

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

96. Изучение механизма взаимодействия окисей олефинов с карбазолами в щелочной среде

I. Кинетика взаимодействия окиси пропилена с 3-нитрокарбазолом

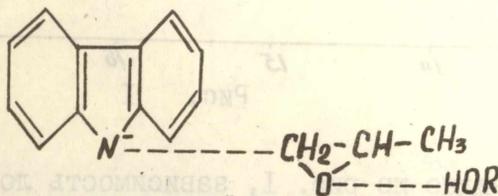
И.П.Жеребцов, В.П.Лопатинский, С.П.Юдина, З.А.Мичурина

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Реакции веществ, обладающих подвижным атомом водорода (аминов, амидов, спиртов) с окисями олефинов широко известны [1-5]. Авторы многих работ указывают, что растворитель играет определенную роль в этих процессах, способствуя, например, раскрытию эпоксидного кольца и т.д.

В реакциях окисей олефинов с веществами, содержащими подвижный атом водорода, в условиях основного катализа существенную роль играет образование аниона реагента.

При изучении реакции 3-нитрокарбазола (3-нк) с окисью пропилена в условиях основного катализа нами была сделана попытка оценить влияние среды как на ионизацию 3-нк, так и на стадию взаимодействия 3-нк с окисью пропилена. Лимитирующая стадия взаимодействия 3-нк с окисью пропилена, вероятно, как многие другие [1-5], идет через тримолекулярный комплекс, состоящий из окиси пропилена, аниона 3-нк и растворителя (спирта):

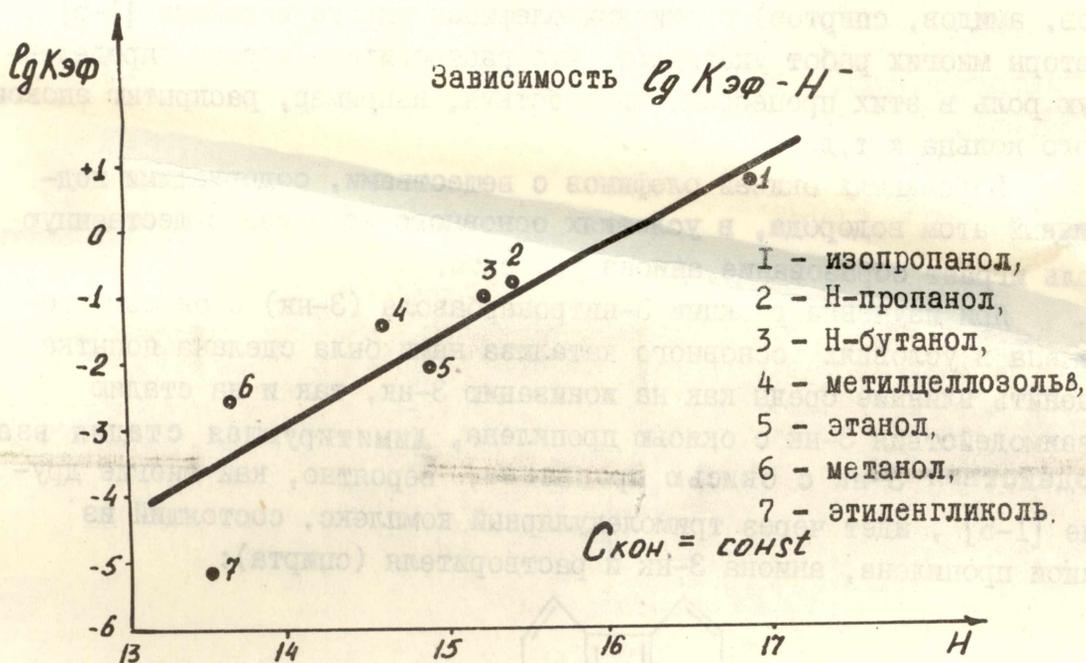


Однако при изучении лимитирующей стадии следовало учитывать, что на скорость процесса может оказывать влияние как ионизация 3-нк, так и лимитирующая стадия. Несмотря на то, что равновесие

ионизации устанавливается быстро, степень ионизации, а следовательно концентрация активной частицы, влияющей на величину скорости процесса, меняется с изменением основности среды. Таким образом, становится очевидным, что при неполной ионизации 3-нк константа скорости, вычисляемая с использованием концентрации 3-нк, а не его аниона, представляет собой кажущуюся константу ($K_{эф}$). Для оценки скорости лимитирующей среды мы использовали истинную константу скорости ($K_{ист}$), рассчитанную при использовании концентрации аниона 3-нк.

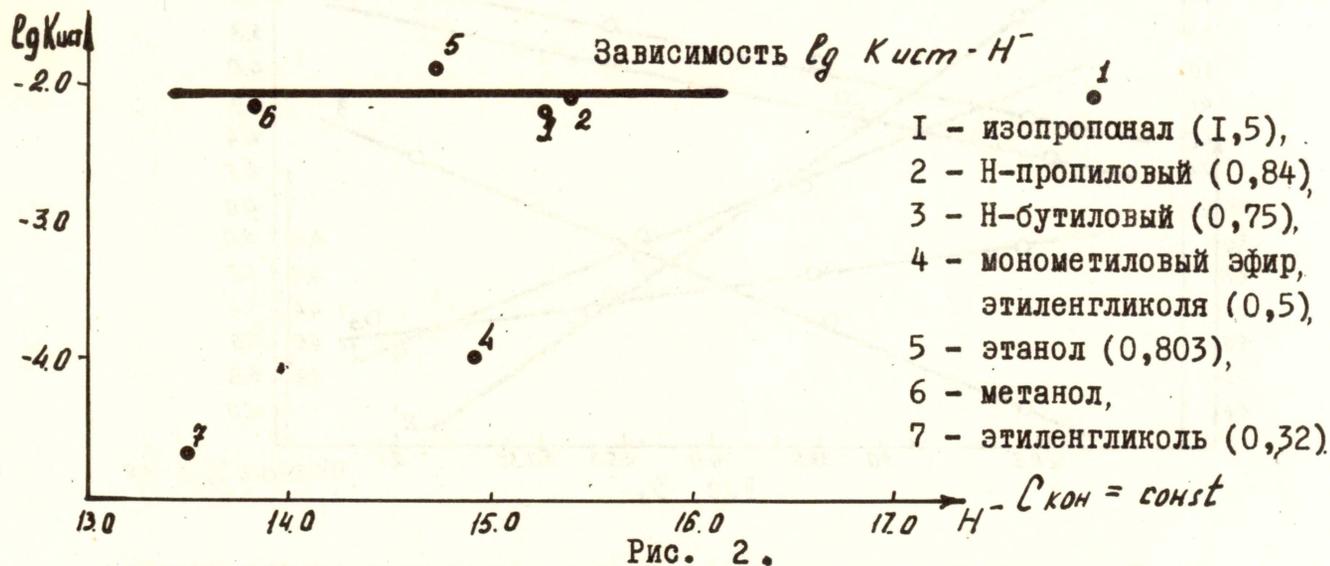
Изучаемая реакция в избытке спирта может быть представлена как основно-каталитическая, бимолекулярная и имеет первый порядок по каждому из реагентов.

Поскольку одной из задач было исследование влияния среды как на весь процесс в целом, так и на его отдельные стадии с точки зрения кислотно-основного взаимодействия, то для характеристики среды была выбрана функция основности среды H^- , отражающая склонность среды к отнятию протона [6-8].



Как видно из рис. I, зависимость логарифма $K_{эф}$ от H^- выражается прямой линией. Эффективная константа возрастает с протонфильной активностью растворителя, что связано с увеличением кон-

центрации аниона [9]. Таким образом становится очевидным, что растворитель влияет и на медленную стадию, участвуя в качестве третьего компонента в переходном комплексе. Поскольку проследить это влияние из зависимости $\lg K_{\text{эф}}$ от H -не представляется возможным, интересно было рассмотреть зависимость $K_{\text{ист}}$, характеризующей лимитирующую стадию, от H .

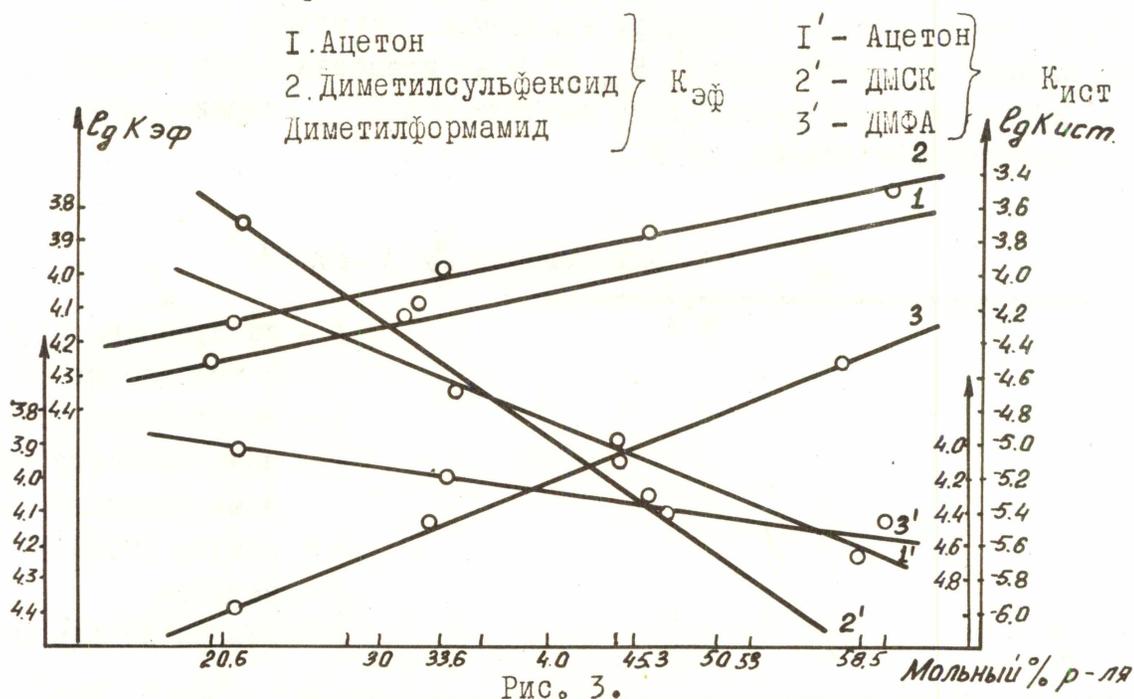


Рассматривая зависимость $K_{\text{ист}}$ от H^- (рис. 2), можно оценить влияние растворителя на медленную стадию. Как видно из рис. 2, спирты разного строения различным образом влияют на самую медленную стадию. Такую стадию в поведении спиртов, отличающихся по строению, можно, по-видимому, объяснить различной степенью специфической сольватации как аниона, так и окиси пропилена.

Более кислые спирты увеличивают сольватацию окиси пропилена, ослабляя связь углерод-кислород в молекуле окиси, облегчая тем самым атаку анионом. С другой стороны, при этом увеличивается сольватация и аниона, что снижает его нуклеофильную силу, затрудняя тем самым атаку углеродного атома окиси.

При исследовании влияния смеси апротонных растворителей - ацетона, диметилформамида (ДМФА), диметилсульфоксида (ДМСО) - с метанолом было установлено, что $K_{\text{эф}}$ увеличивается с ростом мольного процента апротонного растворителя (рис. 3), т.е. с увеличением склонности среды к отнятию протона, что обусловлено увеличением степени ионизации 3-нк с ростом основности среды, и как следствие - увеличение концентрации аниона карбазола [9].

Зависимость $K_{эф}$ и $K_{ист}$ от мольного процента апротонного растворителя:



Интересно было проследить влияние мольного процента апротонного растворителя на $K_{ист}$. Как видно из рис. 3, $K_{ист}$ с ростом содержания апротонного растворителя уменьшается. Это связано, очевидно, с уменьшением концентрации сольватированной протонодонорным растворителем окиси пропилена. При этом уменьшаются пространственные требования в переходном состоянии, о чем свидетельствуют изменения как ΔS^{\ddagger} , так и $\lg K_0$ (табл. I).

Кроме того в пользу этого предположения свидетельствует увеличение энергии активации с ростом мольного процента апротонного растворителя, поскольку уменьшение степени сольватации окиси пропилена в переходном состоянии вызывает снижение ее активности и рост энергетического барьера. С другой стороны, увеличивается концентрация несольватированного аниона.

Таким образом, увеличение концентрации растворителя, который участвует в качестве протонодонорного компонента в переходном комплексе, облегчает раскрытие эпоксидного кольца, затрудняя, однако, ионизацию 3-нк, что сказывается в уменьшении $K_{эф}$. По-видимому, лучшей средой для проведения реакции следует считать смесь

протофильного и протогенного растворителей, которые противоположным образом влияют как на сольватацию окиси и аниона, так и на ионизацию 3-нк под действием щелочи.

Экспериментальная часть.

Реакционную смесь объемом 25 мл, состоящую из 3-нк (0,02 моль/л), рассчитанного количества едкого кали, необходимого для создания определенной основности среды (0,0012–15,8200 моль/л), и растворителя, помещали в реакционный сосуд, закрытый резиновой пробкой, сквозь которую пропущена полая игла, позволяющая с помощью шприца вводить окись пропилена в реакцию и отбирать пробы для анализа. Затем реакционную смесь термостатировали при температуре $50^{\circ} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин, после чего вводили окись пропилена (0,55 моль/л). Специально поставленные опыты показали, что принудительное перемешивание не обязательно.

За ходом реакции наблюдали по изменению концентрации 3-нк. Пробу в количестве 1 мл помещали в мерную колбу на 50 мл, доливали до метки ацетоном и тщательно перемешивали. Концентрацию непрореагировавшего 3-нк определяли по методике, приведенной в [10].

Колебания (до 10%) в концентрации окиси пропилена не оказывали заметного влияния на скорость, так как окись пропилена вводили в большом избытке.

Константу скорости реакции ($K_{\text{эф}}$) находили графически по тангенсу угла наклона прямой $\lg C_n$ - время, где C_n - концентрация непрореагировавшего 3-нк.

Истинную константу рассчитывали по формуле

$$K_{\text{ист}} = \frac{K_{\text{эф}}}{I},$$

где I - ионизационное отношение, равное отношению концентрации аниона / A^- / к концентрации неионизированной молекулы / HA / [9].

Специальными опытами с использованием ГЖХ мы не обнаружили такого взаимодействия окиси пропилена со спиртами в условиях нашего эксперимента, которое вызвало бы необходимость учитывать его при вычислении констант скорости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.Н.Лебедев, В.Ф.Швец. Кинетика и катализ. 5, 989, 1964.
2. Н.Н.Лебедев, В.Ф.Швец. Кинетика и катализ. 6, 782, 1965.
3. Н.Н.Лебедев, В.Ф.Швец. Кинетика и катализ. 9, 504, 1968.

Т а б л и ц а I

Кинетические и термодинамические характеристики процесса

Смесь метанола с апаратонным растворителем	Мольный процент	H_{-}	50° $K_{\text{эф}} \cdot 10^5$ /сек ⁻¹ /	50° $K_{\text{ист}} \cdot 10^5$ /сек ⁻¹ /	E ккал/ моль	$\Delta H^{50^{\circ}}$ ккал/ моль	$\Delta S^{50^{\circ}\#}$ кал/моль	$\lg K_0$	$C_{\text{кон}}$ моль/л
Ацетон	58,5	14,86	13,50	2,35	14,90	14,26	-32,00	6,23	0,027
	45,3	14,26	7,17	5,65	12,0	11,36	-42,10	4,04	- " -
	33,6	14,17	7,20	6,20	11,20	10,48	-45,10	3,41	- " -
	20,6	13,98	4,47	6,30	10,90	10,26	-46,70	3,04	- " -
ДМСО	59,5	16,89	15,50	0,03	17,90	17,26	-22,60	8,29	0,025
	46,3	15,58	12,50	0,41	15,95	15,31	-29,50	6,88	- " -
	34,8	14,86	10,20	1,78	14,55	13,92	-35,40	5,87	- " -
	21,6	13,69	7,52	19,40	11,70	11,04	-43,30	3,81	- " -
ДМФА	57,6	15,68	24,80	0,66	20,40	16,76	-14,00	10,18	- " -
	44,2	15,08	10,20	1,07	14,10	13,46	-35,20	5,56	- " -
	2,6	14,23	7,46	5,50	12,20	11,16	-42,60	4,12	- " -
	21,4	13,83	4,08	7,62	8,50	7,86	-53,10	1,36	- " -

4. F.Patat, B.Wojtech. Makromol.Chem. , 37, I, 1960.
5. J.Jtakura, F.Patat. Makromol.Chem., B. 68, I58, 1963.
6. K.Bowden. Chem. Rev., 66, II9, 1966.
7. C.H.Rochester. Quart. Revs., London, Chem.Soc, 20, №4, 5II, 1966.
8. G.Yagil, M.Anbar. J.Am.Chem.Soc., 85, 2376, 1963.
9. И.П.Жеребцов, В.П.Лопатинский, С.П.Юдина, Т.В.Мельникова.
Изв. ТПИ, наст. сборник, 85, 1973.
10. В.П.Лопатинский, И.П.Жеребцов, С.П.Юдина. Изв. ТПИ. Т.250