

УДК 541.442.547.313.2'13

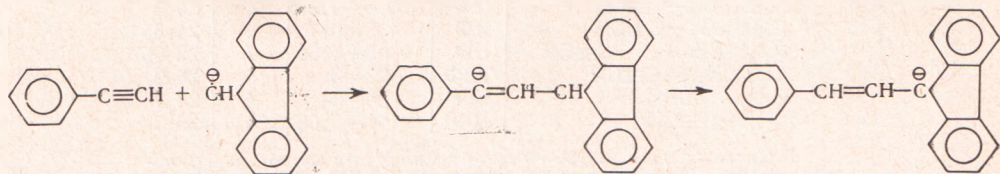
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. С. ПЕТРОВ, М. И. ТЕРЕХОВА, А. И. ШАТЕНШТЕЙН, Б. А. ТРОФИМОВ,
Р. Г. МИРСКОВ, член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ

РАВНОВЕСНАЯ СН-КИСЛОТНОСТЬ ГЕТЕРОАТОМНЫХ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛЕНА

До настоящего времени сведения о равновесной СН-кислотности монозамещенных ацетиленов, содержащих у тройной связи гетероатом, способный к $p_\pi - d_\pi$ -сопряжению, отсутствуют. Известно лишь, что кинетическая кислотность трифенилэтинилсилана заметно выше, чем фенилацетилен и других арилзамещенных ацетиленов ⁽¹⁾, а в ряду $\text{HC}=\text{CR}$ ($\text{R}=\text{SC}(\text{CH}_3)_3$, C_6H_5 , OSnH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) константы скорости основно-каталитического водородного обмена относятся как 1150 : 430 : 56 : 1 соответственно ⁽²⁾. При корреляции логарифмов констант скоростей водородного обмена замещенных ацетиленов с индукционными константами σ^* обнаружено ⁽³⁾ значительное отклонение точки, соответствующей $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{CH}$, в сторону большей кислотности, что свидетельствует о наличии $p_\pi - d_\pi$ -сопряжения в молекуле этого соединения.

Нами определены значения pK ряда монозамещенных ацетиленов типа $\text{R}_3\text{M}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (где $\text{R}=\text{CH}_3$ или C_2C_5 , $\text{M}=\text{C}$, Si , Ge , Sn), а также изобутилэтинилсульфида, фенил- и *n*-бутилацетиленов. Равновесная СН-кислотность последних двух соединений в циклогексиламинe установлена ранее ⁽⁴⁾. Наши измерения выполнены обычным методом переметаллирования ⁽⁵⁾ в растворе 1,2-диметоксиэтана при 25°. Исследуемые производные ацетиленов непосредственно перед опытом отгонялись в вакууме от металлического натрия. При этом условия реакции переметаллирования протекают обратимо и без побочных процессов (за исключением фенилацетиленов). При взаимодействии последнего с 9-флуорениллитием наряду с быстрой реакцией переметаллирования наблюдается медленная реакция образования окрашенного соединения (λ_{max} 490 мμ), по-видимому, карбаниона. Сопряженная ему СН-кислота, по нашей оценке, примерно на 3 ед. pK кислее 9-фенилфлуорена (ФФ). Эти данные позволяют предположить, что образуется карбанион 1-фенил-2-(9'-флуоренил)-этилена (ФФЭ). Согласно ⁽⁶⁾, в растворе диметилсульфоксида спектр этого карбаниона характеризуется величиной λ_{max} 483 мμ, а у ФФЭ pK 15,2 (в той же шкале у ФФ pH 18,6). Вероятно, карбанион ФФЭ возникает путем присоединения флуорениланиона к фенилацетилену с последующим перемещением протона:



При реакциях переметаллирования между фенилацетиленом и 9-замещенными 9-литийфлуоренами подобные явления не наблюдались, вероятно, из-за стерических затруднений реакции присоединения к тройной связи.

В табл. 1 приведены средние значения концентрационных констант равновесия K реакций исследованных соединений с литийпроизводными индикаторных СН-кислот и указаны значения pK монозамещенных ацетиленов

нов, представляющие сумму $\lg K$ и значения pK соответствующего индикатора в диметоксиэтаноле (5). Из полученных данных следует, что нахождение у тройной связи ацетилена атомов элементов IV и VI групп, способных к сопряжению, сопровождается увеличением протонной подвижности связи $\equiv C-H$ по сравнению с алкилацетиленами. При этом двухвалентный атом серы в целом проявляет значительно больший ацидифицирующий

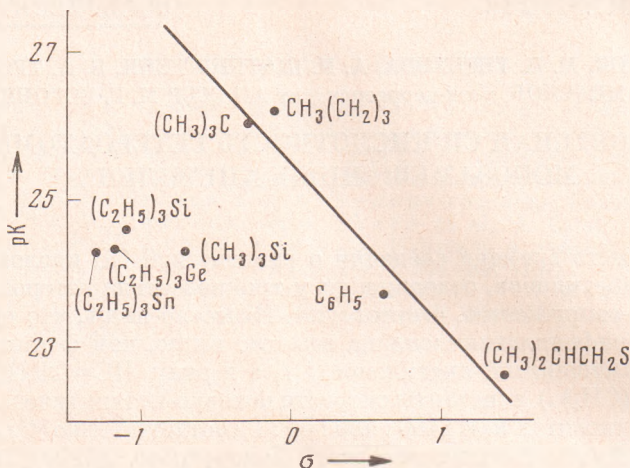


Рис. 1. Соотношение между величинами pK замещенных ацетилена $RC\equiv CH$ и индукционными константами заместителей. Значения σ^* гетероатомных заместителей (см. (11)). Принято приближенно:

$$\sigma_{(CH_3)_2CHCH_2S}^* \approx \sigma_{CH_3S}^* \approx 1,4 \text{ (см. (12))}$$

эффект, чем атомы элементов IVB группы. Существенных различий между эффектами последних использованный нами метод не позволяет выявить. Установленные эффекты гетероатомов на равновесную кислотность ацетиленового фрагмента в общем согласуются с данными по кинетической кислотности (1-3) и по протонной подвижности ацетиленовых соединений, оцененной методом и.к. спектроскопии (7-9) и н.м.р. (2, 10).

Таблица 1

Равновесная CH -кислотность монозамещенных ацетиленов в 1,2-диметоксиэтаноле

Соединение	Индикатор	K	Число измерений	pK
$(CH_3)_3C-C\equiv CH$	ТБФ	13 ± 3	2	26,0
$(CH_3)_3Si-C\equiv CH$	Ф	9 ± 1	5	24,3
$(C_2H_5)_3Si-C\equiv CH$	Ф	18 ± 4	9	24,6
$(C_2H_5)_3Sn-C\equiv CH$	ПФ	$4,0 \pm 0,2$	4	24,3
$(C_2H_5)_3Ge-C\equiv CH$	ПФ	$4,5 \pm 0,7$	5	24,35
$(CH_3)_2CHCH_2S-C\equiv CH$	ПФ	$0,09 \pm 0,01$	7	22,65
$CH_3(CH_2)_3-C\equiv CH$	ТБФ	22 ± 3	5	26,2
$C_6H_5-C\equiv CH$	БФ	53 ± 8	4	23,7
$C_6H_5-C\equiv CH$	ПФ	$1,1 \pm 0,05$	4	23,7

Примечания. ТБФ — 9-трет-бутилфлуорен (24, 85), Ф — флуорен (23, 35), ПФ — 9-изопропилфлуорен (23,7), БФ — 9-бензилфлуорен (21,95). В скобках приведены значения pK .

Было бы неправильным относить наблюдаемые изменения кислотности в исследованном ряду исключительно за счет $p_\pi - d_\pi$ -взаимодействия, поскольку заместители в данном случае резко различаются между собой по индукционным эффектам. Ограниченный набор соединений и отсутствие

точных значений констант σ^* для некоторых заместителей не позволяют в полной мере воспользоваться преимуществами корреляционного анализа для разделения электронных эффектов строения в этой серии. Тем не менее, даже грубая полуколичественная корреляция $\rho K \text{ vs } \sigma^*$ (см. рис. 1) приводит к принципиальным выводам.

1. В соединениях типа $R_3M-C\equiv CH$ ($M=Si, Ge, Sn$), кроме индукционного эффекта, существует другой очень сильный эффект, приводящий к резкому повышению кислотности фрагмента $C\equiv CH$ (примерно на 3 ед. ρK) по сравнению с ожидаемой. Есть все основания считать это следствием частичного переноса π -электронного облака ацетиленовой связи на вакантные орбитали атома M (здесь мы условно принимаем, что это nd -орбитали, хотя акцептировать π -электроны могут и другие вакантные орбитали фрагмента R_3M).

2. Для ацетиленовых соединений Si, Ge, Sn эффекты $\rho_\pi - d_\pi$ -взаимодействия примерно одинаковы.

3. Приведенный график дает возможность приблизительно оценить энергию $\rho_\pi - d_\pi$ -сопряжения (ΔF) в фрагменте $M-C\equiv CH$ по формуле:

$$\Delta F = 2, 3RT\Delta\rho K,$$

где $\Delta\rho K = 3$ ед. (отклонение точек $R_3M-C\equiv CH$ от корреляционной прямой). Получается вполне разумная величина, равная примерно 3–4 ккал/моль.

Остается обосновать выбор базисных точек корреляционной прямой. Он может показаться не вполне корректным, поскольку не учитывает конъюгационных эффектов в соединениях $C_6H_5C\equiv CH$ и $(CH_3)_2CHCH_2SC\equiv CH$. Однако в работах (^{2, 3, 13}) показано, что эти эффекты в монозамещенных ацетиленах подобного строения не приводят к заметным отклонениям при корреляции подвижности ацетиленового водорода с индукционными параметрами заместителей, поэтому при приближенных оценках указанными эффектами вполне рационально пренебречь.

Для фенил- и *n*-бутилацетилена значения ρK на 0,5 превышают соответствующие величины, установленные в циклогексиламинe (⁴). Это различие выходит за пределы ошибок измерений. Оно может быть объяснено более высокой степенью сольватации противоиона (катион Li^+) в диметоксизтане, чем в циклогексиламинe (⁵), вследствие чего способность карбанионов ацетиленовых производных и значения ρK должны быть выше в первом растворителе.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
21 III 1973

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. E. Dessy, J. Okuzumi, A. Chen, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2899 (1962).
² W. Drenth, A. Loewenstein, Rec. trav. chim., Pays-Bas, **81**, 635 (1962).
³ C. Eaborn, G. A. Skinner, D. R. M. Walton, J. Chem. Soc. B, **1966**, 989. ⁴ A. Streitwieser, D. M. E. Reuben, J. Am. Chem. Soc., **93**, 1794 (1971).
⁵ Л. И. Кругляк, Э. С. Петров и др., ЖОХ, **42**, 2670 (1973). ⁶ R. Kuhn, D. Rewicki, Tetrahedron Letters, **1965**, 3513. ⁷ О. А. Засядко, Ю. Л. Фролов, Р. Г. Мирсков, Журн. прикл. спектроскоп., **15**, 939 (1971). ⁸ Р. А. Богаткин, О. В. Свердлов, В. А. Гиндин, ЖОХ, **41**, 2220 (1971). ⁹ Е. А. Гаспилов, Д. Н. Шигорин, Н. В. Комаров, Оптика и спектроскопия, **16**, 46 (1964). ¹⁰ А. А. Петров, Н. В. Елсаков, В. С. Завгородний, Теоретич. и эксп. хим., **1**, 697 (1965). ¹¹ Ю. П. Егоров, В. Н. Морозов, Н. Ф. Коваленко, Укр. хим. журн., **31**, 123 (1965). ¹² В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Л., 1967, стр. 115. ¹³ H. B. Charman, D. R. Vinard, M. M. Kreevaу, J. Am. Chem. Soc., **84**, 347 (1962).