

0-734595

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

**ЗОЛОТУХИН АЛЕКСЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ**

**СИНТЕТИЧЕСКОЕ И КИНЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ  
РЕАКЦИИ ПУДОВИКА В РЯДУ ИМИНОВ**

02.00.08 - Химия элементоорганических соединений

**Автореферат**

**диссертации на соискание учёной степени**

**кандидата химических наук**

Казань - 2003

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных и элементоорганических соединений Казанского государственного университета

Научные руководители: Д.Х.Н., профессор Галкин В.И.;  
к.х.н., доцент Собанов А.А.

Официальные оппоненты д.х.н., профессор Антипин И.С.  
д.х.н., вед. науч. сотр. Бурилов А.Р.

Ведущая организация Казанский государственный технологический университет

Защита диссертации состоится « 19 » июня 2003г. в 14 часов на заседании специализированного учёного Совета К 212.081.04. по химическим наукам при Казанском государственном университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18, химический факультет, **Бутлеровская** аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18, ЮГУ, Научная часть.

Автореферат разослан

«19» мая 2003г

Учёный секретарь диссертационного Совета,  
кандидат химических наук



А.Г. Зазыбин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Среди многочисленных типов **фосфорорганических** соединений большой **практический** и теоретический интерес представляют соединения, содержащие  **$\alpha$ -аминоалкилфосфорильные** фрагменты. Такие вещества, зачастую обладая целым комплексом практически полезных свойств, кроме того, благодаря высокой реакционной способности могут быть использованы в разнообразных синтезах. Важнейшими методами получения  **$\alpha$ -аминофосфонатов** являются, как известно, реакция присоединения **гидрофосфорильных** соединений (ГФС) по связи C=N (реакция Пудовика в ряду иминов) и реакция в **трёхкомпонентной** системе ГФС - карбонильное соединение - амин (реакция **Кабачника-Филдса**), маршрут которой, как показали проведённые ранее на нашей кафедре специальные систематические исследования, в подавляющем большинстве случаев включает реакцию Пудовика в качестве важнейшей элементарной стадии.

На основе реакции Пудовика синтезировано большое количество новых соединений, часть из которых имеют важное прикладное значение и успешно применяются в различных областях жизнедеятельности **человека**. Среди них найдены инсектициды, гербициды, стимуляторы роста растений, комплексообразователи и **экстрагенты**, а также лекарственные препараты. Подробно исследованное еще Пудовиком взаимодействие ГФС с основаниями Шиффа продолжает привлекать внимание исследователей в связи с простотой эксперимента и чрезвычайно широким спектром практически полезных свойств получаемых **аминофосфонатов**.

При этом очевидно, что полноценное использование синтетического потенциала этой реакции невозможно без обстоятельного и систематического исследования ее механизма и количественных кинетических закономерностей, а в этом отношении анализ литературы позволяет констатировать весьма существенные пробелы и открытые противоречия. До настоящего времени не выработано единой точки зрения на механизм этой важнейшей **фосфорорганической** реакции.

**Цель работы.** Данная диссертационная работа посвящена комплексному синтетическому и кинетическому изучению механизма реакции Пудовика в ряду иминов. Основными направлениями работы являлись: исследование синтетических закономерностей получения аминофосфонатов на основе «некаталитического варианта» реакции Пудовика с использованием методов дифференциально-термического анализа (ДТА) и **ЯМР-спектроскопии**; и исследование кинетики и механизма реакции **диалкилфосфитов (ДАФ)** с основаниями Шиффа **спектрофотометрическим** методом.

**Научная новизна** работы и основные выносимые на защиту положения состоят в следующем:

- Впервые проведено комплексное синтетическое и кинетическое исследование механизма «некаталитического варианта» реакции Пудовика в ряду иминов и показано, что реакция протекает через согласованное **четырёхцентровое** циклическое

переходное состояние, в котором атом азота имида играет роль внутреннего основания, способствуя разрыхлению Р-Н связи **гидрофосфорильного** соединения.

- Отличительной чертой подобного переходного состояния является его чрезвычайная лабильность, предопределяющая высокую чувствительность процесса к строению **реагентов**, растворителю, катализатору и другим внешним факторам вплоть до инверсии соотношения **нуклеофильного** и **электрофильного** вкладов в **скоростьопределяющую** стадию реакции.

- Установлена чрезвычайно важная роль **протонодонорных** реагентов и кислых примесей в общем механизме реакции - в частности продуктов гидролиза **ДАФ (моноалкилфосфитов** и фосфористой кислоты), выступающих в качестве кислотных катализаторов. Показано, что в отсутствие подобных соединений при тщательной очистке исходных реагентов (т.е. в отсутствие катализаторов) реакция Пудовика в ряду **иминов** просто не протекает.

- На основе установленных кинетических закономерностей и механизма реакции Пудовика в ряду иминов предложены оптимизированные методы синтеза  **$\alpha$ -аминофосфорильных** соединений, учитывающие особенности строения исходных реагентов и условий проведения реакции.

**Практическая** значимость исследования состоит в модификации методов синтеза  **$\alpha$ -аминофосфорильных** соединений на основе синтетических и кинетических закономерностей и механизма реакции Пудовика в ряду иминов.

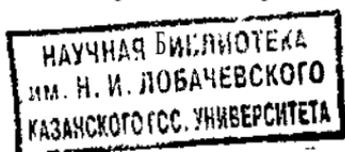
Кроме того, полученные в результате исследования новые данные включены в читаемые в Казанском университете лекционные курсы «Теоретические основы органической и **элементоорганической** химии», «Химия **фосфорорганических** соединений» и «Методы количественного изучения механизмов органических и **элементоорганических** реакций».

**Апробация** работы и **публикации**. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: на XIV Международной конференции по химии фосфора (ICPC-14) (**Цинциннати, США, 1998 г.**), на XII Международной конференции по химии соединений фосфора (ICPC-12) (Киев, 1999 г.), на XIII Международной конференции по химии соединений фосфора (ICPC-13) (Санкт-Петербург, 2002 г.), на Научной сессии, посвященной памяти профессора И.М. **Шермергорна**, (Казань, **1997 г.**), на студенческих научных конференциях Казанского государственного **университета** (1997 г.).

По материалам диссертации опубликованы 2 статьи в центральных научных журналах и тезисы **5** докладов, еще 1 статья находится в печати.

Объем и **структура** работы. Диссертация изложена на 144 страницах, содержит 38 таблиц, 25 рисунков и библиографию, включающую **151** ссылку. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложения.

В первой главе представлен обзор литературных данных по синтетическому и кинетическому изучению реакции Пудовика в ряду иминов. Рассмотрен механизм реакции **Кабачника-Филдса**, одной из стадий которой является реакция Пудовика.



Во второй главе обсуждаются наши собственные результаты по оценке влияния возможных компонентов реакционной смеси на ход и саму возможность протекания реакции ДАФ с иминами, полученные с использованием термохимических и спектральных методов. Также обсуждены литературные данные, посвящённые вопросам кислотности, таутомерии и гидролитической устойчивости ГФС, закономерностям их присоединения по связи C=N.

Третья глава содержит результаты кинетического изучения взаимодействия ДАФ с основаниями Шиффа.

Экспериментальная часть работы, включающая описание проведенных синтезов и очистку веществ, а также кинетических и спектральных исследований, представлена в четвёртой главе.

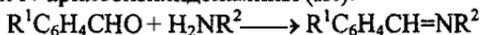
Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных и элементорганических соединений Казанского государственного университета по госбюджетной теме: «Теоретическое и экспериментальное исследование взаимосвязи структуры и реакционной способности органических соединений фосфора различной координации, а также производных других непреходных элементов и разработка на его основе эффективных методов синтеза новых типов веществ» (№ г/б. темы 01200106137).

Работа входит в планы РАН и в Федеральную целевую программу «Интеграция», выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 96-03-32864а), Международной Соросовской Программы Образования в Области Точных Наук ISSEP «Соросовские студенты и аспиранты» (гранты ISSEP 1997 г, 1998 г), НТП "Университеты России. Химия" (грант UNI-006-95), НТП "Тонкий органический синтез" (грант ФТ-17), Научно-образовательного центра Казанского университета «Материалы и технологии XXI века» (грант REC-007 совместной российско-американской Программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» (BRHE)).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Термохимия присоединения диалкилфосфитов к основаниям Шиффа

Методом ДТА проведено термохимическое изучение реакции Пудовика в ряду иминов. В качестве объектов исследования были выбраны N-изопропил-(I), N-фенил-арилденамины (II) и N-арилбензилиденамины (III).



I-III

I: R<sup>1</sup> = 4-Me<sub>2</sub>N(a); 4-MeO(б); H(в); 4-Cl(г); 4-F(д); 3-NO<sub>2</sub>(е)

R<sup>2</sup> = I-Pr

II: R<sup>1</sup> = 4-Me<sub>2</sub>N(a); 4-MeO(б); H(в); 4-Br(г); 4-Cl(д); 4-F(е); 3-NO<sub>2</sub>(ж)

R<sup>2</sup> = Ph

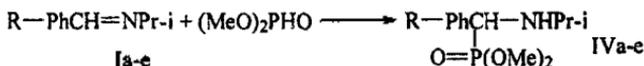
III: R<sup>1</sup> = H

R<sup>2</sup> = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(а); 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(б); 4-IC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(в); 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(г); 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(д);

4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(е)

Выбор данных объектов обусловлен тем, что их реакции с ДАФ протекают в мягких условиях, в отсутствие катализатора. Кроме того, варьирование заместителей в фенильном ядре как со стороны атома углерода, так и со стороны атома азота связи  $C=N$  азометина позволяет заметно изменять электронную ситуацию на этой связи, что важно для корректного суждения о механизме реакции.

**N-Изопропилбензилиденамины (Ia-e)** при слабом нагревании или выдерживании при комнатной температуре без специального добавления катализатора взаимодействуют с **диметилфосфитом (ДМФ)** с образованием соответствующих **аминофосфонатов (IVa-e)**.



При **термографировании эквимольных** смесей исходных реагентов наблюдают-ся однотипные **экзоэффекты**, относящиеся к процессу присоединения **ДМФ** по связи  $C=N$ . Приведенные в табл. 1 значения температур максимумов **экзоэффектов  $t_m$  и  $t'_m$**  отличаются тем, что в первом случае ДМФ на одной из стадий очистки перегоняли с добавлением металлического натрия. Во втором же случае осуществлялась обычная **перегонка**, вследствие чего процесс реакции ускорялся, видимо, кислыми примесями.

Таблица 1

Температуры плавления, выход аминофосфонатов (IVa-e) и температуры тепловых эффектов их образования

№	Т. Пл., °С	Выход, %	$t_{\text{наз}}$ , °С	$t_m$ , °С	$t'_m$ , °С
4-Me <sub>2</sub> N	73	71	52	80	50.5
4-MeO	56	92	61	89	53
H	72	44	76.8	93	-
4-F	49	65	76.7	94.6	61.8
4-Cl	58	67	75.6	93	57.4
3-N <sub>2</sub> O	51	89	82.4	109	-

Характер изменения значений температур максимума **экзоэффекта ( $t_m$  и  $t'_m$ )** для реакций иминов (Ia-e) с ДМФ указывает на отчётливую тенденцию уменьшения реакционной способности с введением **электроноакцепторных** заместителей в ароматическое ядро иминов. Имеет место даже линейная корреляция неплохого **качества**, связывающая  $t_m$  с  $\sigma$ -константами **Гаммета (рис. 1)**. Этот факт, на первый взгляд, свидетельствует об **электрофильном** механизме реакции и хорошо согласуется с полученными ранее в группе Пака и Козлова кинетическими результатами. Однако, делать какие-либо определённые выводы о механизме реакции на основании полученных **таким** образом данных не совсем корректно.

Впоследствии при изучении кинетики реакции ДАФ с **азометинами** методом **УФ-спектроскопии**, мы обнаружили, что при быстром приготовлении растворов из

свежеочищенных реагентов реакция имеет индукционный период от нескольких минут до нескольких дней, а значения затем определяемой константы скорости с течением времени монотонно возрастают.

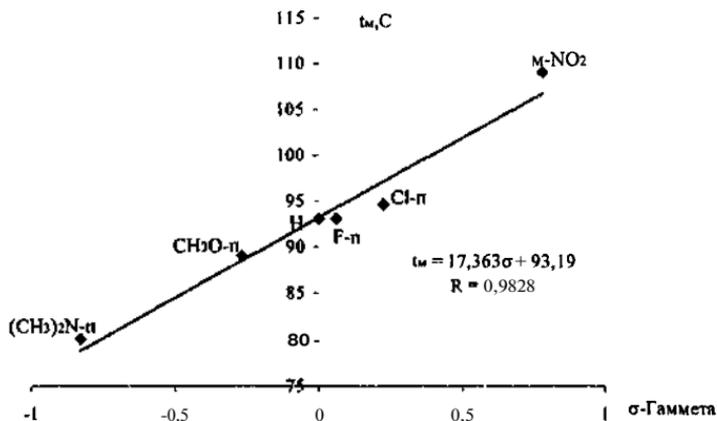


Рис. 1 Зависимость температур максимума экзотермического эффекта ( $t_m, ^\circ\text{C}$ ) реакции ДМФ с замещенными N-изопропилбензилиденаминами (I). от  $\sigma$ -констант Гаммета

Основной причиной, объясняющей ускорение реакции во времени может служить абсорбция влаги воздуха. Было показано, что добавление воды в реакционную смесь приводит к исчезновению индукционного периода и росту константы скорости реакции, т.е. присутствие воды заметно влияет на данный процесс. В первом приближении действие воды можно объяснить двояко: либо происходит гидролиз ДАФ, приводящий к образованию кислых продуктов, являющихся катализатором, либо она сама является катализатором.

ДАФ по своей природе не являются выраженными **протонодонорами**, что предопределяет их низкую активность в реакциях, сопряженных с передачей **протона**, без участия активаторов. Поэтому можно полагать, что влияние воды в первую очередь связано с гидролизом ДАФ влагой воздуха, что ведет к **кислотнокатализируемому** варианту реакции.

Исследование реакции **бензальанилина (Пв)** с **диизопропилфосфитом (ДИПФ)** методом ДТА подтвердило существенное влияние на легкость её протекания добавок воды и веществ, присутствие которых в реакционной смеси может **быть** обусловлено гидролизом ДАФ - **моноизопропилфосфита**, фосфористой кислоты, а также её **аддукта** с Б А (соль V).

Как видно из данных табл. 2, добавление вышеупомянутых соединений приводит к существенному уменьшению температур начала ( $t_{нач}$ ) и максимума ( $t_m$ ) экзотермических эффектов по сравнению с контрольной реакцией (№ 1).



чаемой реакции. Для контроля был выбран метод ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектроскопии. Исследования проводились в диоксане, ДМСО, ацетонитриле и 2-пропаноле.

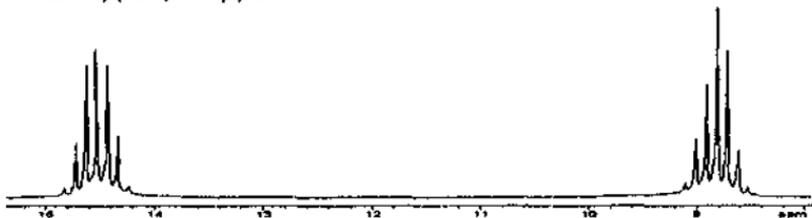
Спектр ДМФ в растворе диоксана (табл.3, оп. № 1) представляет собой дублет септетов с  $\delta_{\text{P}}$  11.6 м.д. и  $^1\text{J}_{\text{PH}}$  694.5 Гц (рис. 2.). После двухнедельного хранения при комнатной температуре в ампуле спектрометра в спектре (оп.№ 2), кроме сигналов от ядра фосфора ДМФ, появляется дублет кватретов с  $\delta_{\text{P}}$  9.1 м.д. и  $^1\text{J}_{\text{PH}}$  685.4 Гц, относящийся к монометилвому эфиру фосфористой кислоты. При выдерживании аналогичных растворов, но с добавлением воды (оп. №№ 3,4), картина резко меняется. Уже через двое суток после приготовления раствора (оп.№ 3) гидролиз ДМФ проходит наполовину: кроме основного продукта гидролиза - монометилфосфита (49.5%), содержится незначительное количество (0.5%) фосфористой кислоты, наблюдаемой в спектре в виде дублета с  $\delta_{\text{P}}$  5.4 м.д.,  $^1\text{J}_{\text{PH}}$  677.8 Гц. При комнатной температуре гидролиз практически полностью заканчивается через две недели (оп. № 4) (рис. 3.).

Таблица 3.

Спектральные характеристики растворов ДМФ и ДИПФ в диоксане

№ опыта	[ДАФ], моль/л	[H <sub>2</sub> O], моль/л	выдержка (сутки)	$\delta_{\text{P}}$ (м.д.), $^1\text{J}_{\text{PH}}$ (Гц) (содержание, %)		
				(RO) <sub>2</sub> PHO	(RO)(OH)PHO	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>
1	1.46*	-	2	11.64, 694.5	-	-
2	1.46*	-	15	11.80, 696.8 (82)	9.08, 685.4 (18)	-
3	1.42*	1.53	2	12.26, 702.7 (50)	8.65, 686.3 (49.5)	5.39, 677.8 (0.5)
4	1.42*	1.53	15	12.49, 713.0 (4)	9.43, 698.3 (59)	6.25, 687.1 (37)
5	2.20**	2.20	5	5.5, 690.6 (91.5)	4.5, 672.0 (8.5)	-
6	2.20**	2.20	24	6.6, 695.5 (40)	7.1, 683.8 (60)	-

Примечания. \*)-ДМФ, \*\*) -ДИПФ

Рис.2. ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектр раствора диметилфосфита в диоксане

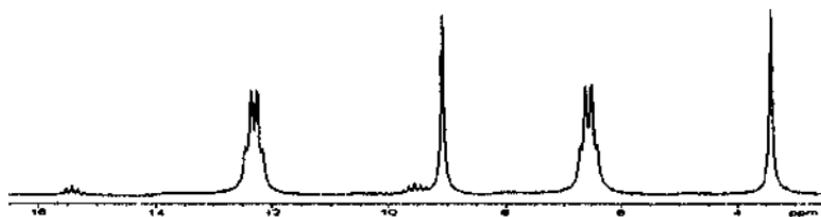


Рис.3. ЯМР<sup>31</sup>P спектр раствора (оп.№ 4) диметилфосфита в диоксане после двухнедельного выдерживания в присутствии воды

Аналогичное наблюдение за растворами ДИПФ показало его большую устойчивость к гидролизу по сравнению с ДМФ, гидролитически устойчив и моноизопропилфосфит: за время наблюдения за раствором (оп. № 6) образования фосфористой кислоты не произошло.

При замене диоксана на ДМСО динамика спектральных изменений в целом сохраняется. В спектре раствора без добавления воды наблюдается лишь сигнал ДМФ, а после двухнедельного выдерживания раствора в ампуле спектрометра степень гидролиза достигает 90%.

В отличие от ДМСО, в ацетонитриле гидролиз ДМФ в результате поглощения растворами влаги воздуха практически не наблюдался в течение 3-х недельного периода наблюдения. При специальном добавлении воды гидролиз протекает, но с меньшей скоростью, чем в диоксане и ДМСО.

В 2-пропанолe заметные количества продуктов гидролиза ДМФ влагой воздуха обнаруживались после недельного выдерживания растворов. Раствор ДИПФ в 2-пропанолe оказывается устойчивым к гидролизу в течение длительного времени, тогда как в образце ДИПФ, хранившемся без растворителя, обнаруживается значительное количество моноизопропилфосфита.

Интересно, что при анализе литературных данных о кинетическом изучении реакций диалкилфосфитов с электрофильными реагентами, мы нигде не обнаружили упоминаний об учете авторами возможности присутствия кислых примесей в ДАФ. Обычно их очистка заключается в простом фракционировании до совпадения констант с литературными. Однако, учитывая полученные нами данные, для подобных исследований это не может являться критерием чистоты.

Предположение о каталитической роли продуктов гидролиза ДАФ в реакции с азометинами нашло своё подтверждение и при проведённом нами спектральном исследовании модельных реакций (табл. 4).

В течение 2-х недельного наблюдения за спектрами выдерживаемой при комнатной температуре смеси свежеччищенных ДИПФ и азометина (IV) в 2-пропанолe не удалось зафиксировать образования продукта присоединения - аминофосфонового эфира (VIv) (оп.№ 1, табл. 4)

## Результаты реакций бензальанилина (IIв) с ДИПФ в 2-пропанолe

№	Концентрация компонентов, моль/л			Выдержка, сут.	Обнаруживаемое в реакционной смеси ФОС: 5р, м.д. ( $J_{PH}$ , $G_{II}$ ); относительное содержание, %
	IIв	ДИПФ	др.		
1	0.03	0.07	-	15	ДИПФ: 5.1 (693.9); 100
2	0.50	0.50	-	8*	ДИПФ: 5.0 (693.9); 99.4 VIв: 21.9; 0.6
3	0.50	0.50	H <sub>2</sub> O 0.003	8*	ДИПФ: 5.0 (695.7); 99.2 VIв: 21.8 (22.9); 0.8
4	0.49	0.49	H <sub>2</sub> O 0.58	8*	ДИПФ: 5.0 (696.0); 98.8 VIв: 21.7 (22.9); 1.2
5	0.48	0.23	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> 0.16	21	VIв: 21.9 (24.9); 56 соль (V): 2.8 (650.3); 44
6	0.55	0.55	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> 0.27	5*	ДИПФ: 5.0 (689.3); 4.5 VIв: 21.7 (25.2); 36 соль (V): 3.0 (655.7); 59.5
7	0.54	0.54	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> -0.72 H <sub>2</sub> O-0.27	5*	ДИПФ: 5.1 (695.3); 18 VI в: 21.7 (23.0); 32 соль (V): 2.9 (652.9); 50
8	0.38	0.38	соль(V)	9**	ДИПФ: 5.1 (694.6); 61 VIв: 21.9 (25.7); 25 соль (V): 2.5 (639.9); 14
9	-	0.12	соль(V)	9**	ДИПФ: 5.1 (694.7) соль (V): 2.5 (646.4)
10	0.79	0.7	-	2*	ДИПФ: 5.1 (691.4); 99.5 VIв: 21.9; 0.5
11	0.79	0.7	1 капля моноэфира	2*	ДИПФ: 5.1 (690.8); 67 VIв: 21.9 (25.0); 27 соль (V): 2.5 (647.8); 6
12	1.30	1.30	-	нагрев	ДИПФ: 5.1 (691.6); 77 VIв: 21.9 (23.5); 23
13	1.25	1.25	TЭА ~0.2	5 часов	ДИПФ: 5.1 (697.9); 95 VIв: 20.8; 5
14	1.23	1.23	DЭА ~0.085	при 50°C	ДИПФ: 5.1 (692.1); 91.5 VIв: 21.8 (23.5); 8.5
15	1.14	1.14	DЭА ~0.5	,	ДИПФ: 5.0 (680.5); 97 VIв: 21.7; 3

Примечания. \*) - с 5 часовым нагреванием при 50°C, \*\*) - с 16 часовым нагреванием при 50°C.

Добавление же к исходной смеси фосфористой кислоты уже при комнатной температуре приводит к образованию целевого аминфосфоната (VIв) (оп.№5). Ана-

логичный каталитический эффект дает и кислый **моноалкилфосфит**. Отсюда следует, что присутствие кислотной добавки необходимо для образования **аминофосфоната** и скорость его образования при этом достаточно высока. В подтверждение этому добавление **триэтиламина (ТЭА)** или **диэтиланилина (ДЭА)** приводит к существенному уменьшению выхода аминофосфоната (**VIв**) (оп. № № 12-15).

#### **Кинетическое исследование реакции азометинов с диалкилфосфитами**

Предположение, что реакция основания Шиффа с **ДАФ** протекает в присутствии продуктов гидролиза последних, нашло свое подтверждение и при проведенном нами кинетическом изучении процесса методом УФ - спектроскопии. Кинетические эксперименты осуществлялись в диапазоне температур от 298 до 358К в условиях псевдопервого порядка по отношению к азометинам с большой избыточной концентрацией **ДАФ**.

Поскольку, как было сказано выше, в **2-пропанол** гидролиз ДМФ подавлен или протекает значительно медленнее по сравнению с другими использованными **растворителями**, а **ДИПФ** не претерпевает изменений, основная масса исследований осуществлялась именно в этой среде.

Как и в проведенных до нас исследованиях, мы так же установили первый порядок реакции по **имину** (например, табл. 9).

Таблица 9.

Зависимость констант скорости реакции **бензальанилина (IIв)** с **ДИПФ** от концентрации (**IIв**). (**[ДИПФ]** 0,4 моль/л;  $\lambda$  333нм; температура 35°C, ДМСО).

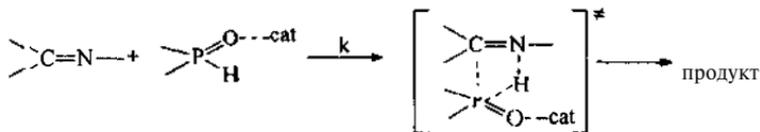
№	$[(IIв)] \times 10^5$ , моль/л	$k_{наб} \times 10^3$ , с <sup>-1</sup>	R	$k_{II} \times 10^3 = k_{наб} / [PH]$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
1	5,68	2,5	0,9996	6,2
2	5,07	2,9	0,9995	7,2
3	4,06	3,1	0,9997	7,7
4	3,04	3,1	0,9998	7,7
5	2,03	2,9	0,9997	7,2
6	1,01	2,9	0,9989	7,2

Порядок реакции по **ДАФ**, когда его **очистка**, как это принято в проведенных до нас кинетических исследованиях, осуществлялась фракционированием без добавления металлического натрия, так же оказался первым.

$$\lg k_{наб} = (1.039 \pm 0.024) \lg [DMF] - 2.661 \quad N=8 \quad S_0=0.012 \quad R=0.9983$$

$$\lg k_{наб} = (1.097 \pm 0.036) \lg [DIPF] - 2.450 \quad N=6 \quad S_0=0.023 \quad R=0.9978$$

Уже предварительные кинетические исследования показали, что реакция с хорошо очищенными имидами и **ДАФ** не протекает. С заметной скоростью процесс идет после непродолжительного контакта реагентов или реакционных смесей с атмосферой, либо специально вносимых добавок воды или веществ кислого характера. Если предполагать, что в случае использования **ДАФ** после обычного фракционирования имеет место реакция азометина с комплексом **ДАФ** с кислой примесью (о существовании подобных прочных комплексов известно и из литературы), то наблюдаемый первый порядок по **ДАФ** можно объяснить следующей схемой



и скорость реакции описывается простым уравнением  $W = k [\text{CN}] [\text{PH-cat}]$ , а в качестве катализатора могут выступать вода и продукты гидролиза ДАФ.

Для определения порядка реакции по ДАФ в присутствии воды были проведены серии опытов на примере модельной реакции бензальанилина с избыточным количеством ДИПФ и воды при трех различных температурах. Во всех случаях при постоянной концентрации воды наблюдались линейные зависимости константы скорости реакции от концентрации ДИПФ.

Из зависимостей логарифмов константы скорости от концентрации ДИПФ определяются порядки реакции по ДАФ близкие к единице.

температура		N	R	S <sub>0</sub>
298К	$\lg k_{\text{набл}} = (1.330 \pm 0.035) \lg [\text{PH}] - 2.523$	6	0.9882	0.020
308К	$\lg k_{\text{набл}} = (0.977 \pm 0.018) \lg [\text{PH}] - 2.354$	6	0.9993	0.016
323К	$\lg k_{\text{набл}} = (1.084 \pm 0.086) \lg [\text{PH}] - 2.195$	5	0.9906	0.063

При увеличении постоянной концентрации воды порядок реакции по ДАФ несколько падает.

	[H <sub>2</sub> O], моль/л		N	R	S <sub>0</sub>
1	0.257	$\lg k_{\text{набл}} = (1.021 \pm 0.104) \lg [\text{PH}] - 2.455$	4	0.9897	0.062
2	0.5	$\lg k_{\text{набл}} = (0.754 \pm 0.045) \lg [\text{PH}] - 1.980$	5	0.9947	0.017

Наблюдается уменьшение константы скорости второго порядка ( $k_{II}$ ) при увеличении концентрации ДИПФ (табл. 10). Это указывает на наличие более сложного характера протекания реакции.

Таблица 10

Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции бензальанилина (Пв) с ДИПФ изрпропаноле от концентрации диалкилфосфита (Т 298К; [Пв]  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л):

№	[H <sub>2</sub> O], моль/л	[PH], моль/л	$k_{\text{набл}} \times 10^3, \text{c}^{-1}$	$k_{II} \times 10^3, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$
1	0.257	0.1	0.17	1.65
		0.2	0.61	3.07
		0.4	1.62	4.06
		0.8	2.80	3.50
		1.2	3.97	3.31
2	0.5	0.1657	3.85	23.22
		0.3313	4.43	13.37
		0.497	6.49	13.06
		0.6627	7.73	<b>11.66</b>
		0.8283	8.76	10.58
		0.994	10.50	10.56

Для определения порядка реакции по воде были также проведены серии опытов на примере реакции **бензальанилина** с избыточным постоянным количеством **ДИПФ** в среде **2-пропанола**. В рабочем интервале температур наблюдаются линейные зависимости между  $k_{наб}$  и концентрацией воды.

Наличие близкого к единице тангенса угла наклона в координатах  $\lg k_{наб} - \lg [H_2O]$  свидетельствует о первом **порядке** исследуемых реакций по воде, то есть в исследуемом интервале температур (25 - 50°C) порядок реакции не меняется.

$$T=298K \quad \lg k_{наб} = (0.932 \pm 0.013) \lg [H_2O] - 2.974 \quad N=5 \quad R=0.9996 \quad S_0=0.013$$

$$T=308K \quad \lg k_{наб} = (0.924 \pm 0.023) \lg [H_2O] - 2.813 \quad N=5 \quad R=0.9991 \quad S_0=0.028$$

$$T=323K \quad \lg k_{наб} = (0.908 \pm 0.035) \lg [H_2O] - 2.383 \quad N=4 \quad R=0.9986 \quad S_0=0.032$$

Аналогичные линейные зависимости наблюдаются в реакции **ДМФ** в **2-пропаноле**. Однако, в отличие от реакции с **ДИПФ**, наблюдаемый порядок реакции по  $H_2O$  заметно меньше единицы:

[ДМФ], моль/л		N	R	$S_0$	
1	0.3636	$\lg k_{наб} = (0.351 \pm 0.036) \lg [H_2O] - 4.128$	5	0.9846	0.026
2	0.3636	$\lg k_{наб} = (0.357 \pm 0.038) \lg [H_2O] - 3.767$	5	0.9834	0.021

Малый порядок может быть связан, по-видимому, с меньшей устойчивостью к гидролизу **ДМФ**, что уже было отмечено выше в синтетических экспериментах. Это приводит к тому, что уже к началу кинетического эксперимента реакционная смесь содержит достаточное количество кислых продуктов **гидролиза**, вследствие чего степень участия воды в данной реакции понижается.

В продолжение исследования механизма реакции Пудовика в ряду **азометинов** мы изучили кинетику взаимодействия **N-изопропилбензилиденаминов** (I) с **ДМФ** и **N-арилденариламинов** (II, III) с **ДИПФ** в среде **2-пропанола**, варьируя заместители в ароматическом ядре, как со стороны атома углерода, так и со стороны атома азота **имина**. **Активационные** параметры рассчитывали из температурной зависимости констант скорости. Полученные значения представлены в табл. 11.

Наличие хороших линейных зависимостей между параметрами  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$ , указывает на то, что все изученные реакции относятся к соответствующим единым реакционным сериям:

Серия		N	R	$S_0$
I	$\Delta H^\ddagger = (359.8 \pm 42.5) \Delta S^\ddagger + 23084.6$	6	0.9732	717.8
II	$\Delta H^\ddagger = (301.1 \pm 10.6) \Delta S^\ddagger + 19819.4$	7	0.9969	144.9
III	$\Delta H^\ddagger = (322.6 \pm 23.4) \Delta S^\ddagger + 21604.5$	5	0.9922	168.3

Существенные отрицательные величины энтропии активации свидетельствуют о протекании реакции через высокоорганизованное циклическое переходное состояние. Наличие отчётливого излома на зависимости логарифма отношений констант скорости  $\lg k/k_0$  от  $\sigma$ -констант **Гаммета** для всех изученных реакционных серий (см., например, рис.4), где **донорные** и **акцепторные** заместители составляют отдельные ветви указывает на лабильность циклического активированного комплекса, для которого важны как **нуклеофильная**, так и **электрофильная** составляющие.

Таблица 11.

Константы скорости и активационные параметры реакции N-изопропил-арилиденаминов  $\{(R-C_6H_4CH=N-Pr-i) (I)\}$  с диметилфосфитом и N-арилиденарил-аминов  $\{R-C_6H_4CH=NPh (II) \text{ и } PhCH=NC_6H_4-R (III)\}$  с ДИПФ в 2-пропанол

№	R	$k_2 \times 10^3, \text{ л/моль} \cdot \text{с}$	$\Delta H^\ddagger,$	$-\Delta S^\ddagger,$
		298K	ккал/моль	э.е.
Ia	4-Me <sub>2</sub> N	0.58	10.9	36.6
Iб	4-MeO	1.76	10.9	34.7
Iв	H	11.1	9.7	34.6
Iг	4-Cl	14.1	6.9	44.1
Id	4-F	13.3	6.1	46.6
Ie	3-NO <sub>2</sub>	13.01	4.2	53.1
IIa	4-Me <sub>2</sub> N	13.4	2.9	56.8
IIб	4-MeO	18.1	8.3	38.6
IIв	H	30.0	4.3	50.9
IIг	4-Br	23.2	5.9	46.2
IIд	4-Cl	28.8	5.0	48.8
IIе	4-F	25.0	5.7	46.9
IIж	4-NO <sub>2</sub>	23.2	4.5	50.9
IIIa	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	11.1	3.2	56.8
IIIб	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	6.0	3.6	56.7
IIIв	H	14.1	2.3	59.2
IIIг	4-IC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	12.0	1.1	63.8
IIIд	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	10.9	0.6	65.6

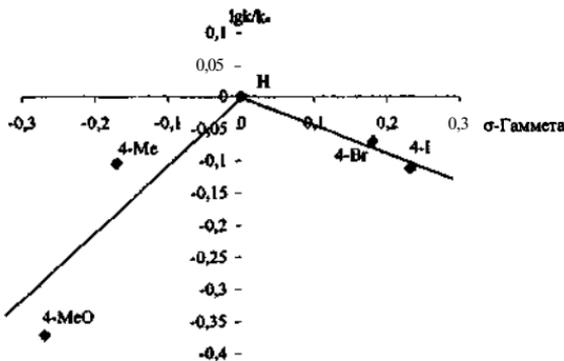
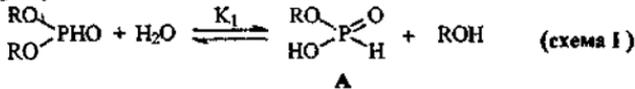


Рис.4. Зависимости  $\lg k/k_0$  от  $\sigma$ -констант Гаммета для реакций ДИПФ с N-фенилзамещёнными бензилиденаминами ( $C_6H_5CH=N-R^1$ ) (серия III)

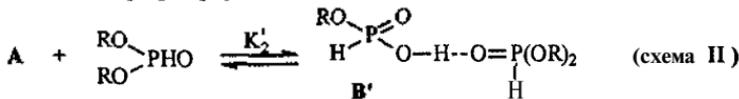
Следует отметить, что подобная динамичность в искажении геометрии активированного комплекса вообще является характерной для лабильных циклических структур и неоднократно отмечалось ранее в литературе.

Анализ полученных данных позволяет предложить следующий наиболее вероятный механизм реакции, хорошо объясняющий всю совокупность установленных синтетических и кинетических закономерностей.

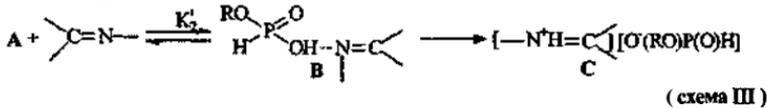
Во-первых, для протекания реакции Пудовика в ряду азометинов в отсутствие специально добавленного катализатора необходим первоначальный процесс гидролиза диалкилфосфита.



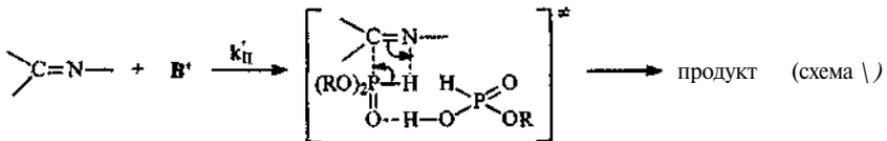
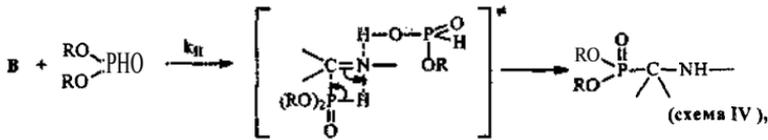
Образовавшийся моноалкилфосфит как достаточно сильная кислота может образовывать достаточно стабильный аддукт типа B' с ДАФ, в результате чего происходит активация гидрофосфорильной группы (разрыхление связи P-H).



С другой стороны возможна и активация имина с образованием комплекса B, который может конкурентно превращаться в соль типа C (схема III).



Дальнейшее образование аминоксфоната может осуществляться по двум путям (схемы IV, V), где либо активированный имин взаимодействует с гидрофосфорильным соединением, либо имеет место взаимодействие азометина с активированным ДАФ.



Причем на кинетическом уровне нельзя сделать однозначного выбора между двумя этими механизмами, поскольку решение соответствующих систем уравнений приводит к одному и тому же уравнению (1).

$$\begin{cases} W = k_{II} \cdot [B] \cdot [PH] \\ [B] = K_2 \cdot [A] \cdot [C = N] \\ [A] = K_1' \cdot [PH] \cdot [H_2O] \end{cases} \quad \begin{cases} W = k_{II} \cdot [B'] \cdot [C = N] \\ [B'] = K_2' \cdot [A] \cdot [PH] \\ [A] = K_1' \cdot [PH] \cdot [H_2O] \end{cases}$$

$$W = \frac{K_1' \cdot K_2 \cdot k_{II} \cdot C_{\alpha(PH)}^2 \cdot C_{\alpha(H_2O)} \cdot [C = N]}{(1 + K_1' \cdot [H_2O])^2 \cdot (1 + K_1' \cdot [PH])} \quad (1),$$

Из него следует, что в зависимости от конкретных условий проведения реакции порядок по ДАФ может меняться в общем случае от 1 до 2, а по воде - от 1 до -1.

Так, при низких концентрациях воды, когда  $[H_2O] \ll [PH]$  и  $K_1 \cdot [H_2O] \ll 1$  можно записать:

$$[PH] \approx C_{\alpha(PH)}; [A] \approx [H_2O]; [B] = K_2 \cdot [H_2O] \cdot [C = N],$$

откуда получаем уравнение (2) скорости реакции, отвечающее первому порядку по каждому из реагентов:

$$W = K_2 \cdot k_{II} \cdot [PH] \cdot [H_2O] \cdot [C = N] \quad (2).$$

При намеренном добавлении воды, то есть высокой концентрации  $H_2O$ , и, соответственно высокой концентрации  $[A]$  (это также и после долгого хранения **диалкилфосфита**), следует

$$[B] \approx [C = N], \text{ так как } [C = N] \ll [PH], [H_2O], [A].$$

Тогда уравнение (1) трансформируется в следующий вид

$$W = k_{II} \cdot [PH] \cdot [C = N] \quad (3),$$

то есть порядок по воде стремится к нулю.

Все три случая (общий (1) и два частных (2,3)) мы наблюдаем экспериментально, как было показано выше.

Таким образом, полученное общее кинетическое уравнение (2) согласуется с экспериментальными кинетическими данными, описывая все возможные частные случаи. Что же касается выбора между схемами (IV) и (V), то кинетически они неразличимы и, следовательно, нельзя вынести однозначного суждения как протекает реакция: через активацию ГФС, либо **имина**.

Приведенный выше анализ в полной мере справедлив при допущении быстрого установления равновесия в реакции **гидролиза**, что в условиях кинетических экспериментов реально не достигается. Однако, данное допущение позволяет существенно упростить конечное кинетическое уравнение и рассматривать его в аналитическом виде, а полученные при этом выводы хорошо согласуются с наблюдаемыми кинетическими и синтетическими закономерностями. Вывод же кинетических уравнений без принятого допущения приводит к крайне громоздким выражениям с нецелочисленными порядками и трудно определяемыми параметрами, что делает невозможным их аналитическое рассмотрение.

Проведённые нами исследования влияния растворителя на скорость и механизм реакции ДАФ с иминами показали сохранение общих тенденций и закономер-

ностей протекания реакции, а также сделанных выше основных выводов о механизме и кинетических закономерностях реакции.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что так называемый некаталитический вариант реакции Пудовика в ряду иминов на самом деле реализуется за счет кислотного катализа. В качестве кислотных катализаторов выступают продукты гидролиза **ДАФ (моноалкилфосфиты и фосфористая кислота)**. Предложен механизм реакции, **включающий лабильное четырехцентровое** переходное состояние, для реализации которого чрезвычайно важную роль играют протонные **донорные** реагенты и кислые примеси.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено комплексное синтетическое и кинетическое исследование «некатализуемого варианта» реакции Пудовика в ряду **азометинов** с широким варьированием заместителей у атомов углерода и азота C=N связи. Установлено, что реакция протекает через согласованное четырехцентровое циклическое переходное состояние, в котором атом азота имина играет роль внутреннего основания, способствуя разрыхлению **P-N** связи **гидрофосфорильного** соединения.
2. Установлена чрезвычайно важная роль **протонодонорных** реагентов и кислых примесей в **общем** механизме реакции - в частности продуктов гидролиза ДАФ (**моноалкилфосфитов** и фосфористой кислоты), выступающих в качестве кислотных катализаторов. Показано, что в отсутствие подобных соединений при тщательной очистке исходных реагентов (т.е. в отсутствие катализаторов) реакция Пудовика в ряду иминов просто не протекает. Факт образования **моноалкилфосфитов** и фосфористой кислоты в условиях проведения реакции надежно подтвержден методом **ЯМР** спектроскопии.
3. Предложенный механизм реакции и соответствующие ему кинетические уравнения хорошо описывают наблюдаемые синтетические и кинетические закономерности этого сложного **процесса**, предусматривая участие кислых продуктов гидролиза в активации как **диалкилфосфита**, так и **имина**.
4. В рамках корреляционного анализа рассмотрена зависимость скорости реакции от строения исследованных иминов. Корреляционные зависимости между логарифмами констант скорости и электронными константами заместителей в молекуле имина имеют, как правило, невысокое качество и отчетливо выраженный излом, что объясняется известной в литературе лабильностью согласованного циклического переходного состояния и его чувствительностью к строению реагентов, растворителю, катализатору и другим внешним факторам вплоть до инверсии соотношения **нуклеофильного** и **электрофильного** вкладов в **скоростьопределяющую** стадию реакции.
5. Проведенное в рамках уравнения **Коппеля-Пальма** изучение влияния растворителей показало, что основной вклад в скорость реакции вносят полярность, **нуклеофильность** и **электрофильность** растворителя.

**Основное содержание работы изложено в публикациях:**

1. Собанов А.А., Золотухин А.В., Галкин В.И., Черкасов Р.А. Кинетика и механизм присоединения **диалкилфосфитов** к замещённым **бензальiminaм**.// Тез. докл. научной сессии, посвящённой памяти профессора **И.М.Шермергорна**. - Казань. — 1997. С.24.
2. Sobanov A.A., Zolotukhin A.V., Galkin V.I., Galkina I.V., Cherkasov R.A. Kinetics and mechanism of the **Pudovik** reaction in the series of **Shiff** bases. Addition of dialkylphosphites to substituted **N-alkyl(aryl)benzylideneamines**.// **Abstr. of XIV Int. Conf. on Phosph. Chem. –Cincinnati (USA)**. -1998. -P.44.
3. Sobanov A.A., Zolotukhin A.V., Galkin V.I., Galkina I.V., Cherkasov R.A. Kinetics and Mechanism of the Pudovik Reaction in the Series of Shiff Bases. Addition of Dialkylphosphites to Substituted **N-Alkyl (Aryl)Benzylideneamines**.// **Phosphorus, Sulfur and Silicon**. -1999. -V.147. -P.71.
4. Sobanov A.A., Zolotukhin A.V., Galkin V.I., Galkina I.V., Cherkasov R.A. Kinetics and Mechanism of the Addition of Dialkylphosphites to **Substitutet Alkyl(Aryl)Benzylideneamines**.// **Abstr. Of XII Int. Conf. on Chem. of Phosph. Сотр. Kyiv, Ukr.** -1999. -P.133.
5. Собанов А.А., Золотухин А.В., Галкин В.И., Черкасов Р.А., Пудовик А.Н. Кинетика и механизм реакции Пудовика в ряду **азометинов**. I. Присоединение **диметилфосфита** к **N-изопропилбензальiminaм**.// **Ж.Общ.Хим.** -2002. -Т.72, вып. 7. - С.1141-1144.
6. Черкасов Р.А., Галкин В.И., Галкина И.В., Собанов А.А., Гарифзянов А.Р., Золотухин А.В., Васильев Р.И., **Агзамов Р.Ф.** Новое в химии **альфа-аминофосфонатов**: Синтетические, механистические и прикладные **аспекты**.// Сборник научных трудов **13 Международной конференции по химии соединений фосфора ССРС-ХIII**. - С.-Петербург. -2002. -С.85.

*Валер*