

УДК 547.841

С. М. АКОПЯН, Г. П. ПИРУМЯН

ФОТОЦИКЛИЗАЦИЯ N-БЕНЗИЛАМИДА АЦЕТОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Оксипирролины обладают экоактивностью, в частности являются поглотителями сернистого газа. С целью изыскания новых экологически активных соединений нами изучены фотосинтез 2-оксо-4-метил-5-фенил- Δ^3 -пирролина и формальная кинетика процесса.

Ранее [1] нами была изучена фотохимическая циклизация изопропилаллилуксусной и аллилоксиуксусной кислот при комнатной температуре в присутствии каталитических количеств минеральной кислоты.

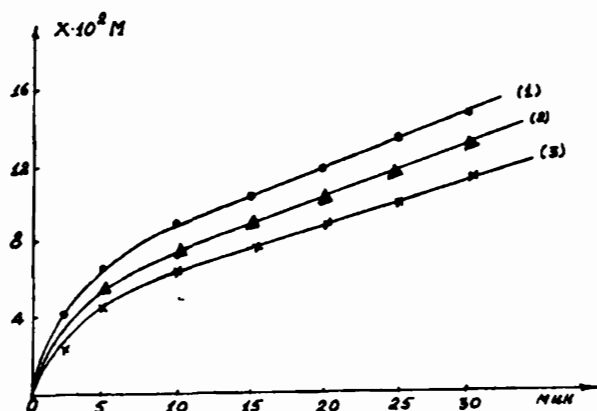


Рис. 1. Влияние изменения концентрации ТЭА на скорость образования Δ^3 -пирролина: 1 – $[TGA]=1,2 M$, 2 – $[TGA]=0,6 M$, 3 – $[TGA]=0,15 M$

Настоящая работа посвящена фотоциклизации N-бензиламида ацетоуксусной кислоты (N-БААЦ) в присутствии каталитических количеств ангидрида уксусной кислоты (АНУК) или триэтанолamina (ТЭА), приводящего к 2-оксо-4-метил-5-фенил- Δ^3 -пирролину (III). Это белое кристаллическое вещество с темп. пл. 65–67°C. Строение последнего показано ИК- и ПМР-спектроскопиями. В ИК-спектре III содержатся интенсивные полосы поглощения в области 1685–1690 cm^{-1} (незамещенный лактамный карбонил) и в области 1652–1660 cm^{-1} (двойная $>C=C<$ связь). В ПМР-спектре III, кроме

сигнала ароматического заместителя, содержится дуплет, соседствующий с азотным атомом лактамной группы метиленового протона при 4,1–4,3 м. д. Наличие такого дуплета доказывает присутствие двойной связи именно в положении 3,4 в строении III.

Из рис. 1,2 видно, что при варьировании концентраций АНУК или ТЭА скорость образования целевого продукта существенно не меняется. Исследования показали, что при замене АНУК на ТЭА скорость циклизации увеличивается в среднем в 1,74 раза (см. табл., где X' и X'' – количества образовавшегося замещенного оксопирролина соответственно).

$T=293\text{ К}$, $[N\text{-БААЦ}]=0,3\text{ М}$, $[АНУК]=0,15\text{ М}$, $[ТЭА]=0,15\text{ М}$

t, мин.	5	10	15	20	25	30	40
$X' \cdot 10^2\text{ М}$	5,87	8,73	9,28	10,25	11,20	11,76	13,10
$X'' \cdot 10^2\text{ М}$	13,31	15,11	16,97	18,72	22,01	22,16	22,67

Установлено, что через 40 мин. после начала реакции конверсия составляет 58%, а при ТЭА – 62%. За скоростью циклизации следили методом ГЖХ. Надо отметить, что при замене АНУК на ТЭА в интервале исследуемых концентраций порядок реакции не меняется (рис. 1–3).

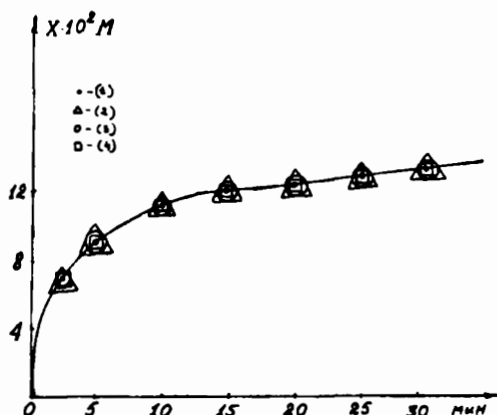


Рис. 2. Влияние концентрации АНУК на скорость образования замещенного Δ^3 -пирролина: 1 – $[АНУК]=1,2\text{ М}$, 2 – $[АНУК]=0,6\text{ М}$, 3 – $[АНУК]=0,3\text{ М}$, 4 – $[АНУК]=0,15\text{ М}$.

Известно [2–4], что реакции такого типа обычно протекают при низких температурах с температурным коэффициентом скорости, близкой к единице. Изменение температуры в пределах 313–343 К также существенно не влияет на скорость образования замещенного оксопирролина. Из рис. 4 видно, что при вышеуказанном интервале температур температурный коэффициент скорости фотоциклизации равняется единице. Следовательно, реакция протекает с нулевой энергией активации с одним элементарным актом.

Исследования показали, что при замене фенильной группы на алкильную (C_4H_9 , C_5H_{11}) в молекуле исходного амида кетокислоты фотоциклизация не протекает.

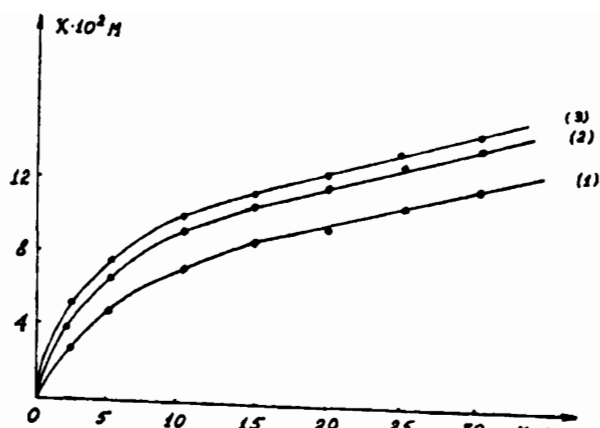


Рис. 3. Влияние изменения концентрации N – БААЦ на скорость образования замещенного Δ^3 - пирролина: 1 – $[N\text{-БААЦ}] = 1,2 \text{ M}$, 2 – $[N\text{-БААЦ}] = 0,6 \text{ M}$, 3 – $[N\text{-БААЦ}] = 0,15 \text{ M}$

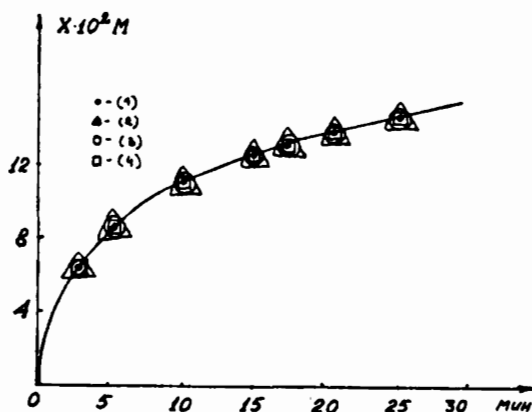
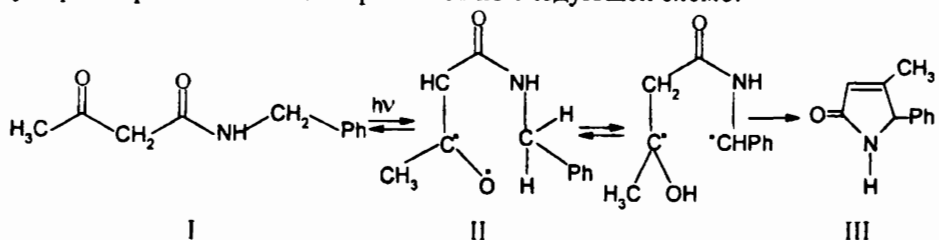


Рис. 4. Влияние температуры на скорость образования замещенного пирролина: кр. 1 – при 313K, 2 – при 323K, 3 – при 333K, 4 – при 343 K.

Исходя из полученных данных, можно предположить, что внутримолекулярная фотоциклизация протекает по следующей схеме:



За актом фотовозбуждения карбонильного хромофора следует внутримолекулярное его восстановление с образованием более стабильного интермедиатного бирадикала А с последующей его циклизацией в лактамное кольцо. Бирадикал А стабилизирован резонансом. Такая стабилизация невозможна при замене фенильного радикала в исходном амиде на алкильный.

Экспериментальная часть. ИК-спектры III сняты на приборе UR-20, ПМР-спектры – на спектрометре Varian T-60C, рабочая частота 60 МГц. (III растворили в CD Cl₃, внутренний эталон – ТМС). Чистоту и кинетические измерения определяли методом ГЖХ на хроматографе марки ЛМХ – 72М методом абсолютной калибровки. Колонка 2000×4 мм, хроматон – N+7% SE-30 (хромасорб – PAW+5% SE-30). Температура колонки 443–523 К, детектор по теплопроводности – катарометр, газ-носитель (гелий) 50–60 мл/мин.

2-Оксо-4-метил-5-фенил- Δ^3 -пирролин. В реактор из кварцевого стекла помещают 1,9 г (0,01 моля) N-бензиламида ацетоуксусной кислоты и 0,3 г (0,003 моля) ангидрида уксусной кислоты или 0,45 г (0,003 моля) ТЭА, растворенного в 5 мл абс. толуола. Облучение осуществляют гелий-кадмиевым лазером ($\lambda = 3000 \text{ \AA}$) непрерывного излучения. После отгонки растворителя маслянистая жидкость в течение времени кристаллизуется. Выход 0,74 г (82%), т. пл. 65–67°C (растворитель перекристаллизации пет. эфир+ацетон), ИК-спектр, $\nu \text{ см}^{-1}$ 1690 (незамещенный карбонил), 1652–1660 (двойная >C=C< связь), ПМР-спектр, δ м. д., 4,1–4,3 (ИндСН). Для кинетических измерений все пробы, взятые из реактора, хроматографировали методом ГЖХ.

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступило 25.03.1999

ЛИТЕРАТУРА

1. Акопян С.М., Залинян М.Г., Самвелян А.Л. – Химия и хим. технология, 1987, N4, с. 60.
2. Бартроп Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М. Мир, 1978, с. 167.
3. Бейлерян Н.М. Химическая кинетика. Ер., Изд-во ЕГУ, 1978, т. I, с. 238.
4. Водолажский С.В., Якушин М.Н., Головачева О.И., Гайм А.А. – Химическая промышленность, 1994, N7, с. 434.

Ս. Մ. ՀԱՎՈՐԱՆ, Գ. Պ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ

ԱՅԵՏՈՔԱՅԱԽԱԹԹՎԻ N-ԲԵՆԶԻԼԱՄԻԴԻ ՖՈՏՈՑԻԿԼՈՒՄԸ

Ամփոփում

Ուսումնասիրված է 2-օքս-4-մեթիլ-5-ֆենիլ- Δ^3 -պիրոլինի ֆոտոսինթեզը քաղախաթթվի անհիդրիդի կամ տրիէթանոլամինի կատալիտիկ քանակների ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ ելանյութ կետոթթվի ամիդում ֆենիլ խումբը ալկիլ խմբերով փոխարինելիս, ֆոտոցիկլումը չի ընթանում: Տրված է պրոցեսի ֆորմալ կինետիկան:

S. M. HAKOPIAN, G. P. PIROUMIAN

THE PHOTOCYCLIZATION OF N-BENZYLAMIDE ACETOACETIC ACID

Summary

It has been shown that photocyclization N-benzylamide acetoacetic acid in present thrye-ethanolamine or anhydryde acetic acid gives 2-oxo-4-methyl-5-phenyl - Δ^3 -pyrrolin.

The formal kinetics of the process is given.