Доклады Академии наук СССР
1976. Том 228, № 6

УДК 547.512

ХИМИЯ

И. О. ШАПИРО, Т. В. ЛЕОНОВА, Ю. И. РАННЕВА,
Ю. С. СНАГОВСКИЙ, А. И. ШАТЕНШТЕЙН, Ю. С. ШАБАРОВ

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЦИС, ТРАНС-ИЗОМЕРИЗАЦИИ И ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА ЦИС-1,2-ДИФЕНИЛЦИКЛОПРОПАНА В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ ПРИ КАТАЛИЗЕ ТРЕТ.-БУТИЛАТОМ КАЛИЯ

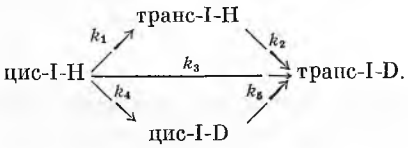
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 15 III 1976)

Реакция изотопного обмена водорода СН-кислот, катализируемая основаниями, в настоящее время рассматривается как двухстадийный процесс, на первой стадии которого основание отрывает протон от СН-кислоты, а на второй стадии образовавшийся карбанион присоединяет протон (или его изотоп) молекулы растворителя. При изучении кинетики цис, транс-изомеризации цис-1,2-дифенилциклопропана и его производных в диметилсульфоксиде (ДМСО) при катализе трет.-бутилатом калия были получены данные, свидетельствующие о сходстве механизмов этой реакции и протофильного изотопного обмена водорода ([1], [2]).

В настоящей работе мы измерили константы скорости каждой из одновременно протекающих реакций цис, транс-изомеризации и изотопного обмена водорода 1,2-дифенилциклопропана (I) и на основании полученных данных предложили детальный механизм этих реакций.

Измерения выполнены по обычной методике ([3]) в 0,5 *N* растворе трет.-бутилата калия в дейтерированном ДМСО (70 ат.% D) при 25° с препаратом, содержащим 98% углеводорода I цис-конфигурации (цис-I). Состав продуктов реакций определяли методами п.м.р. и г.ж.х. По данным г.ж.х. находили содержание изомеров цис-I и транс-I независимо от изотопного состава метиновой группы трехчленного цикла (цис-I-H+цис-I-D и транс-I-H+транс-I-D). В спектре п.м.р. углеводорода I сигналы метиновых протонов малого цикла цис- и транс-изомеров различны. Это позволило по соотношению интегральных интенсивностей метиновых и метиленовых протонов малого цикла в п.м.р. спектре продуктов реакций определить концентрации соответственно цис-I-H и транс-I-H, а также общее содержание дейтеропроизводных. Последнее контролировали, пользуясь более точным капельным методом изотопного анализа воды от сожжения продуктов реакции. В пределах ошибок оба метода давали сходящиеся результаты. Содержание цис-I-D и транс-I-D определяли соответственно как разности концентраций цис- и транс-изомеров и концентраций цис-I-H и транс-I-H. На рис. 1 приведены кривые изменений концентраций каждого компонента смеси во времени.

Ранее было установлено ([4]), что при действии трет.-бутилата калия на цис-I-H в ДМСО он количественно превращается в транс-изомер. Принимая во внимание это обстоятельство и учитывая характер изменений концентраций исходного углеводорода цис-I-H и продуктов реакций во времени (рис. 1), мы приняли следующую схему накопления транс-I-D, имея в виду все пути его образования:



В соответствии с принятой схемой процесса была составлена система дифференциальных уравнений:

$$\frac{dC_{\text{цис-I-H}}}{d\tau} = -(k_1+k_3+k_4)\cdot C_{\text{цис-I-H}},$$

$$\frac{dC_{\text{транс-I-H}}}{d\tau} = k_1\cdot C_{\text{цис-I-H}} - k_2 C_{\text{транс-I-H}},$$

$$\frac{dC_{\text{цис-I-D}}}{d\tau} = k_4 C_{\text{цис-I-H}} - k_5 C_{\text{цис-I-D}},$$

$$\frac{dC_{\text{транс-I-D}}}{d\tau} = k_2 C_{\text{транс-I-H}} + k_3 C_{\text{цис-I-H}} + k_5 C_{\text{цис-I-D}},$$

где τ — время, $C_{\text{цис-I-H}}$, $C_{\text{транс-I-H}}$, $C_{\text{цис-I-D}}$, $C_{\text{транс-I-D}}$ — концентрации соответствующих соединений.

Интегрирование этой системы дает:

$$C_{\text{цис-I-H}} = C^0_{\text{цис-I-H}}\cdot e^{-(k_1+k_3+k_4)\tau},$$

$$C_{\text{транс-I-H}} = C^0_{\text{транс-I-H}} e^{-k_2\tau} + \frac{k_1 C^0_{\text{цис-I-H}}}{k_2-k_1-k_3-k_4}\left[e^{-(k_1+k_3+k_4)\tau} - e^{-k_2\tau}\right],$$

где $C^0_{\text{цис-I-H}}$ и $C^0_{\text{транс-I-H}}$ — концентрации цис-I-H и транс-I-H в начальный момент времени ($\tau=0$). Выражения $C_{\text{цис-I-D}}$ и $C_{\text{транс-I-D}}$ имеют аналогичный вид.

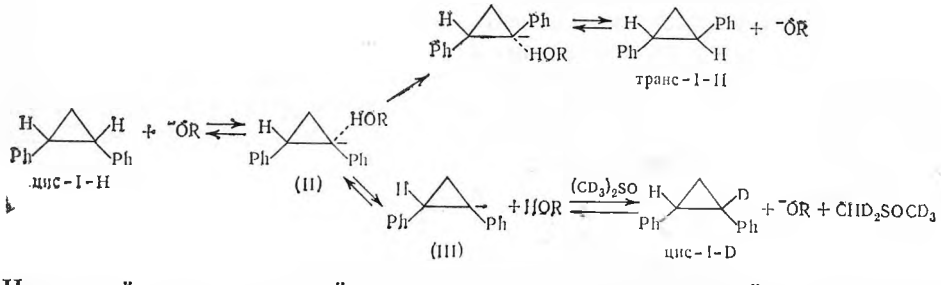
Константа скорости k_2 была определена независимо в опытах по изотопному обмену водорода соединения транс-I-H с дейтеросодержащим ДМСО (70 ат.% D) при катализе трет.-бутилатом калия (0,5 N), 25°. Значения других кинетических констант подбирались с помощью электронной цифровой машины «Минск-32» из условия минимума суммы относительных квадратичных отклонений расчетных концентраций от опытных:

$$S = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{4}\left(\frac{Y_{ij}-C_{ij}}{Y_{ij}}\right)^2,$$

где N — число опытов, Y_{ij} — опытное значение j-й концентрации в i-м опыте, C_{ij} — соответствующее расчетное значение концентрации.

Получены следующие значения констант скорости в сек$^{-1}$: $k_1=9{,}2\cdot 10^{-5}$, $k_2=1{,}0\cdot 10^{-6}$, $k_3=1\cdot 10^{-8}$, $k_4=2{,}1\cdot 10^{-5}$, $k_5=1{,}0\cdot 10^{-4}$.

Исходя из полученных значений констант скорости и общих представлений о механизме реакций изотопного обмена водорода, можно предложить следующий детальный механизм реакций цис, транс-изомеризации и дейтероводородного обмена цис-I-H в дейтерированном ДМСО при катализе трет.-бутилатом калия:



На первой стадии реакций основание отрывает метиновый атом водорода и образуется цис-карбанион, связанный водородной связью с молекулой

спирта (II). Реакция дейтероводородного обмена может произойти лишь в случае диффузии спирта и образования несольватированного цис-карбаниона (III). В ходе реакции изотопного обмена водорода он сохраняет свою конфигурацию, о чем свидетельствует то, что величина k_4 гораздо больше k_3. В реакции изомеризации участвует сольватированный цис-карбанион II, и процесс протекает внутримолекулярно, на что указывает резкое отличие в константах скорости k_1 и k_3. Следовательно, цис-карбанион, сольватированный молекулой спирта (II), конфигурационно менее устойчив, чем несольватированный цис-карбанион (III).

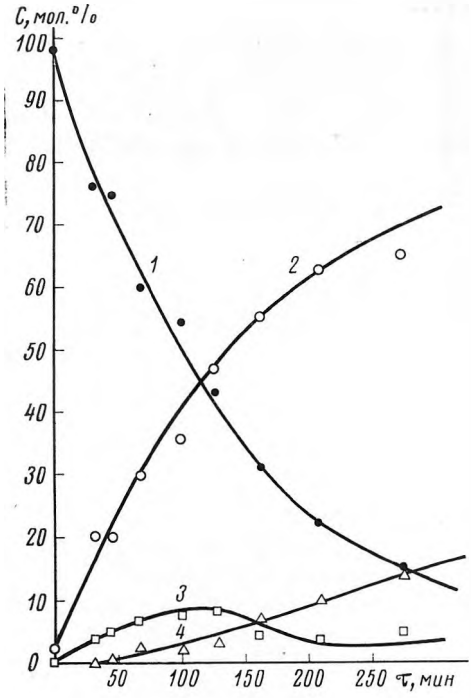


Рис. 1

Рис. 1. Изменение концентраций исходных веществ и продуктов реакций во времени. 1—$C_{\text{цис-}I\text{-H}}$; 2 — $C_{\text{транс-}I\text{-H}}$; 3 — $C_{\text{цис-}I\text{-D}}$; 4 — $C_{\text{транс-I-D}}$

Рис. 2. Зависимость отношения $k_{\text{из}}/k_{\text{об}}$ от концентрации спирта

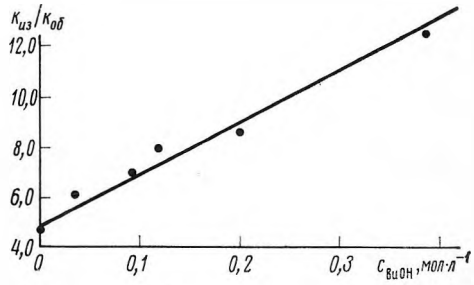


Рис. 2

Теперь перейдем к вопросу о лимитирующих стадиях рассматриваемых реакций. На основании низких значений кинетического изотопного эффекта и некоторых дополнительных данных принято представление о том, что скорость изотопного обмена водорода лимитируется стадией диффузии молекулы спирта от карбаниона II ([5]). Можно полагать, что скорость реакции изомеризации лимитирует стадия изменения конфигурации цис-карбаниона, связанного водородной связью с молекулой спирта, так как константы скорости изомеризации цис-I-H и цис-I-D практически равны (k_1 и k_5). В таком случае падение скорости диффузии спирта от карбаниона должно тормозить скорость реакции дейтероводородного обмена и способствовать цис, транс-изомеризации. Были измерены константы скорости изотопного обмена водорода и изомеризации цис-I-H при катализе трет.-бутилатом калия в дейтерированном ДМСО, содержащем небольшие добавки трет.-бутанола. С увеличением концентрации добавленного спирта каталитическая активность основания снижается вследствие его сольватации, в связи с чем уменьшаются скорости обеих сопоставляемых реакций. Однако, как показано на рис. 2, падение скорости изомеризации меньше, чем скорости дейтероводородного обмена. Это можно объяснить тем, что введение в раствор добавок трет.-бутанола тормозит рассмотренный выше процесс диффузии, что противоположным образом влияет на скорости обеих реакций. С изложенным согласуются данные

Марвелла и Лина ([6]), которые показали, что при действии трет.-бутилата калия на цис-1-винил-2-фенилциклопропан в трет.-бутаноле-OD происходит только внутримолекулярная цис, транс-изомеризация.

Авторы выражают благодарность Л. К. Васяниной и Н. П. Маковеевой за снятие спектров п.м.р.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
3 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Т. В. Леонова, Г. Г. Исаева и др.*, Журн. орг. хим., т. 9, 2251 (1973). [2] *Т. В. Леонова, И. О. Шапиро и др.*, Журн. орг. хим., т. 12, 579 (1976). [3] *И. О. Шапиро, А. Г. Камрад и др.*, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1964, 535. [4] *Н. А. Казбулатова, Е. А. Яковлева и др.*, Журн. орг. хим., т. 7, 2001 (1971). [5] *И. О. Шапиро, Ф. С. Якушин и др.*, Кинетика и катализ, т. 9, 2001 (1968). [6] *E. N. Marvell, C. Lin*, Tetrahedron Letters, 1973, 2679.