

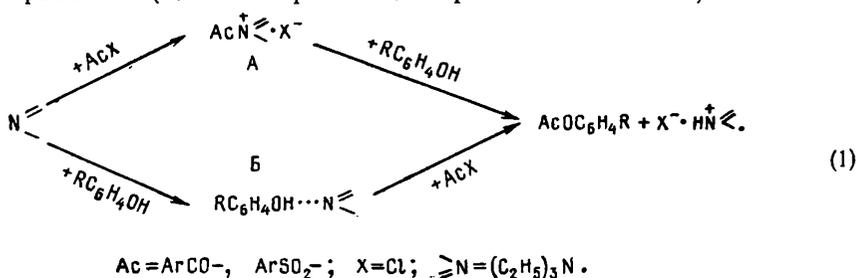
УДК 547:541.127/128

МЕХАНИЗМ КАТАЛИЗА ТРИЭТИЛАМИНОМ ПРОЦЕССА ЭФИРООБРАЗОВАНИЯ В ПРОТОИНЕРТНЫХ СРЕДАХ

В. А. Савелова, Н. М. Олейник, Р. В. Визгерт, Н. Н. Максименко

Каталитические процессы образования полиэфиров имеют большое практическое значение [1], поэтому возникла необходимость выяснить их детальные механизмы на примере более простых систем. В литературе [2—5] и некоторых работах авторов [6—8] неоднократно затрагивался вопрос о механизме катализируемого третичными аминами процесса образования ариловых эфиров карбоновых и арилсульфоновых кислот в протоинертных средах. Наиболее примечательным фактом является необычный характер влияния заместителя в молекуле фенола на скорость указанных реакций — зависимость имеет вид ломаной линии в координатах $\lg k_B - pK_a$ или $\lg k_B - \sigma$, где k_B — каталитическая константа скорости, pK_a — кислотность фенолов, σ — постоянная заместителя Гамметта [5, 8]. Наглядно это иллюстрируют примеры катализа триэтиламиноном реакций фенолиза бензоилхлорида и бензолсульфохлорида в диоксане и бензоле (рис. 1 и 2).

Эти результаты были объяснены [5] изменением механизма катализа от нуклеофильного (путь А на схеме (1)) для реакции с участием слабых кислотных фенолов RC_6H_4OH (R — электронодонорные заместители) к общему основному (путь Б) для реакций с участием более сильных кислотных фенолов (R — электроноакцепторные заместители).

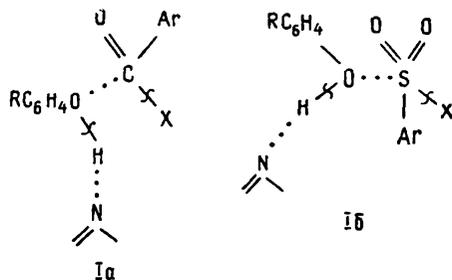


Следует отметить, что излом на корреляционном графике (рис. 1 и 2) не является плавным, как следовало бы ожидать при переходе от одного механизма к другому, а положение излома практически не зависит от природы субстрата (бензоилхлорид или бензолсульфохлорид), а также среды (бензол или диоксан).

Наличие излома на корреляционном графике может быть обусловлено, очевидно, и другими причинами, в частности различным вкладом индукционного и резонансного эффектов заместителей в фенолах на их реакционную способность в рамках одного механизма катализа. Более вероятным, на наш взгляд, является общий основной механизм катализа триэтиламиноном в рассматриваемых реакциях. С ним согласуются следующие факты: ускоряющее действие электроноакцепторных заместителей в молекуле фенола [5, 8], наличие изотопного эффекта водорода при замене водорода в группе OH фенола на дейтерий [8], сравнительно невысокие стерические требования со стороны третичного амина как катализатора [6], влияние уходящей группы в ацилирующем агенте [8].

В рамках общесреднего механизма катализа соответствующие переходные состояния в лимитирующей скорости стадии можно пред-

ставить как Ia и Ib для замещения соответственно у карбонильного и сульфонильного центров:



Структура переходных состояний отражает тот факт, что в лимитирующей скорости стадии образуются две связи (O...C или O...S и H...N) и две связи рвутся (C—X или S—X и O—H). Следовательно,

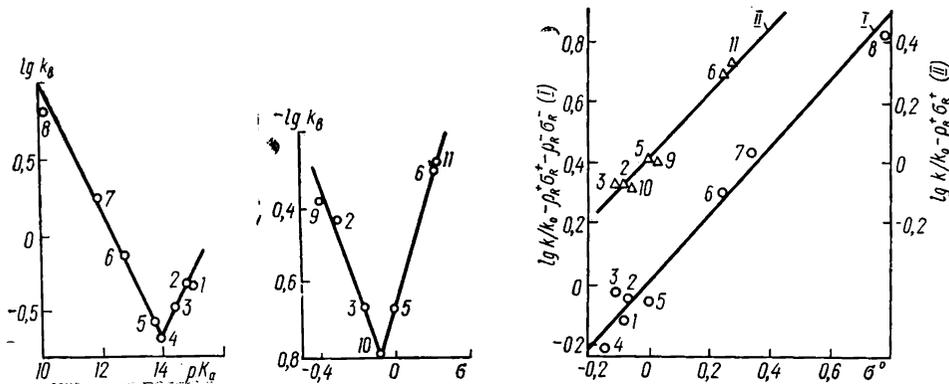


Рис. 1. Зависимость $\lg k_v$ для катализируемой триэтиламинол реакцией бензоилхлорида с замещенными фенолами в диоксане при 30° от кислотности фенолов [5] при различном R: 1 — *n*-OH; 2 — *n*-CH₃O; 3 — *n*-CH₃—; 4 — *n*-(CH₃)₃C—; 5 — H; 6 — *n*-Cl; 7 — *n*-CH₃CO—; 8 — *n*-NO₂—.

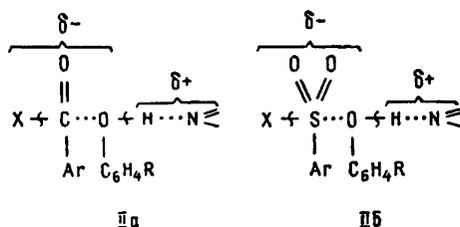
Рис. 2. Зависимость $\lg k_v$ для катализируемой триэтиламинол реакцией бензолсульфохлорида с замещенными фенолами в бензоле при 30° от σ -постоянных заместителей в феноле [8] при различных R: 1—8 — то же, что и на рис. 1; 9 — *n*-C₆H₅CH₂O—; 10 — *m*-CH₃; 11 — *n*-Br.

Рис. 3. Зависимости (8) и (10), приведенные к линейному виду, для катализируемых триэтиламинол реакций бензоилхлорида с замещенными фенолами в диоксане при 30° (I) и бензолсульфохлорида с замещенными фенолами в бензоле при 30° (II). (Номера точек соответствуют приведенным на рис. 1, 2).

общий основной катализ представляет собой согласованный процесс переноса электрона от третичного атома азота катализатора к уходящей группе X субстрата через систему чередующихся образующихся и рвущихся связей. В этой системе атом кислорода фенола занимает центральное положение. Поэтому, исходя из общих представлений о процессах замещения, следует предположить, что в переходном состоянии он может принимать и положительный, и отрицательный заряд.

Допустим, что в случае некоторого (скажем, незамещенного) фенола реализуется ситуация, когда степень образования связи O...C (или O...S) и степень разрыва связи C—X (или S—X) в I примерно одинаковы. Следствием этого должно быть отсутствие изменения заряда на атоме кислорода в переходном состоянии по сравнению с исходной молекулой фенола. Электроноакцепторные заместители в молекуле фенола должны затруднять образование связи C...O, но облегчать перенос протона, то есть разрыв связи O—H, вследствие чего на атоме кислорода появится отрицательный заряд. Последний должен стабилизироваться (уменьшаться) электроноакцепторными заместителями по индукционному механизму и по механизму прямого полярного сопряжения —C-заместителей с +C-реакционным центром (—C-эф-

фект). Этой ситуации соответствуют переходные состояния IIa и IIб, в которых степень переноса протона от кислорода фенола к катализатору превалирует над степенью образования связи С...О (или S...O):



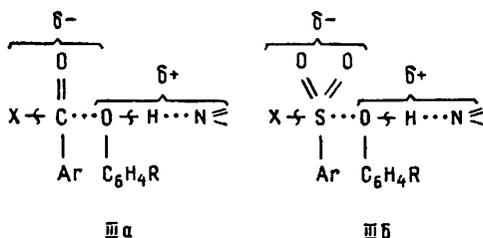
При этом в области акцепторных заместителей влияние в молекуле фенола на скорость каталитической реакции должно описываться корреляционным уравнением

$$\lg k_{\text{в}} = \lg k_{\text{в}}^0 + \rho^0 \sigma^0 + \rho_{\text{R}}^- \sigma_{\text{R}}^-, \quad (2)$$

в котором обе постоянные ρ^0 и ρ_{R}^- имеют положительный знак, ибо возрастание электроноакцепторных свойств заместителя и его способность к —С-сопряжению ускоряют реакцию. Картина проявления эффектов электроноакцепторных заместителей в феноле в случае рассматриваемых реакций должна быть такой же, как и в случае кислотной диссоциации, которая также описывается уравнением (2) [9].

Электронодонорные заместители в феноле должны содействовать образованию С...О (S...O) связей и затруднять перенос протона от атома кислорода к основанию, вследствие чего в этой области может превалировать первый процесс.

Поэтому на атоме кислорода должен возникать положительный заряд, который будет стабилизироваться электронодонорными заместителями R в феноле как по индукционному механизму, так и по механизму прямого полярного сопряжения +С-заместителя с —С-реакционным центром (+С-эффект). В данном случае могут реализоваться следующие переходные состояния:



Здесь влияние заместителя в феноле на скорость реакции должно описываться уравнением

$$\lg k_{\text{в}} = \lg k_{\text{в}}^0 + \rho^0 \sigma^0 + \rho_{\text{R}}^+ \sigma_{\text{R}}^+, \quad (3)$$

в котором обе постоянные ρ^0 и ρ_{R}^+ имеют положительный знак.

При обработке экспериментальных данных, представленных на рис. 1, исходя из уравнений (2) и (3), получаем следующие результаты:

$$\lg k_{\text{в}} = (-0,47 \pm 0,10) + (1,7 \pm 0,2) \sigma^0 + (0,4 \pm 0,8) \sigma_{\text{R}}^-, \quad (4)$$

$$n = 5, \quad R = 0,988, \quad S = 0,13 \text{ (фенолы 4 — 8, см. рис. 1);}$$

$$\lg k_{\text{в}} = (-0,56 \pm 0,08) + (0,79 \pm 0,85) \sigma^0 - (0,35 \pm 0,12) \sigma_{\text{R}}^+, \quad (5)$$

$$n = 5, \quad R = 0,997, \quad S = 0,09 \text{ (фенолы 1 — 5),}$$

где n — число точек; R — коэффициент множественной корреляции; S — среднеквадратичное отклонение.

Значения $\lg k_b^0$ близки для обеих серий реакций. Ошибка вычисления параметра ρ^0 в корреляции (5) больше самой величины, что связано, очевидно, с тем, что интервал изменения коррелируемого параметра σ^0 здесь очень мал (0,14), в то время как ошибки вычисления значений σ^0 сравнимы с указанным интервалом [10]. Несмотря на невысокую точность вычисления величины ρ^0 в уравнении (5), на основании высокого абсолютного ее значения можно с достаточной долей уверенности утверждать, что ρ^0 в (5) отличается от нуля и имеет положительный знак. Корреляция (5) из представленных на рис. 1 данных не учитывает точку для такого заместителя, как *n*-Cl, который обладает способностью к +С-сопряжению, но делает фенол настолько кислым, что перенос протона к катализатору может превалировать над образованием С—О связи. Вследствие этого на фенольном кислороде в переходном состоянии должен возникать отрицательный заряд. Если не принимать во внимание знак заряда на фенольном кислороде и учесть точку для *n*-Cl-заместителя, вместо (5) получим

$$\lg k_b = (-0,53 \pm 0,05) + (1,2 \pm 0,3) \sigma^0 - (0,35 \pm 0,11) \sigma_R^+, \quad (6)$$

$$n = 6, \quad R = 0,950, \quad S = 0,08 \quad (\text{фенолы } 1-6).$$

Таким образом, увеличение числа точек и интервала изменения параметра σ^0 до 0,39 резко улучшает параметры корреляции (3). Постоянные ρ^0 при этом, как и значения $\lg k_b^0$ для обеих корреляционных серий (4) и (6), имеют одинаковый знак и мало отличаются по величине. Это противоречит изложенным представлениям, что заряд на кислороде меняет свой знак при переходе от электронодонорных заместителей к электроноакцепторным, и позволяет предположить, что влияние всех заместителей описывается единым корреляционным уравнением

$$\lg k_b = \lg k_b^0 + \rho^0 \sigma^0 + \rho_R^+ \sigma_R^+ + \rho_R^- \sigma_R^-. \quad (7)$$

Обработав экспериментальные данные рис. 1, применяя зависимость (7), получили равенство

$$\lg k_b = (-0,52 \pm 0,05) + (1,09 \pm 0,23) \sigma^0 - (0,32 \pm 0,10) \sigma_R^+ + (1,14 \pm 0,42) \cdot \sigma_R^-, \quad (8)$$

$$n = 8, \quad R = 0,993, \quad S = 0,077, \quad \sigma_{R(n-\text{Cl})}^+ \neq 0.$$

Данная корреляционная зависимость, как видно из рис. 3, действительно имеет место, характеризуется более высоким коэффициентом корреляции и меньшими среднеквадратичными отклонениями, чем корреляция

$$\lg k_b = (-0,53 \pm 0,08) + (1,69 \pm 0,19) \sigma^0 - (0,74 \pm 0,20) \sigma_R^+, \quad (9)$$

$$n = 8, \quad R = 0,971, \quad S = 0,14, \quad \sigma_{R(n-\text{Cl})}^+ \neq 0,$$

полученная при обработке тех же данных при помощи уравнения (3) без учета —С-эффекта сопряжения для тех заместителей (*n*-CH₃CO и *n*-NO₂), которые этот эффект способны обеспечивать. Следовательно, зависимость (7) лучше описывает влияние заместителей, чем корреляция (3).

Для второй реакции (см. рис. 2) отсутствуют данные для электроноакцепторных заместителей в феноле, способных к —С-сопряжению. Поэтому влияние заместителей на скорость здесь описывается уравнением (3), что иллюстрирует рис. 3 (прямая II). Обработка экспериментальных данных по указанному уравнению приводит к зависимости:

$$\lg k_b = (-0,68 \pm 0,02) + (1,09 \pm 0,08) \sigma^0 - (0,44 \pm 0,04) \sigma_R^+, \quad (10)$$

$$n = 7, \quad R = 0,991, \quad S = 0,03, \quad \sigma_{R(n-\text{Cl})}^+ \neq 0,$$

в которой, как и в случае первой реакции, величина ρ^0 имеет положительный знак.

Таким образом, в случае обеих серий реакций, согласно приведенным корреляциям, имеет место положительный знак ρ^0 и для области электроноакцепторных, и электронодонорных заместителей, хотя в последнем случае наблюдается +С-эффект указанных заместителей, характеризующийся отрицательным знаком ρ_{R^+} . Противоположные знаки ρ^0 и ρ_{R^+} приводят к противоречивым выводам: если положительный знак ρ^0 свидетельствует о более отрицательном заряде на атоме кислорода в переходном состоянии по сравнению с исходным, то отрицательный знак ρ_{R^+} говорит об обратном.

Указанное противоречие может быть обусловлено двумя причинами. 1. Перемена знака ρ^0 при переходе от электроноакцепторных заместителей к электронодонорным при общей корреляции данных для всех заместителей не замечается, поскольку интервал изменения σ^0 для электронодонорных заместителей крайне мал ($\Delta\sigma^0 \approx 0,14$). Поэтому вклад их индуктивного влияния незначителен и существенно не влияет на характер общей корреляции по уравнению (7). При этом следует допустить, что корреляция (6) с положительным знаком ρ^0 носит случайный характер, вследствие ограниченного набора донорных заместителей и ошибок в значениях k_B и σ^0 .

Если стать на эту точку зрения, то есть допустить изменение знака заряда на фенольном кислороде в переходном состоянии в зависимости от заместителя в феноле, как отражают II и III, то естественно предположить, что корреляция (7) должна иметь лучшие статистические показатели при использовании $\sigma_{R^+}^+ = 0$ для электроноакцепторных *n*-Cl- и *n*-Br-заместителей. Обработка экспериментальных данных рис. 1 и 2 при таком условии приводит к следующему результату:

$$\lg k_B = (-0,05 \pm 0,05) + (1,22 \pm 0,27) \sigma^0 - (0,31 \pm 0,11) \sigma_{R^+}^+ + (0,87 \pm 0,47) \sigma_{R^-}^-$$

$$n = 8, \quad R = 0,992, \quad S = 0,084, \quad \sigma_{R^+(n-Cl)}^+ = 0;$$
(11)

$$\lg k_B = (-0,66 \pm 0,02) + (1,30 \pm 0,12) \sigma^0 - (0,43 \pm 0,06) \sigma_{R^+}^+$$

$$n = 7, \quad R = 0,984, \quad S = 0,04, \quad \sigma_{R^+(n-Cl, n-Br)}^+ = 0.$$
(12)

Сравнивая эти зависимости с уравнениями (8) и (10), приходим к выводу, что допущение $\sigma_{R^+(n-Cl)}^+ = 0$ несколько ухудшает корреляцию или, по меньшей мере, не улучшает ее. Это, как и положительный знак ρ^0 в уравнении (6), ставит под сомнение предположение об изменении заряда на фенольном кислороде от отрицательного для электроноакцепторных заместителей к положительному для электронодонорных.

2. Не исключено, что в таких сложных системах, когда реакционная способность практически в равной мере определяется нуклеофильной атакой и переносом протона, на которые заместители в феноле оказывают противоположное влияние, знаки величин ρ^0 и ρ_{R^+} (а может быть только ρ^0) не являются критерием для определения знака заряда на центральном атоме.

Таким образом, идентичность показанных на рис. 3 зависимостей для катализируемых триэтиламиноом реакций замещенных фенолов с бензоилхлоридом и бензолсульфохлоридом указывает на одинаковый механизм катализа в обеих сериях, при этом наиболее вероятным является основной механизм катализа независимо от природы заместителя в феноле. Рассмотренный нами довольно редкий факт несоответствия знаков ρ^0 и ρ_{R^+} , не укладывающийся в рамки существующих представлений о физическом смысле этих постоянных, не дает полного представления о структуре переходных в рассматриваемых процессах. Для более глубокого понимания этого явления необходимы дальнейшие исследования рассмотренных типов реакций (расширение набора заместителей).

тителей в феноле, реакционных серий, отличающихся, в частности, структурой катализатора и растворителем; поиск систем, позволяющих осуществлять поэтапный контроль за скоростью каталитического процесса).

1. Васнев В. А., Виноградова С. В. Успехи в области акцепторно-каталитической полиэтерификации.— Успехи химии, 1979, 48, № 1, с. 30—50.
2. Коршак В. В., Виноградова С. В., Васнев В. А. О двух механизмах реакции ацилирования.— Докл. АН СССР, 1970, 191, № 3, с. 614—616.
3. Влияние полярных эффектов заместителей в реакции ацилирования фенолов / С. В. Виноградова, В. А. Васнев, В. В. Коршак и др.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, № 9, с. 2138—2140.
4. Изучение кинетики ацилирования фенолов хлористым бензоилом в присутствии третичных аминов / В. А. Васнев, С. В. Виноградова, А. И. Тарасов, В. В. Коршак.— Журн. Всесоюз. хим. о-ва, 1972, 17, № 4, с. 472—473.
5. Кинетика бензоилирования замещенных фенолов в присутствии триэтиламина / В. В. Коршак, В. А. Васнев, С. В. Богатков и др.— Реакц. способность орган. соединений, 1973, 10, вып. 2, с. 375—390.
6. Визгерт Р. В., Максименко Н. Н. Ацилирование фенолов ароматическими сульфохлоридами в присутствии третичных аминов.— Журн. орган. химии, 1978, 14, № 5, с. 1031—1036.
7. Конкурирующее взаимодействие фенола и метанола с бензолсульфохлоридом в присутствии триэтиламина и пиридина / Р. В. Визгерт, Ю. Г. Скрыпник, В. А. Петров, Н. Н. Максименко.— Там же, 1977, 13, № 6, с. 1251—1255.
8. Визгерт Р. В., Максименко Н. Н., Крутько И. Н. Кинетика сульфонилирования замещенных фенолов в присутствии триэтиламина.— Там же, 1980, 16, № 7, с. 1451—1456.
9. Коппель И. А., Карельсон М. М. Влияние эффектов строения на кислотно-основные взаимодействия в газовой фазе и в растворе.— Реакц. способность орган. соединений, 1975, 11, вып. 4, с. 985—1011.
10. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций.— Л.: Химия, 1977, с. 324—325.

Институт физико-органической химии
и углехимии АН УССР, Донецк
Донецкий политехнический институт
Донецкий государственный университет

Поступила 28.04.83

УДК 547.261

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛКАНТИОЛОВ С ЭФИРАМИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В. М. Гунько

Электронная структура и реакционная способность алкантиолов и алкилакрилатов слабо зависит от длины алкильных радикалов [1, 2]. Механизм их взаимодействия, по-видимому, вовсе не зависит от этого фактора. Поэтому при квантовохимическом рассмотрении в целях упрощения расчетов реакцию нуклеофильного присоединения изучали на примере взаимодействия бутилмеркаптана и метилакрилата. Ранее методом ППДП/2 были рассчитаны промежуточные соединения в этой реакции [1]. Их геометрическую структуру определяли на основе экспериментальных данных для изолированных молекул в газовой фазе с поправками на ионный характер комплексов. Очевидно, что в этом случае выбор геометрии не лишен определенной доли произвола. Неточности в геометрической структуре переходных комплексов ведут к неправильному распределению электронной плотности и неверным значениям орбитальных энергий. Следовательно, сделанные на основе модельных расчетов выводы нуждаются в проверке. Поэтому для уточнения деталей механизма рассматриваемой реакции были проведены расчеты методом ЧПДП с полной оптимизацией геометрических параметров молекул реагентов, комплекса $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{COOCH}_3$ (А), конечного состояния в енольной форме и в виде эфи-