

В.Д. СУТУЛА, академик В.А. КОПТЮГ

КВАНТОВОХИМИЧЕСКАЯ ТРАКТОВКА РАЗЛИЧНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СКОРОСТИ 1,2-СДВИГА МИГРАНТОВ К ИЗМЕНЕНИЮ ЭЛЕКТРОННОГО ДЕФИЦИТА В КАРБОНИЕВОМ ЦЕНТРЕ

При изучении зависимости между строением карбокатионов и скоростью их перегруппировок установлено (1), что величины свободной энергии активации 1,2-сдвигов некоторых мигрантов (R_m) в вырожденных перегруппировках арениевых ионов связаны линейными корреляционными соотношениями со значениями химического сдвига атома углерода — карбониевого центра в спектрах я.м.р. ^{13}C . Угловые коэффициенты соответствующих прямых различны для различных мигрантов, что указывает на неодинаковую чувствительность последних к изменению электронного дефицита в карбониевом центре.

Для выяснения характера зависимости угловых коэффициентов от природы мигранта используем теорию возмущений. В одноэлектронном приближении

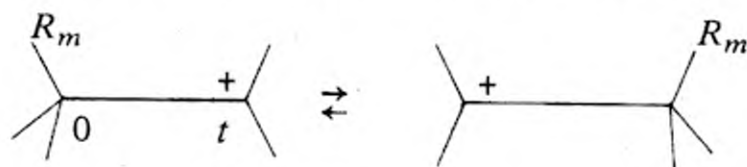
$$(1) \quad \Delta E = 2 \sum_k^{\text{зап}} \int \psi_k^* \Delta h \psi_k dx + 2 \sum_l \sum_k^{\text{св зап}} \frac{(\int \psi_l^* \Delta h \psi_k dx)^2}{\epsilon_k - \epsilon_l},$$

где ΔE — изменение электронной энергии; Δh — изменение одноэлектронного гамильтониана; ψ_k, ψ_l — молекулярные орбитали (м.о.); ϵ_k, ϵ_l — одноэлектронные энергии. Множитель 2 соответствует двукратному заполнению уровней. При представлении м.о. в виде линейной комбинации атомных орбиталей (а.о.) члены первого и второго порядков будут иметь вид:

$$(2) \quad 2 \sum_k^{\text{зап}} \sum_{l, j, \alpha, \lambda} c_{ki\alpha} c_{kj\lambda} \Delta h_{ij\alpha\lambda},$$

$$(3) \quad 2 \sum_l \sum_k^{\text{св зап}} \frac{(\sum_{ij\alpha\lambda} c_{li\alpha} c_{kj\lambda} \Delta h_{ij\alpha\lambda})^2}{\epsilon_k - \epsilon_l},$$

где i, j — номера атомов; α, λ — номера а.о. (φ); $\Delta h_{ij\alpha\lambda} = \int \varphi_{i\alpha} \Delta h \varphi_{j\lambda} dx$; $c_{li\alpha}, c_{kj\lambda}$ — коэффициенты в разложении м.о. по а.о.

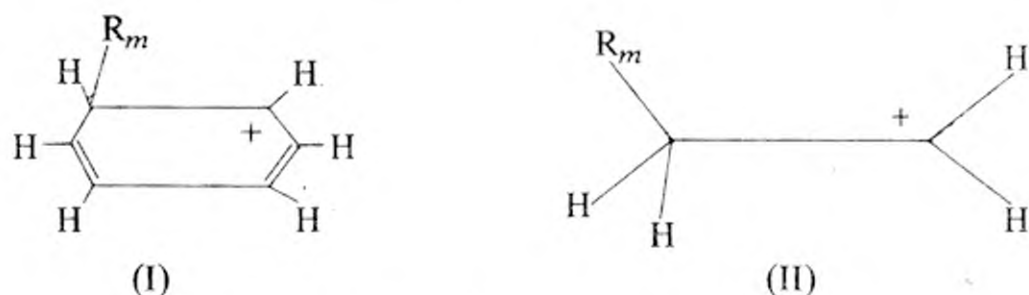


Возмущение вызвано смещением R_m в направлении карбониевого центра (см. схему). Таким образом, основной вклад в сумму по атомам будут давать матричные элементы с индексами m и t , учет которых мы ограничимся. Считая, далее, определяющими для данного процесса вклады от обменного взаимодействия и взаимодействия переноса заряда, в соответствии с полуэмпирическими теориями м.о. заменим матричные элементы $\Delta h_{m+\alpha\lambda}$ на $aS'_{m t \alpha \lambda}$ ($a = \text{const}$). В результате мы придем к двум индексам, индексу, характеризующему обменное взаимодействие (I_{ex}), и индексу, характеризующему взаимодействие переноса заряда (I_{ct}):

$$(4) \quad I_{ex} = 2 \sum_{m \alpha \lambda} P_{m t \alpha \lambda} S_{m t \alpha \lambda}.$$

$$(5) \quad I_{ct} = \left\{ \frac{[\sum_{m\alpha\lambda} (c_{m\lambda\alpha} c_{tk\lambda} S_{mt\alpha\lambda} + c_{mk\alpha} c_{tl\lambda} S_{mt\alpha\lambda})]^2}{|\epsilon_l - \epsilon_k|} \right\}_{\max},$$

где $P_{mt\alpha\lambda}$ — порядок связи; $S_{mt\alpha\lambda}$ — интеграл перекрывания. В случае межмолекулярных взаимодействий для индекса, аналогичного I_{ct} , обычно учитывают только вклад от наименьшей разности $\epsilon_l - \epsilon_k$. В нашем случае величина I_{ct} определяется еще и локализацией электронных облаков. Поэтому мы учитываем наибольшее слагаемое в сумме по k и l , что обозначено значком "max". Теоретический анализ проведен нами на примере вырожденных перегруппировок 1- R_m -бензолониевых и 1- R_m этильных катионов (I_{a-2} и II_{a-2} соответственно):



а) $R_m = H$; б) $R_m = CH_3$; в) $R_m = Cl$; г) $R_m = NO_2$

Расчеты проведены расширенным методом Хюккеля ⁽²⁾ (PMX): базис — одноэкспонентные а.о. Слейтера; $H_{\mu\mu}$ — по данным работы ⁽³⁾; $H_{\mu\nu} = 0,5 kS_{\mu\nu}$ ($H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}$); $\kappa = 1,76$. При расчетах использованы следующие геометрические характеристики: ион Ia — углы в кольцевом sp^3 -гибридном узле тетраэдрические, длины связей $l_{C_1-C_2} = 1,5 \text{ \AA}$; $l_{C_1-H} = 1,124 \text{ \AA}$ ⁽⁴⁾; остальные параметры приняты равными параметрами молекулы бензола; ион Ib — за основу принята геометрия гептаметилбензолониевого иона ⁽⁵⁾, которая упрощена следующим образом: кольцо взято плоским; $\angle R_m C_1 H = 112^\circ$; $l_{R_m-C_1} = 1,54 \text{ \AA}$; $\angle C_1 C_2 C_3 = 116^\circ$; $\angle C_1 C_2 H = 118^\circ$; длины связей $C_1 C_2 - 1,49 \text{ \AA}$, $C_2 - C_3 - 1,35 \text{ \AA}$, $C_3 - C_4 - 1,4 \text{ \AA}$, остальные геометрические характеристики приняты равными параметрам молекулы бензола; ион Ib — $l_{C_1-C_1} = 1,77 \text{ \AA}$, остальные характеристики такие же, как у иона Ib; ион Ig: $l_{C_1-N} = 1,47 \text{ \AA}$, $l_{N-O} = 1,22 \text{ \AA}$, $\angle ONO = 135^\circ$, остальная часть, как в случае иона Ib, причем плоскость нитрогруппы перпендикулярна плоскости кольца, что соответствует минимуму энергии из расчета PMX; ион IIa — геометрия принята согласно расчету неэмпирическим методом ⁽⁶⁾; ион IIб — рассмотрены два варианта, соответствующие данным расчетов неэмпирическими методами ⁽⁷⁾: 1) $C_2 C_1 R_m = 83,4^\circ$, 2) $C_2 C_1 R_m = 101,5^\circ$; ион IIв — рассмотрены два варианта: 1) геометрия такая же как для иона IIa за исключением того, где $l_{C_1-C_1} = 1,77 \text{ \AA}$, $\angle C_2 C_1 Cl = 80^\circ$ (это значение получено из минимума энергии при расчете PMX), 2) то же, но $\angle C_2 C_1 Cl = 102^\circ$; ион IIг — геометрия остова такая же, как для иона IIa, $l_{C-N} = 1,47 \text{ \AA}$; $\angle C_2 C_1 R_m = 100^\circ$, плоскость группы NO_2 перпендикулярна плоскости $C_2 C_1 N$, что соответствует минимуму энергии при расчете PMX при варьировании угла $C_2 C_1 R_m$ и положения плоскости группы NO_2 ; геометрия группы NO_2 такая же, как и в случае иона Ig.

На рис. 1 а и б представлены результаты расчетов индексов I_{ex} и I_{ct} в зависимости от заряда карбониевого центра, $q_t = q_t^{oct} - \sum_{k\lambda} c_{kt\lambda}^2$; $q_t^{oct} = 4$. Оба индекса предсказывают следующий порядок расположения мигрантов по возрастанию чувствительности скорости 1,2-сдвига к изменению электронного дефицита в карбониевом центре: $NO_2 < H < CH_3 \leq Cl$. Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные о зависимости скоростей 1,2-сдвигов метильной и нитрогрупп, а также атомов водорода и хлора в вырожденных перегруппировках

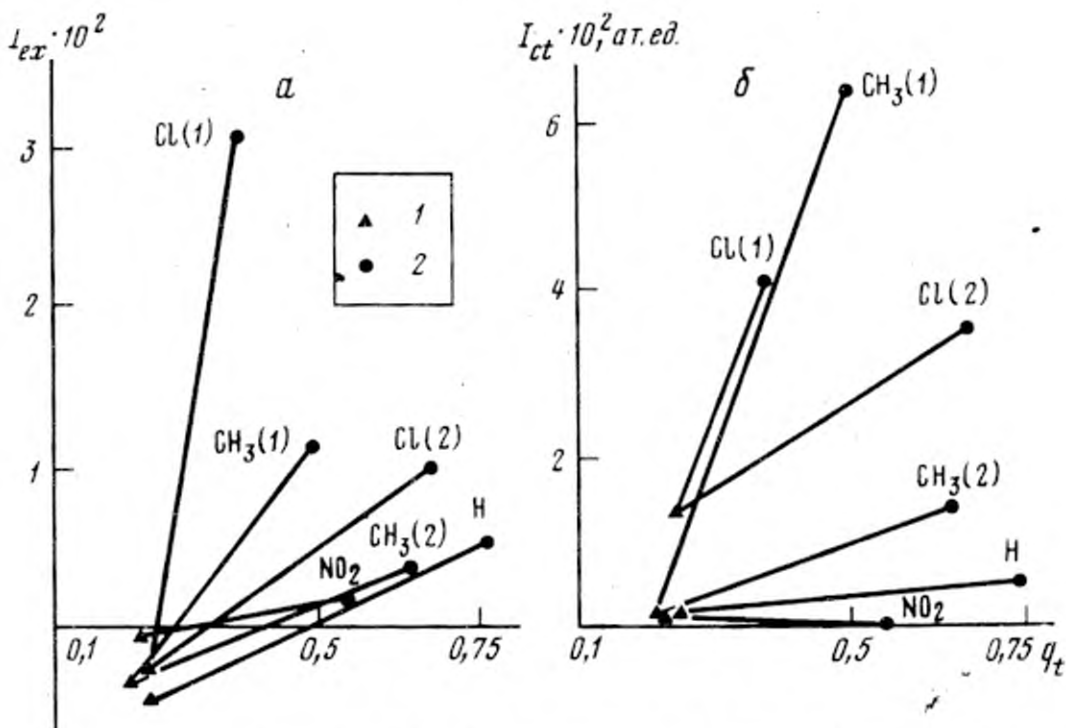


Рис. 1. Зависимость индекса I_{ex} (а) и I_{ct} (б) от заряда карбониевого центра q_t . 1 – ионы Ia–г, 2 – ионы IIa–г. В скобках указаны номера вариантов набора геометрических характеристик иона

метилзамещенных арениевых ионов приводят к следующему ряду: $H < NO_2 < CH_3 < Cl$. Оба ряда, теоретический и экспериментальный, в основном соответствуют друг другу. Свойства группы NO_2 , по-видимому, не вполне удовлетворительно описываются методом PMX, который преувеличивает смещение электронов от атома N к атому O и тем самым занижает электроннодонорную способность атома азота, что в свою очередь приводит к занижению предсказываемой величины углового коэффициента.

Использованные нами индексы I_{ex} и I_{ct} характеризуют донорно-акцепторное взаимодействие мигранта и карбониевого центра. Индекс I_{ex} , соответствующий обменному вкладу в энергию взаимодействия (ΔE_{ex}), при возрастании q_t изменяет знак. При малых q_t ($I_{ex} < 0$, $\Delta E_{ex} > 0$) ситуация соответствует отталкиванию заполненных оболочек. С ростом q_t на атоме C_t возникает дефицит электронной плотности, и карбониевый центр начинает проявлять свойства акцептора ($I_{ex} > 0$, $\Delta E_{ex} < 0$). Такое поведение должно наиболее отчетливо проявляться при наличии у мигранта избытка электронной плотности, за счет которой может образоваться связь с акцептором. Примером такого мигранта является атом хлора. Индекс I_{ct} , в отличие от индекса I_{ex} , зависит также от разности энергий взаимодействующих орбиталей, между которыми происходит перенос заряда. Он всегда положителен ($\Delta E_{ct} < 0$). Возрастание I_{ct} с ростом q_t обусловлено, по-видимому, снижением энергии акцепторного уровня и увеличением локализации соответствующей м.о.

Выражаем благодарность В.Г. Шубину за обсуждение работы в процессе ее выполнения.

Новосибирский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
9 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г.И. Бородкин, М.М. Шакиров и др., Журн. орг. хим., т. 12, 1297 (1976); т. 14, 321, 989 (1978). ² R. Hoffman, J.Chem.Phys., v. 39, 1397 (1963). ³ H. Bash, A. Viste, H. Gray, ibid., v. 44, 10 (1966). ⁴ E. Hegstrand, Acta chem.scand., v. 24, 3687 (1970). ⁵ N. Baenziger, A. Nelson, J.Am.Chem.Soc., v. 90, 6602 (1968). ⁶ D. Dixon, W. Lipscomb, J.Am.Chem.Soc., v. 95, 2853 (1973). ⁷ L. Radom, J. Pople et al., J.Am.Chem.Soc., v. 94, 311 (1972).