

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

Г. М. СЕФЕРЯН и Ш. А. МАРКАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 IX 1990

Методами ЯМР  $^1\text{H}$  и газометрии изучены кинетика и механизм реакции трихлоруксусной кислоты с диметилсульфоксидом в области высоких концентраций реагентов. Методом ЯМР  $^1\text{H}$  обнаружены два промежуточных вещества, которые получаются в результате непосредственной реакции трихлоруксусной кислоты с диметилсульфоксидом. Предложен механизм реакции.

Рис. 2, библиографические ссылки 5.

Известно [1, 2], что система диметилсульфоксид—трихлоруксусная кислота (ДМСО—ТХУК) является источником трихлорметильных анионов и предложена для получения трихлоркарбанионов. В работе [2] исследована кинетика декарбоксилирования ТХУК в ДМСО при малых ( $10^{-5} \div 10^{-4}$  моль/л) концентрациях ТХУК и не рассматривалось участие ДМСО в качестве реагента.

Однако нуклеофильные свойства диалкилсульфоксидов и их способность образовывать донорно-акцепторные комплексы [3] не исключают возможности непосредственной реакции между ДМСО и ТХУК с участием донорной SO- и акцепторной CCl<sub>3</sub>-групп. Естественно, что протекание этой реакции можно исследовать при сравнимых больших концентрациях реагентов. Вместе с тем следует ожидать изменения реакционной способности ДМСО в зависимости от концентрации [4].

Целью настоящей работы было установление роли ДМСО в качестве реагента и изучение механизма его реакции с ТХУК. Кроме того, полученные данные помогут выбрать более оптимальные условия для синтеза трихлоркарбинолов.

### Экспериментальная часть

Использованы свежеперегнанный под вакуумом ДМСО и перекристаллизованная из толуола ТХУК. Молярное соотношение ДМСО—ТХУК изменялось в интервале от 5:1 до 15:1. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  реакционных смесей снимались на спектрометре «TESLA BS 497» (100 МГц). В качестве внутреннего стандарта использовался гексаметилдисилоксан. Для получения кинетических кривых выделения CO<sub>2</sub> использовался специальный реактор с магнитной мешалкой, позволяющий термостатировать реакционную смесь. Температурный интервал измерений 25 ÷ 50°.

## Результаты и их обсуждение

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах реакционных смесей, кроме сигнала хлороформа, являющегося основным продуктом реакции, обнаружены следующие сигналы (м. д.): а) 3,4 (синглет), б) 3,1—3,2 (синглет), в) 8,0—8,4 (синглет), причем последние два со временем сдвигаются в сторону слабого поля. Необходимо отметить, что ширина этих сигналов в течение реакции практически не меняется ( $\Delta\nu < 1$  Гц). Это означает, что протоны, обуславливающие эти сигналы, не подвергаются обменным процессам, т. е. они не принадлежат гидроксильным или карбоксильным группам.

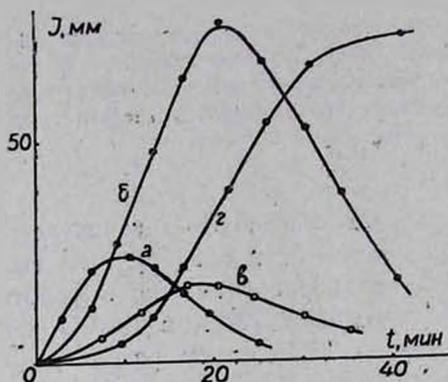


Рис. 1. Зависимость интенсивности сигналов от времени для молярного соотношения ДМСО:ТХУК = 14,2:1 и  $t = 34^\circ$ . Значения химических сдвигов этих сигналов следующие  $\delta$ , (м. д.): а) 3,4; б) 3,1—3,2; в) 8,0—8,4; г) кинетическая кривая образования хлороформа

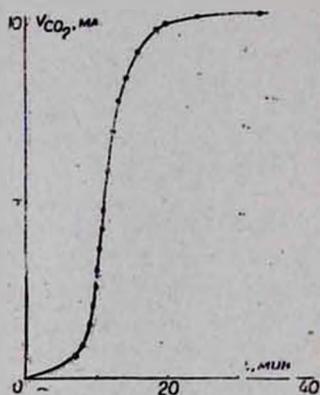


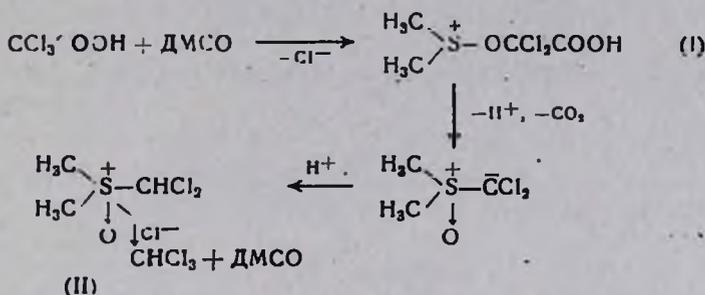
Рис. 2. Зависимость объема выделившегося  $\text{CO}_2$  от времени для молярного соотношения ДМСО:ТХУК = 14,2:1,  $t = 31^\circ$ .

Зависимости интенсивностей ЯМР  $^1\text{H}$  сигналов от времени для молярного соотношения ДМСО:ТХУК = 14,2:1 при  $t = 34^\circ$  приведены на рис. 1. Подобный ход кинетических кривых получается и при различных начальных концентрациях ТХУК, а также в смешанных растворителях ДМСО— $\text{CCl}_4$  и ДМСО— $\text{C}_6\text{D}_6$ . Во всех случаях отношение площадей сигналов (б) и (в) равно приблизительно 6:1 и остается постоянным в течение реакции. Следовательно, протоны, дающие сигналы (б) и (в), принадлежат одному и тому же веществу. Необходимо отметить, что максимальная скорость образования хлороформа совпадает с максимальной концентрацией предполагаемого промежуточного продукта II, имеющего сигналы при 3,1—3,2 и 8,0—8,4 м. д. в ЯМР  $^1\text{H}$  спектре. При использовании в тех же условиях дейтерированного ДМСО (ДМСО— $\text{d}_6$ ) сигналы (а) и (б) не наблюдаются. Это указывает на то, что группы, соответствующие сигналам (а) и (б), происходят от ДМСО. Одновременно следует, что хлороформ образуется в результате превращения группы, дающей сигнал (в).

С помощью  $\text{AgNO}_3$  обнаружено, что в ходе реакции выделяется хлорид-ион, причем кинетика его выделения в начале реакции сходна с кинетикой изменения сигнала при 3,4 м. д.

На рис. 2 приведена зависимость объема выделившегося  $\text{CO}_2$  от времени для молярного соотношения  $\text{DMCO}:\text{ТХУК} = 14,2:1$  и  $t = 34^\circ$ . Максимальная скорость выделения  $\text{CO}_2$  совпадает с максимумом интенсивности сигнала (а). Это означает, что  $\text{CO}_2$  получается из предполагаемого промежуточного вещества I.

На основании полученных данных предлагается следующий механизм реакции:



В пользу того, что в предложенном механизме в начальной стадии участвуют недиссоциированные молекулы ТХУК, указывает то обстоятельство, что даже в бинарных системах сульфоксид—сильная кислота не происходит протонизации единичной молекулы сульфоксида [5].

Таким образом, при высоких концентрациях декарбоксилирование ТХУК происходит за счет непосредственной реакции ДМСО и ТХУК, и это обстоятельство необходимо учитывать при проведении соответствующего синтеза.

ՏՐԻԺԼՈՐԲԱՑԻԱԿԱՆ ԵՎ ԴԻՄԵԹԻԼՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴԻ ՄԻՋԵՎ ԸՆԹԱՑՈՂ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԵՎ ՄԵԿԱՆԻԶՄԸ

Գ. Մ. ՍԵՖԵՐԻԱՆ և Շ. Ա. ՄԱՐԿԱՐԻԱՆ

ՄՄԻ— $^1\text{H}$  և զազաշափական մեթոդներով ուսումնասիրված է տրիքլորօքսացիաթթվի (ՏՔՔԹ) և դիմեթիլսուլֆօքսիդի (ԴՄՍՕ) միջև ընթացող ռեակցիայի կինետիկան և մեխանիզմը ռեագենտների բարձր կոնցենտրացիոն տիրույթում: Հայտնաբերված են երկու միջանկյալ նյութեր, որոնք ստացվում են ՏՔՔԹ-ի և ԴՄՍՕ-ի անմիջական փոխազդեցությունից: Առաջարկված է ռեակցիայի մեխանիզմը:

THE KINETICS AND MECHANISM OF THE REACTION BETWEEN TRICHLOROACETIC ACID AND DIMETHYLSULFOXIDE

G. M. SEFERIAN and Sh. A. MARKARIAN

The kinetics and mechanism of the reaction between trichloroacetic acid and dimethylsulfoxide in high concentrations range of the reagents

by H'NMR spectroscopy and gasometric methods have been studied. By H'NMR spectrum analysis two intermediate compounds obtained as a result of the direct reaction between trichloroacetic acid and dimethylsulfoxide have been detected. A mechanism of the reaction has been suggested.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Atkins P. J., Wassef W. N.* — J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, v. 140, p. 283.
2. *Atkins P. J., Gold V.* — J. Chem. Soc., Perkin Trans., 11, 1984, № 7, p. 1, 2, 9.
3. *Oki M., Oka I., Sakaguchi K.* — Bull. Chem. Soc., Japan, 1969, v. 42, p. 2944.
4. *Markarian S. A., Grigorian K. R., Simonian L. K.* — J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1937, v. 83, № 4, p. 1189.
5. *Маркарян Ш. А.* — ЖФХ, 1986, т. 60, № 10, с. 2616.

*Армянский химический журнал, т. 44, № 6, стр. 336—340 (1991 г.)*

УДК 541.124.2/7:541.64

### СИСТЕМА ПЕРОКСИД—ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ ДИЭТАНОЛАМИНА С АКРИЛОНИТРИЛОМ И АКРИЛАМИДОМ—ИНИЦИАТОР РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Г. С. СИМОНЯН, Р. М. АКОПЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 29 X 1990

Исследованы реакции акрилонитрила (АН) и акриламида (АА) с диэтанолмином (ДЭоЛА) в растворе диметилформаида (ДМФ) и в водной среде в интервале температур 20—40°. Показано, что исследуемые реакции бимолекулярны, по компонентам—первого порядка. В водных растворах значения констант скоростей реакции намного больше, чем в ДМФ, что объясняется разницей полярностей растворителей. Разработан метод хроматографического разделения исходных вторичных аминов от продуктов реакций—соответствующих третичных аминов. Продукты исследуемых реакций в сочетании с пероксидом бензоила (ПБ) или персульфатом калия (ПК) вызывают полимеризацию АН в ДМФ и АА в водном растворе, причем продукт реакции АН+ДЭоЛА менее эффективен, чем продукт реакции АА+ДЭоЛА.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 6.

Окислительно-восстановительные системы пероксид—амин используются в качестве инициаторов полимеризации виниловых мономеров при комнатной температуре. В работе [1] показано, что реакция пероксид-алифатический первичный или вторичный амин протекает преимущественно по нерадикальному механизму. В некоторых системах пероксид—амин, особенно в неводных растворах, ярко выражен эффект «клетки». Так, в работе [2] отмечается, что в ДМФ система ПБ—ДЭоЛА не иницирует полимеризацию АН. Причина—сильно выраженный эффект «клетки» и нерадикальный путь реакции. Сог-