

УДК 541.128+547.26

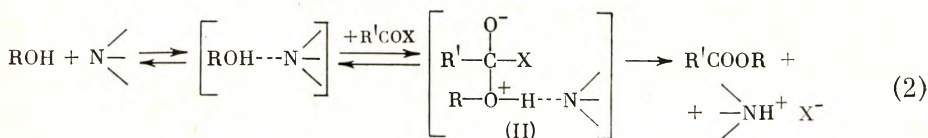
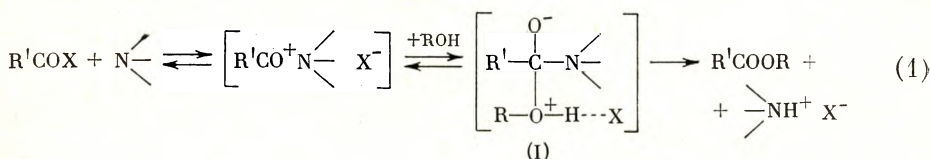
ХИМИЯ

С. В. БОГАТКОВ, З. П. ГОЛОВИНА, Е. М. ЧЕРКАСОВА

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ СПИРТОВ В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ В НЕПОЛЯРНОЙ СРЕДЕ

(Представлено академиком О. А. Реутовым 24 II 1976)

Хотя ускоряющее действие третичных аминов (ТА) в реакциях ацильного переноса известно весьма давно, вопрос о механизме этих реакций до настоящего времени окончательно не решен. В литературе обсуждаются две основные кинетически неразличимые схемы — нуклеофильный катализ (1) (¹, ²) и общесосновной катализ (2) (², ³).



В настоящей работе предлагается новый подход к решению этого вопроса, насколько нам известно, не применявшийся достаточно последовательно в литературе ранее. Этот подход заключается в детальном анализе структуры переходного состояния (п.с.), определяющей стадии процесса, исходя из экспериментальных количественных зависимостей между наблюдаемой константой скорости и структурными характеристиками реагентов. Такая зависимость, имеющая вид (3), была найдена нами (⁴) для реакции хлористого бензоила с серией спиртов ROH ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$, Cl_3CCH_2 , CH_3 , ClCH_2CH_2 , $\text{CH}=\text{CCH}_2$) в присутствии ряда ТА [$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CCH}_2\text{NR}'_2$ ($\text{R}'=\text{CH}_3$, C_2H_5), $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ($n=1, 2$)] в тетрагидрофуране при 25°.

$$\lg k = \lg k_0 + \rho_{(\text{ам})}^* \sum \sigma_{(\text{ам})}^* + \delta_{(\text{ам})} E_N + \rho_{(\text{сп})}^* \sigma_{(\text{R})}^* - \delta_{(\text{сп})} E_{\text{S(RO)}}, \quad (3)$$

где $\rho_{(\text{ам})}^*$ и $\rho_{(\text{сп})}^*$ — константы чувствительности реакции к индукционному влиянию заместителей в ТА и в спирте соответственно, $\delta_{(\text{ам})}$ и $\delta_{(\text{сп})}$ — аналогичные константы, относящиеся к стерическому влиянию, E_N — «изостерные» константы для аминов $\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{N}$, численно равные E_s Тафта для аналогичных $\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{C}$ (см. (⁵)), $E_{\text{S(RO)}}$ — «изостерные» константы для групп RO, численно равные E_s для аналогичных RCH_2 , $\Sigma\sigma_{(\text{ам})}^*$ и σ_{R}^* — индукционные константы заместителей в ТА и спирте соответственно. Численные значения параметров уравнения (3): $\lg k_0=1,35$, $\rho_{(\text{ам})}^*=-2,1$, $\rho_{(\text{сп})}^*=1,97$, $\delta_{(\text{ам})}=0,92$, $\delta_{(\text{сп})}=1,34$ (⁴).

Основой для анализа структуры п.с. является принцип Хайна (⁶), согласно которому чувствительность реакции к полярному влиянию заме-

стителй пропорциональна изменению полярности реакционного центра при активации. Это выражается формулой (4):

$$\rho^* = \alpha^* (\sigma_{Y^*} - \sigma_{Y \neq^*}) / 2,3RT, \quad (4)$$

где α^* — универсальная постоянная индукционного взаимодействия, $=2,7$ ккал/моль, независимо от реакционного центра и среды (7), σ_{Y^*} и $\sigma_{Y \neq^*}$ относятся к реакционному центру * в исходном состоянии и в п.с. соответственно. Преобразование (4) приводит к (5), при подстановке в которое приведенных величин ρ^* получают значения $\sigma_{Y \neq^*}$ для ТА 1,6 и для ROH 0,4.

$$\sigma_{Y \neq^*} = \sigma_{Y^*} - (2,3RT\rho^*/\alpha^*). \quad (5)$$

Последняя величина особенно интересна, поскольку она указывает на значительное понижение электроотрицательности кислорода спирта в ходе активации. Это не согласуется с представлением о п.с., близком к промежуточным продуктам I (схема (1)) или II (схема (2)) или к конечному эфиру, поскольку все они, как видно из приводимых ниже данных, должны были бы характеризоваться значительно большими $\sigma_{Y \neq^*}$. Значения σ^* для некоторых кислородсодержащих групп:

Группа	O—	ОН	ОСОС ₆ H ₅	ОН ₂ ⁺	$\begin{array}{c} \text{O—} \\ \\ \text{O—C—C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{X} \end{array}$	П.с.≠
σ^*	0 (вода) (7) -2,4 (газ. фаза) (8)	1,41 (7)	2,3 **	2,6 ***	~2 ****	0,4

Это позволяет утверждать, что определяющей стадией рассматриваемой реакции является нуклеофильная атака спирта на карбонильный углерод, сопровождающаяся разрывом связи O—H, причем степень этого разрыва превосходит степень образования связи C—O. Этот вывод подтверждается полученными нами величинами кинетического изотопного эффекта для реакции метанолиза: из данных табл. 1 видно, что $k_H/k_D=3,7$, независимо

Т а б л и ц а 1

Кинетический изотопный эффект в реакции метанолиза хлористого бензоила в присутствии ТА в тетрачлорэтилене (25°)

Амин	$k_H \cdot 10^3$, л ² /моль ² ·сек	$k_D \cdot 10^3$, л ² /моль ² ·сек	k_H/k_D
C ₆ H ₅ C≡CCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	0,33±0,05	0,11±0,01	3,0±0,7
(C ₂ H ₅) ₃ N	5,9±0,3	1,4±0,2	4,2±0,8
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	22±2	5,8±0,4	3,8±0,6
Среднее			3,7

от структуры используемого ТА. Это указывает на значительную степень переноса протона в определяющей стадии реакции.

Равноправие различных эффектов заместителей в рамках принципа линейности свободных энергий дает основание считать, что, аналогично ρ^* , величина δ пропорциональна изменению стерической характери-

* Молекула представляется здесь в виде X—Y, где Y — реакционный центр, участвующий в ходе реакции, а X — остальная часть молекулы, не претерпевающая при реакции химических изменений.

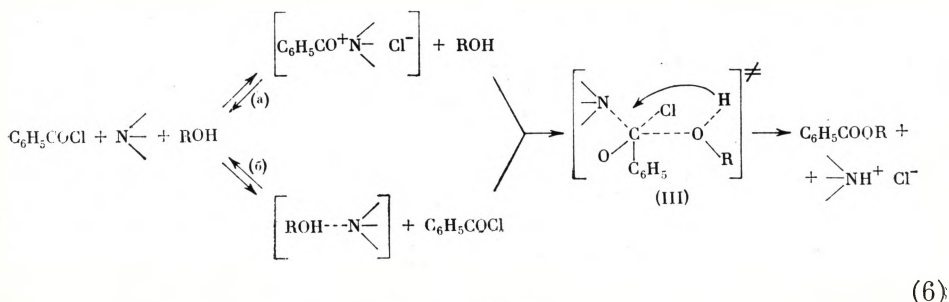
** Вычислено по формуле (5) из данных (9) по равновесию переноса ацильной группы.

*** Вычислено по формуле (5) из $\rho^*=2,36$ для протонирования спиртов в воде (1°); в апротонных растворителях, по-видимому, выше.

**** Вычислено по аддитивности, X=Cl или N(CH₃)₃⁺.

ки реакционного центра при активации. Конкретное уравнение, аналогичное (4), для δ неизвестно, но полезную информацию может дать сопоставление величин δ для однотипных реакций. Так, $\delta_{\text{сн}}$ в рассматриваемой нами реакции довольно велика (1,34), в то время как для гидролиза сложных эфиров с переменной спиртовой частью $\delta=0,54-0,85$ ⁽¹¹⁾. В то же время для последней реакции показано, что п.с. близко по структуре к тетраэдрическому аддукту, т. е. связь С—О в нем полностью сформирована ⁽⁹⁾. Согласовать еще большую затрудненность п.с. в нашем случае со сделанным выше выводом о малой электронной заселенности связи С—О можно, если предположить, что п.с. имеет вид III (см. схему (6)) т. е. что центральный атом углерода в нем пенталиганден и частично связан с атомами галогена, кислорода и азота *. Наличие последней связи подтверждается значениями $\rho_{\text{(ам)}}$ и $\delta_{\text{(ам)}}$. Последняя величина 0,92 близка к значениям δ для реакции Меншуткина, для которой показано, что степень образования связи С—N в п.с. составляет 25—40% ⁽¹²⁾. Следовательно, можно полагать, что и в нашем случае эта величина примерно такая же. Это существенно отличает п.с. III от I, где связь С—N полагается полностью сформированной, и от II, где ее заселенность близка к 0. В последнем случае величина δ также должна быть мала, поскольку перенос протона к ТА не зависит от их стерической доступности ⁽¹³⁾. С другой стороны, величина $\sigma_{\text{Y}}^*=1,6$ для ТА показывает, что эффективная электроотрицательность аминогруппы в п.с. повышена по сравнению с исходным состоянием ($\sigma_{\text{R}_2\text{N}}^*=0,62$), но, в то же время значительно ниже, чем при полной кватернизации ($\sigma_{\text{NR}_3}^+=3,27$ ⁽⁷⁾), которая должна была бы иметь место в п.с., близком к I.

Таким образом, экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что реакция ацилирования спиртов в присутствии ТА в тетрахлорэтилене протекает не по пути «классического» нуклеофильного катализа (1), и не по пути «классического» общесосновного катализа (2), а по промежуточному пути, включающему образование III. Последнее может возникать (схема (6)) как при атаке спирта на равновесно образующуюся ациламмониевую соль (путь а), так и при атаке комплекса спирта с ТА на хлорангидрид (путь б), однако оно сильно отличается по структуре от аддуктов I и II.



Такой механизм, на наш взгляд, обусловлен низкой диэлектрической проницаемостью растворителя ^(2, 3), которая делает невыгодным образование продуктов с высокой степенью разделения зарядов и направляет процесс по пути, обеспечивающему максимальную компенсацию возникающих зарядов за счет синхронного разрыва и образования связей ⁽¹⁴⁾. Перенос Н в III также осуществляется, по-видимому, не к Cl (как в I) и не к ТА (как в II), а по равнодействующей между ними, тем более что конечный продукт — соль $\geq\text{NH}^+\text{Cl}^-$ в тетрахлорэтилене существует в виде тесной ионной пары, где Н также связан с обоими атомами (Cl и N) в сравнимой степени.

* Изображение (III) надо понимать как топологическую схему, не претендующую на отражение истинной геометрии п.с., нам неизвестной.

В заключение необходимо подчеркнуть, что использованный в данной статье подход, основанный на применении соотношений типа (4), представляется нам перспективным для анализа механизма реакции, особенно в тех случаях, когда непосредственное определение промежуточных комплексов и констант элементарных стадий невозможно или затруднительно.

Авторы выражают свою благодарность С. Г. Энтелису, Ю. И. Хургину, а также Л. М. Литвиненко и группе его сотрудников, принявших активное участие в дискуссии по обсуждаемым в данной статье вопросам.

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

Поступило
28 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. Gold, S. L. Bafna, J. Chem. Soc., 1953, 1406; Л. М. Литвиненко, А. И. Кириченко, Укр. хим. журн., т. 34, 1030 (1968). ² В. В. Коршак, В. А. Васнев и др., Реакцион. способн. орг. соед., т. 10, 375 (1973). ³ T. G. Bonner, E. G. Gabb, J. Chem. Soc., 1966B, 747; В. В. Коршак, С. В. Виноградова и др., ДАН, т. 187, 1297 (1969); ⁴ З. П. Головина, С. В. Богатков, Е. М. Черкасова, Реакцион. способн. орг. соед., т. 11, 639 (1975). ⁵ С. В. Богатков, А. Ф. Попов, Л. М. Литвиненко, Реакцион. способн. орг. соед., т. 6, 1011 (1969). ⁶ J. Hine, J. Am. Chem. Soc., v. 81, 1126 (1959). ⁷ И. А. Коппель, М. М. Карельсон, В. А. Пальм, Реакцион. способн. орг. соед., т. 10, 497 (1973). ⁸ И. А. Коппель, М. М. Карельсон, Реакцион. способн. орг. соед., т. 11, 985 (1975). ⁹ S. L. Johnson, Adv. Phys. Org. Chem., v. 5, 237 (1967). ¹⁰ L. S. Levitt, B. W. Levitt, Tetrahedron, v. 27, 3777 (1971). ¹¹ Л. Г. Бабаева, С. В. Богатков и др., Реакцион. способн. орг. соед., т. 11, 461 (1974). ¹² C. G. Swain, N. D. Hershey, J. Am. Chem. Soc., v. 94, 1901 (1972); D. C. Wigfield, B. Lem, Tetrahedron, v. 31, 9 (1975). ¹³ H. K. Hall, J. Am. Chem. Soc., v. 79, 5441 (1957). ¹⁴ W. P. Jencks, Chem. Rev., v. 72, 705 (1972).