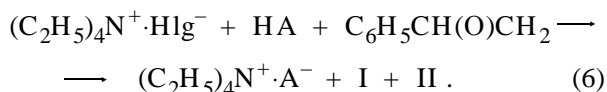




модействие последнего с  $\text{NHg}$  (схема (5)), что обеспечивает практически полное превращение используемых галогенидов тетраэтиламмония в соответствующие бензоаты согласно суммарному уравнению:



Концентрацию в реакционной системе ионного галогена, а также иодгидринов ( $\text{Hg} = \text{I}$ ) определяли следующим образом. Аликвоту реакционной массы разбавляли в 3 раза смесью метанола с водой (1:3 по объему), затем все переносили в делительную воронку, добавляли толуол в таком же объеме и экстрагировали ионный галоген два раза (по 10 мл) водой. Объединенные водные вытяжки встряхивали с дополнительной порцией толуола, отделяли водную фазу и определяли в ней содержание хлорид- или иодид-аниона потенциометрическим титрованием водным раствором  $\text{AgNO}_3$ . Аналогичное титрование использовали для определения количества растворенного в толуоле иодгидрина I, содержащего в своей молекуле подвижный атом иода в "бензильном" положении. Концентрацию иодгидрина II рассчитывали, вычитая из исходной концентрации иодида тетраэтиламмония сумму текущих концентраций свободного иодид-аниона и иодгидрина I. Как видно из данных табл. 1, доля иодгидрина I с течением времени уменьшается, а доля иодгидрина II растет. Этот интересный факт требует дополнительного исследования.

Превращение исходной соли  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\cdot\text{Hg}^-$  в соответствующий бензоат  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\cdot\text{A}^-$  контролировали по убыли концентрации галогенид-анионов в реакционной системе с течением времени. Результаты контрольных опытов, представленные в табл. 2, показывают, что концентрация хлорид- и иодид-аниона уменьшается почти до нуля на начальном этапе реакции (1). Причем при использовании хлорида тетраэтиламмония отсутствие хлорид-аниона в реакционной системе сохраняется до полной конверсии HA. Таким образом, хлорид тетраэтиламмония быстро превращается в бензоат тетраэтиламмония, концентрация которого постоянна и равна исходной концентрации  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\cdot\text{Cl}^-$  вплоть до завершения реакции (1). Вместе с тем практи-

Т а б л и ц а 1

Изменение состава иодгидринов I и II со временем в реакционной смеси при начальных концентрациях феноксирана, бензойной кислоты и тетраэтиламмоний иодида соответственно 0.779, 0.0830, 0.00827 моль/л (растворитель — ацетонитрил,  $T = 323 \text{ K}$ )

$\tau$ , мин	$P^*$	$P_I (P_{II})^{**}$	$Q^{***}$
	%		
3	45.1	64 (36)	—
5	59.7	62 (38)	—
10	80.6	60 (40)	—
180	97.6	35 (65)	13.7
270	97.6	27 (73)	17.2
990	98.4	12 (88)	30.9

\* Суммарный выход иодгидринов (I) и (II); \*\* состав иодгидринов; \*\*\* конверсия HA в реакции (1).

чески полное превращение иодида тетраэтиламмония в соответствующий бензоат сохранялось до конверсии HA, которая варьировалась от 40 до 60 % в зависимости от концентрации исходной соли. В дальнейшем концентрация иодид-аниона постепенно увеличивалась (табл. 2), приближаясь к первоначальному значению после завершения реакции (1). Это обстоятельство учитывалось нами при расчете  $k_0$  по уравнению (3).

Наблюдаемые константы скорости первого порядка  $k_1$ ,  $\text{с}^{-1}$  определяли по уравнению (2) из со-

Т а б л и ц а 2

Зависимость концентрации ионного галогена от времени в реакции феноксирана (S) с бензойной кислотой (HA) в ацетонитриле при 323 K в присутствии  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\cdot\Gamma^-$  ( $[\text{S}]_0 = 0.779$ ,  $[\text{HA}]_0 = 0.0830$ ,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\cdot\Gamma^-]_0 = 0.00827$  моль/л) и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\cdot\text{Cl}^-$  ( $[\text{S}]_0 = 1.246$ ,  $[\text{HA}]_0 = 0.132$ ,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\cdot\text{Cl}^-]_0 = 0.0129$  моль/л)

$\tau$ , мин	$[\Gamma^-] \cdot 10^3$ , моль/л	Убыль	$Q_{\text{HA}}^*$	$\tau$ , мин	$[\text{Cl}^-] \cdot 10^3$ , моль/л	Убыль	$Q_{\text{HA}}^*$
		[ $\Gamma^-$ ], %				[ $\text{Cl}^-$ ], %	
5	3.34	59.7	—	5	8.43	34.7	—
30	0.272	96.7	—	30	2.04	84.2	—
180	0.200	96.6	13.7	120	0.41	96.8	—
405	0.171	98.0	18.5	210	0.26	98.0	13.7
990	0.134	98.4	30.9	420	0	100	18.0
1800	0.408	95.1	46.4	1020	0	100	32.4
2480	1.09	86.8	66.3	2460	0	100	60.3
4400	6.32	23.6	95.3	3900	0	100	96.2

\* Конверсия HA в реакции (1).

отношения  $k_1 = k_0/[S]_0$ . Между величинами  $k_1$  и концентрацией аммониевых солей соблюдались линейные зависимости  $k_1 = A + k_2 \cdot m$  ( $r \geq 0.99$ ), причем в большинстве случаев свободный член  $A$  мало отличался от нуля. Это свидетельствует, во-первых, о выполнении первого порядка по соли, и, во-вторых, о незначительном вкладе побочных реакций, например, некаталитической, в суммарную скорость. Угловые коэффициенты этих зависимостей соответствуют константам скорости второго порядка  $k_2$ , л-моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> каталитического процесса.

Значения  $k_2$  приведены в табл. 3. Они указывают на низкую чувствительность скорости к смене заместителя  $Y$  в кислотном реагенте  $YC_6H_4COOH$  в присутствии добавок  $(C_2H_5)_4N^+$ .  $X^-$  ( $X^- = Cl^-, I^-$ ). Значение  $\rho(r)$  для обеих реакционных серий равно  $-0.106 \pm 0.002$  (0.999), то есть оно не зависит от природы галогенид-аниона. Варьирование заместителей  $Y$  в бензоат-анионе  $YC_6H_4COO^-$  аммониевой соли также

Т а б л и ц а 3

Константы скорости  $k_2 \cdot 10^5$ , л-моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> каталитических реакций бензойных кислот ( $YC_6H_4COOH$ ) с фенилоксираном в ацетонитриле при 323 К, протекающих в присутствии добавок галогенидов и бензоатов тетраэтиламмония  $(C_2H_5)_4N^+ \cdot X^-$

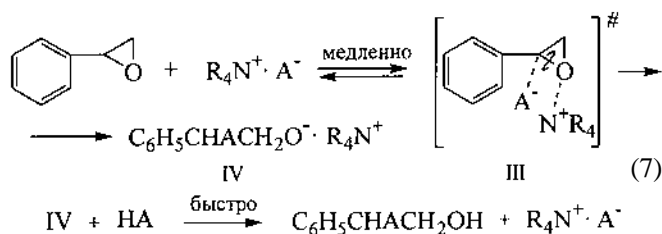
$X^-$	$Y$		
	4-OCH <sub>3</sub>	H	3-Br
Cl <sup>-</sup>	2.5 ± 0.3	2.3 ± 0.1	2.16 ± 0.07
I <sup>-</sup> *	4.81 ± 0.02	4.5 ± 0.2	4.1 ± 0.1
4-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO <sup>-</sup>	4.0 ± 0.3	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	—	3.2 ± 0.1	—
3-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO <sup>-</sup>	—	—	2.66 ± 0.07

\* Значения  $k_2 \cdot 10^5$  для реакции с участием бензойной кислоты ( $Y = H$ ) при 333 и 343 К соответственно равны  $14.1 \pm 0.9$  и  $25.0 \pm 0.9$ .

незначительно влияет на скорость:  $\rho(r) = -0.27 \pm 0.03$  (0.994). Наряду с этим некаталитическая реакция фенилоксирана с бензойными кислотами в отсутствие  $(C_2H_5)_4N^+ \cdot X^-$  значительно ускоряется электроноакцепторными заместителями  $Y$  ( $\rho = 1.79$  [9]). Поэтому не удивительно, что в случае такой кислоты, как 3,5-динитробензойная ( $\Sigma\sigma = 1.42$ ), каталитический поток не проявляется (наблюдаемая константа скорости при разных  $m$

соответствует некаталитической реакции). Из сказанного следует, что соли  $(C_2H_5)_4N^+ \cdot X^-$  будут эффективно ускорять реакции арилоксиранов со слабыми бензойными кислотами, содержащими электронодонорные заместители  $Y$ .

На основании совокупности полученных нами данных, а также принимая во внимание известные закономерности реакций протонодоноров с оксиранами в присутствии солей тетраалкиламмония [2—4, 7, 8], можно предложить следующую схему механизма катализа:



Согласно схеме (7) катализ реакции (1) осуществляется бензоатами тетраэтиламмония  $R_4N^+ \cdot A^-$  ( $R = C_2H_5$ ,  $A^- = YC_6H_4COO^-$ ), которые в ацетонитриле, вероятнее всего, имеют строение ионной пары. Они либо непосредственно вводились в реакционную среду, либо, как было показано выше, быстро образовывались по уравнению (4) при использовании добавок галогенидов тетраэтиламмония. Поэтому не удивительно, что природа галогенид-аниона соли не оказывает значительного влияния на скорость процесса (табл. 3). Этот механизм согласуется с нулевым порядком по кислотному реагенту, поскольку сначала в медленной стадии бензоат-анион аммониевой соли атакует  $\alpha$ -углеродный атом оксиранового цикла, и лишь затем в быстрой стадии кислотный реагент  $HA$  взаимодействует с алколюлятом (IV) с образованием конечного продукта и регенерацией катализатора.

Влияние заместителей  $Y$  в бензоат-анионе катализатора на скорость проявляется в первой стадии, о нуклеофильной природе которой свидетельствует отрицательный знак  $\rho$ . Однако отмеченная выше низкая чувствительность к эффектам  $Y$  в бензоат-анионе соли ( $\rho = -0.27 \pm 0.03$ ) указывает на незначительную степень образования связи  $A-C$  в переходном состоянии (ПС) (III). Вероятнее всего, как и в случае некаталитической реакции [9, 10], такое ПС является диссоциативным (разрыв связи  $C-O$  превалирует над образованием связи  $A-C$ ). В нем нуклеофильная атака бензоат-аниона на оксирановый цикл осуществляется при электрофильном содействии катио-

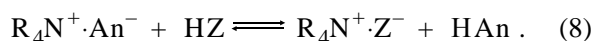
ном тетраэтиламмония (в некаталитической реакции эту роль играет вторая молекула НА [9]). Влияние структуры катиона ониевого солей, а также карбоксилатов на скорость реакций раскрытия оксиранового цикла протонодонорами по аналогичному механизму отмечается в работах [2, 3]. Таким образом, предложенный механизм катализа можно классифицировать как нуклеофильный с электрофильным содействием.

Сопоставление активационных параметров, рассчитанных по уравнению Эйринга для реакции фенилоксирана с бензойной кислотой в ацетонитриле в присутствии соли  $(C_2H_5)_4N^+ \cdot I^-$  ( $\Delta H^\ddagger = 77.3$  кДж/моль,  $\Delta S^\ddagger = -88.8$  Дж/моль К,  $\Delta G^\ddagger_{333} = 107$  кДж/моль) и при ее отсутствии [9] ( $\Delta H^\ddagger = 75.5$  кДж/моль,  $\Delta S^\ddagger = -114$  Дж/моль К,  $\Delta G^\ddagger_{333} = 113$  кДж/моль), показывает, что уменьшение свободной энергии активации в первом случае (увеличение скорости) происходит исключительно за счет увеличения энтропии активации  $\Delta S^\ddagger$  каталитического процесса по сравнению с некаталитическим ( $\Delta \Delta S^\ddagger = 25.2$  Дж/моль·К). Так, при переходе от некаталитической реакции к каталитической свободная энергия активации уменьшается при 333 К на 8.4 кДж/моль за счет энтропийной составляющей  $T\Delta S^\ddagger$ , что с лихвой перекрывает незначительное увеличение при этом  $\Delta G^\ddagger$  (на 1.8 кДж/моль) вследствие возрастания энтальпии активации.

Отмеченное отличие  $\Delta S^\ddagger$  сравниваемых реакций обусловлено различием их механизмов (см. схему (7) и работы [9, 10]). Хотя ПС лимитирующая скорость стадий обеих реакций можно отнести к  $S_N2$  типу ( $\Delta H^\ddagger_{\text{лим}} > 0$ ,  $\Delta S^\ddagger_{\text{лим}} < 0$  [12]), ПС (III) каталитической реакции является бимолекулярным, а ПС некаталитической реакции — тримолекулярным вследствие того, что его формированию предшествует стадия образования из оксиранового субстрата и кислотного реагента ассоциативного комплекса с Н-связью. На этой стадии  $\Delta H_{\text{асс}} < 0$  и  $\Delta S_{\text{асс}} < 0$  [13], что и является причиной наблюдаемого уменьшения в некаталитическом процессе эффективных величин энтропии активации,  $\Delta S^\ddagger = \Delta S_{\text{асс}} + \Delta S_{\text{лим}}$ , а также энтальпии активации,  $\Delta H^\ddagger = \Delta H_{\text{асс}} + \Delta H_{\text{лим}}$  (в каталитической реакции  $\Delta H^\ddagger = \Delta H^\ddagger_{\text{лим}}$  и  $\Delta S^\ddagger = \Delta S^\ddagger_{\text{лим}}$ ).

В заключение следует отметить, что в общем случае соли тетраалкиламмония  $R_4N^+ \cdot An^-$  (и другие ониевого соли) могут способствовать ускорению реакций раскрытия оксиранового цикла органическими протонодонорами HZ в соответ-

ствии с рассмотренным механизмом лишь при условии быстрого и количественного их превращения в реакционной системе HZ—оксиран— $R_4N^+ \cdot An^-$  в катализатор  $R_4N^+ \cdot Z^-$ , эффективность которого будет определяться как реакционной способностью (нуклеофильностью) аниона  $Z^-$  при его атаке на оксирановый цикл, так и электрофильным содействием этой атаке катионом  $R_4N^+$ . В образовании катализатора важную роль играет быстро устанавливающееся равновесие:



Состояние равновесия (8) определяется кислотными свойствами как HZ, так и HAn, а также способностью HAn быстро реагировать с оксираном. Согласно литературным данным [11, 14, 15], последнему требованию соответствуют сопряженные анионам  $An^-$  сильные кислоты (HI, HBr, HCl, HNO<sub>3</sub>, ArSO<sub>3</sub>H и др.). Кислотность HZ должна быть достаточной для установления такой равновесной концентрации кислоты HAn, при которой происходило бы быстрое взаимодействие ее с оксираном. Полному связыванию HAn будет способствовать избыток последнего в реакционной среде (на практике оксиран часто используют как растворитель [1, 3, 8]). По мере вывода кислоты HAn ее запас будет пополняться по законам равновесия до тех пор, пока не завершится полный переход  $R_4N^+ \cdot An^-$  в  $R_4N^+ \cdot Z^-$ . Из литературных данных [1—8] следует, что наиболее подходящими для этого являются такие протонодоноры, как карбоновые кислоты, сульфонамиды, смешанные имиды сульфоновых и карбоновых кислот, фенолы с электроноакцепторными заместителями и др. Однако в реакциях оксиранов со слабыми донорами протонов (спирты, фенолы с электронодонорными заместителями, амиды карбоновых кислот) соли тетраалкиламмония  $R_4N^+ \cdot An^-$  и другие ониевого соли, вероятнее всего, выполняют функцию основных катализаторов [5]. Их анионы  $An^-$  повышают нуклеофильность Z в HZ за счет водородной связи. В первую очередь это относится к F<sup>-</sup> и другим анионам, проявляющим свойства жестких оснований.

РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетику реакції фенілоксирану з бензойними кислотами  $YC_6H_4COOH$  ( $Y = 4-OCH_3, H, 3-Br$ ) в ацетонітрилі при 323 К у присутності галогенідів і бензоатів тетраетиламонію  $(C_2H_5)_4N^+ \cdot X^-$  ( $X^- = Cl^-, I^-, 4-OCH_3C_6H_4COO^-, C_6H_5COO^-, 3-BrC_6H_4COO^-$ ). Виявлено, що у реакційній системі галогеніди тетра-

етиламонію швидко перетворюються у відповідні бензоати, які є каталізаторами процесу розкриття оксиранового циклу. Обговорено механізм каталізу.

**SUMMARY.** The kinetics of reaction between phenyloxirane and benzoic acids  $YC_6H_4COOH$  ( $Y = 4-OCH_3, H, 3-Br$ ) in acetonitrile at 323 K in the presence of tetraethylammonium halides and benzoates  $(C_2H_5)_4N^+ \cdot X^-$  ( $X^- = Cl, I, 4-OCH_3C_6H_4COO^-, C_6H_5COO^-, 3-BrC_6H_4COO^-$ ) have been studied. It was found, that in a reactive system tetraethylammonium halides are converted rapidly into benzoates, which are the catalysts of oxirane ring opening. The mechanism of the catalysis is discussed.

1. *Usachev V.V., Shved E.N.* // *Mendeleev Commun.* -2002. -№ 3. -P. 113, 114.
2. *Гуськов А.К., Сушен Юй, Макаров М.Г. и др.* // *Кинетика и катализ.* -1994. -**35**, № 6. -С. 873—877.
3. *Шологон И.М., Клебанов М.С., Алдошин В.А.* // Там же. -1982. -**23**, вып. 4. -С. 841—846.
4. *Швец В.Ф., Ромашкин А.В., Юдина В.В.* // Там же. -1973. -**14**, вып. 4. -С. 928—931.

5. *Кобзев С.П., Романцевич А.М., Симонов М.А., Опейда И.А.* // Там же. -1995. -**36**, № 2. -С. 219—224.
6. *Меджитов Д.Р., Шоде Л.Г., Цейтлин Г.М.* // *Кинетика и катализ.* -1996. -**37**, № 3. -С. 416—420.
7. *Клебанов М.С., Карат Л.Д., Стрельцов В.И. и др.* // Там же. -1991. -**32**, вып. 1. -С. 50—54.
8. *Карат Л.Д., Стрельцов В.И., Карпов О.Н.* // *Журн. орган. химии.* -1992. -**28**, вып. 12. -С. 2459—2463.
9. *Шпанько И.В., Садовая И.В., Китаigorodskii А.М.* // *Укр. хим. журн.* -2003. -**69**, № 6. -С. 111—115.
10. *Шпанько И.В., Садовая И.В.* // *Теорет. и эксперим. химия.* -2002. -**38**, № 2. -С. 116—119.
11. *Kakiuchi H., Iijima T.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* -1973. -**46**, № 5. -P. 1568, E1569.
12. *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций. -М.: Мир, 1977.
13. *Днепровский А.С., Темникова Т.И.* Теоретические основы органической химии. -Л.: Химия, 1979.
14. *Dormer J., Moodie R.B.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* -1994. -№ 6. -P. 1195—1200.
15. *Shpan'ko I.V., Sadovaya I.V., Kitaigorodskii А.М.* // *Mendeleev Commun.* -2001. -№ 2. -P. 83, 84.

Донецкий национальный университет

Поступила 25.02.2005