

А. Л. КУРЦ, С. М. САКЕМБАЕВА, И. П. БЕЛЕЦКАЯ,
академик О. А. РЕУТОВ

**СОЛЬВАТАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ХИМИИ КАРБАНИОНОВ.
КИНЕТИКА АЛКИЛИРОВАНИЯ АМБИДЕНТНОГО АНИОНА
АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА В ДИПОЛЯРНЫХ АПРОТОННЫХ
РАСТВОРИТЕЛЯХ**

Сольватация является важнейшим фактором, определяющим реакционную способность карбанионов. Несмотря на исключительную важность этого вопроса, до сих пор нет данных, количественно характеризующих сольватирующую способность большой группы диполярных апротонных растворителей по отношению к карбанионам. Все исследования подобного рода ограничены сольватирующим эффектом диметилсульфоксида. Щелочные соли алифатических, ароматических и аралкильных карбанионов не пригодны в качестве модельных соединений при изучении сольватационных эффектов, поскольку они химически взаимодействуют с большинством диполярных апротонных растворителей. Потенциально более подходящими для этой цели являются стабильные амбидентные карбанионы, у которых заряд делокализован между атомом углерода и гетероатомом кислорода или азота (енолят-ионы, анионы нитросоединений⁽¹⁾ и нитрилов) при условии, что различие в сольватации двух центров мезомерного аниона невелико, т. е. в отсутствие избирательной сольватации одного из центров аниона.

Ранее при изучении кинетики алкилирования щелочных енолятов ацетоуксусного эфира (АУЭ) этилтозилатом в гексаметилфосфотриамиде (ГМФТА) и диметилформамиде (ДМФ) нами было показано, что в ГМФТА алкилированию подвергается анион АУЭ, а в ДМФ наряду с анионом реагирующей частицей является также и ионная пара енолята^(2, 3). Однако при этилировании К-АУЭ в ДМФ в присутствии эквимолекулярного количества макроциклического полиэфира — дибензо-[18]-краун-6 было показано, что реагирующей частицей является только свободный енолят-ион. При этом оказалось, что константа скорости реакции аниона АУЭ в этих растворителях, а также соотношение С- и О-продуктов алкилирования аниона различны. Естественно, что изменение в скорости процесса и особенно изменение в относительной скорости алкилирования по каждому центру амбидентного аниона должно быть связано с различной сольватацией реагентов. С целью проверки гипотезы о различной сольватации аниона АУЭ этими растворителями представляло интерес изучение реакционной способности этого аниона в большой группе диполярных апротонных растворителей. В настоящей работе нами изучена кинетика конкурирующих реакций С- и О-алкилирования аниона АУЭ этилтозилатом в N,N-диметилацетамиде (ДМА), N-метилпирролидоне-2 (НМП), тетраметилмочевине (ТММ), диметилсульфоксиде (ДМСО), тетраметилсульфоне (ТМС) и ацетонитриле в присутствии различных добавок краун-полиэфиров. Во всех указанных растворителях в интервале концентрации калиевого енолята АУЭ от $2 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ мол/л (для ацетонитрила при $C_0 < 1 \cdot 10^{-2}$ мол/л) константа скорости алкилирования так же, как и соотношение С/О-изомеров, остается постоянной величиной (табл. 1). Это означает, что в этих условиях во всех используемых растворителях вклад ионных пар в наблюдаемую

эффективную константу скорости пренебрежимо мал и наблюдаемая константа скорости соответствует реакции свободного аниона ($k_{\text{и}}$). Из соотношения в выходах С/О-изомеров были вычислены константы скорости алкилирования по обоим центрам мезомерного аниона (табл. 2). Из данных, представленных в табл. 2, видно, что величина $k_{\text{и}}$ существенно зависит от природы дипольного апротонного растворителя и при переходе от ацетонитрила к ГМФТА увеличивается в 15 раз. Константа скорости О- и С-алкилирования аниона АУЭ понижается в ряду ГМФТА > > НМЛ > ТММ > ДМА > ТМС > ДМФ > ДМСО > ацетонитрил. Соотношение С/О-изомеров также существенно зависит от природы раство-

Таблица 1

Этилирование щелочных солей АУЭ этилтозилатом в дипольных апротонных растворителях при 25°; C_0 енолята = C_0 этилтозилата

Катион	Растворитель	$C_0 \text{ ен} \cdot 10^3$, мол/л	$C_0 \text{ ДБК} \cdot 10^3$ *, мол/л	$k_{\text{и}} \cdot 10^4$, л/мол·сек	С/О
K^+	N-метилпирролидон	4,4	5,28	220	0,14
		8,9	10,70	220	0,14
		14,7	17,60 **	230	0,14
K^+	Тетраметилмочевина	5,2	6,24	175	0,15
		10,0	12,0	168	0,15
K^+	Тетраметиленсульфон***	2,08	2,50	84	0,22
		4,90	5,90	82	0,22
		10,40	12,50 **	84	0,22
		10,80	21,0	82	0,22
		23,50	28,2	82	0,22
K^+	N,N-диметилацетамид	1,94	2,33	74	0,17
		4,90	15,0	75	0,16
		9,80	11,8 **	75	0,17
		21,0	25,2	74	0,17
K^+	Диметилсульфоксид	6,15	7,38	38	0,24
		6,80	21,0	38	0,24
		8,0	9,6	38	0,24
		9,88	11,9	37	0,24
		10,25	12,3 **	38	0,24
		17,7	21,3	37	0,24
K^+	Ацетонитрил	5,0	6,0	20	0,29
		5,0	6,0 **	20	0,29
		7,4	8,9	19	0,29
		10,0	12,0	20	0,29
Cs^+		4,80	5,8	20	0,29
		5,0	6,0 **	19	0,29

* ДБК — дибензо-[18]-краун-6; ** C_0 для пергидродибензо-[18]-краун-6; *** при 30°.

рителя. Характер влияния растворителя на скорость и направление реакции связан с сольватацией реагентов, причем главную роль играет специфическая сольватация аниона, а не алкилирующего агента. К этому выводу можно прийти на основании следующих данных. Известно, что алкилтозилаты образуют с ГМФТА и ДМСО оксониевые соли типа $[\text{solv} \cdot \text{Alk}]^+ \text{OTs}^-$ (⁴, ⁵). Однако диалкиламида (ДМФ, ДМА и др.) не образуют подобных соединений. Константа скорости сольволиза алкилтозилата в этих растворителях ($k_{\text{сольв}} \sim 2 \cdot 10^{-7}$ л/мол·сек) намного ниже, чем величина $k_{\text{и}}$ в реакции алкилирования. В настоящее время установлено, что в конкурирующих реакциях С- и О-алкилирования енолят-ионов соотношение С/О-изомеров уменьшается с увеличением «жесткости» уходящей группы алкилирующего агента (⁶). Это означает, что это соотношение при использовании оксониевых солей должно быть ниже, чем с алкилтозилатом в качестве алкилирующего агента. Если образование оксониевой соли или просто сольватация алкилирующего агента являлись бы

главным фактором, определяющим как скорость реакции, так и соотношение продуктов алкилирования, тогда в ДМСО $k_{\text{и}}$ должно быть выше, а С/О-отношение соответственно ниже, чем в амидных растворителях. Однако, напротив, во всех изученных амидных растворителях величина $k_{\text{и}}$ выше, а С/О-отношения ниже, чем в ДМСО (табл. 2).

Таким образом, характер влияния растворителя на скорость и направление реакции, несомненно, обусловлен специфической сольватацией аниона АУЭ. Известно, что большие легко поляризуемые анионы с высокой степенью делокализации заряда, к которым следует отнести и енолят-ионы, эффективно сольватированы в дипольных апротонных растворителях. В менее сольватирующем растворителе при общем увеличении

Таблица 2

Растворитель	ϵ (°)	μ (°)	$k_{\text{и}} \cdot 10^4$, л/мол·сек	С/О	$k_{\text{и}}^{\text{О}} \cdot 10^4$	$k_{\text{и}}^{\text{С}} \cdot 10^4$
					л/мол·сек	
Этанол * (°)	24,3	1,66	0,75 *	2,1	0,24 *	0,51 *
Ацетонитрил	37,5	3,44	19	0,29	14,7	4,3
Диметилсульфоксид	46,6	3,9	38	0,24	30,5	7,5
N,N-диметилформамид (°)	36,7	3,86	46	0,22	38	8
Тетраметиленисульфон **	44,3—44 **	4,8 **	83 **	0,22 **	68 **	15 **
N,N-диметилацетамид	37,8	3,72	75	0,17	64	11
Тетраметилмочевина	23	3,47	170	0,15	148	22
N-метилпирролидон	32	4,09	220	0,14	193	27
Гексаметапол (°)	30	4,3—5,5	275	0,13	243	32

* Приведена $k_{\text{набл}}$; ** при 30°; остальные при 25°.

скорости алкилирования в большей степени увеличивается скорость О-алкилирования, обратное явление наблюдается при увеличении сольватации аниона, так что в результате наблюдается определенная закономерность в падении величины $k_{\text{и}}$ и росте соотношения С/О-изомеров (табл. 2). Так, константа скорости О-алкилирования возрастает в 16 раз при переходе от ацетонитрила к ГМФТА, в то время как скорость С-алкилирования увеличивается при этом только в 7,5 раз.

По нашему мнению, наиболее разумное объяснение этой зависимости заключается в предположении об избирательной сольватации кислородного центра енолят-иона. В принципе в любой полярной среде два центра амбидентного аниона сольватируются в различной степени в зависимости от разницы в электронной плотности. Хорошо известно, что в основном состоянии более электроотрицательный и стерически наиболее доступный жесткий кислородный центр енолят-иона является одновременно и центром наибольшей электронной плотности. Однако влияние специфической сольватации на нуклеофильность С- и О-центров мягкого аниона АУЭ (°) должно быть значительно более слабым по сравнению с жестким метилат-ионом, реакционная способность которого в метаноле понижается в 10^{13} раз по сравнению с ДМСО. Селективная сольватация кислородного центра аниона АУЭ вызывает непропорциональное уменьшение нуклеофильности двух центров амбидентного аниона, вследствие чего увеличивается доля продукта С-алкилирования. Дипольные апротонные растворители обладают не только различной основностью и нуклеофильностью, но и различными электрофильными свойствами, что обусловлено различной природой и стерической доступностью их электрофильного центра. Так, например, атом серы в ДМСО открыт, в то время как более мягкий атом фосфора в ГМФТА сильно экранирован. Таким образом, соотношение С/О-изомеров, наблюдающееся при алкилировании енолят-иона, может служить определенной мерой электрофильных свойств дипольного

апротонного растворителя. На основании данных, полученных при алкилировании аниона АУЭ, сольватирующая способность диполярных апротонных растворителей по отношению к кислородному центру этого аниона уменьшается в ряду ацетонитрил > ДМСО > ДМФ > ТМС > ДМА > ТММ > НМП ~ ГМФТА. Следует отметить, что полученный нами ряд соответствует сольватирующей способности диполярных апротонных растворителей по отношению к жестким монодентатным хлорид- и ацетат-ионам (⁷). Таким образом, селективная сольватация амбидентных анионов наблюдается не только в протонной среде, но охватывает значительно более широкий круг полярных растворителей. Однако в наибольшей степени этот эффект проявляется в полярных протонных растворителях за счет образования водородной связи. Так, в этаноле константа скорости этилирования калиевого енолята АУЭ примерно на два порядка ниже, чем в диполярных апротонных растворителях (⁸) и, что наиболее важно, резко изменяется направление реакции алкилирования: отношение С/О-изомеров в этиловом спирте в 15 раз выше по сравнению с реакцией в ГМФТА и НМП. Обнаруженный нами эффект селективной сольватации енолят-иона диполярными апротонными растворителями приводит к выводу, что мезомерные амбидентные карбанионы с гетероатомом не могут служить модельными соединениями при изучении сольватационных эффектов в химии собственно карбанионов. В этом случае, очевидно, необходимо в качестве объектов использовать резонансно-стабилизированные углеводороды типа флуорадена или углеводородов Куна.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Г. Фалеев, Кандидатская диссертация, ИНЭОС АН СССР, 1971. ² A. L. Kurts, A. Macias et al., *Tetrahedron*, **27**, 4759 (1971). ³ А. Л. Курц, С. М. Сакембаева и др., *ДАН*, **210**, 144 (1973). ⁴ A. Schmidpeter, H. Brecht, *Zs. Naturforsch.*, **24b**, 179 (1969). ⁵ S. G. Smith, S. Winstein, *Tetrahedron*, **3**, 317 (1958). ⁶ W. J. Le Noble, *Synthesis*, 1970, 1. ⁷ R. Alexander, E. C. F. Ko et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5049 (1968). ⁸ А. Л. Курц, А. Маснас и др., *Журн. орг. хим.*, **1**, 2233 (1971). ⁹ J. A. Riddick, W. B. Bunger, *Organic Solvents*, N. Y., 1970.