

ПОНИМАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ РЕГИОСЕЛЕКТИВНОГО ПИПЕРИДИНОЛИЗА АРИЛ-1-(2,4-ДИНИТРОНАФТИЛ) ЭФИРОВ В ДМСО: КИНЕТИЧЕСКИЕ И ДФТ-ИССЛЕДОВАНИИ**Куренева Наталья Алексеевна**

студент, Ульяновского государственного Технического университета, РФ, г. Ульяновск

Сорокин Илья Валерьевич

студент, Ульяновского государственного Технического университета, РФ, г. Ульяновск

Сообщалось, что реакции пиперидина с ароматическими нитросоединениями, содержащими плохую выходящую группу в диметилсульфоксиде (ДМСО), подвергаются основному катализу. 1 Некатализуемый путь протекал путем медленного образования цвиттериона с последующим быстрым переходом к протонированному продукту, который уравнивался продуктом замещения (Сообщается, что катализом является либо стадия медленного переноса протонов то есть специфическое основание (SB), либо стадия ограничения скорости-удаление уходящей группы с помощью конъюгированной кислоты, 9SB-GA (Сообщалось, что изменение шага регулирования скорости зависит от базовой силы и основности уходящей группы). Дифференциация между двумя путями механизма катализа достигается с помощью внешнего основания, связанного с катализом SB, и конъюгата кислоты того же амина, используемого в реакции, связанной с катализом SB-GA.

Экспериментальный

Получение арил 1-(2,4-динитронафталин-1-ил) пиперидина (3)

В результате реакции 1-арил 2,4-динитро-1-нафтиловых эфиров (1а-н) и пиперидина (2) в ДМСО получен 1-(N-пиперидинил)-2,4-динитронафталин (3).

Кинетические измерения

Готовили раствор (1а-ч) (1×10^{-4} М) в 10 мл ДМСО. Время реакции начиналось, когда пиперидин с концентрацией от 0,006 до 0,6 М быстро переносили в хорошо термостатированную камеру, содержащую ультрафиолетовую (УФ) ячейку. Реакцию также проводили с различными концентрациями пиперидина в присутствии или отсутствии пиридина или гидрохлорида п-толуидиния. Поглощение At при искомым $\lambda = 440$ нм регистрировали через несколько временных интервалов в зависимости от скорости реакции. Результирующее изменение поглощения со временем регистрировали на спектрофотометре JASCO V-530, UV-VIS, Япония.

Метод расчетов

Реакция Арил 1-(2,4-dinitronaphthyl) эфир (1А-ч: а, х = ч; б, х = 4-оч3; с, х = 4-CH3; Д, х = 3-CH3; е, х = 3-оч3; Ф, Х = 4-сл; г, х = 3-сл; и Х, Х = 4-нет2) с пиперидином в ДМСО получали 1-пиперидино-2,4-динитронафталин и замещенный фенол без побочных продуктов. Замещение считалось региоселективной реакцией, поскольку пиперидин присоединялся к атому углерода ipso нафтиловой части. Кинетические исследования показали, что реакция была третьего порядка, где в качестве катализатора выступала вторая молекула пиперидина. Было обнаружено, что электроноотводящие заместители усиливаются, в то время как электроноотводящие заместители ингибируют скорость. Линейность графика Хэммета была

хорошим доказательством одного и того же механизма для всех заместителей, в то время как его величина указывала на плохой электронный эффект заместителя. Величина и знак коэффициента Бренстеда (β) показали, что реакционная способность (1a-h) по отношению к пиперидину увеличивается с уменьшением рKa арилоксида, оставляя небольшой и отрицательный знак β_{lg} значение указывало на то, что активированный комплекс, участвующий в медленной стадии, является значительно ассоциативным и мейзенхаймеровским промежуточным. Оптимизированные геометрические параметры (длины связей и углы) пиперидина BLYP с 6-311G(d,p) соответствовали ранее описанным. Значения заряда Mulliken, заряда NBO и атомно-орбитального коэффициента НОМО показали, что N-атом является нуклеофильным центром в пиперидине. Заряд Малликена, заряд NBO и параметры атомных орбитальных коэффициентов (1a-h) показали, что нафтиловый углерод ipso C1 является более положительно заряженным, чем арил ipso углерода C1'. Разница в энергии между двумя возможными комбинациями ГОМО-ЛЮМО и чистым переносом заряда ΔN указывала на то, что (1a-h) ведет себя как электрофил, в то время как пиперидин был нуклеофилом. Локальные значения параметров $f_k +$ и $Nuf + k$ показали, что N1 является наиболее нуклеофильным центром пиперидина, в то время как электрофильная атака f-k (1a-h) показала, что атом углерода C 1 или C1' является наиболее электрофильным местом соединений (1a-h). Правильный механизм пути был достигнут путем вычисления энергий реагентов, энергий продуктов и активированных комплексов, а также их длин связей и углов связи. Постепенные изменения C1-O11 и C1-N1', а также энергии всех активированных комплексов, участвующих в реакции, позволяют предположить, что TS2 был важным активированным комплексом и его образование, по-видимому, является RDS. Это согласуется с экспериментальными кинетическими результатами. Кроме того, значение угла связи C1-O11-N1' составляло около 89-106,4о это указывает на то, что реакция начиналась перпендикулярной атакой пиперидина на C1 соединения (1a) с образованием TC1.

Список литературы:

1. Ладыженская, О.А. Краевые задачи математической физики / О.А. Ладыженская. - М.: [не указано], 1976. - 685 с.