

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+547.759.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXXII. КИНЕТИКА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ
 ДИАЛКИЛПРОПАРГИЛ- γ -АРИЛ (ИЛИ АЛКЕНИЛ)-
 ПРОПАРГИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

И. А. АБРАМЯН-БАБАЯН и А. Т. БАБАЯН

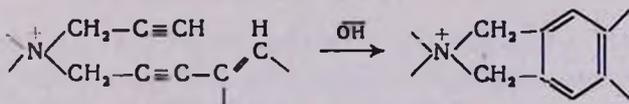
Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 20 V 1971

Показано, что катализируемая едким кали внутримолекулярная циклизация четвертичных аммониевых солей, содержащих пропаргильную и γ -фенил- или γ -алкенил-пропаргильную группы, протекает по первому порядку по каждому из реагентов. Найдена температурная зависимость констант скорости циклизации ряда аммониевых солей. Вычислены значения энтропий и энтальпий активации.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 2.

Четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с пропаргильной группой γ -арил (или алкенил)пропаргильную группу, под каталитическим действием водных растворов щелочей подвергаются внутримолекулярной циклизации, образуя производные изоиндолия [1].



Настоящая работа посвящена изучению кинетики циклизации ряда аммониевых солей.

Так как исходные аммониевые соли и продукты их циклизации поглощают ультрафиолетовый свет в различных областях спектра, то оказалось возможным следить за ходом циклизации по изменению оптической плотности реакционной смеси.

Путем варьирования начальных концентраций аммониевой соли и щелочи в интервалах 0,07—0,300 и 0,007—0,750 М соответственно (табл. 1) было показано, что скорость (W) и константа скорости (k) циклизации выражаются уравнениями:

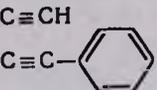
$$w = k \cdot C_{\text{OH}^-} \cdot C = k' \cdot c \quad (1)$$

$$k = \frac{2,303}{t \cdot C_{\text{OH}^-}} \lg \frac{C_0}{C} \quad (2)$$

где C_{OH^-} — концентрация едкого кали; C_0 — начальная концентрация соли; C — концентрация соли ко времени t .

Таблица 1

Константы скорости циклизации четвертичных аммониевых солей при варьировании исходных концентраций соли и щелочи

С о л ь	Т°, С	C_0 , М	C_{OH^-} , М	$C_0 : C_{\text{OH}^-}$	$k \cdot 10^3$, л/моль·сек
$(C_2H_5)_2N^+$ 	39,5	0,3004	0,1540	2:1	3,51
		0,1502	0,0770	2:1	3,34
		0,1502	0,1153	1,3:1	3,33
	44,0	0,0750	0,7500	1:10	3,94
		0,3750	0,3750	1:5	3,94
		0,0750	0,1810	1:2,4	3,88
		0,0750	0,0750	1:1	3,84
		0,0750	0,0370	1:0,5	3,99
		0,0750	0,0075	1:0,1	3,89
$(CH_3)_2N^+$	34,0	0,1680	0,0730	2,3 : 1	3,18
		0,1680	0,1460	1,15:1	3,30

Так как измеряемыми непосредственно параметрами являются оптические плотности реакционной смеси, то отношение C_0/C удобнее заменить отношением $D_0 - D_\infty / D - D_\infty$ и привести уравнение (2) к виду:

$$k = \frac{2,303}{t \cdot C_{\text{OH}^-}} \lg \frac{D_0 - D_\infty}{D - D_\infty} \quad (3)$$

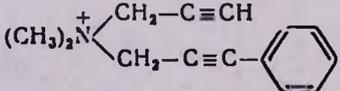
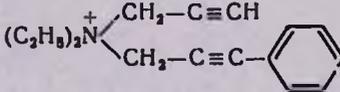
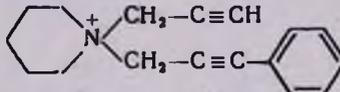
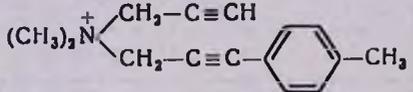
где D_0 и D_∞ — начальная и конечная оптические плотности реакционной смеси при избранной длине волны, которые могут быть найдены по градуировочным прямым в координатах C , D ; D — оптическая плотность ко времени t .

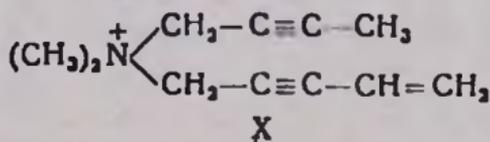
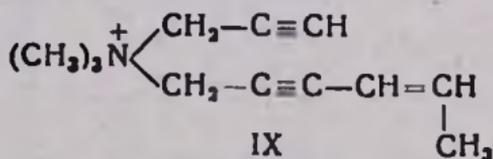
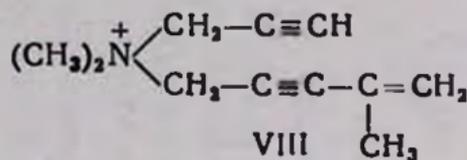
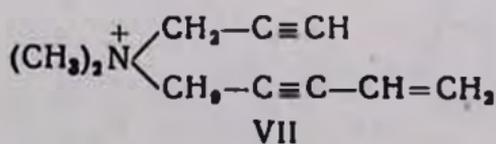
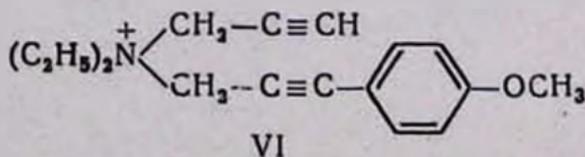
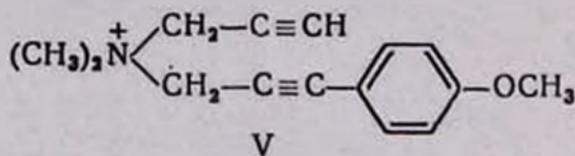
Чтобы выяснить, зависят ли результаты измерений от выбора длины волны, оптические плотности для расчета константы скорости циклизации бромистого диэтилпропаргил-(γ -фенилпропаргил)-аммония при 39,5° были измерены при 242 и 277 μm — в максимумах поглощения исходной и циклизованной солей. Оказалось, что значения констант одинаковы и равны $3,34 \cdot 10$ и $3,51 \cdot 10^{-3}$ л/мол. сек, соответственно.

Константы скорости циклизации всех изученных аммониевых солей приведены в таблице 2. В этой же таблице приведены вычисленные значения энергий, энтальпий и энтропий активации и констант скорости при 25°.

Таблица 2

Результаты циклизации четвертичных амминовых солей. λ — длина волны, при которой велись измерения; E — энергия активации; A — предэкспоненциальный множитель; ΔH^\ddagger — энтальпия активации; ΔS^\ddagger — энергия активации; k_{25° — константа скорости циклизации при 25°

С о л ь	λ , н.м	T, °C	$k \cdot 10^3$, л/моль·сек	E, ккал	lg A	ΔH^\ddagger , ккал	ΔS^\ddagger , энтр. ед.	$k \cdot 10^3$, л/моль·сек (25°)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
 I	242,0	39,5	1,020	26,6	15,63	26,02	10,99	0,1318
		44,5	2,100					
		49,0	3,630					
 II	242,0	18,5	0,310	22,4	13,24	21,82	10,05	0,6266
		29,5	1,130					
		35,0	2,150					
		39,5	3,340					
		44,5	6,310					
		49,6	8,750					
		59,5	32,900					
71,8	98,930							
 III	242,0	29,8	0,460	25,0	14,82	24,45	7,28	0,2754
		44,5	3,920					
		49,5	7,000					
		54,5	13,300					
		60,0	22,600					
		70,5	83,600					
 IV	246,0	40,3	0,654	27,4	15,98	26,85	12,59	0,0692
		44,4	1,152					
		49,6	2,450					
		54,6	4,850					
		62,0	11,200					



Продолжение таблицы 2

2	3	4	5	6	7	8	9
254,0	50,5 60,3 70,5 79,5	0,238 0,930 3,610 14,070	32,9	18,55	32,34	24,36	0,0245
254,0	29,9 50,0 60,2 70,1 79,8	0,390 5,850 18,198 57,380 180,200	25,9	15,30	25,33	9,46	0,1928
270,0	24,5 29,2 34,0	0,820 1,490 3,300	26,5	16,34	25,89	14,22	0,8072
273,4	20,0 24,0 30,0 34,5 40,0 50,0 70,0	0,545 1,159 2,125 4,440 7,260 29,800 272,000	24,8	15,26	24,24	9,29	1,1020
273,4	34,0 40,5 45,4 50,6	2,570 6,500 12,700 24,800	27,4	16,95	26,85	17,03	0,6457
232,0	49,5 54,8 59,3	0,246 0,435 0,620	20,9	10,56	20,32	-12,19	0,0167

Зависимость между $\lg A$ и E для всех изученных солей не является линейной (рис.), однако точки, соответствующие солям I—V, содержащим γ -арилпропаргильную группу, ложатся на одну прямую и, по-видимому, образуют изокинетическую серию. График зависимости $\lg k = f(1/T)$ для этих солей образует пучок прямых, пересекающихся в точке, соответствующей изокинетической температуре ($\beta_1 \approx 400^\circ\text{K}$), рассчитанной по уравнению $\beta = \frac{dE/d \lg A}{4,574}$. Возможно, что соли VII—

IX, содержащие γ -алкенилпропаргильную группу, также образуют изокинетическую серию, так как соответствующие им точки в координатах $\lg A$, E ложатся на одну прямую, наклон которой равен изокинетической температуре, найденной по точке пересечения пучка прямых в координатах $1/T$, $\lg k$ ($\beta_2 \approx 335^\circ\text{K}$). Исключение составляет соль X, для которой наблюдается отрицательное значение ΔS^\ddagger .

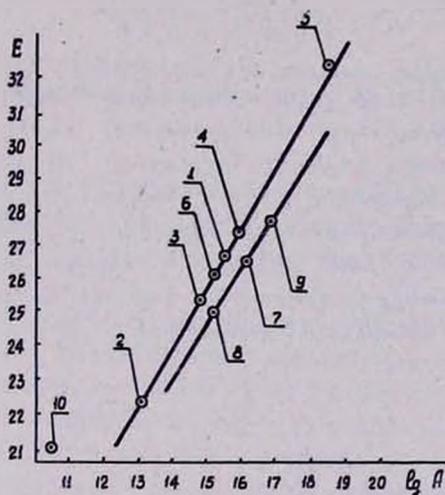


Рис. Зависимость между $\lg A$ и энергией активации аммониевых солей I—X.

Вполне вероятно, что изменение структуры изученных солей приводит к изменению механизма циклизации.

Описание эксперимента

Исходные аммониевые соли получены по известным прописям [2]. Применялась следующая методика эксперимента. Смесь титрованных водных растворов аммониевой соли и едкого кали термостатировалась. Через определенные промежутки времени отбирались пробы, которые разбавлялись до концентраций $10^{-3} - 10^{-4}$ М, удобных для определения оптических плотностей на спектрофотометре СФ-4А при длинах волн, соответствующих максимальной разности поглощения исходной и циклизованной солей. Константы скорости вычислялись согласно уравнению

(3)—по наклону логарифмических анаморфоз кинетических кривых в координатах $t, \lg \frac{D_0 - D_\infty}{D - D_\infty}$. Для каждой выбранной длины волны пред-варительно находилась зависимость между концентрацией растворов исходной и циклизованной солей и их оптической плотностью, то есть строились градуировочные прямые для нахождения D_0 и D_∞ .

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱԿԱՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

ԼՄԽԽԻ. ԳԻԱԿԿԻՊՐՈՊԱՐԳԻԼ- Դ-ԱՐԻԼ(ԿԱՄ ԱԿԵՆԻԼ)-ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄԱԿԱՆ
ԱՂԵՐԻ ՆԵՐՄՈՆԵԿՈՒԱՑԻՆ ՑԻԿԼՈՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ի. Հ. ԱՐԲԱՀԱՄՅԱՆ-ԲԱՐԱՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված են մի շարք ամոնիումական աղերի ներմուծկուլային ցիկլացման արագութունները: Ամոնիումական աղերի և ցիկլացման կատալիզատոր հանդիսացող կալիումի հիդրօքսիդի սկզբնական կոնցենտրացիաների փոփոխելու եղանակով ցույց է տրված, որ ռեակցիան առաջին կարգի է ըստ աղի և ըստ հիդրօքսիդի: Տվյալները բերված են 1 աղյուսակում:

Ուսումնասիրված է նաև ցիկլացման արագության հաստատունների կախումը շերմաստիճանից (աղյուսակ 2): Գտնված են ակտիվացման էներգիան և էնտրոպիան: Գրաֆիկորեն կառուցված է $\lg A$ -ի և E -ի միջև եղած կախումը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабаян, И. А. Абрамян, ДАН Арм. ССР, 48, 54 (1969).
2. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабаян, ЖОРХ, 6, 1161 (1970).