

Как было показано для конденсации масляного альдегида в присутствии бутиламина, концентрация енола не зависит от рН растворов [6]. По этой причине и в интервале рН 8,5—9,4 не наблюдается изменения k_2 от рН для реакции, катализируемой диаминодиэтиламино. Однако при $\text{pH} > 9,4$ скорость конденсации снижается. Вероятно, это связано с тем, что образование енола идет через соль аминок спирта, концентрация которой резко падает в связи с уменьшением концентрации протона. Это не позволяет поддерживать нужную концентрацию енола. В дальнейшем енол конденсируется с молекулой масляного альдегида, и эта стадия лимитирует общую скорость реакции.

1. Бойко Т. С., Волкова Н. В., Ясников А. А. Специфическое действие аминокислот и аминов в альдольной и кротоновой конденсациях масляного альдегида.— Укр. хим. журн., 1963, 29, № 11, с. 1179—1187.
2. Кошечкина Л. П., Ясников А. А. Катализ диаминами альдольной конденсации масляного альдегида.— Там же, 1974, 40, № 9, с. 948—957.
3. Мельниченко И. В., Ясников А. А. Каталитическое действие гистидина и гистамина в альдольной конденсации *n*-масляного альдегида.— Там же, 1964, 30, № 7, с. 838—847.
4. Perrin D. D. Dissociation constants of organic bases in aqueous solution.— London, 1965, p. 18.
5. Дженкс У. Р. Механизм и катализ простых реакций карбонильной группы.— В кн.: Современные проблемы физической органической химии. М.: Мир, 1967, с. 346.
6. Кошечкина Л. П., Ясников А. А. Катализ бутиламино альдольной конденсации *n*-масляного альдегида.— Укр. хим. журн., 1972, 38, № 6, с. 786—789.

Институт органической химии
АН УССР

Поступила
5 июля 1982 г.

УДК 547.26'297:541.128

КАТАЛИЗ УКСУСНОЙ И МАСЛЯНОЙ КИСЛОТАМИ РЕАКЦИИ БУТИРИЛФТОРИДА С БУТАНОЛОМ В СРЕДЕ ТОЛУОЛА

Н. П. Жильцов, Г. В. Семенов, Л. М. Литвиненко

В реакциях хлорангидридов ароматических карбоновых кислот со спиртами [1]



как и с аминами [2], карбоновые кислоты выступают в роли бифункциональных катализаторов, эффект которых обусловлен наличием в их молекулах электронодонорного (C=O-группа) и электроноакцепторного (ОН-группа) центров. При этом монофункциональный 3,4-динитрофенол, содержащий лишь гидроксильную группу, каталитически неактивен, что подтверждает бифункциональный механизм катализа карбоновыми кислотами. В реакции алифатического хлорангидрида (бутирилхлорида) со спиртом [3] каталитическую активность проявляет и 3,4-динитрофенол, что, вероятно, связано с некоторыми отличиями переходных состояний для алифатического и ароматического субстратов. Бифункциональный механизм катализа предложен и для бутирилхлорида [4], где каталитическая активность уксусной кислоты в два раза выше, чем 3,4-динитрофенола, хотя кислотность последних практически одинакова [5]. Но поскольку отличие в катализе небольшое, интересно было изучить их каталитическую активность и в реакции с фторангидридом, так как фторангидриды особенно чувствительны к воздействию бифункциональных катализаторов [6].

В настоящей работе исследовано влияние добавок 3,4-динитрофенола, уксусной и масляной кислот на кинетику реакции бутирилфторида с бутанолом в толуоле при 25°. Расчет констант проводили по началь-

ным скоростям, как и в работах [3, 4]. На рис. 1 приведены зависимости величин $\left(\frac{dx}{dt}\right)_0/ab$, представляющие собой эффективные константы скорости второго порядка, от аналитической концентрации уксусной кислоты m (моль/л) для реакции бутирилфторида с бутанолом. Здесь a и b — исходные концентрации бутирилфторида и бутанола (моль/л) соответственно. Указанные зависимости криволинейны, так как карбоновая кислота в растворе образует самоассоциаты, в част-

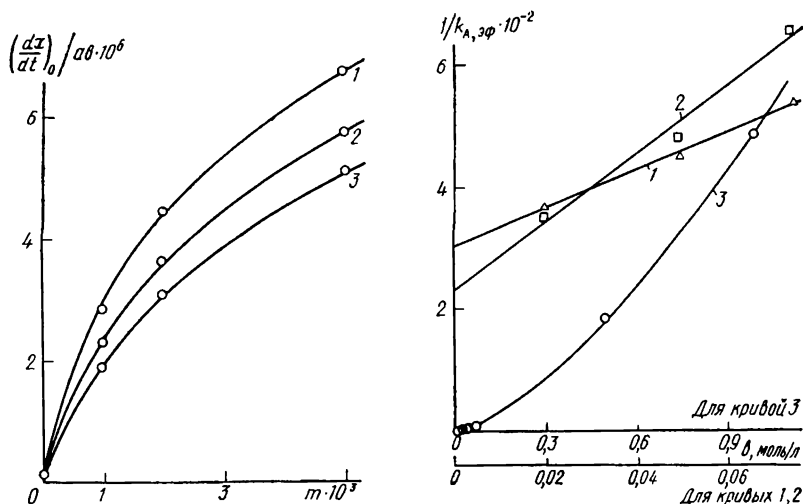


Рис. 1. Зависимость $\left(\frac{dx}{dt}\right)_0/ab \cdot 10^6$ от m уксусной кислоты для реакции бутирилфторида с бутанолом при различных b , моль/л: 1—0,02; 2—0,05; 3—0,075.

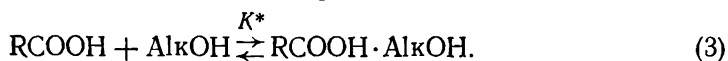
Рис. 2. Зависимость $1/k_{A,эф}$ от b для реакции бутирилфторида с бутанолом, катализируемой уксусной (1), масляной (2) и дифенилфосфорной (3) кислотами.

ности димеры, а каталитически активными являются только ее мономеры. Выражение для константы скорости можно записать в виде

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0/ab = k_2 + k_{A,эф} m \alpha, \quad (2)$$

где k_2 — константа скорости некаталитического процесса; $k_{A,эф}$ — эффективная константа скорости при данной концентрации спирта; α — степень диссоциации самоассоциатов кислоты на мономеры. Поскольку последняя величина для данных условий нам неизвестна, константы $k_{A,эф}$ определяли при $m \rightarrow 0$ с использованием степенного ряда. С увеличением концентрации спирта они уменьшаются. При невысоких значениях b эта зависимость линейна, а отсекаемый на оси ординат отрезок соответствует индивидуальной константе скорости каталитического процесса $k_A = (3,05 \pm 0,05) \cdot 10^{-3} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$.

Аналогичным образом изучали катализ масляной кислотой. В таблице приведены величины $\left(\frac{dx}{dt}\right)_0/ab$, измеренные при различных ее концентрациях. Константа k_A для масляной кислоты равна $(3,28 \pm 0,02) \cdot 10^{-3} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$. Уменьшение $k_{A,эф}$ с ростом концентрации спирта связано с частичным образованием каталитически неактивных ассоциатов кислот со спиртом. Представляет интерес при расчете констант k_A одновременно оценить константы равновесия K^* :



В наших опытах применяемые концентрации кислот оставались более низкими, чем концентрации спирта. Если обозначить через β степень

ассоциированной со спиртом кислоты, то выражение для константы равновесия будет иметь такой вид:

$$K^* = \frac{m\alpha \cdot \beta}{(m\alpha - m\alpha \cdot \beta)(b - m\alpha \cdot \beta)} \quad (4)$$

Расчет существенно упрощается при соблюдении условия*

$$b \gg m. \quad (5)$$

Тогда из выражения (4) величина β определяется уравнением

$$\beta = \frac{K^* \cdot b}{1 + K^* \cdot b} \quad (6)$$

Концентрация мономерной формы кислоты

$$[\text{RCOOH}] = m\alpha(1 - \beta) = \frac{m\alpha}{1 + K^* \cdot b} \quad (7)$$

а выражение для константы скорости —

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 / ab = k_2 + \frac{k_A}{1 + K^* \cdot b} \cdot m\alpha. \quad (8)$$

Из уравнений (2) и (8) следует, что

$$\frac{1}{k_{A,\text{эф}}} = \frac{1}{k_A} + \frac{K^*}{k_A} \cdot b. \quad (9)$$

В соответствии с уравнением 9 на рис. 2 приведены зависимости между величинами $\frac{1}{k_{A,\text{эф}}}$ и b . Вычисленные по этому уравнению константы для уксусной и масляной кислот соответственно равны: $k_A = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$, $K^* = 10,8 \text{ л/моль}$; $k_A = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$, $K^* = 23,8 \text{ л/моль}$. Как видно из приведенных данных, величины констант k_A близки к значениям, полученным при экстраполяции на нулевую концентрацию спирта по прямолинейным зависимостям.

По кинетическим данным [7] нами также рассчитана константа равновесия для дифенилфосфорной кислоты с бутанолом: $K^* = 41,9 \text{ л/моль}$. Рассчитанные константы K^* не остаются постоянными при переходе к высоким концентрациям спирта. Это вытекает из приведенного на рис. 2 (кривая 3) примера для дифенилфосфорной кислоты, где катализ был измерен и при высоких концентрациях спирта. В соответствии с уравнением (9) величина K^*/k_A должна быть постоянной. Фактически она тоже возрастает при увеличении b . Последнее связано с тем, что кроме равновесия (3) при высоких концентрациях спирта проявляются и другие равновесные процессы.

Исходя из уравнения (8), мы уточняем рассчитанную ранее [8] константу скорости для реакции бутирилфторида с бутанолом в толуоле. В этой реакции увеличение концентрации фторангидрида приводит к повышению эффективной константы скорости, что обусловлено (ввиду очень высокой каталитической активности карбоновых кислот в данной реакции) наличием в бутирилфториде ничтожно малой примеси

Величины $\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 / ab \cdot 10^6 \text{ (л/моль} \cdot \text{с)}$, полученные при различных концентрациях бутанола b и масляной кислоты m ($t = 25^\circ$)

m , моль/л	b , моль/л		
	0,02	0,05	0,075
0	0,167	0,148	0,101
0,001	2,90	2,00	1,44
0,002	4,53	3,50	2,64
0,005	6,80	5,56	4,56

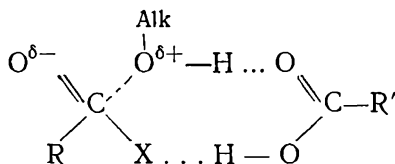
* В случае фторангидрида реакция протекает медленно, поэтому при измерении скорости применяли несколько большие концентрации спирта, чем в случае хлор- или бромангидридов, то есть в реакции с участием фторангидрида условие (5) соблюдается в наибольшей степени.

масляной кислоты. С другой стороны, с увеличением концентрации спирта эффективная константа скорости несколько понижается. Рассчитанная по уравнению (8) константа $k_2 = (1,79 \pm 1,75) \cdot 10^{-8}$ л/моль·с, а константа равновесия $K^* = 20,8$ л/моль. Эта величина совпадает с константой, полученной в присутствии добавок масляной кислоты. Доля масляной кислоты в бутирилфториде $d = 0,00316$. Корреляционное уравнение [8] для уходящей группы x ($x = F, Cl, Br$) имеет вид

$$\lg k_2 - 1,27\tau + 7,81 = 0 \quad (r = 0,998). \quad (10)$$

Отношение константы скорости каталитического процесса k_A для дифенилфосфорной кислоты [7] к константе k_2 , характеризующее каталитическую активность указанной кислоты, равно $2 \cdot 10^7$ л/моль.

Различное влияние 3,4-динитрофенола в реакциях с участием бутирилхлорида и бутирилфторида объяснить трудно. Однако отсутствие катализа динитрофенолом в случае фторангидрида и наличие в этой реакции очень высокого каталитического эффекта карбоновой кислоты (k_A/k_2 для уксусной и масляной кислот соответственно равны $1,7 \cdot 10^5$ и $1,8 \cdot 10^5$ л/моль) согласуется с бифункциональным механизмом катализа



и для реакций с участием галогенангидридов алифатических карбоновых кислот.

Толуол [9], бутанол [10], масляная и уксусная кислоты [11], 3,4-динитрофенол [12] очищали, как указано ранее, бутирилфторид [13] — перегонками при атмосферном давлении в медной перегонной установке. Воздушно-сухую посуду дополнительно осушали в вакуум-сушильном шкафу (110° , 2 мм) в течение 2 ч, куда перед охлаждением вводили осушенный воздух. Использовали герметическую камеру, высушенную пятиокисью фосфора. За кинетикой следили хроматографически по количеству образующегося бутилбутирата. Расчеты проводили по методу наименьших квадратов. Точность констант характеризовалась среднеквадратичным отклонением.

1. Семенюк Г. В., Федорова Л. Ф. Исследование кинетики реакции 3,5-динитробензоилхлорида с бутанолом, катализируемой уксусной кислотой.— Журн. орган. химии, 1978, 14, № 4, с. 709—713.
2. Семенюк Г. В., Олейник Н. М., Литвиненко Л. М. Бифункциональный катализ в реакциях ацилирования ариламины различными производными бензоилхлорида в бензоле.— Там же, 1968, 38, № 9, с. 2009—2015.
3. Семенюк Г. В., Жильцов Н. П., Литвиненко Л. М. Кинетика катализируемой дифенилфосфорной кислотой реакции образования сложных эфиров.— Там же, 1979, 15, № 6, с. 1152—1155.
4. Жильцов Н. П., Семенюк Г. В. Влияние кислотных добавок на кинетику реакции образования сложных эфиров.— Укр. хим. журн., 1980, 46, № 10, с. 1087—1091.
5. Kortum Q., Vogel W., Ahrdussow E. Dissociation constants of organic acids in aqueous solution.— London: Butterworths, 1961.—473 p.
6. Литвиненко Л. М., Семенюк Г. В., Олейник Н. М. К вопросу о роли водородной связи в механизме ацилирования ариламинов, катализируемого карбоновой кислотой.— Докл. АН СССР, 1967, 176, № 5, с. 1107—1110.
7. Литвиненко Л. М., Семенюк Г. В., Жильцов Н. П. Влияние природы уходящей группы в субстрате на катализируемый дифенилфосфорной кислотой процесс образования сложных эфиров.— Журн. орган. химии, 1981, 17, № 5, с. 961—964.
8. Жильцов Н. П., Семенюк Г. В. Кинетика реакций галогенангидридов масляной кислоты с бутанолом в толуоле.— Укр. хим. журн., 1981, 47, № 12, с. 1262—1266.
9. Семенюк Г. В., Литвиненко Л. М., Федорова Л. Ф. Кинетика взаимодействия галогенангидридов карбоновых кислот с 1-бутанолом в неполярном растворителе.— Журн. орган. химии, 1974, 10, № 10, с. 2150—2153.
10. Сендега Р. В., Визгерт Р. В., Михалевиц М. К. Сольволиз аллиловых и *n*-пропиловых эфиров замещенной бензолсульфокислоты в чистых спиртах.— Реакц. способность орган. соединений, 1970, 7, № 3, с. 512—537.

11. Литвиненко Л. М., Александрова Д. М. Кинетика реакции между анилином и пикрилхлоридом в смесях бензола с карбоновыми кислотами и *o*-нитрофенолом.— Укр. хим. журн., 1960, 26, № 5, с. 621—625.
12. Holleman M., Wilhelmy M. Sur la preparation des dinitrophenols et des dinitronisols, et sur quelqst de leurs proprietes physiques.— Res. trav. chim., 1902, 21, p. 432—447.
13. Машенцев А. И. Фторангидриды карбоновых кислот. II. Методы синтеза бензоилфторида и получение бутирилфторида.— Журн. общ. химии, 1945, 15, № 11/12, с. 915—919.

Институт физико-органической химии и углекислоты
АН УССР

Поступила
28 июня 1982 г.

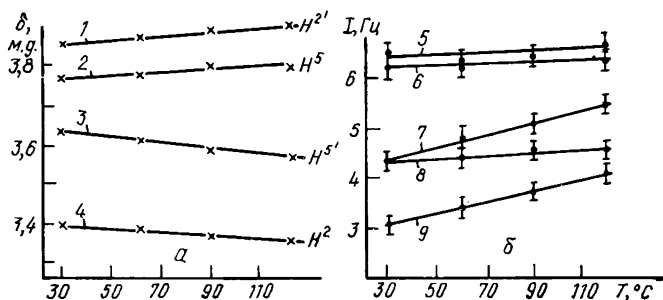
УДК 547.733.07:543.422.25

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СПЕКТРЕ ПМР ТРАНС-3-АЦЕТОКСИ-4-ХЛОРТИОЛАН-1,1-ДИОКСИДА

В. И. Слущкий, З. З. Рожкова, И. Е. Болдескул, Т. Э. Безменова

Известно, что 3,4-дизамещенные тиолан-1,1-диоксида существуют в виде *цис*- и *транс*-изомеров. Спектры ПМР некоторых соединений этого ряда описаны в работе [1], где показано, что геминальные α -протоны у пары изомеров, отличающихся ориентацией заместителей, имеют неодинаковые химические сдвиги, а их разность $\Delta\delta$ для *транс*-соединений больше, чем для *цис*-изомеров. Эта величина зависит также и от заместителя [1]. Поэтому ее использование для определения ориентации заместителей только в одном изомере ограничено.

Необходимо было выяснить возможность использования для этого вицинальных констант спин-спинового взаимодействия (КССВ), также зависящих от геометрии молекулы. Псевдодвращение пятичленного цик-



Зависимость химических сдвигов α -протонов (а) и вицинальных констант спин-спинового взаимодействия кольцевых протонов (б) раствора I в $(CD_3)_2SO$ от температуры: 1 — $H^{2'}$; 2 — H^5 ; 3 — $H^{5'}$; 4 — H^2 ; 5 — ${}^3J_{H^4H^5}$; 6 — ${}^3J_{H^2'H^3}$; 7 — ${}^3J_{H^4H^5}$; 8 — ${}^3J_{H^3H^4}$; 9 — ${}^3J_{H^2H^3}$.

ла усредняет наблюдаемые КССВ [2]. Однако в ряде случаев отмечено значительное преобладание одного либо двух конформеров [3—5], что позволило определить их двугранные углы θ_{HSSH} и относительное количество в растворе. Подобную возможность нельзя было исключить и для 3,4-дизамещенных тиолан-1,1-диоксида.

Чтобы проверить это предположение, мы определили изменение вицинальных КССВ кольцевых протонов *транс*-3-ацетокси-4-хлортиолан-1,1-диоксида (I) в различных растворителях и при различных температурах. Полученные при анализе спектров ПМР значения ${}^3J_{HH}$ приведены в табл. 1. На рисунке показана температурная зависимость химических сдвигов и вицинальных КССВ соединения I в растворе $(CD_3)_2SO$.

Как видно из табл. 1, ${}^3J_{HH}$ кольцевых протонов неодинаковы в различных растворителях. Температурная их зависимость в растворе