

Перекристаллизовали из воды. Выход 85 %. Т. пл. 140 °С, как и результаты элементного анализа, ИК и ПМР спектроскопии, совпадают с литературными данными [13] и подтверждают структуру Б.

Список литературы

- [1] Безродный В. П., Лящук С. Н., Скрыпник Ю. Г. // ЖОрХ. 1988. Т. 24. Вып. 9. С. 1253—1258.
- [2] Симаненко Ю. С., Савелова В. А., Литвиненко Л. М., Белоусова И. А., Дадали В. А., Зубарева Т. М. // ЖОрХ. 1985. Т. 21. Вып. 1. С. 135—145.
- [3] Савелова В. А., Белоусова И. А., Литвиненко Л. М., Симаненко Ю. С. // ЖОрХ. 1985. Т. 21. Вып. 6. С. 1268—1275.
- [4] Скрыпник Ю. Г., Безродный В. П. // ЖОрХ. 1981. Т. 17. Вып. 10. С. 2133—2137.
- [5] Скрыпник Ю. Г., Безродный В. П. // ЖОрХ. 1982. Т. 18. Вып. 11. С. 2327—2334.
- [6] Безродный В. П., Скрыпник Ю. Г., Баранов С. Н. // ЖОрХ. 1980. Т. 16. Вып. 9. С. 1863—1868.
- [7] Opitz G. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1967. Vol. 6. N 4. P. 161—177.
- [8] King J. F., Luinstra E. A., Harding D. R. K. // *Chem. Commun.* 1972. N 23. P. 1313—1315.
- [9] Сигэру О. Химия органических соединений серы. М.: Химия, 1975. С. 485—490.
- [10] Jerchel D., Fisher H., Thomas K. // *Chem. Ber.* 1956. Bd 89. S. 2921.
- [11] Вейганд—Хильгемат. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968. С. 481.
- [12] Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: ИЛ, 1958. С. 274.
- [13] Stork G., Borowitz I. J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1962. Vol. 84. N 2. P. 313.

Поступило 2 XII 1987

УДК 547.583.44 : 542.971.2

Журнал органической химии,
том 25, вып. 8 (1989)

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИЗА 4-N,N-ДИМЕТИЛАМИНОПИРИДИНОМ В РЕАКЦИЯХ АКТИВИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА С ПИПЕРИДИНОМ

Р. В. Визгерт, С. Г. Шейко, Т. П. Кулишова

Спектрофотометрическим методом исследованы реакции активированных производных бензола общей формулы 2,4-(NO₂)₂C₆H₃X с пиперидином, катализируемых 4-N,N-диметиламинопиридином при различных уходящих группах (X=F, Cl, Br, I, OSO₂C₆H₅) и растворителях (бензол, ацетонитрил) при 25 °С. Каталитические константы изучаемых реакций линейно зависят от параметров τ_{Ag} и не укладываются в единую зависимость с константами общего основного катализа от $pK_{HВ}$ оснований — катализаторов. Проведенные исследования позволяют предположить возможность реализации для этих реакций нуклеофильного механизма катализа 4-N,N-диметиламинопиридином.

В последние годы наметился существенный прогресс в изучении деталей процессов ацилирования, катализируемых по нуклеофильному механизму. Это связано прежде всего с выделением и прямым изучением четвертичных солей — промежуточных продуктов катализа, представляющих собой ионные соединения. Однако нуклеофильный катализ процессов арилирования остается малоизученным.

Проводя поиск активных катализаторов нуклеофильного ароматического замещения, мы выбрали третичный гетероциклический амин с высокой основностью (pK_a 9.61) — 4-N,N-диметиламинопиридин. Количественное образование этим соединением N-арил-4-N,N-диметиламинопиридиновых солей, выделенных и изученных нами ранее, и арилирование

ими пиперидина [1, 2] позволили предположить возможность реализации в этом случае нуклеофильного механизма катализа. Более основной алифатический триэтиламин (pK_a 10.90) не может выступить нуклеофильным катализатором изучаемых нами реакций, так как реакция его с 2,4-динитрохлорбензолом не приводит к образованию четвертичной соли, а образуются N,N-диэтил-2,4-динитроанилин и 2,4-динитрофенол [3, 4].

В работе [5] нами было показано, что для реакций активированных производных бензола общей формулы 2,4-(NO₂)₂C₆H₃X [X=F(I), Cl(II), Br(III), I(IV), OSO₂C₆H₅(V)] с пиперидином в бензоле в присутствии катализаторов — органических оснований соблюдается линейная зависимость между логарифмами каталитических констант и величинами $pK_{HВ}$ последних. Этой зависимостью описываются некоторые азот- и кислородсодержащие органические основания, в том числе пиридин, ДМСО. Наличие ее дает возможность заключить, что активирующее действие основания состоит лишь в частичном оттягивании протона от промежуточного σ -комплекса за счет образования водородной связи, и предположить общий основной механизм катализа.

Задача данной работы заключается в исследовании кинетических закономерностей некаталитических и катализируемых 4-N,N-диметиламинопиридином (VI) реакций соединений (I—V) с пиперидином в бензоле и ацетонитриле с целью интерпретации механизма катализа.

Значения наблюдаемых $k_{HВ}$ [л/(моль·с)] и констант катализа реагентом (VI) k_m [л²/(моль²·с)] в бензоле представлены в табл. 1.

Таблица 1
Наблюдаемые, некаталитические и каталитические константы
для реакций соединений (I—V) с пиперидином,
катализируемых 4-N,N-диметиламинопиридином (VI)
в бензоле, 25 °С

№ соединения	[VI], моль/л	$k_{HВ}$, л/(моль·с)	k_0 , л/(моль·с)	k_m , л ² /(моль ² ·с)
I	$6.25 \cdot 10^{-5}$	1.64 ± 0.03	1.47 ± 0.01	2560 ± 76
	$1.00 \cdot 10^{-4}$	1.73 ± 0.03		
	$1.50 \cdot 10^{-4}$	1.84 ± 0.04		
	$2.00 \cdot 10^{-4}$	1.98 ± 0.04		
	$2.50 \cdot 10^{-4}$	2.12 ± 0.04		
II	0.01	$(8.54 \pm 0.12) \cdot 10^{-2}$	$(8.17 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$	0.386 ± 0.011
	0.02	$(8.92 \pm 0.12) \cdot 10^{-2}$		
	0.03	$(9.36 \pm 0.12) \cdot 10^{-2}$		
	0.04	$(9.74 \pm 0.16) \cdot 10^{-2}$		
	0.05	$(10.06 \pm 0.20) \cdot 10^{-2}$		
III	0.005	$(11.08 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$	0.108 ± 0.009	0.464 ± 0.007
	0.01	$(11.18 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$		
	0.015	$(11.46 \pm 0.09) \cdot 10^{-2}$		
	0.02	$(11.76 \pm 0.11) \cdot 10^{-2}$		
IV	0.01	$(2.98 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$	$(2.92 \pm 0.01) \cdot 10^{-2}$	$(5.94 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$
	0.02	$(3.04 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$		
	0.03	$(3.08 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$		
	0.05	$(3.22 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$		
V	$1.25 \cdot 10^{-2}$	2.44 ± 0.04	2.03 ± 0.01	32.80 ± 1.20
	$1.00 \cdot 10^{-2}$	2.34 ± 0.04		
	$0.75 \cdot 10^{-2}$	2.27 ± 0.03		
	$0.50 \cdot 10^{-2}$	2.20 ± 0.03		
	$0.25 \cdot 10^{-2}$	2.10 ± 0.03		

Из нее следует, что для катализируемых реагентом (VI) реакций соединений (I—V) с пиперидином наблюдаемые константы скорости линейно зависят от концентрации катализатора по уравнению

$$k_{HВ} = k_0 + k_m \cdot m, \quad (1)$$

где m — концентрация реагента (VI) [моль/л], k_0 — константа скорости некаталитического потока [л/(моль·с)].

Попытка описать каталитическую активность соединения (VI) с помощью корреляционной зависимости (2), которая соблюдалась для ряда ранее изученных органических оснований (триэтиламин, пиридин, 2,4-диметилпиридин, этилацетат, диэтилацетамид, ДМСО, диметилформамид, диоксан, ацетон) [5], явилась безуспешной:

$$\lg k_m = \lg k_m^0 + a \cdot \rho K_{\text{НВ}}. \quad (2)$$

Так, в случае соединения (I) каталитическая активность реагента (VI) гораздо выше ожидаемой из предположения о проявлении им только общесовместного катализа, для соединений (II—IV) — несколько ниже. Последнее позволяет предположить для соединения (V) основной механизм катализа (VI), для соединения (I) — совместный катализ, нуклеофильный с основным содействием, а для соединений (II—IV), очевидно, речь может идти только об одном виде катализа — нуклеофильном. Можно предположить, что выпадение точек является следствием различных механизмов катализа.

Однако, логарифмы констант катализа реагентом (VI) всех изучаемых реакций находятся в линейной зависимости от параметров $\tau_{\text{АГ}}$ уходящих групп [6] в соответствии с уравнением

$$\lg k_x = \lg k_x^0 + \rho \cdot \tau_{\text{АГ}}, \quad (3)$$

или в численном выражении

$$\lg k_m = (-0.372 \pm 0.023) + (1.317 \pm 0.015) \cdot \tau_{\text{АГ}}; \quad s \ 0.006, \quad r \ 0.999. \quad (4)$$

Поскольку параметры уходящих групп $\tau_{\text{АГ}}$ были определены из условия изокинетичности реакционной серии, то линейная зависимость констант какого-либо процесса арилирования от этих параметров должна свидетельствовать о едином механизме действия этого процесса. Таким образом, наличие зависимости (4) свидетельствует о едином механизме процесса катализа реагентом (VI). Такая же зависимость $\lg k_m$ от $\tau_{\text{АГ}}$ существует и для общего основного катализа этой реакции ДМСО и пиридином [5], но обращает на себя внимание величина коэффициента чувствительности реакционной серии к уходящей группе. Если в случае общего основного катализа она лежит в пределах 0.93—0.96 [5], то при катализе соединения (VI) ее значение выросло до 1.32 [уравнение (4)]. Различие в наблюдаемых значениях ρ можно отнести к различным механизмам катализа. При общем основном катализе индуктивное влияние уходящей группы на атом водорода иминогруппы σ -комплекса передается через два атома — атом углерода бензольного кольца и атом азота, и ослабляется значительно быстрее, чем при нуклеофильном катализе. В последнем случае индуктивный эффект уходящей группы передается на соседний атом углерода активированного бензольного кольца, которая и атакуется молекулой соединения (VI). Следовательно, коэффициент чувствительности к изменению уходящей группы в случае нуклеофильного катализа должен быть выше.

В качестве косвенного метода, свидетельствующего о нуклеофильном катализе пиридином и его производными, авторы монографии [7] предполагают соблюдение кинетического уравнения

$$\frac{\Delta k_{\text{н}}}{m} = k_m + k'_m \cdot m, \quad (5)$$

где $\Delta k_{\text{н}} = k_{\text{н}} - k_0$; m — концентрация катализатора; k_0 , k_m и k'_m — соответственно константы скорости некаталитической, катализируемой одной и двумя молекулами катализатора реакций. Вторая молекула катализатора в потоке с k'_m оказывает основное содействие атаке промежуточной соли амином.

Таблица 2

Наблюдаемые, некаталитические
и каталитические константы
для реакций соединений (I—V) с пиперидином,
катализируемых 4-N,N-диметиламинопиридином (VI)
в ацетонитриле, 25 °С

№ соединения	[VI] · 10 ³ , моль/л	$k_{н.}$, л/(моль · с)	k_0 , л/(моль · с)	k_m , л ² /(моль ² · с)
I	0.25	97.86 ± 1.76	90.2 ± 0.9	33128 ± 1437
	0.50	107.60 ± 2.68		
	0.75	115.24 ± 1.72		
	1.00	122.92 ± 2.46		
II	2.00	0.472 ± 0.012	0.388 ± 0.009	42.00 ± 2.20
	3.00	0.512 ± 0.006		
	4.00	0.554 ± 0.010		
	5.00	0.608 ± 0.012		
	6.00	0.634 ± 0.010		
III	1.00	0.548 ± 0.008	0.515 ± 0.003	31.80 ± 1.04
	2.00	0.578 ± 0.012		
	3.00	0.608 ± 0.010		
	4.00	0.644 ± 0.012		
IV	2.00	0.165 ± 0.004	0.152 ± 0.001	6.63 ± 0.51
	4.00	0.178 ± 0.005		
	6.00	0.192 ± 0.005		
	8.00	0.205 ± 0.006		
V	0.50	16.32 ± 0.40	14.8 ± 0.1	2890 ± 63
	1.00	17.66 ± 0.42		
	1.50	19.26 ± 0.38		
	2.00	20.81 ± 0.50		
	3.00	23.46 ± 0.52		

В изучаемой нами реакционной серии член с k_m' в уравнении (5) отсутствует и выполняется только уравнение (6), что однозначно говорит об отсутствии основного содействия в ходе нуклеофильного катализа:

$$\frac{\Delta k_{н.}}{m} = k_m \quad (6)$$

При одном же нуклеофильном катализе одной молекулы амина кинетику типа (6) наблюдали авторы работ [8-10].

В работе [5] мы показали, что примененный в качестве растворителя специфически сольватирующий ацетонитрил снимает все потоки общего основного катализа в изучаемой реакционной серии. Иначе обстоит в реакциях соединений (I—V) с пиперидином, катализируемых соединением (VI) в ацетонитриле. Наблюдаемые константы скорости (табл. 2) линейно зависят от концентрации реагента (VI) по уравнению (1). Из этой зависимости следует, что если бы природа катализа соединением (VI) была бы основной, то его каталитическая активность была бы подавлена растворителем ацетонитрилом.

О едином механизме катализа реагентом (VI) изучаемой реакционной серии в ацетонитриле свидетельствует наличие зависимости, аналогичной уравнению (4),

$$\lg k_m = (1.60 \pm 0.13) + (1.08 \pm 0.09) \cdot \tau_{Ar}; \quad s \ 0.24, \ r \ 0.99$$

Снижение коэффициента чувствительности к параметрам уходящей группы, мы полагаем, связано с влиянием на реакционный центр растворителя.

Мы считаем, что данные по выделению четвертичных солей N-арил-4-N,N-диметиламинопиридиния, а также результаты представленных ис-

следований позволяют сделать вывод о том, что как в бензоле, так и в ацетонитриле катализ соединением (VI) реакций соединений (I—V) с пиперидином носит, вероятнее всего, нуклеофильный характер.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом исследуемых реакций осуществляли на спектрофотометре СФ-16 по накоплению третичного амина N-2,4-динитрофенилпиперидина в области 375 нм в бензоле и 381 нм в ацетонитриле.

Бензол и ацетонитрил для кинетических измерений были очищены по методике [11]. Субстраты (I—V) были синтезированы и очищены по методике [6], соединение (VI) — по методике [12].

Скорость реакций измеряли в условиях псевдопервого порядка относительно субстратов, концентрация которых во всех опытах составила $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, концентрацию пиперидина в бензоле варьировали от $1.25 \cdot 10^{-3}$ моль/л для (V), $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л для (I) до $2.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л для (II—IV), а в ацетонитриле соответственно $2.5 \cdot 10^{-4}$, $1.25 \cdot 10^{-4}$ и $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Методика расчета констант скорости приведена в работе [5].

Список литературы

- [1] Визгерт Р. В., Шейко С. Г., Кулишова Т. П., Пехтерева Т. М., Нардекова В. В. // ЖОрХ. 1987. Т. 23. Вып. 10. С. 185—189.
- [2] Шейко С. Г., Митченко Е. С., Тицкий Г. Д. // Укр. хим. ж. 1986. Т. 52. Вып. 9. С. 988—990.
- [3] Шейн С. М., Иванова Т. М., Гаврилова Н. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 10. С. 2402.
- [4] Иванова Т. М., Шейн С. М. // ЖОрХ. 1978. Т. 14. Вып. 3. С. 578—586.
- [5] Визгерт Р. В., Шейко С. Г., Кулишова Т. П., Сухаревская Л. Е. // ЖОрХ. 1989. Т. 25. Вып. 6. С. 1164—1169.
- [6] Визгерт Р. В., Оздоровская И. М. // Реакц. способн. орг. соедин. 1966. Т. 3. Вып. 2 (8). С. 35—54.
- [7] Литвиненко Л. М., Олейник Н. М. Механизмы действия органических катализаторов. Киев: Наукова думка, 1984. С. 157.
- [8] Олейник Н. М., Садовский Ю. С., Литвиненко Л. М., Ткачева Л. Я. // ЖОрХ. 1974. Т. 10. Вып. 12. С. 2553—2559.
- [9] Литвиненко Л. М., Кириченко А. И. // Укр. хим. ж. 1968. Т. 34. Вып. 1. С. 90—103.
- [10] Литвиненко Л. М., Тицкий Г. Д., Шпанько И. В. // ЖОрХ. 1971. Т. 7. Вып. 5. С. 1007—1011.
- [11] Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
- [12] Jerchel D., Fischer H., Thomas K. // Chem. Ber. 1956. Bd 89. S. 2921.

Поступило 13 I 1988

УДК 547.583.44 : 546.11.02.2

Журнал органической химии,
том 25, вып. 8 (1989)

ВЛИЯНИЕ УХОДЯЩЕЙ ГРУППЫ И ДЕЙТЕРИЕВЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ В РЕАКЦИЯХ АКТИВИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА С ПИПЕРИДИНОМ

Р. В. Визгерт, С. Г. Шейко, Т. П. Кулишова, Г. Д. Тицкий

Изучена кинетика реакций активированных производных бензола общей формулы $2,4-(NO_2)_2C_6H_3X$ [$X=F, Cl, Br, I, OSO_2C_6H_5$] с пиперидином в бензоле, включающих два параллельных процесса: некаталитический (второго порядка) и катализируемый второй молекулой амина (третьего порядка), обнаруживающих первичный изотопный эффект при замене атома водорода при азоте пиперидина дейтерием. В случае бензол