

С. В. БОГАТКОВ, В. Г. ЗАСЛАВСКИЙ, академик АН УССР Л. М. ЛИТВИНЕНКО

**КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ  
ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ  
АКТИВНОСТЬ**

Каталитическое влияние третичных аминов на нуклеофильные реакции производных карбоновых кислот неоднократно описано, а в ряде случаев и внедрено в практику. Установлена качественная связь структуры аминов с их реакционной способностью, в том числе с каталитической активностью (<sup>1-11</sup>). Однако описать эту связь количественно для алифатических аминов до недавнего времени не удавалось. Основной причиной этого является существенное влияние на свойства аминов их пространственной доступности, количественная характеристика которой затруднительна. В связи с этим уравнения, связывающие структуру аминов с их каталитической активностью, в реакциях ацильного переноса были получены лишь в нескольких сериях 3- и 4-замещенных пиридинов (<sup>2, 3, 6, 10-12</sup>) и 4,4-дизамещенных пиперидинов (<sup>9</sup>) с постоянным стерическим окружением атома азота.

Недавно (<sup>13</sup>) нами было предложено характеризовать пространственную доступность аминов  $R^1R^2R^3N$  с помощью констант  $E_N$ , равных стерическим константам Таффа  $E_S$  для изостерных углеводородных заместителей  $R^1R^2R^3C$ . Исходя из этого принципа изостерности, оказалось возможным описать нуклеофильную реакционную способность аминов с помощью уравнения (<sup>13, 14</sup>):

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \Sigma \sigma^* + \delta E_N. \quad (1)$$

Однако пригодность его для реакций, в которых амин выступает в качестве нуклеофильного катализатора, до сих пор не была проверена. Для решения этого вопроса мы продолжили начатое нами ранее исследование модельной реакции гидролиза хлористого бензоила в присутствии третичных аминов (<sup>7-9</sup>), расширив число последних. Реакция проводилась в 98 об. % водном диоксане при 25°, методика исследования описана в (<sup>7, 8</sup>), результаты приведены в табл. 1.

Полученные данные можно анализировать двумя способами. Во-первых, используя найденные в (<sup>9</sup>) численные параметры соотношения Бренстеда, связывающего каталитическую активность 4,4-дизамещенных 1,2,5-триметилпиперидинов и их основность \* с  $\alpha = 0,65 \pm 0,06$ , можно вычислить постоянную  $\rho^*$ , которая оказалась равной  $-1,75 \pm 0,2$ . Полагая, что эта величина  $\rho^*$  универсальна для данной реакции в данных условиях и не зависит от структуры третичных аминов, можно преобразовать уравнение (1):

$$\lg k + 1,75 \Sigma \sigma^* = \lg k_0 + \delta E_N. \quad (2)$$

Из рис. 1 видно, что это уравнение хорошо выполняется (несколько отклоняется только точка для  $(C_3H_7)_3N$ ). Расчет методом наименьших квадратов приводит к  $\lg k_0 = 2,68$ ,  $\delta = 1,38 \pm 0,08$ ,  $r = 0,985$ ,  $s = 0,24$ .

С другой стороны, возможен непосредственный расчет двухпараметровой корреляции по уравнению (1) методом наименьших квадратов. Он

\* Основность определена в метаноле,  $\rho^* = -2,7$  (<sup>15</sup>).

Каталитическая активность третичных аминов в реакции гидролиза хлористого бензоила (98% водный диоксан, 25°)

№ соединения	Амин	$k \cdot 10^3$ , л/моль·сек	$\Sigma\sigma^*$	$-E_N$
I	$(C_2H_5)_3N$	7,9 <sup>(8)</sup>	-0,30	3,8
II	$(C_3H_7)_3N$	1,26	-0,35	4,1 <sup>(13)</sup>
III	$(C_4H_9)_3N$	3,29	-0,39	4,5 <sup>(13)</sup>
IV	$C_6H_5CH(OH)C\equiv CCH_2N(CH_3)_2$	129 <sup>(8)</sup>	0,64	1,8*
V	$(C_6H_5)_2C(OH)C\equiv CCH_2N(CH_3)_2$	113 <sup>(8)</sup>	0,63	1,8*
VI	$CH_2=CHC\equiv CCH_2N(CH_3)_2$	78	0,68	1,8*
VII	$C_6H_5CH(OH)C\equiv CCH_2N(C_2H_5)_2$	1,1 <sup>(8)</sup>	0,44	3,4*
VIII	$(C_6H_5)_2C(OH)C\equiv CCH_2N(C_2H_5)_2$	2,2 <sup>(8)</sup>	0,43	3,4*
IX	$C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$	200	0,215	2,23 <sup>(14)</sup>
X		105	-0,14	3,0**
XI		32	0,01	3,0**

\* Для пропаргиламинов  $XC\equiv CCH_2N(CH_3)_2$  (IV-VI)  $E_N$  принято как среднее между  $E_N$  для  $(CH_3)_3N$  и  $C_2H_5N(CH_3)_2$ , для пропаргиламинов  $XC\equiv CCH_2N(C_2H_5)_2$  (VII, VIII) — как среднее между  $E_N$  для  $(C_2H_5)_3N$  и  $(C_2H_5)_2NCH_3$ , поскольку из молекулярных моделей следует, что эффективный объем группировки  $XC\equiv C$  несколько меньше, чем эффективный объем  $CH_3$ , независимо от X.

\*\* Вычислено из данных<sup>(8)</sup> по уравнениям, приведенным в<sup>(13)</sup>.

приводит (с исключением точки для  $(C_3H_7)_3N$ ) к выражению:

$$\lg k = 2,80 - (2,0 \pm 0,2)\Sigma\sigma^* + (1,39 \pm 0,09)E_N, \quad (3)$$

$$r = 0,987, \quad s = 0,15.$$

Сопоставление результатов показывает, что все величины, вычисленные обоими методами, статистически неотличимы друг от друга. Следовательно, уравнение (1) вполне пригодно и для количественной характеристики каталитической активности третичных аминов.

В связи с этим было интересно проверить пригодность его для описания других подобных каталитических процессов. В качестве примера мы

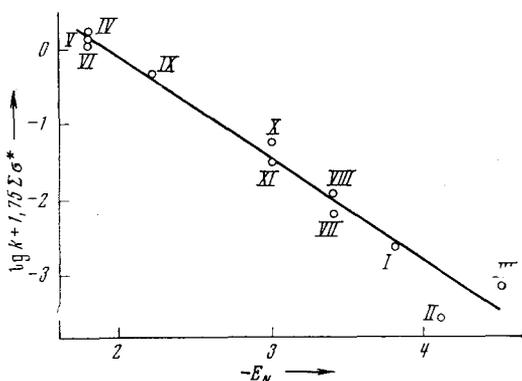


Рис. 1. Корреляция скорости гидролиза хлористого бензоила (98% диоксан, 25°) в присутствии третичных аминов с их индукционными и стерическими характеристиками по уравнению (2). Цифры соответствуют соединениям в табл. 1

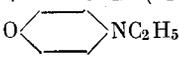
обработали данные<sup>(17)</sup> по реакции фенилизотиоцианата с  $C_6H_5OH$  в толуоле в присутствии третичных аминов. Расчет по уравнению (1) методом наименьших квадратов показывает, что скорость этой реакции при 39,7° описывается выражением\*:

$$\lg k / k_{ст} = 2,1 - (0,94 \pm 0,03)\Sigma\sigma^* + (0,49 \pm 0,04)E_N, \quad (4)$$

$$r = 0,999, \quad s = 0,024.$$

\* В<sup>(17)</sup> приведены относительные константы скорости,  $k_{ст}$  относится к N-метилморфоллину.

Стерические характеристики некоторых третичных аминов, вычисленные по уравнению (5)

Амин	$-E_N^*$	Источ- ник	Амин	$-E_N^*$	Источ- ник
$C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_2$	4,1	(8)	$(C_6H_5)_2CHCH_2N(CH_3)_2$	2,1	(8)
$C_6H_5(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$	3,9	(8)	$(C_6H_5)_2CHCH_2CH_2N(CH_3)_2$	2,2	(8)
$C_6H_5(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$	3,9	(8)	$(C_6H_5)_2CHCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$	3,6	(8)
$C_6H_5(CH_2)_2N(CH_3)_2$	2,3	(8)	цикло- $C_6H_{11}N(C_2H_5)_2$	5,2	(17)
$C_6H_5(CH_2)_3N(CH_3)_2$	2,0	(8)		3,5	(17)

\* Точность всех величин  $\pm 0,3$ .

Исходя из (1), можно рассчитать значения  $E_N$  для некоторых других третичных аминов, каталитическая активность которых в соответствующих реакциях известна из (8, 17). Эти значения, вычисленные по общей формуле

$$E_N = (\lg k - \rho^* \Sigma \sigma^* - \lg k_0) / \delta. \quad (5)$$

(конкретные значения параметров брали из уравнений (3) и (4)), приведены в табл. 2.

Таким образом, к настоящему времени уже имеется 25 третичных алифатических аминов, пространственная доступность которых охарактеризована константами  $E_N$ . При этом уравнение (1) оказывается настолько универсальным, что описывает весьма широкий круг как некаталитических, так и каталитических реакций.

Московский институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
9 XI 1972

Донецкое отделение физико-органической химии  
Института физической химии  
Академии наук УССР

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. Ugi, F. Beck, Chem. Ber., **94**, 1839 (1961). <sup>2</sup> A. Kirkiien-Konasiwicz, A. MacColl, J. Chem. Soc., **1964**, 1267; **1965**, 6400; **1968B**, 1364; Chem. and Ind., **1964**, 809; **1967**, 1527; Nature, **203**, 637 (1964). <sup>3</sup> Л. М. Литвиненко, А. И. Кириченко, ДАН, **176**, 97 (1967); Укр. хим. журн., **31**, 67 (1965); **34**, 1030 (1968). <sup>4</sup> Л. М. Литвиненко, А. И. Кириченко и др., Журн. орг. хим., **4**, 462 (1968); Л. М. Литвиненко, А. И. Кириченко и др., Реакцион. способн. орг. соед., **8**, 1101 (1971). <sup>5</sup> Л. М. Литвиненко, В. А. Савелова, В. А. Шатская, ЖОХ, **38**, 1028 (1968); **41**, 2256 (1971). <sup>6</sup> А. П. Греков, М. И. Шандрук, Журн. орг. хим., **4**, 1270 (1968). <sup>7</sup> В. И. Бажулина, С. В. Богатков и др., Журн. орг. хим., **5**, 1421 (1969). <sup>8</sup> С. В. Богатков, Г. Р. Калинина и др., Реакцион. способн. орг. соед., **6**, 678 (1969). <sup>9</sup> Т. Д. Соколова, С. В. Богатков и др., там же, **8**, 363 (1971). <sup>10</sup> A. R. Fersht, W. P. Jencks, J. Am. Chem. Soc., **92**, 5432, 5442 (1970). <sup>11</sup> E. Guibe-Jampel, M. Wakselman, Bull. Soc. chim. France, **1971**, 2555. <sup>12</sup> O. Rogne, J. Chem. Soc. B, **1970**, 707; **1971**, 1334. <sup>13</sup> С. В. Богатков, А. Ф. Попов, Л. М. Литвиненко, Реакцион. способн. орг. соед., **6**, 1011 (1969). <sup>14</sup> Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов, Ж. П. Гельбина, ДАН, **203**, 343 (1972). <sup>15</sup> Р. И. Кругликова, С. В. Васильев и др., ЖОХ, **38**, 1961 (1968). <sup>16</sup> M. Navel, J. Kurička et al., Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **33**, 1429 (1968). <sup>17</sup> А. Фаркас, Г. Миллс, в кн. Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции, М., 1965, стр. 281.