

С. С. ЮФИТ, И. А. ЕСИКОВА

**ЯВЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОЛЕВОГО КАТАЛИЗА В РЕАКЦИИ
β-ЭЛИМИНИРОВАНИЯ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

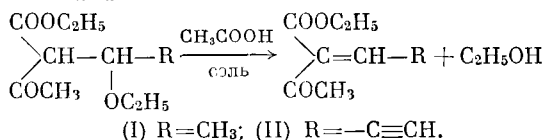
(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 26 II 1974)

В ходе изучения состояния солей в безводных растворителях мы обнаружили, что в безводной уксусной кислоте соли практически не диссоциированы и не ассоциированы в сравнительно широком диапазоне концентраций 0,001—0,1 мол/л и, следовательно, находятся в виде молекул (контактных ионных пар). Поскольку в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью (и низкой сольватирующей способностью) такие молекулы будут вести себя как диполи, то раствор соли можно рассматривать как статически упорядоченную систему, имеющую квазикристаллическую («ячейстую»⁽¹⁾) структуру. В то же время эта система должна испытывать флуктуации плотности, вызванные выигрышем энергии Маделунга при сближении диполей и образования агрегатов, кластеров, мицелл и т. п. лабильных образований. В любом случае свойства такого раствора будут связаны с энергетической характеристикой соли, т. е. либо с энергией кристаллической решетки⁽²⁾, либо с энтальпией образования ионной пары, которая является главной частью этой энергии.

В соответствии с такими взглядами мы предположили, что влияние добавок солей на скорость реакции в безводных растворителях не может быть связано с «солевыми эффектами» в силу отсутствия диссоциации, а будет обусловлено взаимодействием между молекулами соли и субстратом. Таким образом, такое ускорение реакции следовало бы рассматривать как общий солевой катализ.

По-видимому, Гаммет был первым, кто предположил возможность катализа солями в неводных растворителях, указав, что действие солей в уксусной кислоте не имеет ничего общего с «солевыми эффектами» кроме названия⁽³⁾.

Мы изучили влияние солей на скорость реакции β-элиминирования в ряду алкокси-β-кетоефиров в безводной уксусной кислоте.



Реакция β-элиминирования из-за наличия двух реакционных центров должна быть чувствительна к бифункциональному катализу и, соответственно, к действию диполярных молекул соли, которые могут выполнять роль бифункционального катализатора, воздействуя как на нуклеофильный, так и на электрофильный центры субстрата.

Изучение влияния различных одно-одновалентных солей на скорость этой реакции с кетоефиром (I) показало, что во всех случаях наблюдается заметное увеличение скорости реакции при добавлении соли (табл. 1).

Возможность основного катализа анионами соли исключается, поскольку в ряду ацетатов с увеличением константы диссоциации соли скорость реакции падает, а при сравнении *рК* различных солей с их каталитической

активностью видно, что корреляция между этими величинами отсутствует. Кислотный катализ за счет обменных реакций солей с растворителем также не имеет места. Это следует из того, что ускоряющее действие ацетата лития намного сильнее, чем его перхлората, тогда как в случае кислотного катализа следовало бы ожидать увеличения скорости реакции в ряду $\text{LiOAc} < \text{LiCl} < \text{LiClO}_4$ (1). Неионный характер изучаемого явления подтверждается экспериментами по влиянию перхлората лития на скорость

Таблица 1

Каталитическая активность солей в CH_3COOH и связь с их константами диссоциации и энергиями кристаллической решетки *

Соль	pK **	$k \cdot 10^2$, л/моль·сек	U, ккал.
Метилвый этокси-β-кетозфир, $t = 90^\circ$			
LiOCOCH_3	6,75 (6,22)	4,25	222 (218)
NaOCOCH_3	6,29	2,76	202,5
KOCOCH_3	6,00	2,25	182
LiClO_4 ***	6,49	1,95	168
LiCl	7,09 (7,06)	2,80	202,5
KCl	(6,90)	1,54	169
CsCl	—	1,35	155
Ацетиленовый этокси-β-кетозфир, $t = 75^\circ$ (5)			
KOCOCH_3		2,5	182
LiOCOCH_3		2,8	222
$\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2$		3,12	655
$\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$		3,54	720
$\text{La}(\text{OCOCH}_3)_3$		4,28	1093

* Для хлоридов щелочных солей, перхлората и ацетата лития значения энергий кристаллических решеток взяты из (6). Величины U для ацетатов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} были получены путем пересчета энергий кристаллических решеток хлоридов соответствующих металлов при условии, что структура кристаллической решетки солей при переходе от хлоридов к ацетатам не меняется, а изменяется только постоянная кристаллической решетки $a=f(r_{\Sigma})$

** Приведены значения pK солей в уксусной кислоте при 90° , полученные нами. В скобках известные литературные данные.

*** Константа ассоциации при $118^\circ \text{K}_{\text{ас}} = 2,7$ л/моль (абсолютная).

β-элиминирования в среде нитрометана, в котором без соли реакция не протекает. Обнаруженное в этих условиях ускоряющее действие соли описывается уравнением второго порядка, в то время как при участии ионов на стадиях, определяющих скорость расщепления алкокси-β-кетозфира, следовало бы ожидать порядок по соли равным половине.

В то же время нами обнаружена линейная связь между обратной величиной суммы кристаллографических радиусов аниона и катиона соли и логарифмом наблюдаемой константы скорости реакции, что считается прямым указанием на участие в реакции неразделенной ионной пары. Однако, в силу математических особенностей выражения для энергии кристаллической решетки, столь же хорошая связь должна быть между ускоряющим действием соли и энергией ее кристаллической решетки (рис. 1).

Поскольку для одно-одновалентных солей невозможно графически различить эти величины, то мы рассмотрели такую зависимость для разновалентных солей. Необходимые кинетические данные для кетозфира (II) были получены ранее (5). При этом оказалось, что для поливалентных солей нет связи между константой скорости реакции и суммой радиусов ионов, образующих молекулу соли. В то же время обнаруживается хорошая связь между наблюдаемой константой скорости элиминирования

и энергией кристаллической решетки. В связи с тем, что в этой реакции были изучены только ацетаты поливалентных катионов и диапазон изменения скорости реакции был недостаточно велик, пока не представляется возможным установить, связано ли каталитическое действие солей с энергией кристаллической решетки или с энтальпией образования ионной пары. Во всяком случае описанное явление общего солевого катализа основано не на геометрическом (структурном) влиянии соли на акт реакции,

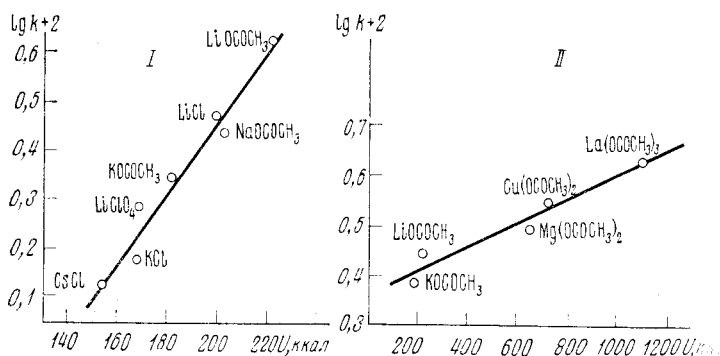


Рис. 1. Зависимость константы скорости элиминирования спирта из метилового этокси-β-кетозфира от энергии кристаллической решетки одно-одновалентных солей, 90° С, СН₃СООН (I) и из ацетиленового этокси-β-кетозфира от энергии кристаллической решетки поливалентных солей, 75°, СН₃СООН (2) (II)

а на изменении свободной энергии активации за счет изменения термодинамических свойств раствора и (или), соответственно, переходного состояния. Именно в этом смысле следует понимать обнаруженную нами связь между скоростью реакции β-элиминирования и энергией кристаллической решетки солей, выступающих в роли катализатора.

Рассмотренные выше данные позволяют сделать вывод, что в безводных растворителях имеет место новый тип катализа — общий солевой катализ, вызываемый молекулами солей. Имеющиеся факты заставляют думать, что этот тип катализа может встречаться и в случае других реакций в безводных средах, являясь альтернативой общему кислотному и общему основному катализу. Существенным признаком его служит связь между каталитической активностью и энергией кристаллической решетки соли.

Авторы выражают благодарность доктору химических наук В. Ф. Кучерову за предоставленную возможность проведения этой работы, доктору химических наук А. П. Пурмалю за плодотворное обсуждение результатов этого исследования.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Уббелодде, Плавление и кристаллическая структура, М., 1969, стр. 126.
- ² Н. Е. Хомутов, Сборн. научн. техн. конфер. Московск. хим.-технол. инст. им. Д. И. Менделеева, Тез. докл., 1964, стр. 16.
- ³ Л. Гаммет, Основы физической органической химии, М., 1972, стр. 276.
- ⁴ Г. М. Куницкая, С. С. Юфит и др., Реакцион. способн. орг. соед., т. 6, в. 1, 154 (1969).
- ⁵ С. С. Юфит, В. Н. Сапунов и др., там же, стр. 161.
- ⁶ М. Х. Карангельянц, Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, «Наука», 1965, стр. 260.