

УДК 547.571.4+541.579.9+543.422.4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ, Н. И. ШЕРГИНА,
В. Б. ПУХНАРЕВИЧ, Л. В. ШЕРСТЯННИКОВА, Л. И. КОПЫЛОВА,
Б. А. ТРОФИМОВ

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА МОНОЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛЕНА

Монозамещенные ацетилены являются удобной моделью для изучения кислотно-основных свойств фрагмента $\text{HC}\equiv\text{C}$. Опубликованы результаты исследования равновесной ⁽¹⁾ и кинетической ⁽²⁾, а также относительной кислотности ⁽³⁾ и основности ^(3, 4) ацетиленовых соединений, оцененных методом и.-к и п.м.р. спектроскопии. Нами ранее были изучены кислотно-основные свойства этинильной группы широкого ряда органил-(этинил)-алкокси- и органил-(этинил)-феноксисиланов ⁽⁵⁾. Однако в большинстве случаев оценка донорно-акцепторных свойств групп $\text{C}\equiv\text{C}$ и $\equiv\text{C}-\text{H}$ произведена лишь качественно по сдвигу частот колебаний OH или $\equiv\text{C}-\text{H}$, указывающих на образование ацетиленовыми соединениями комплексов за счет водородной связи. Между тем количественное изучение кислотно-основных функций позволило бы получить ценную информацию о свойствах ацетиленовых соединений как углеводородных $\text{C}-\text{H}$ -кислот и π -оснований.

В настоящей работе определены относительная кислотность и основность монозамещенных ацетиленов $\text{RC}\equiv\text{CH}$ и измерены величины энтальпии образования водородной связи. Для выявления количественных закономерностей проведены корреляции между полученными величинами и константами заместителей, характеризующими их электронное влияние. За меру относительной кислотности принят сдвиг частоты валентного колебания $\nu_{\equiv\text{C}-\text{H}}$ при образовании ацетиленом водородной связи с диметилформамидом (ДМФА) или с дибутиловым эфиром (ДБЭ). При определении основности использован стандартный протондонор — фенол. Энергия водородной связи определялась на основании температурных измерений по методу ⁽⁶⁾ и вычислялась по уравнению

$$\Delta H = R \frac{\ln K_1/K_2}{1/T_1 - 1/T_2},$$

где K_1 и K_2 — константы равновесия, соответствующие температурам T_1 и T_2 ; R — универсальная газовая постоянная. Частоты валентных колебаний связей $\equiv\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$, сдвиги частот $\Delta\nu_{\equiv\text{C}-\text{H}}$ и $\Delta\nu_{\text{OH}}$, величины энтальпии водородной связи $-\Delta H$, а также индуктивные константы σ^* заместителей R приведены в табл. 1.

Валентным колебаниям связи $\text{C}_{sp}-\text{H}$ в спектрах растворов исследованных соединений в CCl_4 соответствует узкая интенсивная полоса поглощения в области $3325-3287\text{ см}^{-1}$. С низкочастотной стороны эта полоса имеет плечо ($\sim 3300\text{ см}^{-1}$) малой интенсивности, которое не исчезает при разбавлении. Единого мнения о природе этой полосы нет. Предполагают ⁽⁷⁾, что она появляется в результате резонанса с обертоном деформационных колебаний связи $\text{C}_{sp}-\text{H}$. Ее также относят к полосе, обусловленной так называемым «горячим» переходом ⁽⁸⁾.

При образовании ацетиленовыми соединениями комплексов типа $\equiv\text{C}-\text{H}\dots\text{ДМФА}$ и $\equiv\text{C}-\text{H}\dots\text{ДБЭ}$ в области валентных колебаний

C_{sp}—H появляется еще одна полоса поглощения меньшей интенсивности и смещенная на 60—100 см⁻¹ в сторону низких частот.

Рис. 1 свидетельствует о линейной зависимости между величинами Δν_{≡C-H} и σ*. Корреляционное уравнение имеет вид

$$\Delta\nu_{\equiv C-H}=69,2+12,5\sigma^* \quad (r=0,97, S_0=2,94).$$

В корреляцию включены все исследованные соединения за исключением феноксиацетилена (14). В молекуле последнего, величина Δν_{≡C-H} которого сильно отклоняется от линии регрессии в сторону меньшей кислотности, отчетливо проявляется p_π—π_π-сопряжение в системе, включающей неподеленные электронные пары атома кислорода, π-электроны бензольного кольца и π-орбитали тройной связи.

Точка 9 (рис. 1), относящаяся к фенилацетилену (R=C₆H₅), фенильная группа в котором казалось бы способна к сопряжению с тройной связью, ложится на корреляционную прямую. Это указывает на отсутствие сопряжения между непосредственно связанными фенильной и этинильной группами. Такой вывод хорошо согласуется с одинаковыми значениями σ_R* фенильной и алкильных групп в монозамещенных ацетилене (9). Отсутствие заметного сопряжения в фенилацетиле подтверждается результатами корреляции величины равновесной СН-кислотности с индуктивной константой (1).

Величина Δν_{≡C-H} в этилпропиолате (R=C₂H₅OCO) лишь незначительно отклоняется от линии регрессии в сторону большей кислотности. Это указывает на то, что способность карбалкоксильной группы к сопряжению с этинильной в данном случае существенно понижена.

Таблица 1

Спектроскопические параметры, кислотно-основные характеристики монозамещенных ацетиленов RC≡CH

№	R	d, см, C мол/л	ν, см ⁻¹		Δν _{≡C-H...O} , см ⁻¹	Δν _{OH...O} , см ⁻¹ , (C, мол/л)	ΔH, ккал/м		σ*
			C≡C	≡C-H			найде- но	вычис- лено	
1	(C ₂ H ₅) ₃ Sn	0,061; 0,056	2005	3287	59	115; (0,615)	3	2,96	-0,89
2	(CH ₃) ₃ Ge	0,025; 0,11	2040	3292	63	99; (0,54)	—	2,54	-0,76
3	(CH ₃) ₃ Si	0,03; 0,11	2042	3295	64 (47)	84; (0,50)	1,9	2,2	-0,72
4	(CH ₃) ₃ C	0,10; 0,46	2107	3318	65	92; 197; (1,09)	2,9	2,4	-0,3
5	(CH ₃) ₂ CH	0,06; 0,11	2125	3315	66	88; (0,23)	—	2,3	-0,19
6	C ₄ H ₉	0,04; 0,179	2131	3318	64 (42)	84; (0,5)	—	2,2	-0,13
7	C ₆ H ₁₁ (*)	—	2137	—	61	90	—	—	-0,165
8	(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂	0,06; 0,14	2120	3310	69	—	—	—	0,23
9	C ₆ H ₅	0,04; 0,149	2120	3318	79 (67)	70, 38; (0,5)	2	1,8	0,6
10	CH ₃ OCOSCH ₂	0,025; 0,51	2142	3315	79	140; (0,13)	—	—	0,78
11	BrCH ₂ (*)	—	—	—	82	41	—	—	1,00
12	ClCH ₂	0,61; 0,24	2140	3315	78	41; (2,74)	1,6	—	1,05
13	C ₂ H ₅ OCO	0,04; 0,14	2130	3307	100 (82)	205; 108 (0,31)	—	—	2,15
14	C ₆ H ₅ O	0,025; 0,51	2165	3325	75,5	155; 35 (0,5)	—	—	2,38

* Δν_{≡C-H} получены с ДМФА, в скобках приведены значения, полученные с ДБЭ.

В соответствии с этим электрофильная константа группы C_2H_5OCO в этилпропиолате ($\sigma_R^0=0,18$ ⁽⁹⁾) значительно ниже, чем в соответствующих насыщенных соединениях ($\sigma^0=0,482$ ⁽¹¹⁾).

Таким образом, установленная корреляция надежно подтверждает ранее сделанные ⁽¹⁾ при изучении равновесной $C-H$ кислотности выводы о том, что кислотность монозамещенных ацетилена определяется главным образом индуктивным влиянием заместителя R при тройной связи.

Как видно из данных табл. 1, валентные колебания тройной связи проявляются в широком частотном интервале от 2005 ($R=(C_2H_5)_3Sn$) до 2165 cm^{-1} ($R=C_6H_5$). Низкие значения частот для соединений $R=R_3'M$ ($M=Si, Sn, Ge$) принято связывать с наличием $d_\pi-p_\pi$ -сопряжения между вакантными орбиталями атома M и π -электронами тройной связи.

Величина основности тройной связи $\Delta\nu_{OH}$ и индуктивные константы заместителя $R(\sigma^*)$ связаны линейной зависимостью (рис. 1), выражаемой уравнением

$$\Delta\nu_{OH}=80,8-34,7\sigma^* \quad (r=0,98, S_0=5,5).$$

В корреляцию не включены соединения с $R=CH_3OCOCH_2$, C_6H_5O , C_2H_5OCO и $(CH_3)_3Si$. Центром наибольшей основности в соединениях, в которых R — кислородсодержащая группировка, является атом кислорода. Так, в области колебаний OH фенола для соединений №№ 10, 13 и 14 наблюдаются широкие размытые полосы поглощения со сдвигами частот в 140; 205, 108 и 155 cm^{-1} соответственно. В случае же триметилсилилацетилена ($R=(CH_3)_3Si$) понижение π -основности тройной связи обусловлено ее $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействием с атомом кремния ⁽⁶⁾. Несколько отклоняются от прямой регрессии и значения $\Delta\nu_{OH}$ соединений с $R=(C_2H_5)_3Ge$ и C_6H_5 . В триметилгермиллацетиле, как известно, $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействие значительно слабее, чем в триметилсилилацетиле, и поэтому π -основность тройной связи в основном определяется индуктивным влиянием группы $(C_2H_5)_3Ge$. При $R=S_6H_5$ (фенилацетиле) в спектре имеются две полосы ассоциированных групп OH с $\Delta\nu=70$ и 35 cm^{-1} (ср. также ⁽⁴⁾ и ⁽¹¹⁾). Отнесение большего сдвига (~ 70 cm^{-1}) к взаимодействию гидроксильного протона с тройной связью, а меньшего (~ 35 cm^{-1}) — с бензольным кольцом считается ⁽¹¹⁾ недостаточно обоснованным. Однако имеющиеся экспериментальные литературные ^(6, 5) и наши данные (см. корреляционную прямую на рис. 1) свидетельствуют именно в пользу такого отнесения. В случае фенилацетилена пониженные значения $\Delta\nu_{OH}$ для тройной связи (по сравнению с алкилацетиленами) и ароматического кольца (по сравнению с бензолом) соответствуют соотношению индуктивных констант этильной и фенильной групп.

Полученные данные свидетельствуют, что π -основность монозамещенных ацетилена $RC\equiv CH$, также как и кислотность их, в основном определяются индуктивным эффектом заместителя R .

Определенные нами значения энтальпии образования водородной связи фенола с монозамещенными ацетилена по своему порядку соответствуют имеющимся литературным данным ⁽⁴⁾. Как видно из данных табл. 1, экспериментальные и вычисленные по уравнению $(\Delta H)^2=0,11(\Delta\nu-40)$ ⁽¹²⁾ значения находятся в хорошем согласии. С возрастанием электроотрицательности заместителей, как и следовало ожидать, величина энергии водородной связи падает. Изменение π -основности и энергии водородной связи в элементоорганических производных ацетилена $R_3'MC\equiv CH$ соответствуют представлению об уменьшении $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия между тройной связью и атомом M в следующем порядке изменения M $Si>Ge>Sn$.

Исходные монозамещенные ацетилены синтезированы и очищены известными методами ⁽¹³⁻¹⁵⁾.

И-к. спектры растворов $RC\equiv CH$ в CCl_4 получены на спектрофотометре UR-20 в области 700—4000 cm^{-1} (концентрация C (мол/л) и толщина слоя d (см) указаны в табл. 1).

При определении кислотно-основных свойств концентрация ДМФА и фенола растворов $RC\equiv CH$ в CCl_4 составляла ~ 2 и $0,01$ мол/л соответственно. При использовании в качестве протоподонора дибутилового эфира изучались растворы $RC\equiv CH$ в смеси ДБЭ с CCl_4 (объемные соотношения 2:1). Концентрация $RC\equiv CH$ в этих растворах при определении кислотности составляла $\sim 0,1$ мол/л, а при определении основности соответствовала указанной в табл. 1. Температурные измерения проводились в интервале $8-45^\circ C$. Термостатирование кювет осуществлялось с точностью $\pm 0,1^\circ$. Максимальная ошибка в определении величины ΔH , вычисленная по методу наименьших квадратов, $\pm 0,7$ ккал/мол.

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
28 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. С. Петров, М. И. Терехова и др., ДАН, т. 211, 1393 (1973).
- ² D. E. Dessy, J. Okuzumi, A. Chen, J. Am. Chem. Soc., v. 84, 2899 (1962).
- ³ R. West, Ch. S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc., v. 83, 1353 (1961).
- ⁴ Zen-ichi Yoshida, Nabuyuki Isibe, Hiroshi Ozol, J. Am. Chem. Soc., v. 12, 4948 (1972).
- ⁵ М. Г. Воронков, Н. И. Шергина и др., ЖКОХ, т. 45, в. 3, 558 (1975).
- ⁶ V. Sara, G. Moravec, V. Horak, H. Horak, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., v. 34, 2390 (1969).
- ⁷ Rh. V. Hyong, Rev. Inst. franc. pétrole, v. 18, 1 (1963).
- ⁸ Ch. S. Kraihanzel, R. West, J. Am. Chem. Soc., v. 84, 3670 (1962).
- ⁹ T. B. Grindley, K. F. Johnson et al., J. Chem. Soc., N 3, 276 (1974).
- ¹⁰ П. С. Brown, J. Okamoto, J. Am. Chem. Soc., v. 80, 4978 (1958).
- ¹¹ В. А. Терентьев, Термодинамика водородной связи, Изд-во Саратовск. унив., 1973.
- ¹² А. В. Погансен, Б. В. Рассадин, Журн. прикл. спектроскоп., т. 11, в. 5, 828 (1969).
- ¹³ А. В. Щелкунов, Синтез монозамещенных ацетиленов, Алма-Ата, 1970.
- ¹⁴ R. Вейсэнд - Г. Хильгеггаг, Методы эксперимента в органической химии, М., «Химия», 1969.
- ¹⁵ Б. Кейл, Лабораторная техника органической химии, ИЛ, 1966.