

УДК 541.127+547.371+547.26

ХИМИЯ

Б. А. ТРОФИМОВ, О. Н. ВЫЛЕГЖАНИН,
член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ СПИРТОВ К АЛКОКСИЭТАНАМ В АРОМАТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Катализируемое кислотами присоединение спиртов к алкоксиэтанам $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ в избытке спирта ускоряется одновременно как полами алкоксония ROH_2^+ , так и недиссоциированными молекулами кислоты (¹). В поисках условий, позволяющих реализовать только один из этих двух механизмов переноса протона, мы измерили скорость катализируемого HCl бимолекулярного присоединения этанола к этоксиэтану (ЭЭ) в среде различных растворителей. При этом было обнаружено ранее неизвестное сильное специфическое влияние ароматических растворителей на указанную реакцию.

Все реагенты и растворители очищались по обычным методикам (²⁻⁴). Концентрация катализатора (раствор сухого хлористого водорода в абсолютном этаноле) определялась потенциометрическим титрованием. Методика кинетических измерений описана нами ранее (^{5, 6}). Для измерения разностей химических потенциалов использовалась методика (⁷). Константы скорости рассчитывались методом наименьших квадратов по уравнению

$$\ln(a_i / b_i) = \ln(a_0 / b_0 - kCt),$$

где a_i , b_i и a_0 , b_0 — высоты пиков этанола и ЭЭ на хроматограмме i -й и нулевой пробы, а C — разность концентраций этанола и ЭЭ в начальный момент времени t .

Концентрации этанола, ЭЭ и катализатора находились в пределах 1,7–1,9; 1,0–1,3; $1,4 \cdot 10^{-4}$ – $1,1 \cdot 10^{-3}$ мол/л соответственно.

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что по влиянию на скорость и энергетические характеристики данной реакции все использованные растворители можно разделить на две группы: 1) насыщенные углеводороды и 2) ароматические соединения.

В насыщенных углеводородах как параметры активации, так и константы скорости при различных температурах мало различаются. Это вполне естественно, если принять во внимание близость физических свойств алканов и циклоалканов (дипольный момент, поляризуемость и т. п.). В ароматических растворителях (бензол, толуол, *n*-ксилол, псевдокумол, анизол, хлорбензол, бромбензол, нитробензол) скорость реакции заметно выше, чем в насыщенных углеводородах. Различия же в параметрах активации в этих двух группах растворителей разительны.

Низкая энергия активации и сильно отрицательная энтропия процесса в циклогексане указывают на циклический характер переходного состояния (⁸), т. е. в этом случае, как мы и предполагали ранее (¹), перенос протона осуществляется, по-видимому, по типу общего кислотного катализа. Во то же время реакция в ароматических растворителях по своим параметрам активации формально близка к катализируемым кислотами процессам, сопровождающимся образованием ионов карбения в лимитирующей стадии (⁹). Однако говорить о наличии заметного вклада специального протонного катализа тут не приходится, так как, во-первых, HCl в бензоле не ионизирован (¹⁰), а, во-вторых, даже в растворите-

лях, где происходит такая ионизация (диоксан), скорость и параметры активации больше приближаются к таковым в алканах, чем в ароматических растворителях (табл. 1). На скорость реакции может оказывать влияние и образование водородной связи между HCl и бензолом. Между тем эта связь очень слаба, хотя прочность ее и растет с повышением основности ароматического соединения (11). В нашем случае в более основных системах (толуол, *n*-ксилол, псевдокумол) скорость реакции, на-

Т а б л и ц а 1

Константы скорости k^* (моль⁻²·сек⁻¹) при различных температурах и параметры активации реакции присоединения этанола к этоксиэтену в различных растворителях

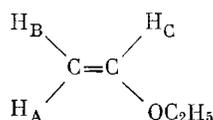
Растворитель	40°	35°	30°	25°	15°	10°	ΔH^\ddagger , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э.е.
<i>n</i> -Октан			0,48	0,40				
<i>n</i> -Декап	0,64		0,27	0,22			11,8	-22,1
Циклогексан	0,70	0,54	0,32	0,24		0,075	12,7	-18,9
Бензол	8,28		4,76	2,40	0,43	0,20	21,0	13,1
Толуол	2,55	1,83		0,52			19,6	5,9
Псевдокумол				0,62				
<i>n</i> -Ксилол		0,88		0,34				
Хлорбензол	3,50			0,62				
Бромбензол	1,33			0,90				
Анизол	13,3		4,70	3,20		0,20	20,4	11,5
Нитробензол				25,0**				
Диоксан			0,63	0,35	0,10		15,5	-9,0

* Вероятная относительная погрешность $\pm 5-10\%$ (для 95% уровня вероятности).

** Константа оценена по двум точкам.

Т а б л и ц а 2

Величины химических сдвигов (δ , м.д.) протонов



в различных растворителях

Растворитель	CH ₄	CH ₂	H _C	H _B	H _A
<i>n</i> -Декап	—	3,65	6,37	3,85	4,03
Циклогексан	—	3,64	6,34	3,85	4,03
CCl ₄	1,28	3,70	6,37	3,89	4,05
Бензол	1,02	3,41	6,40	3,93	4,12
Хлорбензол	1,12	3,59	6,40	3,94	4,11
Бромбензол	1,13	3,54	6,40	3,92	4,09
Иодбензол	1,13	3,53	6,42	3,95	4,11
Нитробензол	1,20	3,66	6,57	3,97	4,17
Анизол	1,10	—	6,40	3,94	4,11
Этилацетат	—	3,58	6,43	3,92	4,09

против, падает. Таким образом, есть основания полагать, что аномальный эффект ароматических растворителей заключается в изменении не условий катализа, а природы субстрата. Анализ температурной зависимости кинетического изотопного эффекта дейтерия (к.и.э.) приводит к выводу о «неоднородности» изучаемой реакции в среде бензола*. Если в циклогексане к.и.э. почти не зависит от температуры и равен ~ 2 , то в бензоле в интервале 10–40° к.и.э. возрастает от 1,4 до 4,1. Столь необычная чувствительность к.и.э. к температуре свидетельствует об одновре-

* Более подробно эти данные, а также результаты измерения химических потенциалов $\delta\delta$ в бензоле и циклогексане обсуждаются в (6).

менном протекании по крайней мере двух протолитических процессов с существенно различными параметрами активации (¹²). В данном случае это, по-видимому, переносы протона к двум равновесным формам ЭЭ (взаимодействующей и не взаимодействующей со средой). На существование взаимодействия указывают и сольватационные изменения некоторых физических характеристик ЭЭ. Так, в и.-к. спектре ЭЭ в бензоле по сравнению со спектром в циклогексане наблюдается сужение триплета 1615, 1645, 1657 см⁻¹ (ν C=C) с заметным повышением относительной пиковой интенсивности средней компоненты (1640 см⁻¹). В области 800 см⁻¹ (внеплоскостные δ CH₂) значительно снижается интенсивность полосы 810 см⁻¹ (⁵). В спектрах п.м.р. растворов ЭЭ в ароматических растворителях (табл. 2) наблюдается отчетливый сдвиг β -протонов винилокислородной группы в сторону слабого поля. До сих пор в спектрах других виниловых соединений в подобных условиях наблюдался сдвиг в сторону сильного поля, объясняемый преимущественной ориентацией молекулы над плоскостью бензольного кольца за счет комплексообразования (¹², ¹³).

Полученные нами данные свидетельствуют о том, что ароматическое окружение приводит к заметному перераспределению электронной плотности алкоксиэтена в основном состоянии. Для оценки величины этого эффекта нами измерены разности химических потенциалов ($\Delta\mu$) ЭЭ, этанола и диэтилового эфира по отношению к воде в циклогексане, бензоле и толуоле. Во всех случаях свободная энергия вещества в бензоле оказалась выше, чем в циклогексане, причем прирост свободной энергии симбатно связан с основностью кислорода (табл. 3).

Следовательно, можно предполагать, что эффективное взаимодействие включает отталкивание неподеленных электронных пар кислорода и ароматической π -системы наряду с ориентационным взаимодействием типа диполь — наведенный диполь. Из уравнения Аррениуса следует, что увеличение на порядок константы скорости (как это и наблюдается при переходе от циклогексана к бензолу) соответствует разности свободных энергий активации (при 298° K), равная 1,365 ккал/моль. Так как при наших кинетических экспериментах ЭЭ и этанол брались приблизительно в эквимолекулярных соотношениях, изменение свободной энергии системы при переходе от циклогексана к бензолу равно $\Delta\Delta\mu$ реагентов, т. е. 1,4 ккал/моль. Таким образом, можно полагать, что увеличение скорости реакции в бензоле определяется изменением свободной энергии реагентов в исходном состоянии.

Смещение сигналов олефиновых протонов в спектрах п.м.р. и изменения в и.-к. спектре ЭЭ в ароматической среде действительно отвечают повышению доли неплоского (более энергоемкого) конформера. Как видно из данных табл. 1, возрастание реакционной способности ЭЭ в ароматических средах обусловлено исключительно приобретением энтропии при переходе системы в активированное состояние, что с избытком компенсирует почти двукратное повышение энтальпии активации. Это означает, что в исходном состоянии степень взаимного ориентирования молекул реагентов и ароматического растворителя «жестче», чем в переходном. Существует хорошая корреляция химических сдвигов протонов метиленовой и метильной групп этильного радикала ЭЭ с σ -константами Гаммета заместителей в ароматическом ядре ($r_{CH_3} = 0,987^*$; $r_{CH_2} = 0,976$):

Таблица 3

Величины $\Delta\mu$ (ккал/моль) в системе вода — органический растворитель

Вещество	Циклогексан	Бензол	Толуол
CH ₂ =CHOC ₂ H ₅	-4,1	-3,1	-3,3
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	-3,2	-1,7	—
C ₂ H ₅ OH	+0,1	+0,5	—

* Коэффициент корреляции r_{CH_3} рассчитан без учета значения δ_{CH_3} в растворе хлорбензола.

протоны становятся менее экранированными с уменьшением электронной плотности на ароматическом ядре. Это может служить дополнительным подтверждением ориентационного взаимодействия, сопровождающегося взаимным отталкиванием электронных пар атома кислорода и π-облака ароматических молекул.

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
7 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Трофимов, А. С. Атавин, О. Н. Вылегжанин, Реакционная способн. орг. соед., **5**, 441 (1968). ² Общий практикум по органической химии, под ред. А. Н. Коста, М., 1965. ³ М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, 1952. ⁴ Лабораторная техника органической химии, под ред. Б. Кейла, М., 1966. ⁵ Б. А. Трофимов, А. С. Атавин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1602. ⁶ О. Н. Вылегжанин, Б. А. Трофимов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 424. ⁷ P. Salomaa, A. Kankaanperä, Acta chem. scand., **20**, 1802 (1968). ⁸ Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 238. ⁹ F. A. Long, J. G. Pritchard, F. Stafford, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2364 (1957). ¹⁰ Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, М., 1966. ¹¹ H. S. Brown, J. D. Brady, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3570 (1952). ¹² Б. А. Трофимов, Докторская диссертация, 1971. ¹³ W. G. Schneider, J. Phys. Chem., **66**, 2653 (1962). ¹⁴ J. Homer, M. Cooke, J. Chem. Soc. A, 1969, 773.