

А. Т. Бабаян, Т. А. Азизян, Э. М. Аракелян, С. Б. Геворкян
 и М. К. Мирзоян

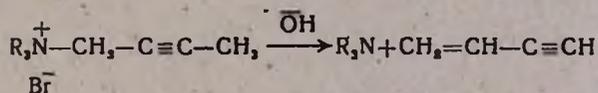
Реакции отщепления в четвертичных аммониевых соединениях

Сообщение I. Взаимодействие с водной щелочью солей, содержащих бутин-2-ильную группу

Проводимые в нашей лаборатории исследования в области не-предельных и галоидсодержащих четвертичных аммониевых солей привели к установлению ряда закономерностей относительно взаимосвязи между строением и прочностью связей в молекуле аммониевого соединения [1—7]. Эти исследования освещали интересующие нас вопросы лишь с качественной стороны. Для получения более точных сведений и составления количественной картины изучаемых явлений нами начаты кинетические исследования реакций отщепления в четвертичных аммониевых соединениях.

Ввиду сложности постановки исследований по механизму реакции двойного отщепления, которое имеет место при наличии галоида в группах, входящих в аммониевый комплекс, мы в первую очередь занялись изучением реакции щелочного расщепления β, γ -непредельных четвертичных аммониевых солей, не содержащих галоида.

Настоящее сообщение посвящено реакции взаимодействия с водной щелочью четвертичных солей аммония, содержащих бутин-2-ильную группу:



Изучались следующие соли: бромистый триметил-(бутин-2-ил)-аммоний (I), хлористый диметилбензил-(бутин-2-ил)-аммоний (II), бромистый диметилди-(бутин-2-ил)-аммоний (III), бромистый метилтри-(бутин-2-ил)-аммоний (IV) и бромистый аллилтри-(бутин-2-ил)-аммоний (V). Анализы этих солей и температуры плавления приведены в таблице 1.

Кинетика реакции изучена титрометрическим определением количества амина, образующегося при расщеплении соли. Определение порядка реакции проведено варьированием концентраций соли и щелочи в интервале 1—2 моль/л при постоянной температуре 40°.

Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 2. Как видно из этих данных, константы скорости реакции щелочного расщепления, вычисленные по уравнению реакции второго порядка, во всех сериях опытов для данной соли при постоянной температуре

Таблица 1
Синтезированные четвертичные аммониевые соли I—V

Аммониевая соль	Выход в %	Т. пл. в °С	Ионный галлоид в %		Азот в %	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
I	70	46—50	41,8	41,7	—	—
II	98	165—166	16,11	15,88	—	—
III	87	145—149	33,79	34,08	6,25	6,09
IV	70	стекло-видная масса	29,30	29,80	5,39	5,20
V	53	170—175	26,80	27,10	4,97	4,76

остаются постоянными независимо от начального соотношения концентраций компонентов.

По данным таблицы построены графики в координатах $\frac{C_0}{C} - 1 = f(t)$ для равных концентраций и в координатах $\frac{1}{a-b} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = f(t)$ для неравных концентраций компонентов.

Полученные графические изображения показывают линейную зависимость и подтверждают наличие реакции второго порядка (рисунки 1 и 2).

Для наглядности приводим краткую сводную таблицу, иллюстрирующую зависимость величины константы скорости реакции щелочного расщепления от природы остальных входящих в аммониевый комплекс групп.

Аммониевая соль	K_2 л/мол. мин.
I. $(CH_3)_3N^+ - \underset{Br^-}{CH_2} - C \equiv C - CH_3$	0,95
II. $(CH_3)_3N^+ \begin{cases} CH_2 - C_6H_5 \\ CH_2 - C \equiv C - CH_3 \end{cases} \underset{Cl^-}{}$	1,91
III. $(CH_3)_3N^+ - \underset{Br^-}{(CH_2 - C \equiv C - CH_3)_2}$	5,51
IV. $CH_3N^+ \underset{Br^-}{(CH_2 - C \equiv C - CH_3)_2}$	3,40
V. $CH_2 = CH - CH_2 - \underset{Br^-}{N^+} - (CH_2 - C \equiv C - CH_3)_2$	5,51

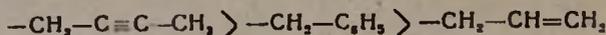
Из этих данных видно, что замена одной метильной группы на бензильную группу (соли I и II) ровно в два раза ускоряет реакцию. Замена одной метильной группы на бутин-2-ильную (соли I и III)

Таблица 2

время в минутах	C ₀ соли в 2-моль=0,001 C ₀ КОН в 2-моль=0,001			C ₀ соли в 2-моль=0,001 C ₀ КОН в 2-моль=0,002			C ₀ соли в 2-моль=0,002 C ₀ КОН в 2-моль=0,001		
	количество образовавшегося амина в 2-моль=x	$K_2 = \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C \cdot t}$ в л/мол. мин.	$\frac{C_0}{C} - 1$	количество образовавшегося амина в 2-моль=x	$K_2 = \frac{2,303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ в л/мол. мин.	$\frac{1}{a-b} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$	количество образовавшегося амина в 2-моль=x	$K_2 = \frac{2,303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ в л/мол. мин.	$\frac{1}{a-b} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$
Соль I									
60	0,000054	0,9513	0,06	0,000105	0,95	22,43			
120	0,0001025	0,9517	0,1142	0,000195	0,952	49,01			
180	0,0001465	0,947	0,172	0,0002725	0,953	74,45			
240	0,0001865	0,954	0,23	0,00034	0,954	99,34			
300	0,0002235	0,959	0,29	0,00040	0,958	124,83			
Соль II									
60	0,0001025	1,9003	0,1142	0,0001975	1,9337	50,38			
120	0,0001863	1,9079	0,2289	0,0003438	1,9334	100,72			
180	0,0002563	1,9145	0,3447	0,000450	1,9052	149,00			
240	0,0003138	1,9048	0,4573	0,0005438	1,948	203,00			
300	0,0003638	1,9061	0,5718	0,0006125	1,9408	252,00			
360	—	—	—	0,0006675	1,9298	301,90			
Соль III									
60	0,00025	5,55	0,31	0,0004375	5,465	142,4	0,00043	5,342	139,2
120	0,0003937	5,41	0,64	0,0006625	5,592	296,7	0,000638	5,396	276,0
180	0,000500	5,55	1,00	0,0007715	5,493	429,4	0,000678	5,419	425,1
240	0,000575	5,63	1,35	0,0008563	5,542	588,1	0,000843	5,449	568,0
300	0,0006225	5,48	1,65	0,0008938	5,498	740,4	0,000887	5,327	694,0
360	0,0006625	5,46	1,91	0,0009058	4,92	768,6	0,000900	4,74	740,4
Соль IV									
60	0,000175	3,53	0,212	0,000315	3,45	89,6	0,0003125	3,41	88,9
120	0,00029	3,40	0,408	0,000485	3,21	164,0	0,00050	3,37	176,1
180	0,0003825	3,44	0,619	0,000625	3,37	263,2	0,000625	3,36	263,2
240	0,0004575	3,51	0,843	0,000715	3,39	353,4	0,000725	3,50	365,1
300	0,000505	3,40	1,02	0,00078	3,40	442,8			
360	0,0005475	3,36	1,209	0,000842	3,61	565,2			
Соль V									
60	0,00025	5,55	0,33	0,000425	5,23	136,4			
120	0,000405	5,67	0,67	0,0006375	5,25	273,9			
180	0,00050	5,55	1,00	0,000775	5,56	434,9			
240	0,0005752	5,64	1,35	0,000835	5,25	547,8			
300	0,0006187	5,4	1,62	0,000863	4,74	617,9			
360	0,0006562	5,309	1,908						

ускоряет реакцию более чем в 5,5 раз. Даже с учетом статистического эффекта (наличие двух бутин-2-ильных групп в соли III против одной бутин-2-ильной группы в соли I), ускоряющее влияние бутин-2-ильной группы остается значительным. Замена метильной группы на аллильную (соли IV и V) увеличивает скорость реакции в 1,6 раза.

Согласно этим данным, по своему влиянию на скорость расщепления аммониевой соли названные группы располагаются в следующем порядке:



Ряд этот понятен, если считать, что легкость протонизации водорода в отщепляющейся бутин-2-ильной группе должна увеличиваться с

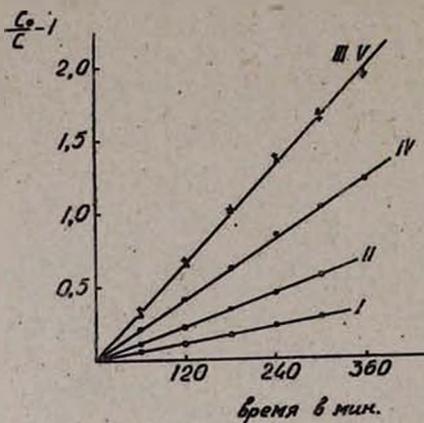


Рис. 1. График зависимости

$$\frac{C_0}{C} - 1 = f(t) \text{ для солей I-V}$$

(Δ III+V).

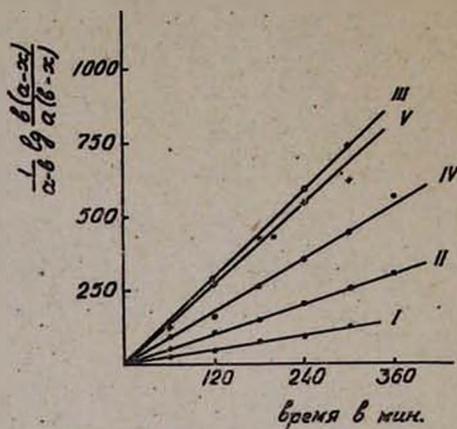


Рис. 2. График зависимости

$$\frac{1}{a-b} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = f(t) \text{ для солей I-V.}$$

накоплением электрооакцепторных групп у азота. Эти данные согласуются с предположением о том, что при щелочном расщеплении аммониевой соли решающим фактором в реакции отщепления β, γ -непредельной группы является степень склонности к протонизации водорода δ -положения этой группы.

Сравнение констант скоростей реакций расщепления солей III и IV показывает, что замена второй метильной группы на бутин-2-ильную резко уменьшает константу скорости реакции расщепления от 5,5 до 3,4. С учетом статистического фактора скорость реакции отщепления винилацетилена в соли IV становится почти равной скорости его отщепления в соли I, лишь немногим превышая его. Все это свидетельствует о наличии и других факторов, имеющих влияние на скорость реакции отщепления в аммониевых соединениях.

Описание опытов

В круглодонную колбу емкостью в 200 мл, снабженную капилляром и шариковой насадкой, соединенной с небольшим нисходящим холодильником и системой поглотителей, содержащих титрованное количество кислоты, вносилось 0,5 мл титрованного раствора четвертичной аммониевой соли, затем другой микропипеткой добавлялось 0,5 мл титрованного раствора едкого кали, колба быстро соединялась с системой, закрывался зажим в капиллярной трубке, и реакционная

колба погружалась в термостат при 40° на определенное время. По истечении этого времени колба (не выключенная из системы) охлаждалась, и через капиллярную трубку добавлялось 100 мл воды. Капилляр закрывался зажимом, и реакционная колба вновь опускалась в термостат, и в вакууме при 40° отгонялась вода вместе с образовавшимся амином до половины общего объема. Затем колба охлаждалась, содержимое приемника и промывалок переносилось в мерную колбу, и обратным титрованием избытка кислоты определялось количество амина, образовавшегося в результате щелочного расщепления аммониевой соли. Отдельным опытом было установлено, что при таком разбавлении, которое имеется в наших опытах, при отгонке амина и воды в вакууме расщепление соли не имеет места.

В ы в о д ы

Реакция отщепления винилацетилена при щелочном расщеплении четвертичных аммониевых солей, содержащих бутин-2-ильную группу, протекает по бимолекулярному механизму E2.

Замена метильной группы на бутин-2-ильную, бензильную или аллильную группу, ускоряет реакцию щелочного расщепления солей триалкил-(бутин-2-ил)-аммония. Полученные данные согласуются с предположением о том, что при щелочном расщеплении аммониевой соли решающим фактором в реакции отщепления β,γ-непредельной группы является степень склонности к протонизации водорода δ-положения этой группы.

Институт органической химии
АН Арм ССР

Поступило 19 VII 1962

**Ս. Թ. Բաբայան, Ց. Ա. Ազիզյան, Է. Մ. Առաքելյան,
Ս. Բ. Գևորգյան և Մ. Կ. Միրզոյան**

**ԱՆՋԱՏՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ**

Հաղորդում I: Բուտին-2-իլ խումբ պարունակող աղերի փոխներգործությունը ջրային հիմքի նեո

Ա մ ֆ ո թ ո լ մ

Չհաջեցած և հալոգենալիլ խմբեր պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի բնագավառում մեր լաբորատորիայում կատարվող աշխատանքները հանգեցրին ամոնիումային միացութիւնների մոլեկուլներում կառուցվածքի և կապերի ամրութիւն միջև փոխադարձ կապի մի շարք օրինաչափութիւնների հայտնաբերմանը:

Հետազոտվող երևույթների մասին ավելի ճշգրիտ տեղեկութիւններ ստանալու և հարցերի քանակական պատկերը պարզելու համար սկսված են անջատման ռեակցիաների կինետիկայի ուսումնասիրութիւններ չորրորդային ամոնիումային միացութիւններում:

Ներկա աշխատանքը նվիրված է ջրալին հիմքի հետ բուտին-2-իլ խումբ պարունակող չորրորդալին ամոնիումալին աղերի (1—V) փոխներգործման ուսկցիալին, որը հանգեցնում է համապատասխան երրորդալին ամինի և վինիլացետիլենի:

Ռեակցիալի կինետիկան ուսումնասիրել ենք աղի ճեղքման ժամանակ առաջացած ամինի քանակի տիտրամետրիկ որոշմամբ: Ռեակցիալի կարգի որոշումը կատարել ենք աղի և հիմքի կոնցենտրացիաների փոխոխումով՝ 1—2 մոլլ: սահմաններում և հաստատուն ջերմաստիճանում (40°):

Փորձնական տվյալները բերված են 2 աղյուսակում: Այլ տվյալների հիման վրա կառուցվել են գրաֆիկներ, որոնք հաստատում են, որ բուտին-2-իլ խումբ պարունակող ամոնիումալին աղերի հիմնալին ճեղքման ժամանակ անշատման ուսկցիան ընթանում է բիմոլեկուլալին մեխանիզմով (E2):

Ցույց է արված նաև, որ մեթիլ խմբի փոխարինումը բուտին-2-իլ, լենզիլ կամ ալիլ խմբով արագացնում է տրիալիլ- (բուտին-2-իլ)-ամոնիումալին աղերի հիմնալին ճեղքման ուսկցիան: Ստացված տվյալները համապատասխանում են այն. կինետիկային, որ ամոնիումալին աղի հիմնալին ճեղքման ժամանակ β , γ -չհանգեցած խմբի պոլման ուսկցիալի որոշիչ դորժնը հանդիսանում է ալիլ խմբի ծղիբքում գանվող ջրածնի պրոտոնացման հակումը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Կ. Բաբայան, Ա. Ա. Գրիգորյան, ԶՕԽ 29, 386 (1956).
2. Ա. Կ. Բաբայան, Ա. Ա. Գրիգորյան, Ա. Ն. Գրիգորյան, ԶՕԽ 27, 1827 (1957).
3. Մ. Գ. Ինձիկյան, Շ. Տրմանյան, Ա. Կ. Բաբայան, Իզվ. ԱՆ ԱրմՇՇՐ, ԽՆ 10, 213 (1957).
4. Ա. Կ. Բաբայան, Ա. Ա. Գրիգորյան, Գ. Կ. Մարտիրոսյան, ԶՕԽ 29, 386 (1959).
5. Ա. Կ. Բաբայան, Մ. Գ. Ինձիկյան, Գ. Բ. Բաղճարյան, ԴԱՆ ՇՇՇՐ 132, 1334 (1960).
6. Ա. Կ. Բաբայան, Մ. Գ. Ինձիկյան, Գ. Բ. Բաղճարյան, ԶՕԽ 31, 611 (1961).
7. Ա. Կ. Բաբայան, Մ. Գ. Ինձիկյան, Գ. Բ. Բաղճարյան, ԴԱՆ ԱրմՇՇՐ 34, 75 (1962).