

Л. Д. Карат, В. И. Стрельцов

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ 4-МЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФАНИЛИДА
С N-ГЛИЦИДИЛ-N-ЭТИЛАНИЛИНОМ

Определены кинетические и термодинамические параметры катализируемой диметилбензиламином и хлористым тетраметиламмонием реакции 4-метилбензолсульфанилида с N-глицидил-N-этиланилином. Предложена схема взаимодействия N-глицидиллараминов с сульфонидами, объясняющая полученные экспериментальные данные.

Введение сульфонамидных групп в структуру эпоксидных олигомеров позволяет получать полимерные материалы с повышенными прочностными характеристиками, тепло-, термостойкостью [1]. В данной работе изучены некоторые кинетические закономерности реакций конденсации 4-метилбензолсульфанилида с N-глицидил-N-этиланилином (ЭГА) при катализе диметилбензиламином (ДМБА) и хлористым тетраметиламмонием в среде диоксана. Синтез и очистку ЭГА [2], фенилглицидилового эфира (ФГЭ) [3], 4-метилбензолсульфанилида [4], очистку диоксана [5], ДМБА и $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ [3] осуществляли по известным методам. Реакцию проводили при стехиометрическом соотношении α -оксида и сульфонида (за исключением опытов по определению порядка реакции), концентрация каждого из реагентов составляла 1 моль/л. За ходом реакции следили по изменению содержания эпоксидной (по [3]) и вторичных сульфонамидных (по [4]) групп.

По зависимости начальной скорости от исходных концентраций реагентов найдены первые частные порядки по сульфонида и α -оксиду. Наблюдаемая константа скорости второго порядка прямо пропорциональна концентрации катализатора, что указывает на первый порядок по катализатору. Таким образом, выражение для скорости реакции v имеет следующий вид:

$$v = k_n [-S O_2 N H -] [\nabla]$$

где $k_n = k_0 + k' [\text{кат}]$, k_0 и k' — константы скорости некаталитического (л/моль·с) и каталитического (л²/моль²·с) потоков, [кат] — концентрация катализатора (моль/л).

Для оценки вклада некаталитического потока в суммарную скорость процесса и эффективности катализа, определяемой отношением k'/k_0 , были проведены опыты в отсутствие катализатора. Некаталитическая реакция хорошо подчиняется закономерностям второго порядка (наблюдаемые константы скорости второго порядка и величины k'/k_0 приведены в таблице). При переходе от глицидиловых эфиров фенолов к N-глицидиллараминам (для реакций без катализатора) наблюдается увеличение скорости процесса, обусловленное резким уменьшением как энергии, так и энтропии активации (см. таблицу).

Константы скорости и параметры активации реакции ЭГА и ФГЭ с 4-метилбензолсульфанилидом

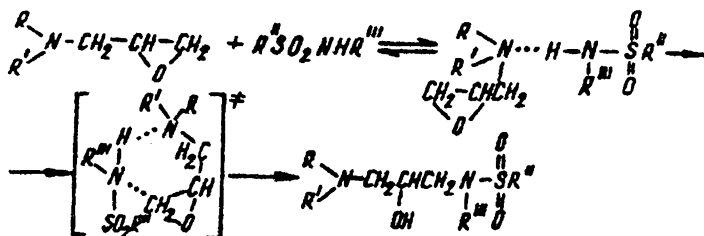
| № п. п. | α -Оксид | $k_n \cdot 10^6$, л/моль·с | E_a , кДж/ моль | ΔS^\ddagger (373 К), Дж/ моль·К | $k' \cdot 10^3$, л ² / моль ² ·с | k'/k_0 |
|---------|-----------------|--------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------|
| 1 | ЭГА | 2.60 ± 0.07 | 49.9 | 221.9 | — | — |
| | | 3.89 ± 0.18 | | | | |
| | | 5.60 ± 0.39 | | | | |
| 2 | ФГЭ | 0.69 ± 0.04 | 83.0 | 138.2 | — | — |
| | | 1.65 ± 0.10 | | | | |
| | | 3.13 ± 0.17 | | | | |
| 3 | ЭГА | 5.76 ± 0.16 | 66.5 | 167.2 | 0.16 | 62 |

© Л. Д. Карат, В. И. Стрельцов, 1994

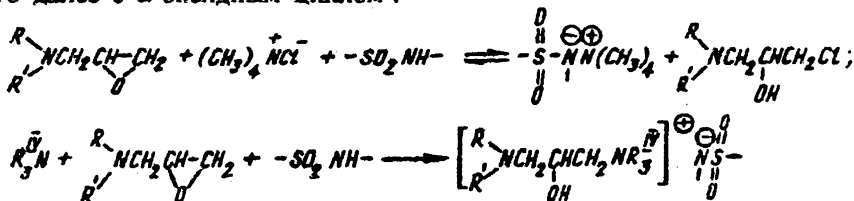
| № п. п. | α -Оксид | $k_n \cdot 10^6$, л/моль·с | E_n , кДж/моль | ΔS^\ddagger (373 К), Дж/моль·К | $k' \cdot 10^3$, л ² /моль ² ·с | k'/k_0 |
|---------|-----------------|-----------------------------|------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------|
| 4 | ЭГА | 10.6 ± 0.7 | 74.8 | 142.1 | 0.336 | 86 |
| | | 19.0 ± 1.1 | | | 0.67 | 120 |
| | | 7.18 ± 0.33 | | | 0.23 | 89 |
| | | 13.4 ± 0.6 | | | 0.48 | 122 |
| | | 26.5 ± 0.8 | | | 1.05 | 187 |

Примечание. Температура 80, 90, 100 °С; [ДМБА]₀ = [(CH₃)₄NCl]₀ = 2 · 10⁻² моль/л; № 3 — ДМБА; № 4 — (CH₃)₄NCl⁺; величины k' найдены из соотношения $k_n = k_0 + k'[cat]$.

Это свидетельствует о большей упорядоченности переходного состояния системы N-глицидиларамин—сульфонамид [6], что может быть обусловлено активированием реагента (сульфонамида) азотом N-глицидиларамин по механизму общего основного катализа, облегчающего нуклеофильную атаку азотом сульфонамида на углерод оксиранового кольца вследствие образования высокоупорядоченного циклического переходного состояния:



Согласно полученным экспериментальным данным, а также известным закономерностям реакций амидов карбоновых кислот с α -оксидами [2, 3], катализ реакций сульфонамидов с N-глицидилараминами солями тетразамещенного аммония или третичными аминами заключается в генерировании активного нуклеофила—сульфонамид-аниона, взаимодействующего далее с α -оксидным циклом:



SUMMARY. Kinetic and thermodynamic parameters for reaction of 4-methyl-benzenesulfanilide and N-glycidyl-N-ethyl-aniline catalyzed with dimethyl benzyl amine and tetramethyl-ammonium chloride were determined.

1. Пасен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. -Л: Госхимиздат, 1962.
2. Карат Л. Д., Шологон И. М., Клебанов М. С. и др. // Сб. науч. тр. УкрНИИПластмасс. -М: НИИТЭхим, 1989. -С. 51—55.
3. Карат Л. Д., Шологон И. М., Клебанов М. С. и др. // Укр. хим. журн. - 1989. -55, № 10. -С. 1098—1101.
4. Карат Л. Д., Стрельцов В. И., Карпов О. Н. // Журн. орган. химии. -1992. -28, № 12. -С. 2459—2463.
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. - М: Мир, 1976.
6. Джексон Р. А. Введение в изучение механизма органических реакций. - М: Химия, 1978.