



Однако, проанализировав проблему в свете последних достижений ионно-парной версии механизмов органических реакций [5-11], мы заметили, что это мнение о движущей силе переэтерификации соответствовать действительности не может; как и многие другие превращения в органической химии [7-11], эта реакция тоже должна быть обусловлена не физическими, а чисто электронными причинами.

Подтверждающие эту точку зрения доказательства нам удалось выявить при переэтерификации этилацетоацетата 6 бутанолом, гексанолам и октанолом с отгонкой этанола или нагреванием смеси реагентов. Выходы алкилацетоацетатов 7 колеблются в пределах 72-85%, а аналогичная реакция в обратном направлении (т.е. превращение 7(6) не происходит (схема 2).



Схема 2

Такой же результат наблюдается при переэтерификации эфиров других кислот [12-14]. В этом отношении показательны данные по переэтерификации триалкилборатов, у которых высшие гомологи были получены из низших путем отгона низкокипящих спиртов [14]. Однако, как показано в настоящем сообщении (схема 3), обратная реакция образования, например триметилбората из трибутилбората, не происходит; после 25-часового нагревания трибутилбората 9 (т.кип. 103-105°C/8 мм) с тремя эквивалентами метанола ожидаемого по классической версии сдвига равновесия не происходит, хотя триметилборат имеет гораздо более низкую точку кипения (всего 67-68°C при нормальном давлении), чем трибутилборат 8. Последний, как и высшие алкиловые эфиры ацетоуксусной кислоты 7 в аналогичной реакции, возвращается обратно без изменения.

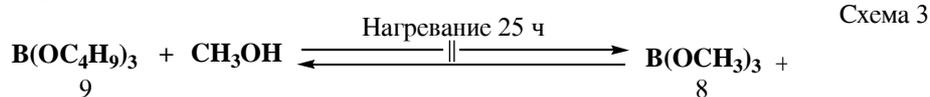


Схема 3

Совокупность этих данных говорит о том, что движущая сила переэтерификации и наблюдающейся региохимии вовсе не та, что общепринято в литературе; она происходит не благодаря установлению равновесия, а по совершенно иной причине.

Мы обнаружили, что это противоречие устраняется довольно просто, если рассмотреть его в свете версии механизмов органических реакций, в которой как хемо-, так и регио- и стереохимия превращения обуславливаются силами сродств атомов, принимающих участие во взаимодействии [5-11]. В ней силы сродств атомов оцениваются в единицах ионного характера связи атомов, т.е. на основе стандартных значений электроотрицательностей атомов. Это, как и

углеродная единица ( $1/12$  его массы) для грамм-атома, является относительной мерой, характеризующей относительную силу сродств атомов друг к другу. Благодаря этому удастся выявить и решить такие задачи теории и синтеза, которые были и продолжают оставаться недоступными для классических представлений органической химии.

Положения этой версии приложимы также к региохимии переэтерификации эфиров 1 и 4. Для большей наглядности рассмотрим проблему на модельных примерах переэтерификации молекул 10 и 11 (схема 4) через образование аддукта 12 (аналога аддукта 3) и региохимии его фрагментации.

Начнем обсуждение с допущения, что реакция начинается с атаки электрофильного атома катализатора на карбонильный кислород эфира 10 (или 11). В случае кислотного катализа роль электрофила играет протон кислоты  $R_kOH$ , а основного катализа – катион основания. Согласно новой версии, это не просто контакт двух атомов реагента и субстрата, а противоположно заряженных частиц, отличающихся друг от друга также различием сродств. Например, в случае применения протонной кислоты  $R_kOH$ , как и в других случаях [7-11], допускается, что сила сродства протона кислоты равна 1,24, а электронодонорной силы карбонильного кислорода – 1,78 единицам ионного характера связи (е.и.х.), что в зарядных единицах ионного характера связи соответствуют значениям +1,24 и -1,78 е.и.х. Поэтому такое взаимодействие должно быть рассмотрено как контакт противоположно заряженных частиц, происходящий по схеме окисления-восстановления, останавливающийся по мере достижения равновесия сил сродств атомов. Нетрудно заметить, что установление равновесия сил – это условие возникновения химической связи, имеющей стандартное значение ионного характера связи. Таким образом, становится ясно, что при атаке протона катализатора  $R_kOH$  на карбонильный кислород (ПС-10-1, взаимодействие а) происходит погашение его заряда, а, следовательно, и освобождение карбонильного углерода от влияния “его противоиона,” роль которого играет карбонильный кислород. Это погашение доли заряда р-электронов связи  $C=O$  с величиной -0,89 е.и.х. положительно заряженным атомом водорода (+1,24 е.и.х.), приводящее к возникновению переходного состояния ПС-10-2 (превращение ПС-10-1(ПС-10-2)).

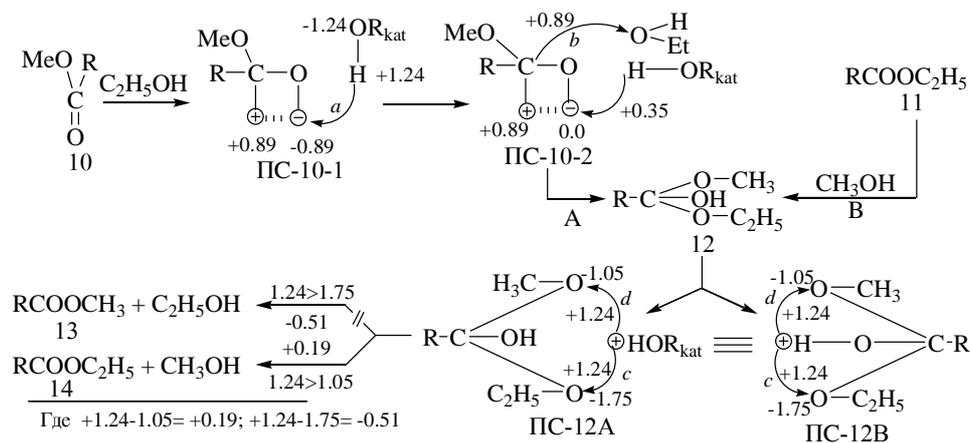


Схема 4

Такое взаимодействие приводит к изменению зарядного содержания как электрофильного центра самого катализатора, так и атомов субстрата. У катализатора H-OR<sub>kat</sub> величина положительного заряда водорода снижается до +0,35 е.и.х. ( $-0,89 + 1,24 = +0,35$ ), а у кислорода группировки C=O – до -0,89 е.и.х., против первоначального его значения -1,78 е.и.х. Благодаря последнему обстоятельству на карбонильном углероде возникает дефицит электронов (+0,89 е.и.х.), численно равный доле отрицательного заряда кислорода, погашенного протоном кислоты HOR<sub>kat</sub>. Затем начинается акт поиска путей погашения вновь возникшего заряда карбонильного углерода, т.е. вариантов контакта этого электрофила с донорами электронов (взаимодействие b силой сродства +0,89 е.и.х.) по схеме внутри- и межмолекулярного взаимодействия (на схеме 4 изображен последний вариант реакции), который завершается образованием аддукта 12 (превращение PC-10-2(12)).

Аддукт 12 – реальное существующее (хотя и метастабильное) состояние, в котором взаимодействие протона связи O-H с донорами электронов молекул вновь возобновляется. Формально эту роль электрофила может играть (или играет) протон самой кислоты R<sub>kat</sub>OH (PC-12A) или гидроксильный водород аддукта (PC-12B), но после усиления его сродства протоном кислоты R<sub>kat</sub>OH (этот акт на схеме не изображен). Таким образом, местом атаки такого водорода становятся электроны кислорода метоксильной и этоксильной групп (PC-12A или PC-12B, взаимодействия с и d), т.е. атомы, отличающиеся друг от друга по донорной силе алкильных заместителей (формально -1,05 и -1,75 е.и.х.).

По этой причине силы взаимовлияния атомов кислорода (доноров электронов) с атомом водорода O-H-кислоты оказываются не одинаковыми, а различными. Такая атака обнаруживает превосходство силы сродства протона O-H (+1,24) по отношению к электронодонорной силе кислорода метоксильной группы ( $1,24 > 1,05$  и  $+1,24 - 1,05 = +0,19$ ) и недостаток, но уже по отношению к донорной силе этоксильного кислорода (взаимодействие e,  $1,24 < 1,75$ ). Поэтому в

первом случае образование метанола происходит, а во втором, когда фрагментация аддукта должна была привести к образованию этанола, – становится невозможным. Причина очевидна: хотя и в последнем случае взаимодействующие между собой силы неравны, но на этот раз превосходящей является электронодонорная сила кислорода этоксильной группы (+1,24-1,75=-0,51), которая (вопреки общепринятому мнению) играть роль движущей силы не в состоянии. Поэтому аддукт 12, независимо от способа его зарождения (А или В), фрагментируется с участием той из алкоксильных групп, сила противодействия которой меньше разрушающей силы реагента.

Аналогичная градация в различии донорных сил алкоксильных заместителей сохраняется при переходе к другим гомологам этих и родственных им молекул. Например, если различие между донорными свойствами метоксильного и этоксильного атомов кислорода составляет всего 0,70 (2x0,35) е.и.х., то в использованных нами парах спиртов это различие достигает еще больших значений. В случае пары этоксила и бутоксила (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O и C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O) оно равно 1,40 (2x0,70=1,40), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O и C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O – 2,80 (4x0,70=2,80), а C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O и C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O – 4,20 е.и.х. (6x0,70=4,20). Поэтому зависимость региохимии, которая обнаруживается при переэтерификациях спиртов, с точки зрения предлагаемой концепции является не только закономерной, но и предсказуемой.

Литература располагает множеством примеров, в которых подтверждается справедливость этой версии [12-16].

## Экспериментальная часть

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H зарегистрированы на спектрометре “Mercury-300” с рабочей частотой 300 МГц на протонах в растворе ДМСО-d<sub>6</sub>-CCl<sub>4</sub>, 1:3; внутренний стандарт – ТМС.

**Переэтерификация ацетоуксусного эфира с отгонкой низкокипящего спирта.** В колбу Клайзена с дефлегматором (10-15 см) помещают по 0,05 моля ацетоуксусного эфира и спирта (бутанола, гексанола, октанола) и нагревают на электрической плите так, чтобы температура реакционной среды не превышала 85-95°C. Через некоторое время при температуре 74-85°C начинает отгоняться и отгоняется почти эквимолярное количество этанола. Реакция, как правило, завершается через 3-4 ч. Разгонкой в вакууме получают:

**Бутилацетоацетат (7a)**, выход 84,9 %, т.кип. 89-90 °С (11 мм рт ст),  $\rho_D^{20}$  1,4245. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 0,97 (3H, т, J, 10,6, CH<sub>3</sub>); 1,4-1,65 (4H, м, 2CH<sub>2</sub>); 2,12 (3H, с, СОСН<sub>3</sub>); 3,4 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 4,1 (2H, т, J10,8, CH<sub>2</sub>).

**Гексилацетоацетат (7b)**, выход 84,5 %, т.кип. 125-126 °С (12 мм рт ст),  $\rho_D^{20}$  1,4344. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 0,98 (3H, т, J-10,6, CH<sub>3</sub>); 1,4-1,7 (8H, м, 4CH<sub>2</sub>); 2,11 (3H, с, СОСН<sub>3</sub>); 3,4 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 4,1 (2H, т, J-10,8, CH<sub>2</sub>).

**Октилацетоацетат (7с)**, выход 72 %, т.кип. 123-124 °С (4 мм рт ст),  $\rho_D^{20}$  1,4405. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 0,98 (3H, т, J-10,6, Me); 1,4-1,7 (12H, м, 6CH<sub>2</sub>); 2,12 (3H, с, СОСН<sub>3</sub>); 3,4 (2H, с, CH<sub>2</sub>); 4,1 (2H, т, J-10,8, CH<sub>2</sub>).

**Перезтерификация ацетоуксусного эфира октанолом без удаления этанола.**

В двухтубусной колбе с обратным холодильником нагревают смесь ацетоуксусного эфира и спирта при температуре 65-70°C в течение 25 ч. Затем отогнают образовавшийся этанол и вакуумной перегонкой получают октилацетоацетат с выходом 79,4 %.

**Перезтерификация трибутилбората метанолом.** В двухтубусной колбе, снабженной обратным холодильником и термометром, нагревают смесь 5,8 г (0,025 моля) трибутилбората и 2,4 г (0,075 моля) метанола при температуре 60-65°C 25 ч. При разгонке получают обратно 5,7 г трибутилбората с т. кип 117-119°C (16 мм рт ст) и 2,1 г метанола.

**ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍՊԻՐՏՆԵՐՈՎ ՎԵՐԱԷՍՏԵՐԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՇԱՐԺԻՉ ՈՒԺԵՐԻ ԲՆՈՒՅԹԸ**

**Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա.Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ա. Թ. ԳԱՓՈՅԱՆ և Կ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ**

Համաձայն գրականության մեջ իշխող պատկերացումների, էսթերների վերաէսթերացումը սպիրտներով իրականանում է միջանկյալ արգասիքի գոյացումով, որը հավասարակշռության մեջ է գտնվում էլային ռեազենտների հետ: Հեռացնելով գոյացող էսթերներից ցածրաեռը, հավասարակշռությունը շեղվում է դեպի ավելի բարձրաեռ էսթերի գոյացում: Քննարկելով այդպիսի փաստերը ռեակցիաների շարժիչ ուժերի մասին եղած վերջին պատկերացումների լույսի տակ, մենք եկանք այն եզրակացությանը, որ վերոհիշյալ ընդհանրացումը հավաստի փորձնական ապացույց չունի: Ի հաստատումն այդ կասկածների հողվածում բերվում են մի ամբողջ շարք ակնառու ապացույցներ: Նրանք ցույց են տալիս, որ այս ռեակցիաները կառավարվում են այն սկզբունքներով, որոնք նկարագրված են դասական C-նուկլեոֆուզ կապերի համար: Այստեղ նույնպես ռեակցիան տեղի է ունենում այն ուղղությամբ, որը հասու է ռեազենտի փոխարկում հարուցող ուժին: Դրա ամենասակնառու ապացույցը տրիբուտիլբորատի առաջացումն է տրիմեթիլբորատից և հակառակ ռեակցիայի բացակայությունը, երբ այդ նպատակով երեք էկվիվալենտ մեթանոլը 25 ժամ տաքացվում է մեկ էկվիվալենտ տրիբուտիլբորատի հետ: Չնայած վերջինիս և տրիմեթիլբորատի եռման ջերմաստիճանների բավականին մեծ տարբերություններին (գոնե 100°C), տրիբուտիլբորատը մնում է անփոփոխ:

**THE ELECTRONIC NATURE OF THE ALCOHOL INFLUENCED TRANS-ESTERIFICATION**

**A. A. GEVORKYAN, A. S. ARAKELYAN, A. T. GAPOYAN and K. A. PETROSYAN**

The ester trans-esterification occurring under the influence of alcohols is one of the most important organic reactions. It believes that this interaction occurs via transition formation and fragmentation of adducts to starting reactants. That is why if low boiling ester is boiled out the equilibrium is shifted to the higher boiling component formation. However this ester formation reaction consideration in the light of the recent principles on the chemical reaction drawing forces one may come to the conclusion, that the well

accepted point of view has not proper experimental evidences. The mentioned adduct fragmentation cannot be accidentally process, and it may be controlled under electronic rather than the kinetic (equilibrium) circumstances.

In this paper the evidences are described, which demonstrate that even after long time "equilibration" from the ester of lower alcohol with higher boiling ones proceeded in preparative yields, whereas the similar reaction of the ester of higher alcohol with low boiling alcohols failed. From this point of view most spectacular is the transesterification attempt of tributyl borate under the influence of three equivalent methanol. It was demonstrated, that contrary to difference of boiling points (60-65°C against 117-119°C/16 mm) the trimethylborate formation becomes impossible.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций. М., Мир, 1977, с. 688.
- [2] *Марч Дж.* Органическая химия. т. 2, М., Мир, 1987. с. 130.
- [3] *Общая органическая химия.* т. 4, М.Химия, 1983, с. 305.
- [4] *Дженкс В.* Катализ в химии и энзимологии. Л., Мир, 1968, с. 379.
- [5] *Gevorgyan A.A., Arakelyan A.S., Cockerill A.F.* // Tetrahedron, 1997, v. 53, №23, p. 7947.
- [6] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Маргарян А.Х.* // ЖОХ, 2001, т. 71, вып. 5, с. 776.
- [7] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // ЖОХ, 2002, т. 72, вып. 5. с. 821.
- [8] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // Арм. хим. ж., 2003, т. 56. №1-2, с. 136.
- [9] *Геворкян А.А., Петросян К.А., Аракелян А.С.* // Арм. хим. ж., 2005, т. 58. №1-2, с. 137.
- [10] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Джанджулян Ж.Л., Микаелян А.Р., Петросян К.А., Паносян Г.А.* // ЖОрХ 2005, т. 41, вып. 1, с. 134.
- [11] *Геворкян А. А., Аракелян А. С. Петросян К.А.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №4, с. 92.
- [12] *Методы элементоорганических соединений,* Бор. М., Наука, 1973, с. 250.
- [13] *Общая органическая химия. Соединения фосфора и серы.* М., Химия, 1983, т. 5, с. 71.
- [14] *Perkins G.T., Growell T.Y.* // J. Am. Chem. Soc, 1956, 78, 6913.
- [15] *Hashimoto Sh., Furukawa I., Kuroda T.* // Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 2857.
- [16] *Olah G.A., Narang S.C., Salem G.F., Gupta V.G.B.* // Synthesis, 1981, p. 142.