

УДК 547.314+547.841

С.М. АКОПЯН

ФАКТОРЫ, ДЕЙСТВУЮЩИЕ НА РЕАКЦИЮ АМИНИРОВАНИЯ 2-ОКСО-3-АЛКИЛ-6-МЕТИЛ-1,4-ДИОКСАНОВ

Изучена реакция аминирования 2-оксо-3-алкил-6-метил-1,4-диоксанов. Установлено, что небольшой избыток исходного амина ускоряет процесс. С целью разработки оптимальных параметров реакции исследована формальная кинетика процесса. Показано, что реакция протекает с некоторым самоторможением.

Продолжая работы в области исследования экоактивных соединений, мы изучили реакцию 2-оксо-3-алкил-6-метил-1,4-диоксанов с бензиламином.

Из литературы известно [1, 4], что подобные реакции относятся к разряду трудно протекающих, и для их осуществления требуются высокая температура, давление и, как правило, избыток амина.

С целью нахождения оптимальных условий реакции изучали влияние ряда факторов на процесс образования замещенных морфолин-3-онов (МФН). Модельным процессом служила реакция 2-оксо-3,6-диметил-1,4-диоксана (ДОН) с бензиламином (БА) в среде толуола. Ход процесса контролировали методом ГЖХ. Исследования показали, что при мольных соотношениях ДОН и БА (1:1) выход целевого продукта через 3 часа после начала реакции составляет 32% (0,098М). В этих случаях значительная часть диоксанона возвращалась, при этом наблюдалось образование продуктов осмоления. Увеличение мольного соотношения исходного амина до 1,3 заметно повышает выход целевого продукта, который при этом достигает 65–67% (0,62М) через 3 часа после начала реакции. При замене избытка (0,3М) БА на триэтиламин (ТЭА) его выход увеличивается, достигая через 3 часа после начала реакции 78%. Наблюдаемое явление можно объяснить тем, что исходный амин не только является реагентом, но и ускоряет аминирование диоксанонов.

Очевидно, что основной причиной нуклеофильного замещения является сдвиг электронов от углерода к карбонильному кислороду диоксанонного кольца. Переход от диоксанона к морфолинону протекает через образование промежуточного амида оксикислоты (1), и благодаря заместителю :NHR, имеющему свободную пару электронов, происходит сопряжение последнего с карбонильной группой [5]. Атом водорода амидной группы проявляет кислый характер, а основность атома азота понижена по сравнению с основностью азота в аминах. Предполагаемая схема реакции следующая:



Создается возможность отщепления водорода (:NHR группы) в виде протона, который сразу же атакуется парой электронов амина (II). В результате в переходном состоянии I существует возможность повышения стабильности молекулы за счет циклизации, и эта возможность реализуется путем отщепления воды. Доказательством этой схемы может служить снятый ИК-спектр целевого продукта, где наблюдаются интенсивные поглощения в области 1655 см^{-1} , характерные для лактамного карбонила, и отсутствие сигнала гидроксильной группы.

Следует отметить, что легкость, с которой осуществляется реакция, зависит также и от нуклеофильности исходного амина. Амин, обладающий большей нуклеофильностью, способствует повышению электронного влияния на карбонил диоксанонового кольца и, тем самым облегчает образование новой ($>\text{N}-\text{C}=\text{O}$) связи. В результате увеличивается скорость образования III.

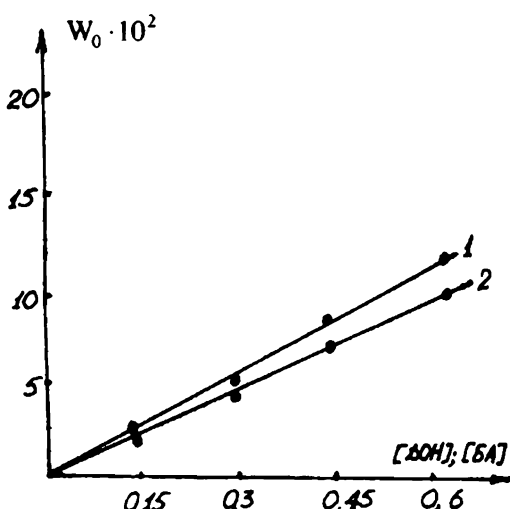


Рис.1. Зависимость начальной скорости от начальной концентрации:
1-ДОН, $T=383\text{K}$, 2-БА, $T=383\text{K}$.

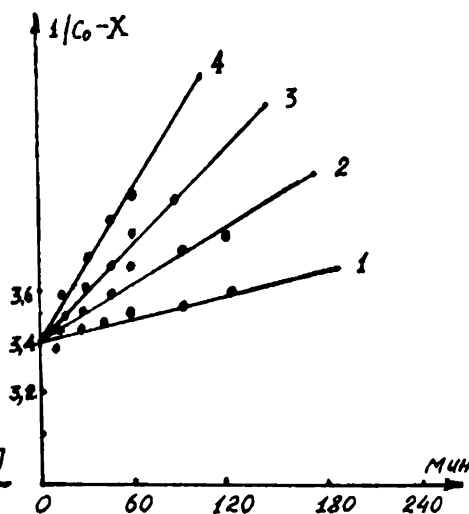


Рис.2. Зависимость $1/(\text{Co}-\text{X})$ от времени:
1- $T=353\text{K}$, 2- $T=363\text{K}$, 3- $T=373\text{K}$, 4- $T=383\text{K}$.

С целью оптимизации процесса аминирования диоксанов нами исследована формальная кинетика этой реакции. Выбранные условия вполне позволяют кинетически следить за ходом реакции. Соответствующий морфолинон был обнаружен через 15 минут после начала реакции. На основании

этого и, принимая во внимание то, что в этом интервале зависимость прямая, можно определить начальную скорость процесса. Рис.1 показывает зависимость начальной скорости от начальных концентраций ДОН и БА. Из последнего вытекает, что начальная скорость процесса выражается кинетическим уравнением второго порядка (первый по ДОН и первый по амину):

$$W_0 = k[\text{ДОН}]_0[\text{БА}]_0 \quad (1)$$

где $[\text{ДОН}]_0$ – начальная концентрация 2-оксо-3,6-диметил-1,4-диоксана, $[\text{БА}]_0$ – начальная концентрация бензиламина.

Мы построили зависимость $1/C_0 - X$ от времени (рис. 2), где X – израсходованная часть ДОН, а C_0 – начальная концентрация ДОН. Из рис. 2 видно, что при всех указанных температурах скорость начального периода реакции описывается уравнением (1) и, следовательно, порядок реакции не меняется. Зависимость константы скорости от температуры можно выразить следующим уравнением:

$$K = 8,5610^9 \exp(-18482/RT) \text{ л моль}^{-1} \text{ ч}^{-1},$$

где 18482 кал/моль (77328,6 Дж/моль) – значение энергии активации (см. табл.). Наши исследования показали, что аминирование диоксанона протекает с некоторым самоторможением. Самоторможение обусловлено присутствием реакционного продукта и наблюдается после накопления его некоторого количества (рис.3, кр.2).

Зависимость константы скорости реакции от температуры

T, K	353	363	373	383
$K \cdot 10^{-4} \text{ л моль}^{-1} \text{ мин}^{-1}$	14	48	85	123
$\lg K + 4$	1.146	1.681	1.929	2.089

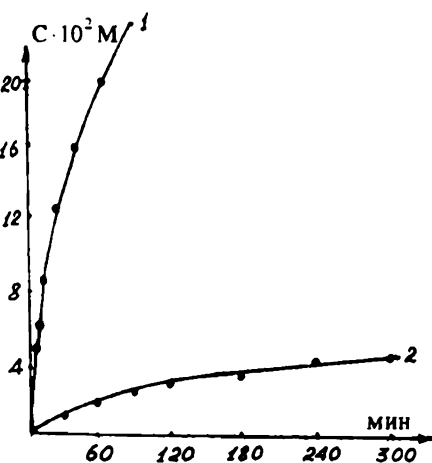


Рис.3. Влияние избытка амина 1 и продукта реакции 2 на скорость аминирования диоксанона.

С помощью уравнения Тафта $\lg K/K_0 = \sigma^* \rho^* + \delta E_s$ нами сделана попытка оценить α -алкильного заместителя в исходном диоксаноне на скорость реакции. Принимая в качестве стандарта полученное нами $K_0 = 0,014$ и учитывая, что в данной серии в уравнении Тафта $\rho^* = 2,48$; $\delta = 1$ и используя индукционные σ^* -константы и E_s -константы, можем определить степень влияния Et-, Pr-, изо-Pr-, Bu- групп, находящихся в положении 3-исходного диоксанона, на реакционный центр:

$$\begin{aligned} \text{Et} &, K_1 = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ л моль}^{-1} \text{ мин}^{-1}, \\ \text{Pr} &, K_2 = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ л моль}^{-1} \text{ мин}^{-1}, \\ \text{изо-Pr} &, K_3 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ л моль}^{-1} \text{ мин}^{-1}, \\ \text{Bu} &, K_4 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ л моль}^{-1} \text{ мин}^{-1}. \end{aligned}$$

Из значений K_1, K_2, K_3, K_4 видно, что при замене этильной группы на пропильную, скорость реакции уменьшается в два раза, а на бутильную – в 2,5 раза.

Экспериментальная часть. ИК-спектр снят на приборе UR-20. Все кинетические измерения проводили по ГЖХ на приборе ЛХМ-72М методом абсолютной колибровки. Колонка – 2000x4мм, насадка – хроматон-NAW+5% SE-30 (хромосорб-Р+5%SE-30). Температура колонки 453–533К, детектор по теплопроводности, газ-носитель – гелий, скорость подачи – 50–60мл/мин. Расчеты сделаны по МНК – регрессионному анализу. Отклонение постоянной абсолютной ошибки равно $\pm 0,05$.

Кафедра физхимии

Поступила 10.04.2001



ЛИТЕРАТУРА

1. Водолажский С.В., Якушин М.И., Головачева О.И., Гайле А.А. – Хим. промышленность, 1994, №7, с.434–435.
2. Максимова И.В., Шарафутдинова Л.Г., Исянова И.Я. – Хим. промышленность за рубежом, 1987, №9, с.43.
3. Коршак В.В., Котельников В.А., Курашев В.В., Фрунзе Т.М. – Успехи химии, 1976, т.45, №9, с. 1673–1694.
4. Колдобская Л.Л., Поташкин Г.Л., Гайле А.А., Семенов Л.В. – Ж. прикладной химии, 1992, т.65, в.4, с. 860–864.
5. Райд К. Физическая органическая химия. М.: Мир, 1972, с. 415

Ս.Մ. ՀԱՎՈՐԱՆ

2-ՕՔՍՈ-3-ԱԼԿԻԼ-6-ՄԵԹԻԼ-1,4-ԴԻՕՔՍԱՆՆԵՐԻ ԱՄԻՆԱՅՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՎՐԱ ԱԶԴՈՂ ԳՈՐԾՈՆՆԵՐԸ

Ամփոփում

Ցույց է տրված, որ դիօքսանոնների ամինացման ռեակցիայի ժամանակ ամինի փոքր ավելցուկը արագացնում է ռեակցիան: Ռեակցիայի օպտիմալ չափորոշիչներ մշակելու նպատակով ուսումնասիրված է պրոցեսի ֆորմալ կինետիկան: Ցույց է տրված, որ ռեակցիան ընթանում է որոշ ինքնաարգելակմամբ:

S.M. HAKOBIAN

FACTORS INFLUENCING THE AMINE REACTION OF THE 2-OXO-3-ALKYL-6-METHYL-1,4-DIOXANES

Summary

It has been shown that during the amine reaction of dioxanones the insignificant surplus of amine catalyzes the reaction. For the purpose of working out the optimal parametres of the reaction the formal kinetics of the process has been studied. It has been shown that the reaction proceeds with some self-braking.