

УДК 541 : 127 : 547 : 556.8 : 551

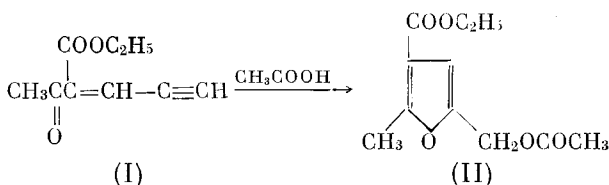
ХИМИЯ

С. С. ЮФИТ, В. Н. САПУНОВ, В. Ф. КУЧЕРОВ

МЕХАНИЗМ СОПРЯЖЕННОГО ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПО ТРОЙНОЙ СВЯЗИ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 29 VII 1971)

Ранее нами было показано ⁽¹⁾, что 4-карбэтокси-5-кето-гексен-3-ин-1 (I) при нагревании в уксусной кислоте циклизуется с одновременным присоединением молекулы растворителя, давая ацетат 5-метил-4-карбэтоксифурфурилового спирта (II):



Эта новая и несбычная реакция внутримолекулярной циклизации при концентрациях кетона I до 0,1 M не осложняется побочными процессами и может быть изучена кинетически. Методика кинетических исследований была основана на измерении концентрации исходного и конечного продукта реакции при помощи газо-жидкостной хроматографии, как это нами описано ⁽²⁾. Обычная концентрация исходного кетозифира I около 0,05 M.

Найдено, что реакция имеет первый порядок по исходному продукту I. Увеличение концентрации уксусной кислоты от 0 до 1 M в гептане при 90° C (концентрация I = 0,05 мол/л) приводит к линейному увеличению константы скорости k, что указывает на первый порядок реакции и по уксусной кислоте:

Конц. уксусной кислоты, мол/л	0,292	0,437	0,442	0,730	0,900	1,020
$k \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$	$0,82 \pm 0,05$	$1,40 \pm 0,05$	$1,45 \pm 0,05$	$1,90 \pm 0,07$	$2,45 \pm 0,07$	$2,60 \pm 0,0$

Таким образом, кинетическое уравнение реакции будет иметь вид:

$$-d(I) / d\tau = k[\text{AcOH}][I].$$

Поскольку реакция до 90—95% превращения подчиняется закономерностям реакции первого порядка по исходному кетозифиру I (при избытке уксусной кислоты), то, следовательно, использование I в виде смеси двух геометрических изомеров не сказывается на кинетике реакций. Этот факт говорит о том, что либо лимитирующей стадии реакции предшествует стадия, приводящая к исчезновению изомерии, либо уже в условиях самой реакции происходит быстрая изомеризация транс-изомера в цис-изомер.

Исследование температурной зависимости скорости реакции циклизации в гептане $[\text{AcOH}] = 1,02 \text{ M}$, $[I] = 0,05 \text{ M}$ позволило определить термодинамические параметры активации, которые при 348° K были равны:

$$\Delta H^\ddagger = 15 \pm 1 \text{ ккал/моль}, \Delta S^\ddagger = -35 \pm 3 \text{ э. е.}, \Delta F^\ddagger = 27 \pm \pm 1 \text{ ккал/моль}.$$

Т-ра, $\pm 0,05^\circ \text{ C}$	75	83	87	90	95
$k \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$	$0,78 \pm 0,05$	$1,45 \pm 0,05$	$1,85 \pm 0,07$	$2,60 \pm 0,07$	$2,90 \pm 0,1$

Добавление солей к уксусной кислоте вызывает некоторое увеличение скорости реакции (табл. 1). Этот положительный солевой эффект следует объяснить, по-видимому, изменением активности реагентов, так как в безводной уксусной кислоте эти соли практически не диссоциированы и, сле-

Таблица 1

Влияние добавок солей на скорость реакции циклизации ($k \cdot 10^4$ сек.) при 75° С.
(концентрация кетозфира 0,03 мол/л)

Концентрация соли, мол/л	Mg (ClO ₄) ₂	LiClO ₄	CH ₃ COOK
0	1,0	1,0	1,0
0,005	1,3	—	—
0,01	1,6	1,7	1,3
0,02	—	—	1,75

Таблица 2

Влияние растворителей на скорость реакции циклизации.
[AcOH] = 1 мол/л, [I] = 0,1 мол/л

Растворитель	D	$k \cdot 10^4$, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	
		при 75°	при 90°
Гептан	1,9	0,76	2,60
Диоксан	2,2	0,25	0,95 ± 0,5
Хлорбензол	5,6	0,68	—
Уксусная кислота	6,1	0,056	—
Нитрометан	34	0,05	0,13
Вода	80	0,010	—

довательно, ионная сила раствора не меняется. Слабое влияние на скорость реакции добавок ацетата калия указывает также на отсутствие основного катализа (ионом AcO⁻) и на малую роль ионных состояний при образовании переходного комплекса.

Было показано, что растворители оказывают заметное влияние на скорость изучавшейся реакции. Наибольшее ускорение реакции происходит при разбавлении реакционной смеси мало-сольватирующими растворителями с низкой диэлектрической проницаемостью типа гептана. В то же время добавление воды резко замедляет скорость реакции (табл. 2, рис. 1). Это заставляет предположить, что молекула уксусной кислоты участвует в реакции в недиссоциированном состоянии, а сама реакция происходит в «клетке» растворителя без расхождения могущих образоваться ионов. Таким образом, все процессы, ведущие к диссоциации на лимитирующей стадии, тормозят образование продукта реакции. С этим выводом согласуется также низкое значение энтропии активации. В то же время положительный солевой эффект указывает на сильную поляризацию внутри переходного комплекса. Следовательно, при объяснении механизма изученной нами реакции необходимо предположить возможность сильной поляризации в переходном состоянии (вплоть до ионизации) и, в то же время, отсутствие диссоциации при образовании продуктов реакции.

Все рассмотренные данные достаточно хорошо согласуются между собой в рамках следующего возможного механизма. По-видимому, первым актом реакции является образование л-комплекса (III):

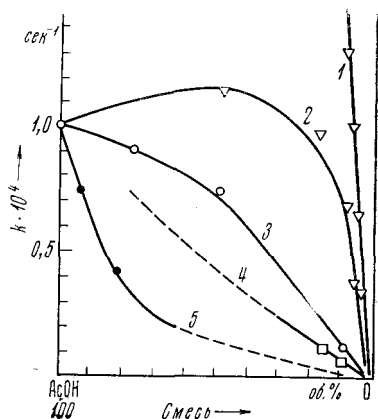
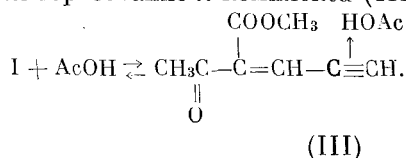
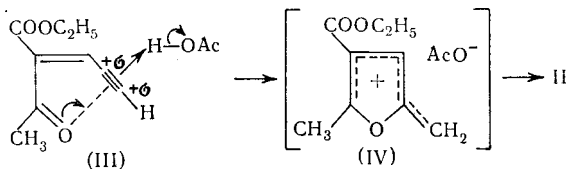


Рис. 1. Влияние растворителей на скорость реакции циклизации при 75° С. 1 — гептан, 2 — хлорбензол, 3 — диоксан, 4 — нитрометан, 5 — вода

Это приводит к некоторой поляризации двойных связей и облегчает цис-транс-изомеризацию.

Последующее превращение комплекса III в σ -комплекс протекает с одновременной внутримолекулярной атакой кислорода карбонильной группы, что приводит к образованию ионной пары IV, стабилизация которой дает конечный продукт реакции II. Из этой схемы видно, что любая диссоциация как комплекса III, так и комплекса IV неизбежно должна приводить к уменьшению выхода продукта реакции II, что и наблюдается в эксперименте.



Предлагаемый механизм реакции может иметь место, по-видимому, во всех тех случаях, когда превращение образовавшегося π -комплекса с ацетиленовой или двойной связью может сопровождаться внутримолекулярной циклизацией в результате наличия подходящей нуклеофильной группы (карбонильная группа, двойная связь и т. п.). Роль такой группы может играть также нуклеофильная группа растворителя. Высокая диэлектрическая постоянная растворителя будет способствовать образованию высокоактивного карбониевого иона, что приведет к осмолению. В противоположность этому, реакция в средах с низкой диэлектрической проницаемостью приведет к реакции внутри реакционного комплекса, в результате чего будет наблюдаться циклизация и вхождение противоиона в состав продукта реакции.

Институт органического синтеза
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
27 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Zh. A. Krasnaya, S. S. Yufit et al., *Tetrahedron*, **23**, 3687 (1967). ² С. С. Юфит, В. И. Сапунов и др., *Реакц. способность орг. соединений*, **6**, 1969, стр. 143