ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 93, № 1, с. 23–27

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 544.431.5:547.551.2

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА КИСЛОТНОКАТАЛИЗИРУЕМУЮ АМИНО-ПЕРЕГРУППИРОВКУ КЛЯЙЗЕНА N-(1-МЕТИЛ-2-БУТЕНИЛ)АНИЛИНА

© 2019 г.
И. Б. Абдрахманов[a], В. М. Шарафутдинов[b], А. Г. Мустафин[c], Ю. С. Зимин[c,*], Р. Р. Даминев[b]

[a]*Уфимский институт химии Российской академии наук, 450076 Уфа, Россия*
[b]*Уфимский государственный нефтяной технический университет, 450095 Уфа, Россия*
[c]*Башкирский государственный университет, 450095 Уфа, Россия*
**e-mail: ZiminYuS@mail.ru*

Поступила в редакцию 13.02.2018 г.

Изучено влияние растворителей на процессы перегруппировки и элиминирования N-(1-метил-2-бутенил)анилина (I) в присутствии HCl. Показано, что зависимость констант скоростей перегруппировки и элиминирования (I) · HCl от природы растворителей хорошо описывается в рамках уравнения Коппеля–Пальма, учитывающего как неспецифическую, так и специфическую сольватации. Тормозящий эффект нуклеофильности растворителя объяснен протеканием процесса комплексообразования между (I) · HCl и молекулами растворителя. Путем анализа продуктов превращения (I) · HCl в смешанном растворителе (*м*-толуидин + нитробензол) обнаружено явление межмолекулярного переноса аллильного фрагмента, что подтверждает образование аллильного катиона в амино-перегруппировке Кляйзена.

Ключевые слова: N-(1-метил-2-бутенил)анилин, перегруппировка Кляйзена, кислотный катализ, влияние растворителей

DOI: 10.1134/S0044453718120026

Катализируемая кислотами перегруппировка Кляйзена в ряду N-аллиланилинов является удобным способом синтеза *орто*-замещенных ариламинов [1]. Как считает ряд исследователей [2–4], реакция протекает по внутримолекулярному 3,3-сигматропному механизму. Ранее [5, 6] нами показано, что механизм перегруппировки N-(1-метил-2-бутенил)анилина отличается от общепринятого. Относительно низкая энтальпия активации, положительная энтропия активации [5], образование пара-продуктов и перекрестных продуктов перегруппировки при совместном превращении двух субстратов [6] свидетельствуют о более сложном механизме процесса.

Известно, что согласованные реакции слабо зависят от природы растворителей [7]. С целью дальнейшего исследования перегруппировки N-(1-метил-2-бутенил)анилина нами изучены кинетические закономерности этой реакции в присутствии HCl в среде различных растворителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-(1-метил-2-бутенил)анилин (I) и 2-(1-метил-2-бутенил)анилин (II) синтезировали по известным методикам, описанным в работах [8] и [9] соответственно. Физико-химические характеристики синтезированных соединений соответствовали литературным данным. Для опытов использовали свежеперегнанные растворители.

Кинетику превращения N-(1-метил-2-бутенил)анилина изучали методом “опыт–точка”. Опыты проводили при 126°C в стеклянных запаянных ампулах (объем реакционной смеси составлял ~1 мл). Катализатор (HCl) вводили в реакционную систему в виде гидрохлорида (I). Свежеприготовленную реакционную смесь разливали по ампулам, запаивали их, помещали в термостат, в котором поддерживалась температура с точностью ±0.2 K. Затем, после нагревания в течение 2 мин, отбирали первую пробу (нулевая точка). Ампулу охлаждали до 20°C, вскрывали и для превращения гидрохлоридов ароматических аминов в свободные основания добавляли избыток триэтиламина. Далее реакционную смесь анализировали методом ГЖХ, внутренний стандарт – пентадекан. Остальные ампулы отбирали через определенные промежутки времени и анализировали по этой же методике.

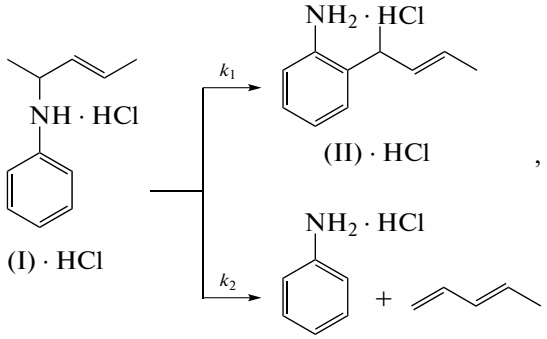
Таблица 1. Зависимость констант скоростей перегруппировки (k_1) и элиминирования (k_2) N-(1-метил-2-бутенил)анилина от природы растворителей; 126°C

Растворитель	$k_1 \times 10^5$, с$^{-1}$	$k_2 \times 10^5$, с$^{-1}$	Y	P	E	B
Хлорбензол	3.49 ± 0.05	4.90 ± 0.49	0.3775	0.3968	0	38.0
Хлорбензол + нитробензол	7.76 ± 0.59	5.66 ± 0.23	0.4285	0.4058	0	52.6
Нитробензол	12.4 ± 1.6	5.45 ± 0.24	0.4788	0.4147	0	67.0
Ацетофенон	7.17 ± 0.13	3.21 ± 0.14	0.4581	0.4041	0.70	202.0
N,N-Диметилформамид + ацетофенон	4.41 ± 0.27	3.61 ± 0.70	0.4690	0.3728	1.65	246.5
N,N-Диметилформамид	5.10 ± 0.27	2.90 ± 0.45	0.4798	0.3414	2.60	291.0
N,N-Диметиланилин	0.41 ± 0.01	0.31 ± 0.03	0.3641	0.4166	0	422.0

Примечание. Параметры растворителей взяты из монографии [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее [5] было показано, что превращение N-(1-метил-2-бутенил)анилина в присутствии HCl подчиняется закономерностям параллельной реакции первого порядка:



,

где k_1 – константа скорости перегруппировки, k_2 – константа скорости элиминирования, $k = k_1 + k_2$ – константа скорости расходования (I) · HCl в обоих процессах. Нами установлено, что с изменением природы растворителей направления превращения (I) · HCl не изменяются.

Результаты исследований по влиянию растворителей на константы скоростей перегруппировки и элиминирования (I) · HCl приведены в табл. 1. Из полученных данных следует, что наибольшая скорость процесса перегруппировки наблюдается в нитробензоле, а процесса элиминирования – в смеси двух растворителей (хлорбензол + нитробензол). Наименьшие значения скоростей обоих процессов наблюдаются в N,N-диметиланилине. Следует отметить, что природа растворителей сильнее влияет на перегруппировку (k_1 изменяется в 30 раз), чем на элиминирование (k_2 изменяется в 18 раз) (табл. 1).

Влияние растворителей на величины констант скоростей перегруппировки и элиминирования хорошо описывается в рамках уравнения Коппеля–Пальма, учитывающего как неспецифическую, так и специфическую сольватации [10]:

$$\lg k_i = \lg k_{0i} + yY + pP + eE + вB,$$

где k_i – константа скорости реакции в растворителе; k_{0i} – константа скорости реакции в газовой фазе; Y – полярность растворителя; P – поляризуемость растворителя; E и B – эмпирические параметры электрофильности и нуклеофильности растворителя; y, p, e, $в$ – коэффициенты, характеризующие чувствительность реакции к влиянию неспецифической (Y, P) и специфической (E, B) сольватации. Величина Y выражается функцией Кирквуда: $Y = (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$, где ε – диэлектрическая проницаемость растворителя. Величина P определяется по формуле: $P = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$, где n – показатель преломления растворителя.

Применение уравнения Коппеля–Пальма для описания кинетических результатов в приведенных в табл. 1 растворителях приводит к следующим выражениям:

для перегруппировки

$$\lg k_1 = -11.17 + 3.93Y + 13.52P + 0.47E - 3.04 \times 10^{-3}B \quad (r_1 = 0.994),$$

для элиминирования

$$\lg k_2 = -9.26 - 0.85Y + 13.68P + 0.62E - 3.89 \times 10^{-3}B \quad (r_2 = 0.996),$$

где r_1 и r_2 – коэффициенты корреляции.

Согласно расчетам, константы скоростей перегруппировки и элиминирования в газовой фазе на 5–8 порядков ниже, чем в растворителях. По-видимому, в газовой фазе из-за отсутствия сольватации протон H^+ сильнее связан с анионом Cl^-, чем с амином, вследствие чего снижается каталитический эффект H^+ на превращение (I).

Величину вклада отдельных параметров растворителей на реакционную способность исходного реагента можно оценить по данным табл. 2 и 3.

Ускоряющее действие поляризуемости на $\lg k_1$ и $\lg k_2$ указывает на то, что переходные состояния обеих реакций имеют полярный характер [11]. Разные знаки коэффициента полярности y для перегруппировки и элиминирования, по-види-

Таблица 2. Вклад составляющих неспецифической и специфической сольватаций растворителей на величину $\lg k_1$; 126°C

Растворитель	*yY*	*pP*	*eE*	*вB*
Хлорбензол	1.4850	5.3631	0	–0.1156
Хлорбензол + нитробензол	1.6856	5.4848	0	–0.1599
Нитробензол	1.8835	5.6051	0	–0.2037
Ацетофенон	1.8020	5.4618	0.3263	–0.6143
N,N-Диметилформамид + ацетофенон	1.8449	5.0388	0.7691	–0.7496
N,N-Диметилформамид	1.8874	4.6144	0.2119	–0.8850
N,N-Диметиланилин	1.4323	5.6308	0	–1.2833

Таблица 3. Вклад составляющих неспецифической и специфической сольватаций растворителей на величину $\lg k_2$; 126°C

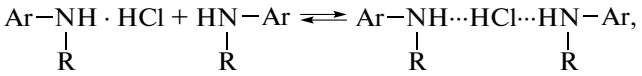
Растворитель	*yY*	*pP*	*eE*	*вB*
Хлорбензол	–0.3195	5.4282	0	–0.1479
Хлорбензол + нитробензол	–0.3627	5.5313	0	–0.2046
Нитробензол	–0.4053	5.6731	0	–0.2607
Ацетофенон	–0.3877	5.5281	0.4340	–0.7860
N,N-Диметилформамид + ацетофенон	–0.3970	5.0999	1.0230	–0.9591
N,N-Диметилформамид	–0.4061	4.6703	1.6920	–1.1323
N,N-Диметиланилин	–0.3082	5.6991	0	–1.6420

мому, свидетельствуют о том, что лимитирующие стадии этих реакций отличаются.

Возрастание k_1 с увеличением полярности растворителя свидетельствует о большем разделении зарядов в активированном комплексе по сравнению с исходным реагентом, суммарный заряд которого является более компактным [12]. Вероятно, это возможно на стадии образования σ-комплекса, положительный заряд которого стабилизирован в результате сольватации растворителем.

Тормозящий эффект нуклеофильности растворителя, вероятно, связан с комплексообразованием между (I) · HCl и молекулами растворителя состава [(I) · HCl] : [растворитель] = 1 : 1, что приводит к уменьшению протонированной формы (I), в результате чего снижается каталитический эффект HCl.

Избыток свободного основания (I) оказывает ингибирующий эффект как на перегруппировку, так и на элиминирование. В данном случае, вероятно, образуется неактивный комплекс состава [амин] : [HCl] = 2 : 1



где R – аллильный фрагмент. Константа такого равновесия для различных аминов изменяется от 50 до 10^4 [13]. Аналогичные процессы комплексообразования возможны в любом другом растворителе, обладающем значительной нуклеофильностью.

С целью выявления эффекта специфической сольватации нами исследована кислотнокатализируемая перегруппировка (I) в смешанном растворителе *м*-толуидин + нитробензол. С увеличением мольной доли *м*-толуидина суммарная константа скорости *k* расходования (I) · HCl снижается (рис. 1).

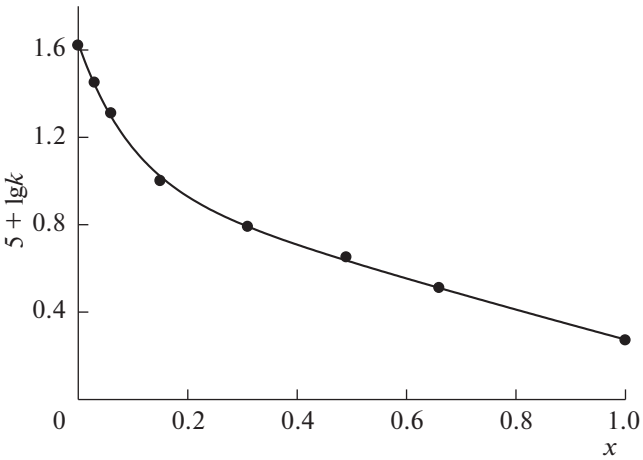


Рис. 1. Зависимость lg *k* от мольной доли (*x*) *м*-толуидина для кислотнокатализируемого превращения (I) в смешанном растворителе *м*-толуидин + нитробензол; 132°C. Обозначения см. текст.

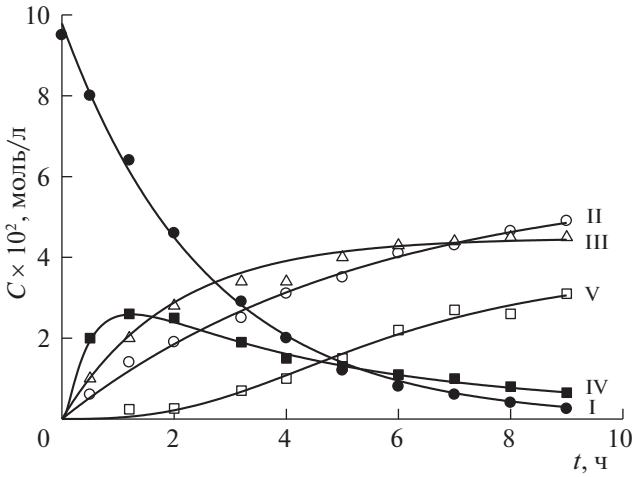


Рис. 2. Кинетические кривые изменения концентраций компонентов превращения (I) в смешанном растворителе *м*-толуидин + нитробензол; 132°C, [*м*-толуидин]$_0$ = 1.54 моль/л. Обозначения см. текст.

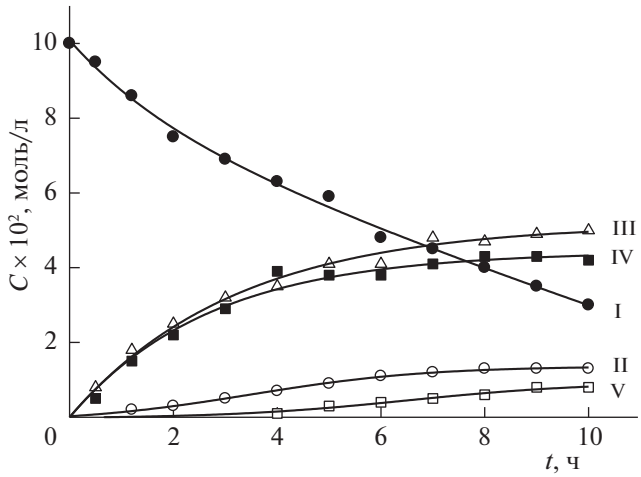
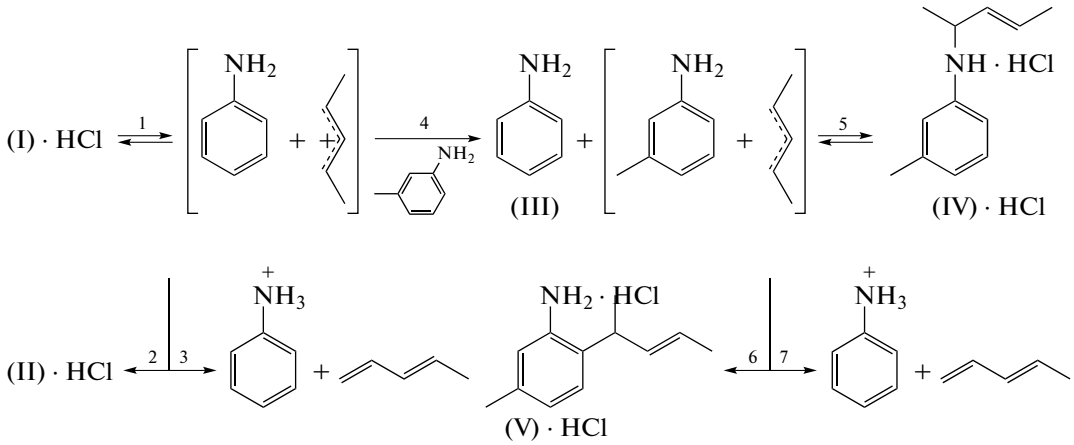


Рис. 3. Кинетические кривые изменения концентраций компонентов превращения (I) в смешанном растворителе *м*-толуидин + нитробензол; 132°C, [*м*-толуидин]$_0$ = 6.0 моль/л. Обозначения см. текст.

Такая нелинейная зависимость свидетельствует о том, что в системе смешанного растворителя один из его компонентов является инертным, а второй – способным к специфической сольватации реагентов. В рассматриваемой системе нитробензол является инертным растворителем, так как по данным авторов [14] все ароматические амины в нем мономеризованы, а в сильноосновных растворителях ассоциативное состояние аминов зависит от разности основности амина и растворителя.

Анализ продуктов превращения (I) в смешанном растворителе (*м*-толуидин + нитробензол) выявил явление межмолекулярного переноса аллильного фрагмента, что еще раз доказывает образование аллильного катиона в амино-перегруппировке Кляйзена. Кинетические кривые накопления продуктов изомеризации амина (I) приведены на рис. 2 и 3.

При высоких концентрациях *м*-толуидина (6.0 моль/л) аллильный катион с амина (I) переносится на атом азота *м*-толуидина, что приводит к высоким выходам анилина (III) и N-(1-метил-2-бутенил)-3-метиланилина (IV) (путь 1 – 4 – 5)



Перегруппировка (IV) (путь 5 – 6) затруднена вследствие образования неактивного комплекса в избытке *м*-толуидина. При его меньших концентрациях (1.54 моль/л) возможны и перегруппировки (пути 1 – 2 и 5 – 6), о чем свидетельствуют достаточно высокие выходы продуктов (II) и (V). Кинетические кривые изменения концентраций (IV) и (V) характерны для последовательной реакции, в которой сначала образуется N-алкенильное соединение (IV), приводящее в результате перегруппировки к амину (V).

Таким образом, при проведении кислотнокатализируемой амино-перегруппировки Кляйзена

N-(1-метил-2-бутенил)анилина в различных растворителях обнаружены явления комплексообразования, специфической сольватации и межмолекулярного переноса аллильного катиона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г., Шарафутдинов В.М.* Перегруппировка Кляйзена в ряду ароматических аминов. Уфа: Гилем, Башк. энцикл., 2014. 168 с.
2. *Jolidon S., Hansen H.-J.* // Helv. chim. acta. 1977. V. 60. P. 978.
3. *Castro A.M.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 6. P. 2939.
4. *Majumdar K.C., Brattacharyya T.J., Chattopadhyay B. et al.* // Synthesis. 2009. № 13. P. 2117.
5. *Абдрахманов И.Б., Шарафутдинов В.М., Нигматуллин Н.Г. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 6. С. 1273.
6. *Абдрахманов И.Б., Шарафутдинов В.М., Толстиков Г.А.* // Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. № 3. С. 620.
7. *Темникова Т.И., Семенова С.И.* Молекулярные перегруппировки в органической химии. М.: Химия, 1983. С. 256.
8. *Абдрахманов И.Б., Шарафутдинов В.М., Джемилев У.М. и др.* // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. № 9. С. 2121.
9. *Абдрахманов И.Б., Шарафутдинов В.М., Сагитдинов И.А. и др.* // Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. № 7. С. 1466.
10. *Пальм В.А.* Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. С. 360.
11. *Райхардт Х.* Растворители в органической химии. Л.: Химия, 1973. С. 152.
12. *Салем Л.* Электроны в химических реакциях. М.: Мир, 1985. С. 288.
13. *Feakins D., Last W., Shaw R.* // J. Chem. Soc. 1964. P. 2387.
14. *Царевская М., Акимова З., Андреева А.* // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. № 4. С. 346.