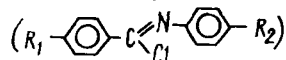


УДК 541.124/127

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИАРИЛИМИДОИЛХЛОРИДОВ С 4-N,N-ДИМЕТИЛ- АМИНОПИРИДИНОМ В ХЛОРИСТОМ МЕТИЛЕНЕ

[Л. М. Литвиненко], Л. П. Дрижд, Е. Н. Крючкова, В. А. Савелова, А. А. Яковец

Особенности кинетики взаимодействия диарилимидоилхлоридов (I)



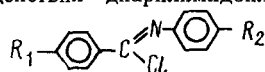
с третичными гетероциклическими аминами

в ацетонитриле рассмотрены в работах [1, 2]. Было показано, что в зависимости от природы заместителей R_1 и R_2 для этой реакции возможны как ионно-парный $S_N2(IP)$ -механизм, так и процесс присоединения-отщепления (альтернатива — согласованное бимолекулярное замещение). Изменение механизма происходит в довольно узкой области значений σ этих заместителей.

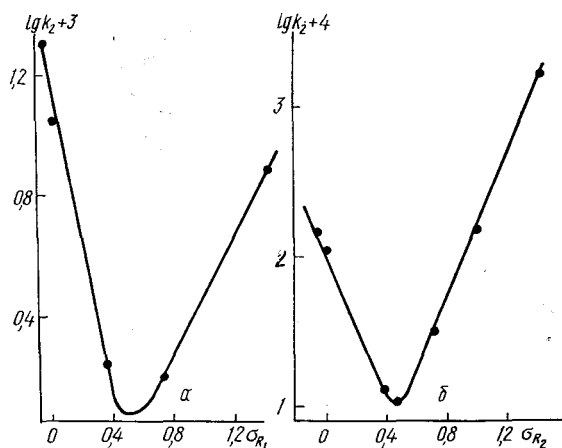
В настоящей работе изучены кинетические закономерности взаимодействия соединений I ($R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{H}$ (а); 3- CH_3 (б); 3- Br (в); 3- CF_3 (г); 3- NO_2 (д); 3- NO_2 -5- COOCH_3 (е); 3,5-(NO_2) $_2$ (ж); $R_2 = \text{H}$, $R_1 = 3\text{-CH}_3$ (з); 3- Cl (к); 3- NO_2 (л); 3,5-(NO_2) $_2$ (м)) с 4-N,N-диметиламинопиридином (ДМАП) в менее полярном по сравнению с ацетонитрилом растворителе — хлористом метиле. Подобная информация позволит выяснить особенности каждого из предполагаемых механизмов в указанном ряду имидоильных производных, а также область их взаимного перекреста в менее сольватирующей среде.

Кинетические закономерности исследуемого процесса в хлористом метиле в отличие от реакций в ацетонитриле довольно просты. В условиях псевдомолекулярности ($[\text{ДМАП}] > [\text{I}] \sim 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$) наблюдаемые константы скорости первого порядка k_{H}^1 постоянны по ходу реакции и линейно зависят от концентрации третичного амина, причем прямая всегда проходит через начало координат.

Графики зависимости Гаммета для констант бимолекулярного взаимодействия диарилимидоилхлоридов



с 4-N,N-диметиламинопиридином в хлористом метиле при температуре 25°.

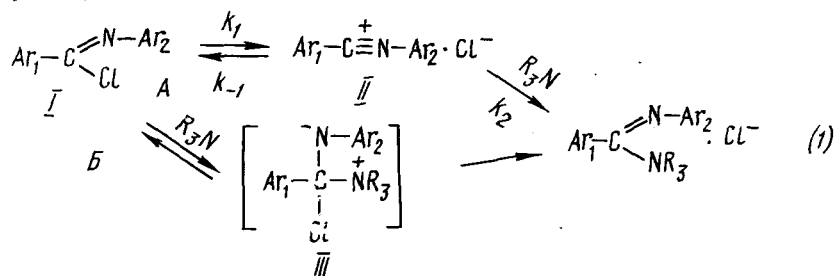


ординат. Это может свидетельствовать как о необратимости процесса образования имидоилпиридиновых солей (ср. [3]) в данном растворителе, так и о наличии кинетики бимолекулярного взаимодействия. Необратимость реакции для некоторых из изученных соединений Ia—ж в хлористом метиле подтверждается также данными ИК-спектроскопии [4]. Найденные константы скорости второго порядка приведены в табл. 1.

1
2
3
4
5
6

Значения k_H^1 и k_H^2 реакции взаимодействия диаэлимидоилхлоридов с ДМАП в хлористом метиле при 20											
Ia		Ib		Ic		Id		Ie			
$[DMAPI] \cdot 10^3$ моль-л ⁻¹	$k_H^1 \cdot 10^4$, с ⁻¹	$[DMAPI] \cdot 10^3$ моль-л ⁻¹	$k_H^1 \cdot 10^4$, с ⁻¹	$[DMAPI] \cdot 10^3$ моль-л ⁻¹	$k_H^1 \cdot 10^4$, с ⁻¹	$[DMAPI] \cdot 10^3$ моль-л ⁻¹	$k_H^1 \cdot 10^4$, с ⁻¹	$[DMAPI] \cdot 10^3$ моль-л ⁻¹	$k_H^1 \cdot 10^4$, с ⁻¹	$[DMAPI] \cdot 10^3$ моль-л ⁻¹	$k_H^1 \cdot 10^4$, с ⁻¹
0,766	1,23	4,06	6,70	1,93	3,99	7,67	1,05	2,25	2,28	1,96	2,53
1,46	1,43	5,98	7,67	2,32	3,31	11,5	1,62	3,59	2,81	3,15	4,63
1,53	1,97	7,12	12,9	3,87	7,01	15,3	1,98	8,98	3,37	3,93	5,53
2,92	2,88	8,97	10,3	4,65	7,20	18,6	2,04	17,9	5,14	6,30	10,1
3,20	4,38	12,0	14,1	7,57	13,2	22,9	2,67	44,0	16,9	7,86	9,96
4,34	5,37	15,0	20,1	10,27	13,7	37,2	3,98	71,8	25,7	9,44	13,8
5,85	5,96	21,3	32,7	15,2	22,1	45,7	5,32	77,1	31,9		
8,68	9,71	28,5	44,7	20,55	29,2	55,8	6,29				
		29,9	38,9			74,4	7,91				
$k_H^2 = (1,08 \pm 0,07) \cdot 10^{-2}$		$k_H^2 = (1,44 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$		$k_H^2 = (1,37 \pm 0,06) \cdot 10^{-3}$		$k_H^2 = (1,04 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$		$k_H^2 = (3,52 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$		$k_H^2 = (1,42 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	
I ж		Is		Ik		Il		Im			
$[DMAPI] \cdot 10^3$ моль-л ⁻¹	$k_H^1 \cdot 10^4$, с ⁻¹	$[DMAPI] \cdot 10^3$ моль-л ⁻¹	$k_H^1 \cdot 10^4$, с ⁻¹	$[DMAPI] \cdot 10^3$ моль-л ⁻¹	$k_H^1 \cdot 10^4$, с ⁻¹	$[DMAPI] \cdot 10^3$ моль-л ⁻¹	$k_H^1 \cdot 10^4$, с ⁻¹	$[DMAPI] \cdot 10^3$ моль-л ⁻¹	$k_H^1 \cdot 10^4$, с ⁻¹	$[DMAPI] \cdot 10^3$ моль-л ⁻¹	$k_H^1 \cdot 10^4$, с ⁻¹
1,35	3,29	0,341	0,192	3,95	8,64	2,44	5,34	0,984	0,675		
2,25	3,52	1,70	3,22	4,73	10,4	4,94	8,78	2,95	2,47		
3,36	4,35	2,80	6,41	5,77	13,2	8,15	15,6	3,55	2,83		
6,74	11,7	3,41	7,87	11,5	23,5	9,88	16,6	3,94	3,24		
8,98	12,2	5,11	8,71	15,6	33,0	12,2	22,0	7,67	6,06		
13,5	27,1	6,82	13,5	19,4	37,7	18,5	29,0	11,5	8,42		
25,5	32,3	7,21	14,1	23,1	42,5	22,2	32,8	15,3	12,1		
44,8	68,9	10,5	21,3	40,9	73,0	24,5	44,9				
51,0	82,5	14,0	29,2			32,7	52,5				
		14,4	28,4								
$k_H^2 = (1,55 \pm 0,07) \cdot 10^{-1}$		$k_H^2 = (1,98 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$		$k_H^2 = (1,74 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$		$k_H^2 = (1,57 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$		$k_H^2 = (7,67 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$			

На рисунке даны графики зависимостей Гаммета для констант бимолекулярного взаимодействия диарилимидаилхлоридов с 4-N,N-диметиламинопиридином в хлористом метиле. И для заместителей R_1 (а), и для R_2 (б) они представляют собой пересекающиеся прямые с противоположными наклонами. Такие изломы на корреляционных зависимостях могут быть связаны с протеканием исследуемой реакции по различным механизмам с отличными электронными требованиями. По аналогии с данными работы [5], для левых ветвей зависимостей (рисунок), характеризуемых значениями $\rho_{R_1} = \rho_{R_2} = -2,3$, логично предположить ионно-парный механизм нуклеофильного замещения, в ходе которого предварительно образуется нитрилий-катионный интермедиат II (путь А):



Доказательства реализации этого механизма для такого процесса в ацетонитриле приведены в работах [1, 2]. Его особенностью в хлористом метиле является отсутствие заметной диссоциации ионной пары II на свободные ионы. В кинетическом отношении это находит свое отражение в линейности зависимости k_H^1 от концентрации третичного амина (см., например, [5]). Кроме того, добавки тетраэтиламмонийхлорида (ТЭАХ), в отличие от сильного ингибирующего действия его в ацетонитриле, здесь даже несколько ускоряют рассматриваемую реакцию (табл. 2). Ускоряющее действие четвертичной аммонийной соли можно связать с ее способностью повышать степень ионизации имидоилгалогенидов и соответственно скорость всего процесса.

Т а б л и ц а 2

Влияние добавок ТЭАХ на скорость взаимодействия диарилимидаилхлоридов с ДМАП в хлористом метиле при 25°

Соединение	[ДМАП]× ×10 ²	[ТЭАХ]× ×10 ²	$k_H^1 \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	Соединение	[ДМАП]× ×10 ²	[ТЭАХ]× ×10 ²	$k_H^1 \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$
	моль·л ⁻¹				моль·л ⁻¹		
Iа	8,68		9,71	Iв	4,65		0,72
		1,30	11,9			6,40	0,84
		2,31	6,01			2,32	0,31
Iб	8,12		19,8	Iг	22,9	4,55	0,44
		5,94	22,3			20,9	2,67
		4,06	6,70			45,7	4,46
		7,97	11,8			22,5	5,32
							9,08

С учетом схемы (1) наблюдаемые константы скорости второго порядка k_H^2 для ионно-парного процесса можно представить уравнением

$$k_H^2 = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2 [\text{ДМАП}]} \quad (2)$$

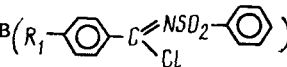
Поскольку на всем участке изменения концентраций нуклеофильного реагента наблюдается постоянство k_H^2 , можно заключить, что $k_2 [\text{ДМАП}] < k_{-1}$, и, следовательно

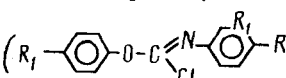
$$k_H^2 = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} \quad (3)$$

В соответствии с уравнением (3) значения k_n^2 для маршрута А в схеме (1) представляют собой сложные величины, учитывающие процесс ионизации электрофильного реагента и последующие превращения ионной пары. Поэтому наблюдаемые для данного маршрута величины $\rho_{R_1} = \rho_{R_2} = -2,3$ также включают вклады чувствительности отдельных стадий к влиянию R_1 и R_2 . Полученные отрицательные значения ρ согласуются с предполагаемым ионно-парным механизмом нуклеофильного замещения. Для сравнения укажем, что процесс ионизации (k_1) рассматриваемых диарилимидаилхлоридов в ацетонитриле характеризуется более высокими величинами $\rho_{R_1} = -3,6$ и $\rho_{R_2} = -5,0$ [2].

Положительные значения $\rho_{R_1} = 0,97$ и $\rho_{R_2} = 2,3$ для правых ветвей на рисунке соответствуют, очевидно, процессу присоединения-отщепления с образованием полярной формы тетраэдрического промежуточного продукта (ТПП) — маршрут В в схеме (1), либо согласованному S_N2 -механизму. В пользу пути через ТПП (III) косвенно свидетельствуют следующие факты: во-первых, гораздо большая чувствительность скорости реакции к заместителям в N-фенильном кольце имидаилхлоридов по сравнению с C-фенильным (при этом заместители R_2 с сильно выраженными акцепторными свойствами и диметиламиногруппа в пиридиновом фрагменте будут способствовать стабилизации цвиттерионного продукта III); во-вторых, увеличение константы скорости бимолекулярного взаимодействия при переходе от хлористого метилена ($\epsilon = 8,9$) к ацетонитрилу ($\epsilon = 37,4$) для реакций соединений I г—е, л, м.

Относительно скоростьлимитирующей стадии маршрута В в схеме (1) можно сделать лишь общие предположения. Довольно низкая абсолютная величина $\rho_{R_1} = 0,97$ (для ацетонитрила $\rho_{R_1} = 0,97$ [2]) в отсутствие заметного накопления ТПП в системе соответствует, скорее всего, его распаду в медленной стадии. Такой же вывод был сделан и для ряда других процессов с участием производных имидовых кислот:

аминолиза N-фенилсульфонилбензимидаилхлоридов (R_1 -) в ацетонитриле $\rho = 0,87$ [6]; щелочного гидролиза диарилхлоримидатов

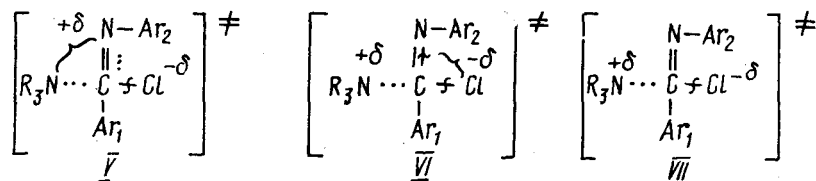
(R_1 -- R_2) в водно-диоксановой смеси $\rho_{R_2} = 2,39$ [7].

В обоих случаях величины ρ близки к полученным нами в данной работе, что является косвенным аргументом в пользу идентичности механизмов рассматриваемых реакций.

В качестве альтернативы можно допустить и единый механизм согласованного S_N2 -замещения для всех изученных соединений без привлечения идеи о стадийности процесса. При этом для правой и левой ветвей зависимости Гаммета переходные состояния должны характеризоваться разной степенью затрагивания связи $C=N$ и, как следствие этого, различными электронными эффектами заместителей R_1 и R_2 . Отрицательные значения ρ_{R_1} и ρ_{R_2} должны соответствовать «диссоциативному» переходному состоянию V, где разрыв связи $C-Cl$ превалирует над образованием новой связи $C \cdots N$. Для «ассоциативного» состояния VI характерен обратный порядок изменения реагирующих связей и положительные значения ρ . Области $\sigma_{R_1} \approx 0,5$ и $\sigma_{R_2} \approx 0,4$ отвечают синхронному замещению уходящей группы, когда имидаильная связь в ходе реакции практически не затрагивается (переходное состояние VII).

Как следует из рис. 1, область изменения механизмов в хлористом метилена выражена довольно четко и лежит в пределах, которые полностью совпадают с обнаруженными ранее в бензоле [5] и ацетонитриле [2] для указанных субстратов. Следовательно, границы реализации ионно-парного механизма в апротонных средах определяются прежде всего электронными эффектами стабилизации нитрилий-катионных интермедиатов II, III и в меньшей степени — эффектами сольватации

уходящей группы, способствующих гетеролизу связи C—Cl



О синтезе и очистке исходных реагентов [2, 4] и растворителя [4] для кинетических измерений подробно сообщалось ранее. Во избежание гидролиза диарилимидаилхлоридов приготовление их растворов производили в боксе, осушенном P₂O₅. Методика кинетических измерений описана в предыдущей публикации [1].

1. Механизм взаимодействия N-фенилбензимидаилхлорида с третичными аминами в ацетонитриле / Л. М. Литвиненко, Л. П. Дрижд, А. П. Прудченко, В. А. Савёлова. — Укр. хим. журн., 1985, 51, № 5, с. 517—521.
2. Кинетика и механизм взаимодействия диарилимидаилхлоридов с 4-N,N-диметиламинопиридином в ацетонитриле / Л. М. Литвиненко, Л. П. Дрижд, Е. Н. Крючкова, В. А. Савёлова. — Там же, № 9, с.
3. Механизм катализа 4-N,N-диметиламинопиридином в реакции 4-N,N-диметиламинобензоилхлорида с бензиловыми спиртами в хлористом метиле / Л. П. Дрижд, Л. И. Бондаренко, Л. М. Литвиненко и др. — Журн. орган. химии, 1984, 20, № 11, с. 2394—2400.
4. О продуктах взаимодействия N-арилбензимидаилхлорида с 4-N,N-диметиламинопиридином в протонинертных средах / Л. П. Дрижд, Е. Н. Крючкова, Л. М. Литвиненко и др. — Укр. хим. журн., 1984, 50, № 11, с. 1194—1198.
5. Ta-Shma R., Rappoport Z. Nucleophilic attacks on carbon-nitrogen double bonds. Diversity of mechanisms for the substitution of diarylimidoylechlorides by amines in benzene. — J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, N 6, p. 1845—1858.
6. Реакции производных иминовых кислот с нуклеофильными реагентами. Кинетика взаимодействия бензимидаилгалогенидов с ариламинами в апротонных средах. Влияние структуры субстрата / Л. М. Литвиненко, Л. П. Дрижд, В. А. Михайлов, В. А. Савёлова. — Журн. орган. химии, 1984, 20, № 6, с. 1253—1258.
7. Hegarty A. F., Cronin J. D., Scott F. L. Mechanism of hydrolysis of imidoyle chlorides. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II, 1977, N 5, p. 429—435.

Ин-т физ.-орган. химии и углехимии АН УССР,
Донецк

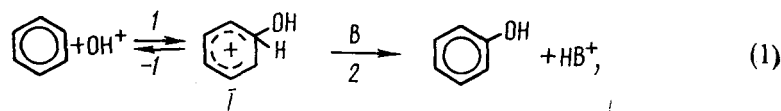
Поступила 11.05.84

УДК 541.127:546.226—325:546.227:547.53

КИНЕТИКА И СУБСТРАТНАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ В РАСТВОРАХ H₂O₂ — СЕРНАЯ КИСЛОТА

Е. С. Рудаков, В. Л. Лобачев

Согласно обычным представлениям [1], механизм электрофильного ароматического замещения включает стадию образования арениониевого иона I с последующим отрывом протона основанием В, например



причем арениониевому иону I может предшествовать образование π-комплекса с бензольным кольцом II [1, 2], комплекса с переносом заряда III [3] или протонированного оксида арена IV [4, 5]. Непосредственным гидроксилирующим реагентом в системах H₂O₂—H₂SO₄, H₂O₂—HF, H₂O₂—HSO₃F считают катион OH⁺ [5, 6], а в системе H₂O₂—CF₃COOH, которую рассматривают как модель монооксигеназы,—