

В. Ф. ЛАВРУШИН, З. Н. ТАРАХНО

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО
РАСПЕЧЛЕНИЯ ОКСИ- И МЕТОКСИПРОИЗВОДНЫХ
ТЕТРАФЕНИЛМЕТАНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 1 III 1971)

В ряде наших работ (¹⁻⁷) спектрофотометрическим путем, а также в результате выделения продуктов реакции было показано, что ароматические производные метана, их окси- и метоксипроизводные в растворах сильных кислот расщепляются по метановой С—С-связи с образованием карбониевых солей и других продуктов, как например,



Продолжая эти исследования, мы решили изучить кинетику кислотного расщепления ряда окси- и метоксипроизводных тетрафенилметана,

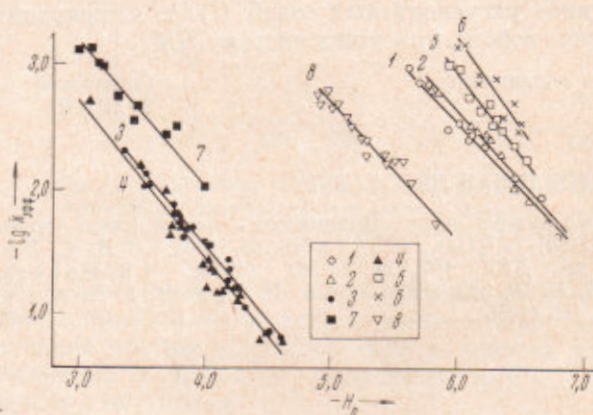


Рис. 1. Зависимость $\lg k_{\text{эфф}}$ от функции кислотности Гаммета H_0 для реакции расщепления производных тетрафенилметана в системе $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$: 1 — 4-ОН; 2 — 4-ОСН₃; 3 — 2,4-(ОН)₂; 4 — 2,4-(ОСН₃)₂; 5 — 3,4-(ОН)₂; 6 — 3,4-(ОСН₃)₂; 7 — 2,3,4-(ОН)₃; 8 — 2,3,4-(ОСН₃)₃.

используя в качестве объектов исследования 4-окси-, 2,4-диокси-, 3,4-диокси-, 4,4'-диокси-, 2,3,4-триокситетрафенилметан, их метиловые эфиры и 2,4,4'-триокситетрафенилметан. Кинетику расщепления 4-окси- и 4-метокситетрафенилметана изучали в нитрометане с добавками различных количеств воды и в 50% уксусной кислоте, остальных соединений в 80% уксусной кислоте, содержащих различные количества серной кислоты при 20° С. Так как реакция не доходит до конца и идет довольно

медленно, кинетические данные анализировали определением начальных скоростей реакции. За скоростью расщепления следили по изменению во времени оптической плотности при длине волны, соответствующей максимуму поглощения образующегося триарилкарбониевого иона. Все вещества, содержащие электронодонорные заместители в одном из ароматических колец тетрафенилметана, расщепляются с образованием трифенилкарбонийона. При расщеплении 4,4'-диокси- и 2,4,4'-триокситетрафенилметана образуется 4-окситрифенилкарбонийон, 4,4'-диметокситетрафенилметана — 4-метокситрифенилкарбонийон.

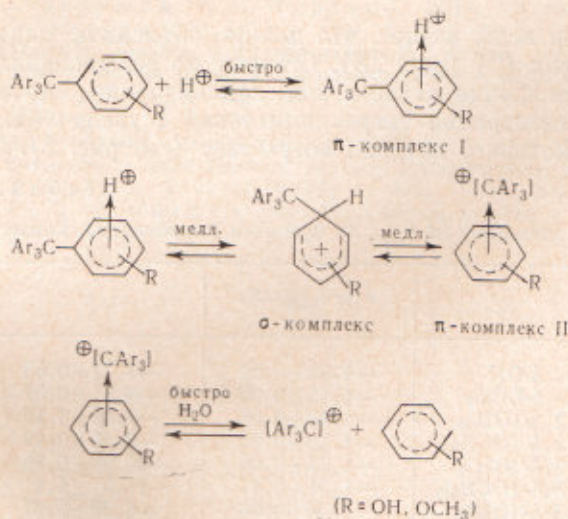
Оказалось, что расщепление всех исследовавшихся веществ происходит в реакции первого порядка по тетрафенилметановому производному. Эффективные константы скорости реакции представляют собой среднюю

величину для 2—4 опытов с различными начальными концентрациями исследовавшихся соединений.

Нами получена удовлетворительная линейная зависимость $\lg k_{\text{эфф}}$ от функции кислотности Гаммета H_0 (см. рис. 1). В табл. 1 приведены величины наклонов $d(\lg k_{\text{эфф}}) / dH_0$ прямых вида $\lg k_{\text{эфф}} = \lg k' - H_0$, величины $\lg k'$ (k в мин^{-1}) и коэффициентов корреляции r . На рис. 2, 3 приведены данные по влиянию кислоты и воды на скорость реакции и степень расщепления производных тетрафенилметана в нитрометане.

При анализе этих результатов мы исходили из хорошо известного факта, что ароматические углеводороды, фенолы и их эфиры в присутствии кислот Льюиса и в растворах сильных минеральных кислот ведут себя как слабые основания, образуя π - или σ -комплексы и «комплексы присоединения протона» (8, 9). Ароматические производные метана как слабые основания в этом отношении ничем не должны существенно отличаться от более простых ароматических углеводородов, таких как бензол и его алкилпроизводные, а их окси- и метоксипроизводные от фенолов и их эфиров. Зависимость скорости реакции от функции кислотности H_0 может свидетельствовать о том, что расщепление производных тетрафенилметана происходит через стадию их протонирования, т. е. в пользу механизма с предравновесием между реагирующей молекулой и протоном, сопровождающимся скоростью-определяющим мономолекулярным превращением протонированной частицы (10, 11).

Поэтому полученные нами данные позволяют предложить следующий механизм реакции:



Сначала в быстрой равновесной реакции протон реагирует с молекулой производного тетрафенилметана с образованием π -комплекса I, который в медленной реакции изомеризуется в σ -комплекс или π -комплекс II, как это имеет место во многих реакциях электрофильного замещения (12, 13). Далее, в быстрой реакции происходит отщепление триалкилкарбониевого иона; возникает новая ароматическая система, результатом чего является отщепление содержащего электронодонорный заместитель ароматического кольца. Для этого в качестве акцептора триарилкарбониевых ионов необходимо дополнительное основание.

Действительно, мы обнаружили, что в ледяной уксусной кислоте и безводном нитрометане, в средах с достаточно большой кислотностью образование карбониевых ионов практически не происходит. При такой же концентрации кислоты в присутствии воды или какого-либо другого нуклеофильного реагента (метанола или избытка фенола) сразу же на-

блюдается появление характерной для триарилкарбониевого иона окраски. Мы исследовали влияние воды и кислоты в нитрометане на скорость расщепления производных тетрафенилметана. Как видно на рис. 2А, скорость реакции при постоянной концентрации воды возрастает с увеличением содержания кислоты в растворе. При постоянной же концентрации H_2SO_4 в CH_3NO_2 скорость реакции с уве-

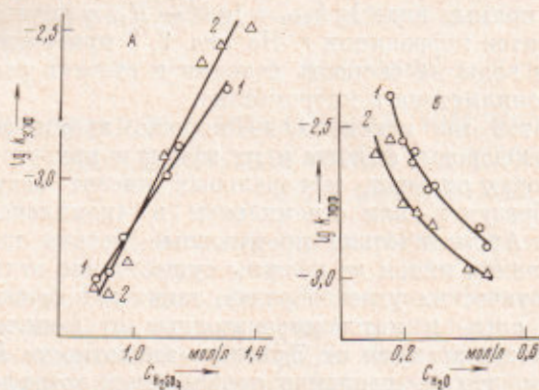


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\lg k_{эфф}$ скорости расщепления 4-окси-(1) и 4-метокситетрафенилметана (2) от концентрации H_2SO_4 в CH_3NO_2 при концентрации 0,29 мол/л H_2O (А) и от концентрации H_2O в 1,34 М H_2SO_4 в CH_3NO_2 (Б)

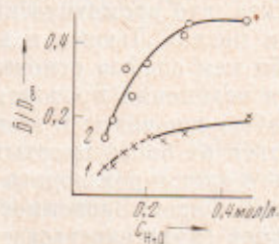


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость степени расщепления 4-окси-(1) и 4-метокситетрафенилметана (2) от концентрации H_2O в растворе 1,34 М H_2SO_4 в CH_3NO_2

личением добавок воды падает, что можно объяснить падением кислотности растворителя (14) (рис. 2Б). Степень же расщепления, под которой мы понимаем отношение равновесной концентрации карбониевого иона к начальной концентрации тетраарилметана, с увеличением концентрации воды до некоторого предела возрастает (см. рис. 3). Это, вероятно,

Таблица 1

Данные зависимости $k_{эфф}$ от функции кислотности Гаммета H_0

N№ п.п.	R	$-d(\lg k_{эфф})/dH_0$	$\lg k'$	r
1	4-OH	$-1,03 \pm 0,06$	$-8,72 \pm 0,53$	0,98
2	4-ОСН ₃	$-1,15 \pm 0,09$	$-9,54 \pm 0,57$	0,98
3	2,4-(OH) ₂	$-1,18 \pm 0,05$	$-6,28 \pm 0,19$	0,99
4	2,4-(ОСН ₃) ₂	$-1,25 \pm 0,05$	$-6,45 \pm 0,19$	0,99
5	3,4-(OH) ₂	$-1,27 \pm 0,08$	$-10,58 \pm 0,65$	0,99
6	3,4-(ОСН ₃) ₂	$-1,31 \pm 0,17$	$-11,0 \pm 1,1$	0,95
7	2,3,4-(OH) ₃	$-1,06 \pm 0,08$	$-6,39 \pm 0,27$	0,98
8	2,3,4-(ОСН ₃) ₃	$-0,99 \pm 0,06$	$-7,65 \pm 0,29$	0,98
9	4,4'-(OH) ₂	$-1,06 \pm 0,03$	$-8,79 \pm 0,15$	0,99
10	2,4,4'-(OH) ₃	$-1,13 \pm 0,09$	$-5,56 \pm 0,30$	0,97
11	4,4'-(ОСН ₃) ₂	$-1,23 \pm 0,08$	$-9,74 \pm 0,49$	0,99

связано с увеличением активности воды в системе, способной вызвать быстрое разрушение «комплекса присоединения протона». Эти результаты хорошо согласуются с предложенным выше механизмом реакции.

Как и следовало ожидать, скорость реакции зависит от основности ароматических колец в тетраарилметане. Тенденция к расщеплению различных производных тетрафенилметана изменяется в ряду:



Этот ряд вполне согласуется с влиянием заместителей в тетрафенилметане на электронную плотность в реакционном центре. По-видимому, к расщеплению приводит предпочтительное присоединение протона к ароматическому кольцу только в положении, связанном с метановым атомом

углерода. Это следует из того, что скорость реакции в случае 2,4-дизамещенных тетрафенилметана, у которых обе электронодонорные группы сопряжены с реакционным центром, значительно превышает скорость реакции 3,4-замещенных, где один из заместителей в положении 3 не сопряжен с реакционным центром, и 4-монозамещенных.

Величины $\lg k'$, характеризующие скорости расщепления при $H_0 = 0$ соединений №№ 1—8 (см. табл. 1), которые образуют один и тот же трифенилкарбонийион, удовлетворительно коррелируют (коэффициент корреляции $r = 0,960$) с электрофильными константами заместителей σ^+ . Для 2- и 4-заместителей нами использованы электрофильные константы Брауна и Окамото σ_p^+ (¹⁵), стр. 117). Для заместителей, находящихся в положении 3, использовались σ_m -константы Мак-Даниеля и Брауна (¹⁵), стр. 84). Реакционная константа $\rho = -3,89$ свидетельствует о том, что рассматриваемый тип взаимодействия должен быть отнесен к электрофильным реакциям и о ионном характере промежуточного соединения на скорость-определяющей стадии реакции.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
26 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Ф. Лаврушин, ДАН, 86, № 2, 309 (1952). ² В. Ф. Лаврушин, Изв. АН СССР, сер. физ., 17, № 6, 729 (1953). ³ В. Ф. Лаврушин, ДАН, 95, № 4, 809 (1954). ⁴ В. Ф. Лаврушин, Тр. хим. фак. и и.-и. инст. химии Харьковск. гос. унив., 18, 170 (1957). ⁵ В. Ф. Лаврушин, З. Н. Тарахно, ЖОХ, 33, 1137 (1963). ⁶ В. Ф. Лаврушин, З. Н. Тарахно, ЖОХ, 35, 90 (1965). ⁷ В. Ф. Лаврушин, З. Н. Тарахно, Журн. орг. хим., 1, 1642 (1965). ⁸ Э. М. Арнетт, Современные проблемы физической органической химии, М., 1967, стр. 195. ⁹ Г.—Г. Перкампус, Новые проблемы физической органической химии, М., 1969, стр. 257. ¹⁰ L. P. Hammett, L. Zuckerg. J. Am. Chem. Soc., 61, 2779, 2785, 2791 (1939). ¹¹ F. A. Long, M. A. Paul, Chem. Rev., 57, 935 (1957). ¹² Э. Берлинер, Современные проблемы физической органической химии, М., 1967, стр. 444. ¹³ Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, М., 1965, стр. 408. ¹⁴ H. V. Looy, L. P. Hammett, J. Am. Chem. Soc., 81, 3872 (1959). ¹⁵ Ю. А. Жданов, В. И. Мишкин, Корреляционный анализ в органической химии, Ростов, 1966, стр. 117.