

УДК 541.145.4.541.452.547.253.1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. И. ЛЕБЕДЕВА, Э. С. ПЕТРОВ, М. И. ТЕРЕХОВА,
А. И. ШАТЕНШТЕЙН

ЭФФЕКТ КООРДИНАЦИИ КАТИОНА С ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫМ АТОМОМ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В КАРБАНИОНЕ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ РАВНОВЕСНОЙ СН-КИСЛОТНОСТИ

(Представлено академиком М. И. Кабачником 12 VI 1975)

Известно, что с уменьшением диэлектрической постоянной (д.п.) растворителя повышается степень ассоциации ионов и катион становится существенным фактором внешней стабилизации карбаниона (¹). Ионной ассоциацией объясняется дифференцирование равновесной СН-кислотности (рК) соединений: чем сильнее межйонное взаимодействие, тем стабильнее карбанион и меньше величина рК сопряженной СН-кислоты. В ряде случаев дифференцирование связано с типом гибридизации орбиталей отрицательно заряженного атома углерода карбаниона и со степенью локализации заряда (²⁻⁴). Возможны и другие причины этого явления. Так, при определении методом переметаллирования величин рК оксидов фосфинов (^{5, 6}) найдено, что в диглиме (д.п.₂₅ 7,3) они относительно более сильные СН-кислоты, чем в диметилсульфоксиде (ДМСО, д.п.₂₅ 46,4). Это было объяснено дополнительной стабилизацией карбанионов оксидов фосфинов в диглиме из-за координации катиона с атомом кислорода фосфорильной группы. Цель данной работы — показать, что эффект координации катиона с электронодонорным атомом заместителя при карбанионном центре может играть значительную роль в дифференцировании равновесной СН-кислотности органических соединений.

Значения рК ряда эфиров и нитрилов карбоновых кислот, определенные методом переметаллирования (⁴) в ДМСО (катион K⁺) и в 1,2-диметоксиэтаноле (ДМЭ, катион Li⁺), приведены в табл. 1 (средняя ошибка определения ±0,1 ед. рК). В обоих растворителях величины рК отнесены к одной и той же стандартной СН-кислоте — 9-фенилфлуорену (рК 18,5). В табл. 1 указаны также разности значений рК, измеренных в ДМСО и ДМЭ, (ΔрК) и максимумы спектров поглощения карбанионов (λ_{max}) в видимой и ближней у.-ф. области.

При замене ДМСО на ДМЭ (д.п.₂₅ 6,96) и соответственно катиона K⁺ на Li⁺ относительная кислотность изученных эфиров и нитрилов возрастает на 1,7—4,5 ед. рК, а диэтилмалоната — даже на 8,3 ед. рК. Следовательно, в ДМЭ карбанионы этих соединений стабилизированы катионом Li⁺ в большей степени, чем карбанион стандартной СН-кислоты. Действительно, карбанионы жирноароматических углеводородов, в том числе и 9-фенилфлуорена, образуют в ДМЭ с катионом Li⁺ ионные пары, разделенные растворителем (⁴). В то же время характер изменения значений λ_{max} карбанионов исследуемых соединений в зависимости от растворителя и катиона (табл. 1) позволяет заключить (⁸), что в ДМЭ эти карбанионы образуют с катионом Li⁺ контактные ионные пары, в которых энергия межйонного взаимодействия, а следовательно, и степень стабилизации карбаниона выше, чем в разделенных ионных парах.

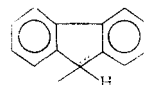
Большинство исследованных соединений отличается от соответствующих жирноароматических углеводородов лишь наличием карбоалкоксильной или нитрильной группы при атоме углерода ионизирующей связи СН.

Таблица 1

Равновесная СН-кислотность (pK) эфиров и пиритилов карбоновых кислот и максимумы поглощения ($\lambda_{\max}$, нм) спектров карбанионов в диметилсульфоксиде (ДМСО, катион K^+) и 1,2-диметоксигетане (ДМЭ, катион Li^+)

№ п.п.	Соединение *	pK		ΔpK	$\lambda_{\max}$	
		ДМСО	ДМЭ		ДМСО	ДМЭ
1	$PhCH_2COOEt$	23,3	18,8	4,5	≤ 330	—
2	$Ph_2CHCOOEt$	22,3	18,5	3,8	348	335
3	$Ph(Bph)CHCOOEt$	21,4	18,2	3,2	435	400
4	$FlCOOMe$	11,5	9,2	2,3	410	390
5	$PhCH_2CN$	22,2	19,6	2,6	343	< 330
6	Ph_2CHCN	18,3	16,1	2,2	404	385
7	$Ph(Bph)CHCN$	17,3	15,5	1,8	458	435
8	$FlCN$	9,6 **	7,9	1,7	420	405
9	$CH_2(COOEt)_2$	16,7	8,4	8,3	—	—
10	$CH_2(CN)COOEt$	13,8	10,4	3,4	—	—
11	$CH_2(CN)_2$	12,2	9,7	2,5	—	—

* Ph — C_6H_5 ; Et — C_2H_5 ; Bph — $n-C_6H_5C_6H_4$; Me — CH_3 ; Fl —



** Пересчитано к данной шкале значение pK , найденное Ритчи (?), с учетом установленной им разницы кислотностей соединений №№ 4 и 8.

Таблица 2

Константы диссоциации (K_d) литийзамещенных СН-кислот в 1,2-диметоксигетане (25°) и значения pK , пересчитанные с учетом ионной ассоциации (pK'), в том же растворителе

СН-кислота	$K_d \cdot 10^6$, мол./л	pK' *	$\Delta pK'$ **
Этилдифенилацетат	0,001	22,4	-0,1
Дифенилацетонитрил	0,020	18,7	-0,4
9-Карбометоксифлуорен	0,018	11,8	-0,3
9-Циалфлуорен	0,39	9,2	0,4
1,1,3,3-Тетрафенилпропен	2,3 ***	25,4	0,8
9-Трет.-бутилфлуорен	16	24,6	0,0
Флуорен	7,4	23,4	-0,5
9-Диметиламинофлуорен	9,3	23,2	-0,2
9-Бензилфлуорен	8,2	22,0	-0,2
Бензаптрин	9,2 ***	20,6	0,2
9-Фенилфлуорен	7,9	(18,5)	(0)

* $pK' = pK + \lg K_d(\text{ФФ}) - \lg K_d$, где pK — величина, измеренная в ДМЭ (см. табл. 1 и работу (?)), $K_d(\text{ФФ})$ — константа диссоциации 9-фенилфлуоренил-лития в ДМЭ, K_d — константа диссоциации литийзамещенного данной СН-кислоты.

** Разность значений pK , определенных в ДМСО (см. табл. 1 и работу (?)), и pK' .

*** Расхождение с прежними данными (?) объясняется применением сейчас более точного способа расчета (?).

Естественно поэтому объяснить отмеченную разницу в поведении карбанионов в ДМЭ участием заместителя во взаимодействии с катионом, иначе говоря, координацией противоиона с электронодонорным атомом заместителя⁽⁵⁾. Поскольку в ДМСО карбанионы в большинстве случаев находятся в «свободном» состоянии (это подтверждают и результаты наших кондуктометрических измерений растворов некоторых калийзамещенных в ДМСО), представленные в табл. 1 величины ΔpK можно рассматривать в первом приближении как меру способности заместителя участвовать в координации с катионом Li^+ в ДМЭ. Карбалкоксильная группа в этом отношении превосходит нитрильную (ср. ΔpK , соответственно, соединений №№ 1—4, 9 и 5—8, 11), в связи с чем возможно обращение кислотности в ДМЭ по сравнению с ДМСО. В последнем нитрилы более сильные СН-кислоты, чем сложные эфиры (см. pK , табл. 1), что соответствует представлениям об электроотрицательности соответствующих заместителей⁽¹⁾. Однако в ДМЭ бензилнитрил и малонитрил (№№ 5 и 11) уступают по кислотности своим карбэтоксильным аналогам (№№ 1 и 9 соответственно). Повышение степени π -сопряжения по мере увеличения числа фенильных групп в молекуле или при образовании o,o' -мостика между ними влечет за собой ослабление координации катиона: ΔpK уменьшается в указанном направлении в ряду эфиров (№№ 1—4) и нитрилов (№№ 5—8). При этом влияние π -сопряжения на координацию катиона нитрильной группой не столь заметно, как в случае менее электроотрицательной карбалкоксильной группы.

В связи с наличием двух карбэтоксильных групп, в равной мере участвующих в координации с катионом, для ионной пары амбидентного карбаниона диэтилмалоната весьма выгодна хелатная структура. В такой ионной паре межионное взаимодействие должно быть особенно сильным, чем, по-видимому, и объясняется столь высокое значение ΔpK для диэтилмалоната. Напротив, пространственное строение аниона малонитрила (нитрильные группы расходятся под углом 120°) и малый радиус катиона Li^+ делают маловероятной хелатную структуру для ионной пары литийзамещенного этого соединения, соответственно и значение ΔpK близко к найденным для мононитрильных производных, исключая цианкусульный эфир (№ 10). Последний по величине ΔpK стоит наравне с прочими сложными эфирами, что говорит о взаимодействии с катионом Li^+ преимущественно карбэтоксильной группы, координирующая способность которой, возможно, несколько ослаблена под влиянием другого, более электроотрицательного заместителя при карбанионном центре.

Предположение о высокой степени ионной ассоциации в растворах литийзамещенных сложных эфиров и нитрилов в ДМЭ подтверждается результатами кондуктометрических измерений констант диссоциации (K_d). В табл. 2 приведены величины K_d литийзамещенных некоторых из рассматриваемых СН-кислот (№№ 2, 4, 6, 8), а также ряда жирноароматических углеводов. В случае сложных эфиров значения K_d примерно в 20 раз меньше найденных для литийзамещенных соответствующих нитрилов. Это согласуется с выводом о более высокой координирующей способности карбэтоксильной группы, сделанным при анализе величин ΔpK (табл. 1). Литийзамещенные жирноароматических углеводов диссоциированы на свободные ионы, в свою очередь, лучше литийзамещенных нитрилов: величины K_d , соответствующие флуорену и 9-цианфлуорену, различаются тоже в 20 раз, а в остальных случаях различия между углеводородами и нитрилами еще больше. В целом порядок величин K_d соответствует тем типам ионных пар, которые предполагались для литийзамещенных исходя из спектральных данных (табл. 1).

С помощью значений K_d можно учесть влияние ионной ассоциации на величины pK , полученные методом переметаллирования⁽¹¹⁾ и построить, таким образом, для данного растворителя шкалу pK применительно к кислотно-основному равновесию для свободных ионов, а не ионных пар

(т. е. не зависящую от противоиона, ср. (4)). Такая «свободноионная» * шкала СН-кислотности в ДМЭ, условно отнесенная к 9-фенилфлуорену, представлена в табл. 2 (pK'). Приведенные там же величины $\Delta pK'$ позволяют представить степень ее отклонения от аналогичной шкалы в ДМСО. Как видно, разница между обеими шкалами незначительна: за исключением тетрафенилпропена и флуорена значения $\Delta pK'$ близки к ошибке опыта ($\pm 0,2$ ед. pK с учетом неточности определения значений K_d). Следовательно, отличия между полярными свойствами растворителей сами по себе обычно не вызывают заметного дифференцирующего эффекта по отношению к столь разнотипным СН-кислотам, как углеводороды, сложные эфиры, нитрилы. Этот результат убедительно свидетельствует о том, что главная роль в дифференцировании равновесной СН-кислотности при замене растворителя или противоиона принадлежит ионной ассоциации, которая в данном случае проявляется через эффект координации катиона с электронодонорным атомом заместителя при карбанионном центре.

Авторы выражают благодарность С. П. Месяц и Е. Н. Цветкову за предоставление ряда препаратов.

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

Поступило
1 VI 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Schlosser, Struktur und Reaktivität polarer Organometalle, Berlin, 1973, S. 87.
- ² A. Streitwieser, D. M. E. Reuben, J. Am. Chem. Soc., v. 93, 1794 (1971). ³ М. И. Терехова, Л. И. Кругляк и др., В сб.: Тр. Всесоюз. совещ. по проблеме: Механизмы гетеролитических реакций, Л., 1974, стр. 93. ⁴ Э. С. Петров, М. И. Терехова, А. И. Шатенштейн, ЖОХ, т. 44, 1118 (1974). ⁵ С. П. Месяц, Е. Н. Цветков и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2489. ⁶ С. П. Месяц, Е. Н. Цветков и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2497. ⁷ C. D. Ritchie, J. Am. Chem. Soc., v. 91, 6749 (1969). ⁸ И. Смирн, Усп. хим., т. 42, 799 (1973). ⁹ М. И. Терехова, Э. С. Петров и др., ЖОХ, т. 45, 1533 (1975). ¹⁰ R. M. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., v. 57, 488 (1935). ¹¹ Э. С. Петров, М. И. Терехова, А. И. Шатенштейн, Реакц. способн. орг. соед., т. 7, 1234 (1970). ¹² A. Streitwieser, C. L. Chang, D. M. E. Reuben, J. Am. Chem. Soc., v. 94, 5730 (1972).

* Термин употреблен по аналогии с предложенным Стрейтвизером (¹²) выражением «ионноарная кислотность».