

СРАВНИТЕЛЬНАЯ КИСЛОТНОСТЬ С—Н СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУЛАХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПРОПАРГИЛЬНУЮ И γ -ФЕНИЛПРОПАРГИЛЬНУЮ ГРУППЫ

А. В. АТОМЯН, А. Т. БАБАЯН, И. С. КИСЛИНА и М. И. ВИННИК

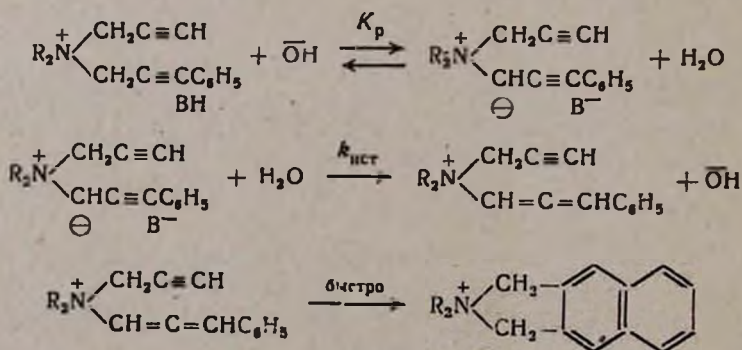
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
 Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 19 III 1981

Сопоставлены данные по кинетике циклизации бромистых солей пропаргил(γ -фенилпропаргил)пиперидиния и диметилпропаргил(γ -фенилпропаргил)аммония при различных соотношениях концентраций соль: гидроокись в водных растворах КОН при 25°, а также влияние заместителей в бензольном кольце на величину константы равновесия стадии ионизации. Показано, что наиболее кислым является α -водородный атом γ -фенилпропаргильной группы. Это подтверждает предложенный ранее механизм циклизации солей подобного строения под действием водных растворов гидроокисей.

Табл. 1, библи. ссылок 10.

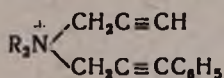
В работах [1—3] приведены данные по кинетике циклизации ряда четвертичных аммониевых солей, содержащих пропаргильную и γ -фенилпропаргильную группы, в водных растворах КОН в широких пределах концентрации катализатора. На основании анализа зависимости $k_{эфф}$ от состава водно-щелочного раствора был предложен механизм реакции, согласно которому реакционноспособными являются анионы B^- , образующиеся в быстрой и равновесной стадии при отщеплении α -водородного атома γ -фенилпропаргильной группы. В лимитирующей стадии при взаимодействии B^- с молекулой «свободной» воды образуется соединение с алленовой группировкой. Образование продукта циклизации происходит в быстрой стадии.



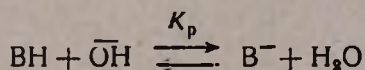
По зависимости $k_{\text{эфф}}$ от состава среды в [1—3] были определены соотношения констант лимитирующей ($k_{\text{лст}}$) и равновесной (K_p) стадий. Для некоторых солей частицы B^- в растворах с высоким содержанием КОН образуются в концентрациях, соизмеримых с аналитической концентрацией соли в растворе. В этих случаях $k_{\text{лст}}$ и K_p определены в отдельности. Независимым методом определить константу равновесия K_p ни для одной из солей не удалось вследствие ряда причин: низкой растворимости исходных солей в водных растворах КОН; высоких скоростей циклизации; ограничения для измерений области частот УФ спектра из-за сильного поглощения каталитической системы H_2O-KOH при $\lambda < 240$ нм.

Известно [4], что в молекулах солей исследованного ряда подвижными являются не только атомы водорода, находящиеся в α -положении γ -фенилпропаргильной группы, но также и α - и γ -водородные атомы пропаргильной группы. Для подтверждения механизма циклизации, предложенного ранее для солей с пропаргильной и γ -фенилпропаргильной группами, необходимы данные по относительной кислотности C—H связей в трех указанных положениях. Для решения этого вопроса ниже приводятся результаты сопоставления эффективных констант скорости циклизации бромистых пропаргил(γ -фенилпропаргил)пиперидиния (I) и диметилпропаргил(γ -фенилпропаргил)аммония (II) при различных соотношениях концентраций соль : гидроокись на основании собственных и литературных данных [5] при 25°. Кроме того, анализируется влияние заместителей на величину K_p по данным [1, 3].

В молекулах исходных солей три группы атомов водорода 1, 2, 3 обмениваются на дейтерий в дейтериевых растворах КОН при 25°.



1— α -водородные атомы γ -фенилпропаргильной группы, 2,3—соответственно α - и γ -водородные атомы пропаргильной группы. В литературе нет количественных данных по кислотности водородных атомов 1, 2 и 3 в молекулах четвертичных аммониевых солей. Можно утверждать, что вследствие электроноакцепторности группы C_6H_5 атом водорода 1 кислее, чем 2. Как соотносятся по кислотности атомы водорода 1 и 3 неизвестно. Выражение для константы равновесия при ионизации с отщеплением атомов водорода 1, 2 и 3 одинаково.



$$K_p = \frac{C_{BH} \cdot b_0}{C_{B^-} \cdot a_{H_2O}}$$

Символами BH и B^- обозначены молекула СН-кислоты и равновесный с ними карбанион.

В работах [1, 3] $k_{эфф}$ циклизации солей I и II получены в водных растворах с концентрациями КОН выше 5% и концентрациями солей не больше 10^{-3} моль/л. Во всех опытах концентрация катализатора была на несколько порядков выше концентрации солей. В области концентраций 5—25 масс. % КОН степень ионизации с образованием реакционноспособного карбаниона, по данным [1, 3], незначительна ($C_{и-} \ll C_0$), т. е.

$$k_{эфф} = \frac{k_{ист}}{K_p} \cdot \frac{b_0 \cdot C_{H_2O}^{св}}{a_{H_2O}} \quad (1)$$

($k_{эфф}$ — константа скорости циклизации при постоянных концентрации гидроокиси и температуре). В уравнении (1) $b_0/K_p \cdot a_{H_2O}$ выражает относительную концентрацию реакционноспособной формы B^- , $C_{H_2O}^{св}$ — концентрация молекул воды, не принимающих участия в гидратации ионов OH^- . В [1—3] было принято, что в 5—25 масс. % растворах КОН относительная концентрация реакционноспособной формы B^- мала и $C_{и-} \approx C_0$. При фиксированной концентрации КОН в растворе могут присутствовать также анions, образующиеся при отщеплении атомов водорода 2 и 3, но относительные концентрации таких частиц невелики.

Выражение для $k_{эфф}$ (1) будет справедливо и в случае, когда кислотность атома водорода 3 существенно выше кислотности атома водорода 1, и при концентрациях КОН 5—25 масс. % практически вся соль находится в форме $R_3NCH_2C \equiv C^-$. В таком случае частицы, обозначенные символом B^- , являются двухзарядными анионами.

Выбор между этими двумя вариантами можно сделать на основании сопоставления кинетических данных при 25° при различных соотношениях концентраций соль : гидроокись. Эти результаты приведены в таблице.

Для опытов 1—3 значения $k_{эфф}$ при 25° рассчитаны на основании данных [5]. В [5] приведены значения $k_2 = \frac{W}{C_{соли} \cdot C_{кон}}$ при 44°, $k_2 = 3,9 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек, отклонение от среднего составляет 20% при изменении концентрации КОН в 100 раз и изменении соотношения концентрации соль : гидроокись от 1:10 до 10:1. Начальная концентрация соли в опытах 1—3 постоянна и равна 0,075 моль/л. В опыте 4 концентрация соли составляла $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Значения $k_{эфф}$ в опытах 5—7 получены в более разбавленных по сравнению с [1] растворах КОН, $C_{соли} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{кон} = (0,2—0,9)$ моль/л. Значения $k_{эфф}$ в опыте 8 получены экстраполяцией температурной зависимости константы скорости k_2 ($W = k_2 \cdot C_{соли} \cdot C_{кон}$), $E_{акт} = 111,2$ кДж/моль [5]. Приведенные константы скорости относятся к опытам, в которых концентрация соли изменялась от 0,25 до 0,016, а КОН — от 0,123 до 0,031 моль/л. Соотношение концентраций соль : гидроокись изменялось от 2 до 0,5.

Таблица

№ опыта	$C_{\text{КОН}}$, масс. %	$C_{\text{КОН}}$, моль/л	B_0	$C_{\text{Н}_2\text{O}}^{\text{своб}}/a_{\text{Н}_2\text{O}}$	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^{-1}$	$k_{\text{эфф}} \cdot a_{\text{Н}_2\text{O}}/b_0 \cdot C_{\text{Н}_2\text{O}}^{\text{своб}}$
пропаргил(γ-фенилпропаргил)пиперидиний						
1	0.042	0,0075	-2,125	1	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,87 \cdot 10^{-2}$
2	0,42	0,075	-1,18	1	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,12 \cdot 10^{-2}$
3	4,05	0,75	-0,26	0,957	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,66 \cdot 10^{-2}$
4	5,19	0,95	-0,145	0,956	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,66 \cdot 10^{-2}$
диметилпропаргил(γ-фенилпропаргил)аммоний						
5	1,15	0,2	-0,81	0,997	$1,54 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$
6	2,52	0,45	-0,475	0,985	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
7	4,90	0,9	-0,17	0,962	$5,06 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$
8	5,45	1,0	-0,115	0,955	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$
9	7,23	1,35	0,045	0,945	$8,65 \cdot 10^{-3}$	$8,25 \cdot 10^{-3}$
10	18,22	3,8	0,74	0,89	$4,47 \cdot 10^{-2}$	$9,12 \cdot 10^{-3}$

Примечание: 1. Опыты 1–3, 8 — по данным [5], 9, 10 — по данным [1].
 2. Значения b_0 в водных растворах КОН равны средней ионной активности $a_{\pm}$ [6]; b_0 рассчитаны с использованием $f_{\pm}$ по данным [7]. $a_{\text{Н}_2\text{O}}$ и $C_{\text{Н}_2\text{O}}^{\text{своб}}$ — по данным [8] и [9], соответственно. Концентрации „свободной“ воды приведены в относительных единицах $(C_{\text{Н}_2\text{O}}^{\text{своб}})_{\text{КОН}}/55,5$.

Из данных таблицы видно, что для солей I и II величина $\frac{k_{\text{эфф}} \cdot a_{\text{Н}_2\text{O}}}{b_0 \cdot C_{\text{Н}_2\text{O}}^{\text{своб}}} = \frac{k_{\text{нст}}}{K_p}$ практически сохраняет постоянство при значительных изменениях концентраций гидроокиси, соли и их соотношения, в частности, в опытах, в которых концентрация соли существенно выше концентрации основания в растворе. Следовательно, в области концентрации КОН до 25 масс. % степень ионизации солей с образованием карбаниона, действительно, мала и реакционноспособная форма B^- в реакции циклизации соответствует однозарядному иону, образуемому при отщеплении α-водородного атома γ-фенилпропаргильной группы.

В работах [1, 3] показано, что в концентрированных водных растворах КОН для некоторых солей, например, соли II, степень ионизации реагента значительна и выражение для зависимости $k_{\text{эфф}}$ от состава водно-щелочного раствора может быть представлено в форме (2):

$$k_{\text{эфф}} = \frac{\frac{k_{\text{нст}}}{K_p} \cdot b_0 \cdot C_{\text{Н}_2\text{O}}^{\text{своб}}/a_{\text{Н}_2\text{O}}}{1 + b_0/a_{\text{Н}_2\text{O}} \cdot K_p'} \quad (2)$$

Если в уравнении (2) $K_p = K_p$, то в значительной степени образуется реакционноспособный карбанион при отщеплении водородного атома группы 1 [1, 3]. Возможен другой случай: K_p —константа равновесного отщепления под действием щелочи ацетиленового атома водорода. Как и в первом варианте механизма, K_p —константа равновесия образования реакционноспособной формы B^- . Оба аниона при отщеплении атомов водорода групп 1 и 3 образуются из неионизованной молекулы соли.

Вывод работ [1, 3] о том, что в заметной степени образуется реакционноспособный карбанион B^- при отщеплении α -водородного атома γ -фенилпропаргильной группы, т. е. $K_p = K_p$, подтверждается данными по влиянию заместителей в фенильной группе на величину K_p [3]. Для диметилпропаргил (γ -фенилпропаргил) аммония $K_p = 115$ [1], диметилпропаргил (*m*-хлорфенилпропаргил) аммония—40,5 [3]. Введение хлора в *m*-положение бензольного кольца существенно облегчает ионизацию. По нашему мнению, такое сильное влияние заместителя на кислотность ацетиленового атома водорода маловероятно. Полученное изменение K_p при переходе от группы C_6H_5 к группе *m*- ClC_6H_4 согласуется с выводом работ [1, 3], что наиболее кислыми в молекулах солей, содержащих пропаргильную и γ -фенилпропаргильную группы, являются атомы водорода группы 1.

Экспериментальная часть

$k_{\text{эфф}}$ циклизации соли II в разбавленных водных растворах KOH получены спектрофотометрическим методом при 25°. Методика измерений описана в [1]. Соль II получена и очищена согласно [10].

ՊՐՈՊԱՐԳԻԼ ԵՎ γ -ՖԵՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼ ԽՄԲԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՆԻՐԻ ՄՈՆԵԿՈՒՆԵՐՈՒՄ $C-H$ ԿԱՊԵՐԻ ՀԱՐԱՐԵՐԱԿԱՆ ԹԹՎԱՑՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հ. Վ. ԱՏՈՄՅԱՆ, Ա. Բ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Ի. Ս. ԿԻՍԼԻՆԱ և Մ. Ի. ՎԻՆՆԻԿ

Համեմատված են պրոպարգիլ(γ -ֆենիլպրոպարգիլ)պիպերիդինիում- և դիմեթիլ(γ -ֆենիլպրոպարգիլ)ամոնիում բրոմիդների ցիկլման կինետիկայի վերաբերյալ եղած տվյալները, ինչպես նաև բենզոլի օդակում եղած տեղա- կալիչների ազդեցությունը իոնացման փուլի հավասարակշռության հաստա- տունի մեծության վրա: Ցույց է տրված, որ առավել թթվային է γ -ֆենիլպրո- պարգիլ խմբի $\alpha-C-H$ կապը:

THE COMPARATIVE ACIDITY OF C—H BONDS IN MOLECKULES OF AMMONIUM SALTS CONTAINING PROPARGYL AND γ -PHENYLPROPARGYL GROUPS

A. V. ATOMIAN, A. T. BABAYAN, I. S. KISLINA and M. I. VINNIK

The date concerning the cyclization kinetics of propargyl (γ -phenylpropargyl)piperidinium and dimethyl(γ -phenylpropargyl)ammonium bromides have been compared, as well as the effect of substituents in the benzene ring upon the equilibrium constant values in the ionization step has been investigated. The α -C—H bond in the γ -phenylpropargyl group has been found to be more acidic.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, А. В. Атомян, И. С. Кислина, М. И. Винник, Арм. хим. ж., 28, 958, (1975).
2. А. Т. Бабалян, И. А. Абрамян, А. В. Атомян, И. С. Кислина, М. И. Винник, Арм. хим. ж., 28, 965 (1975).
3. А. В. Атомян, Н. П. Чуркина, А. Т. Бабалян, И. С. Кислина, М. И. Винник, Изв. АН СССР, сер. хим., 3, 525 (1981).
4. И. А. Абрамян-Бабалян, М. А. Маркевич, И. С. Морозова, А. Т. Бабалян, ДАН Арм. ССР, 55, 218 (1972).
5. И. А. Абрамян-Бабалян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 25, 21 (1972).
6. М. I. Vinnik, Y. V. Molseyev, Tetrah., 19, 1441 (1963).
7. R. A. Robinson, R. M. Stokes, Trans. Far. Soc., 45, 612 (1949).
8. E. Shibata, I. Kobayashi, S. Fikina, J. Chem. Soc. Japan, 52, 404 (1931).
9. И. С. Кислина, В. Д. Майоров, Н. Б. Либрович, М. И. Винник, ЖФХ, 50, 2812 (1976).
10. А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабалян, ЖОрХ, 6, 1161 (1970).