора. Это может иметь место, по-видимому, лишь в том случае, если указанная реакция протекает через промежуточный продукт, который образуется быстро и необрати-

мо и, следовательно, накапливается в концентрации равной таковой для АХ.

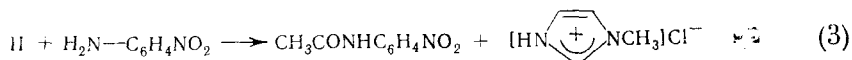
Подтверждением этого предположения являются результаты и.-к. спектроскопического изучения системы АХ—ПНА— CH_3Im . На рис. 1 приведены кривые, показывающие изменение во времени оптической плотности полосы поглощения валентных колебаний СО-группы промежуточного продукта II ($\nu_{CO}=1790\text{ см}^{-1}$, кривая 1) и продукта реакции — ацет-*n*-нитроанилида ($\nu_{CO}=1712\text{ см}^{-1}$, кривая 2). Оптическая плотность полосы ν_{CO} продукта II уже через 5 сек. после смешивания реагентов максимальна, в то время как амида — близка нулю. Со временем последняя увеличивается, достигая максимума, тогда как интенсивность полосы продукта II соответственно уменьшается. Полоса же ν_{CO} исходного ацетилхлорида (1810 см^{-1}), которая наблюдалась бы в случае равновесного характера первой стадии А реакции (1), в и.-к. спектрах не обнаруживается вовсе. Это согласуется с результатами специально проведенного нами и.-к. спектроскопического изучения характера поведения II в хлористом метиле, о чем уже упоминалось выше.

Приведенные данные можно рассматривать как прямое доказательство образования промежуточного продукта II в ходе катализируемого N-метилимидазолом аминолиза АХ *n*-нитроанилином. При этом скорость накопления этого продукта (k_1) намного выше скорости его взаимодействия с ПНА (k_2), в то время как распад II на исходные компоненты (k_{-1}) протекает гораздо более медленно, чем превращение в продукты реакции (k_2), т. е. $k_1 \gg k_2$ и $k_2 \gg k_{-1}$. Другими словами, стадия А реакции (1) является быстрой и практически необратимой, а скорость всего этого процесса определяется стадией В.

Отсутствие распада II на исходные компоненты позволяет провести прямое изучение реакции II с ПНА и, таким образом, кинетически исследовать как таковую скорость, определяющую стадию каталитического процесса (1).

Взаимодействие II с ПНА (реакция проводилась при $[II] \gg [ПНА]$)

протекает количественно и необратимо в соответствии со схемой:



Наблюдение за ходом реакции осуществлялось спектрофотометрически, как описано выше для реакции (1). Кажущаяся константа скорости второго порядка k_{11}' ($k_{11}' = k_{\text{наб}}^{11}/[\text{II}]$) не зависит от исходной концентрации ПНА, однако возрастает при увеличении начальной концентрации II. Это означает, что реакция (3) протекает по двум параллельным потокам и включает как бимолекулярное взаимодействие II с ПНА (k_2), так и поток, катализируемый второй молекулой II (k_3). Следовательно,

$$k_{11}' = k_2 + k_3[\text{II}], \quad (4)$$

откуда, варьируя начальную концентрацию II, были определены для II константы k_2 и k_3 (табл. 1).

Обращает на себя внимание значительная величина каталитической константы k_3 , свидетельствующая о существенном вкладе характеризованного ею потока в общую скорость реакции.

Значения $k_{\text{наб}}^{11}$, k_2 и k_3 , определяемые в опытах с синтезированным препаратом II и в опытах, проведенных посредством сливания соответствующих количеств АХ, ПНА и CH_3Im (амин и катализатор вводились в смеси), совпадают. Это является кинетическим доказательством образования II на координате каталитической реакции (1).

Относительно механизма катализа второй молекулой II можно высказать два предположения: каталитический эффект этой соли обусловлен либо ее электростатическим влиянием, либо связан с общесновным катализом ионной парой II с доминирующим участием в образовании скорости определяющего переходного состояния аниона хлора. Последнее предположение поддается экспериментальной проверке. Если анион ионной пары принимает участие в каталитическом акте, то его природа должна оказывать влияние на характер реакции k_3 . Действительно, изучение кинетики реакции бромида N-метилацетилимидазолия III с ПНА (условия проведения реакции прежние) показало, что поток, катализируемый второй молекулой соли (k_3), здесь отсутствует. Поскольку природа ионной пары в случае реакции с участием II и III одинакова и уходящая группа (CH_3Im) одна и та же, изменение характера стадии k_3 при замене хлорид-иона в II на бромид определяется, очевидно, природой аниона. Это снимает предположение об электростатическом характере влияния II на кинетику реакции (3) и позволяет склониться в пользу общесновного механизма катализа ионной парой с включением в соответствующее переходное состояние ее аниона. Аналогичный механизм катализа тетрагексиламмоний-бензоатом был предложен в (5) для реакции аминолиза фенилацетата в толуоле.

Таблица 1

Значения констант k_2 , k_3 и k_4 для реакции ацетил-N-метил-имидазолий-хлорида (II) и соответствующего бромида (III) с ПНА в хлористом метиле. Температура 25°

Ацилирующий агент	$k_2, \text{M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$k_3, \text{M}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	$k_4, \text{M}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$
N-MeAcIm ⁺ ·Cl ⁻	0,071 ± 0,008	9,7 ± 0,9	0
N-MeAcIm ⁺ ·Br ⁻	0,026 ± 0,004	0	0,36 ± 0,05

Принципиальный интерес представляет вопрос о каталитическом влиянии третичных оснований, в частности CH_3Im на скорость взаимодействия II и III с ПНА, поскольку неясно, оказывают ли указанные соединения, выступающие в реакции ацилгалогенидов с ароматическими аминами в

