ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ДРУШШ НАРОДОВ

АЩЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР

ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И УГЛЕХИМИИ

На правах рукописи

ЖИЛЬЦОВ Николай Поликарпович

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ,

КАТАЖЗИРУЕМОЙ ЗАМЕЩЕННЫМИ ДИФЕНИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

02.00.03 Органическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители - академик АН УССР,

доктор химических наук Литвиненко Л.М.

кандидат химических наук, старший

научный сотрудник Семенюк Г.В.

Донецк - 1984

**- 2 -**

**СОДЕРЖАНИЕ**

**стр.**

**1. ВВЕДЕНИЕ 5**

**2. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИ- .**

**РОВ. БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ (Литературный обзор) 9**

**2.1. Кинетика и механизм реакции образования сложных**

**эфиров 9**

**2.1.1. Кинетика реакции алкоголиза галогенангид-**

**ридов карбоновых кислот 9**

**2.1.2. Механизмы реакции эфирообразования 20**

**2.2. Бифункциональный катализ 26**

**2.2.1. Классификация бифункциональных катализаторов**

**• 26**

**2.2.2. Бифункциональный катализ в органических**

**реакциях 29**

**2.2.3. Некоторые количественные закономерности**

**действия бифункциональных катализаторов.... 39**

**3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 48**

**3.1. Сушка посуды 48**

**3.2. Синтез и очистка веществ 49**

**3.2.1. Галогенангидриды карбоновых кислот.... 49**

**3.2.2. Спирты 49**

**3.2.3. Катализаторы 51**

**3.2.4. Растворитель 52**

**3.3. Методика кинетических измерений 53**

**3.3.1. Потенциометрическая методика 53**

**3.3.2, Хроматографическая методика 54**

**3.4. Математическая обработка результатов 55**

**4. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНАНГИДРИДОВ МАСЛЯНОЙ**

**КИСЛОТЫ СО СПИРТАМИ В ТОЛУОЛЕ... 59**

**4.1. Влияние природы уходящей группы в ацилирующем**

**- 3 -**

**стр.**

**агенте на скорость реакции с бутанолом... • 60**

**4.1.1. Кинетика реакции бутирилхлорида с бутанолом**

**и гексанолом 61**

**4.1.2. Кинетика реакщи бутирилбромида с бутанолом**

**65**

**4.1.3. Кинетика реакции бутирилфторида с бутанолом**

**• 65**

**4.2. Влияние замены атома водорода дейтерием в спиртовой**

**группе на кинетику реакции 73**

**4.3. О механизме некаталитической реакции 75**

**5. БИФУНКЦИОНАНЬНЫЙ КАТАИИЗ ДИФЕНИЛФОСФОШЫХ КИСЛОТ В**

**РЕАКЦИИ ХЛОРАНЩДРИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ СО СПИРТАМИ**

**В ТОЛУОЛЕ 80**

**5.1. Каталитический процесс с участием 3,5-динитро-**

**бензоилхлорида 80**

**5.2. Каталитический процесс с участием бутирилхлорида.... 87**

**5.3. Влияние добавок 3,4-динитрофенола и уксусной**

**кислоты на скорость реакции бутирилхлорида с**

**бутанолом 88**

**5.4. Влияние заместителей в молекуле катализатора**

**на его каталитическую активность 97**

**6. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ УХОДЯЩЕЙ ГРУППЫ В СУБСТРАТЕ НА КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ**

**ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ В ТОЛУОЛЕ 102**

**6.1. Каталитическое действие карбоновых кислот и**

**3,4-динитрофенола на реакцию галогенангидридов**

**с бутанолом 102**

**6.1.1. Катализ процесса бутирилбромида с бутанолом**

**• 102**

**6.1.2. Катализ процесса бутирилфторида с бутанолом**

**• 103**

**- 4 -**

**стр.**

**6.2. Каталитическое действие дифенилфосфорной кислоты**

**на реакцию галогенангидридов с бутанолом НО**

**6.3. Ассоциация между спиртом и катализатором......... 114**

**6.4. Роль водородной связи в переходном состоянии 119**

**7. КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ.**

**МЕХАНИЗМ КАТАЛИЗА ДИФЕНИЛФОСФОРНЫМИ КИСЛОТАМИ.. 124**

**7.1. Дейтериевый кинетический изотопный эффект в катализируемой**

**дифенилфосфорной кислотой реакции**

**хлор- и фторангидридов с бутанолом 124**

**7.2. Механизм катализа дифенилфосфорными кислотами**

**реакции галогенангидридов карбоновых кислот со**

**спиртами 127**

**ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ 132**

**ЛИТЕРАТУРА 135**

**- 5 -**

**I. ВВЕДЕНИЕ**

**Исследование механизма действия органических катализаторов**

**является вазшым направлением современной физико-органической химии.**

**Среди указанных катализаторов особую роль играют бифункциональные,**

**которые по своей каталитической активности и специфичности**

**действия занимают промежуточное положение между монофункциональными**

**катализаторами и ферментами — полифункциональными природными**

**катализаторами\*. По сравнению с монофункциональными бифункциональные**

**катализатора характеризуются более высокой эффективностью**

**и мягкими условиями действия.**

**Явление бифункционального катализа было обнаружено сравнительно**

**недавно Свеном и Брауном (1952 г.). Они исследовали катализ**

**реакции мутаротации тетраметилглюкозы 2-оксипиридином и установили,**

**что его каталитическая активность значительно выше, чем фенола**

**и пиридина в отдельности или же их смеси. При дальнейших исследованиях**

**были обнаружены также другие бифункциональные катализаторы**

**и реакции, чувствительные к их воздействию. Однако количество**

**известных к настоящему времени бифункциональных каталитических**

**систем, в общем, весьма невелико. И это связано, прежде всего, с**

**высокой избирательностью данного вида катализа. В качестве примера**

**можно указать на то, что карбоновые кислоты являются эффективными**

**бифункциональными катализаторами реакции аминолиза хлорангидридов**

**карбоновых кислот, но не проявляют бифункциональной активности**

**в реакции аминолиза хлорангидридов фосфорорганических кислот,**

**поскольку из-за стерического несоответствия между реагентами и**

**бифункциональным катализатором в последнем случае не образуется**

**циклическое переходное состояние. Естественно, что поиск высокоэффективных**

**и высокоспецифичных бифункциональных каталитических**

**систем (новых бифункциональных катализаторов или чувствительных**

**- 6 -**

**к их воздействию реакций) является весьма актуальной задачей.**

**В этом плане представляло интерес исследование каталитической**

**активности диарилфосфатов в реакции образования сложных э ^ -**

**ров. Указанная реакция является одним из фундаментальных процессов**

**в органической химии. Она широко используется в синтезе промежуточных**

**продуктов и красителей, химико-фармацевтических препаратов,**

**пластификаторов, различных полимерных материалов и т.д.**

**Нами было изучено каталитическое действие м- и п-замещенных ди-**

**фенилфосфорной кислоты на скорость реакции галогенангидридов кар-**

**боновых кислот со спиртами в толуоле и установлено, что в данной**

**системе проявляется бифункциональный катализ. Кроме того, было**

**исследовано влияние добавок некоторых карбоновых кислот и ряда**

**монофункциональных соединений.**

**Для оценки каталитической активности упомянутых катализаторов**

**необходимы были константы скорости тех же реакций, протекающих**

**в некаталитических условиях. Несмотря на то, что исследования**

**реакции эфирообразования, начатые еще Н.А.Меншуткиным, проводятся**

**в течение продолжительного времени, многие вопросы кинетики и механизма**

**не выяснены до сих пор. Поэтому часть данной работы была**

**посвящена исследованию кинетики некаталитической реакции бутирил-**

**галогенидов со спиртами в толуоле. Полученные при этом результаты**

**имеют и самостоятельное значение, поскольку дают информацию о механизме**

**некаталитической реакции, в частности, об ее лимитирующей**

**скорость стадии.**

**Естественно, что обе части работы тесно связаны между собой**

**и взаимно дополняют друг друга.**

**Новизна данной работы состоит в том, что обнаружена новая**

**высокоэффективная каталитическая система: галогенангидриды карбоновых**

**кислот - спирты - дифенилфосфорные кислоты, исследован и**

**обоснован бифункциональный механизм катализа в этой системе, ис-**

**\_ 7 -**

**следована кинетика некаталитической реакции образования сложных**

**эфиров.**

**На защиту выносятся следующие основные положения:**

**1. Обнаружение высокой каталитической активности замещенных**

**дифенилфосфорной кислоты в реакции галогенангидридов карбоновых**

**кислот со спиртами.**

**2. Обоснование бифункционального механизма их катализа в данном**

**процессе.**

**3. Количественная оценка реакционной способности галогенангидридов**

**карбоновых кислот в некаталитических и каталитических**

**процессах на уровне индивидуальных констант скоростей.**

**4. Определение лимитируюорк скорость стадий в некаталитическом**

**и каталитическом процессах.**

**Весь материал диссертации изложен в семи разделах. Первым**

**является "Введение". Второй раздел состоит из двух частей. В первой**

**части дан краткий обзор литературы по кинетике и механизму**

**некаталитической реакции алкоголиза хлорангидридов карбоновых кислот.**

**Вторая часть посвящена вопросам бифункционального катализа**

**в различных органических реакциях. В третьем разделе представлены**

**методики синтеза и очистки реагентов, катализаторов и растворителя,**

**а также методики измерения скорости реакций и способы математической**

**обработки результатов кинетических наблюдений. Четвертый**

**раздел посвящен результатам исследования кинетики некаталитической**

**реакции алкоголиза галогенангидридов масляной кислоты, В пятом**

**разделе изложены результаты изучения каталитического действия м-**

**и п-замещенных дифенилфосфорной кислоты в реакциях с участием**

**хлорангидридов карбоновых кислот. Шестой раздел посвящен вопросам**

**влияния природы уходящей группы в субстрате на катализируемый**

**процесс образования сложных эфиров, ассоциации между спиртом и**

**катализатором и роли водородной связи в переходном сосгаянии. В**

**- 8 -**

**седьмом разделе приведены результаты исследования влияния замены**

**водорода в спирте и катализаторе дейтерием на каталитическую активность**

**последнего, рассмотрен механизм катализа бифункциональными**

**катализаторами исследуемых реакций. Заканчивается диссертация**

**выводами и списком цитируемой литературы.\_\_**

**ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ**

**1. Изучена кинетика некаталитической и катализируемой замещенными**

**дифенилфосфорной кислоты реакции галогенангидридов карбоновых**

**кислот со спиртами в толуоле.**

**2. Показано, что некаталитический процесс в случае хлор- и**

**бромангидридов протекает по трем параллельным потокам, обусловленным**

**участием одной, двух и трех молекул спирта, а в случае**

**фторпроизводного — по одному потоку с первым порядком по спирту.**

**В обоих случаях порядок по галогенангидриду равен единице. Рассчитаны**

**индивидуальные константы скорости указанных параллельных**

**потоков.**

**3. Реакционная способность галогенангидридов масляной кислоты**

**в некаталитической реакции возрастает в ряду: *F <* CI -<. Вг.**

**Константы скорости второго порядка описываются корреляционным**

**уравнением, характеризующим влияние уходящей группы на реакционную**

**способность субстрата. Такая закономерность в изменении скорости**

**некаталитической реакции свидетельствует о разрыве связи**

**углерод-галоген в определякщей скорость стадии.**

**4. Установлено, что замещенные дифенилфосфорной кислоты являются**

**высокоэффективными катализаторами реакции галогенангидридов**

**карбоновых кислот со спиртами в протоинертном неполярном растворителе.**

**Обоснован бифункциональный механизм катализа в данной**

**системе.**

**5. Полученные в настоящем исследовании результаты свидетельствуют**

**о том, что наибольшая эффективность изученных бифункциональных**

**катализаторов в реакции образования сложных эфиров наблюдается**

**в разбавленных растворах спиртов и она существенно понижается**

**при переходе к их концентрированным растворам, что связано**

**с образованием каталитически неактивных ассоциатов катализатора**

**- 134 -**

**со спиртом.**

**6. При исследовании каталитического действия замещенных ди-**

**фенилфосфорных кислот на скорость реакции бутирилхлорида с бута-**

**нолом показано, что влияние природы заместителя в молекуле кислоты**

**незначительно сказывается на ее каталитической активности. Это**

**объясняется противоположным влиянием заместителя на способность**

**электронодонорного и электроноакцепторного центров молекулы бифункционального**

**катализатора к образованию водородной связи.**

**7. Найдено, что интенсивность каталитического действия дифе-**

**нилфосфорных и карбоновых кислот очень существенно зависит от природы**

**уходящей группы в субстрате. Значительное увеличение каталитической**

**активности в ряду от бромангидрида к фторангидриду является**

**доказательством того, что атом галогена непосредственно участвует**

**в образовании циклического переходного состояния. При этом**

**он взаимодействует с гидроксильным атомом водорода бифункционального**

**катализатора и отрывается в лимитирующей скорость стадии.**

**8. Показано, что способность уходящей грзшпы к образованию**

**водородной связи оказывает очень существенное влияние на каталитическую**

**активность бифункционального катализатора. С другой стороны,**

**способность катализатора к образованию указанной связи также**

**играет важную роль в данной каталитической системе.**

**9. Исследование влияния замены атома водорода дейтерием показывает,**

**что при катализе реакции с участием фторангидрида наблюдается**

**первичный кинетический изотопный эффект, а в случае реакции**

**с хлорангидридом указанный эффект отсутствует. Высказано**

**предположение, что это связано с различием переходных состояний**

**процессов с фтор- и хлорангидридами.**\_\_