

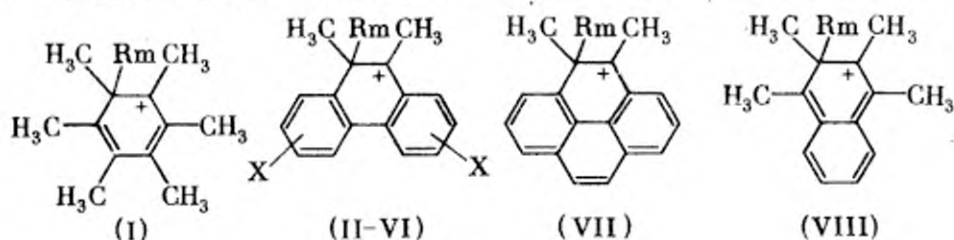
Г.И. БОРОДКИН, академик В.А. КОПТЮГ, В.Г. ШУБИН

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ ПЕРЕГРУППИРОВОК КАРБОКАТИОНОВ, ОСУЩЕСТВЛЯЮЩИХСЯ ПУТЕМ 1,2-СДВИГА МИГРАНТА

Для количественного описания сигматропных перегруппировок, осуществляющихся путем 1,2-сдвига мигранта к электронодефицитному атому углерода (карбониевому центру), весьма плодотворным является подход, заключающийся в разделении карбокатиона на два структурных фрагмента — мигрант (R_m) и остов — и в установлении зависимостей между строением этих фрагментов и скоростью перегруппировки (см., например, (1)). В рамках этого подхода для некоторых серий аренииевых ионов (I–VIII, $R_m = H, CH_3, C_6H_5$) найдены (1–3) линейные корреляционные соотношения вида:

$$y = a(R_m) + b(R_m) \delta C^+,$$

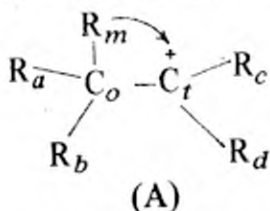
где $y = \Delta G^\ddagger, \lg k$ или E_a , δC^+ — химический сдвиг атома углерода карбониевого центра, а $a(R_m), b(R_m)$ — коэффициенты, зависящие от природы мигранта.



X = H (II); 2,7-Br₂ (III); 3,6-Br₂ (IV);
 3,6-(CH₃)₂ (V); 3,6-(CF₃)₂ (VI).

$R_m = H(a), CH_3(b), C_2H_5(\theta), C_6H_5(z), n\text{-}CH_3C_6H_4(d), n\text{-}CF_3C_6H_4(e),$
 $m\text{-}CF_3C_6H_4(\kappa), n\text{-}ClC_6H_4(\varepsilon), n\text{-}FC_6H_4(u), m\text{-}FC_6H_4(\kappa), Br(l),$
 $Cl(m), NO_2(n).$

В данной работе рассматривается возможность количественного описания перегруппировок карбокатионов в рамках более общих корреляционных соотношений, охватывающих ионы с разными мигрантами. В основе этого рассмотрения лежит предположение о том, что свободная энергия активации 1,2-сдвига в ионах, имеющих однотипное окружение у атомов C_o и C_f (структура А), определяется



затратами энергии, связанными с удлинением и деформацией связи $C_o - R_m$ при достижении переходного состояния (E_1) и сродством мигранта R_m к карбониевому центру (E_2), причем эта зависимость имеет линейный характер:

$$\Delta G^\ddagger = c + dE_1 + eE_2.$$

В качестве параметров, характеризующих составляющие E_1 и E_2 , мы попытались использовать соответственно энергию разрыва связи $C-R_m$ в соединениях CH_3R_m ($E_{св}$) и сродство этих соединений к протону (PA_{H^+})*, приняв, что для серии од-

Кинетические характеристики 1,2-сдвига мигрантов R_m в ионах I–VIII, энергии разрыва колебаний фрагментов C–C– R_m

R_m	$E_{св}^{(7)}$, ккал/моль	$K_{деф}^{(8)}$, мдин·А/ рад ²	$PA_{H^+}^{(9, 10)}$, ккал/моль	ΔG^\ddagger , ккал/моль (1–3, 6)		
				I	II	
H (a)	104,0	0,55	128,2	10,8	8,7	
				11,1	8,5	
CH ₃ (б)	88,3	0,8	139,7	18,1	11,5	
				17,9	11,6	
C ₂ H ₅ (в)	84,5	0,8	147,8	16,0	10,0	
				16,0*	10,1	
C ₆ H ₅ (г)	99	1,10	175,9	17,2	9,8	
				16,8	9,4	
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ (д)	99	1,10	186,5	16,3	8,9	
				15,9	7,6	
<i>n</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ (е)	99	1,10	165,8		12,8	
					12,1	
<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄ (ж)	99	1,10	167,6	20,0		
				19,8		
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ (з)	99	1,10	177,0	17,9	10,3	
				17,7	9,9	
<i>n</i> -FC ₆ H ₄ (и)	99	1,10	176,8		9,7	
					9,3	
<i>m</i> -FC ₆ H ₄ (к)	99	1,10	171,0		11,8	
					11,4	
Br (л)	69,7		163	9,2		
				9,5		
Cl (м)	83,6	0,82	160	14,7	6,3*	
				14,9	~ 6,3*	

Примечания: 1. Принято, что $E_{св} (C_6H_5-CH_3) = E_{св} (XC_6H_4-CH_3)$. 2. Сродство к протону атома углерода, непосредственно связанного с группой CH₃ в соединениях XC₆H₄CH₃, найдено по аддитивной схеме с использованием корреляционной зависимости: $PA_{H^+} = (180,1 \pm 1,6) - (20,2 \pm 2,4) \cdot \sigma^+_{X^+}$, $r = -0,959$, $s = 3,2$, полученной по данным П. Кебарле с сотр. (9) для

нотипных ионов выполняется следующее соотношение:

$$E_2 = f + gq_t^+ (m + nPA_{H^+}),$$

где q_t^+ — π -электронный дефицит в карбониевом центре. Величины q_t^+ для серии родственных ионов I–VIII можно приближенно выразить следующим образом, ср. (5):

$$q_t^+ \approx \frac{\delta C^+ - 130}{180},$$

где δC^+ — химический сдвиг атома углерода карбониевого центра в м.д. от ТМС.

* Логичнее было бы использовать сродство к метильному катиону (4), однако сведения об этом параметре весьма ограничены.

связи и сродство к протону соединений R_m-CH_3 , силовые постоянные деформационных

ΔG^\ddagger , ккал/моль (¹⁻³ , ⁶)					
III	IV	V	VI	VII	VIII
	$\frac{8,8}{8,6}$	$\frac{9,8}{9,6}$	$\frac{6,5}{6,8}$		
$\frac{10,9}{10,4}$	$\frac{11,6}{11,2}$	$\frac{13,4}{13,2}$	$\frac{9,7}{8,7}$	$\frac{11,7}{11,5}$	$\frac{22,7^*}{22,7^*}$
$\frac{8,7}{7,8}$	$\frac{9,8}{8,9}$	$\frac{11,9}{11,2}$	$\frac{6,5}{6,3}$	$\frac{9,9}{9,5}$	

соединений XC_6H_5 ($X = H, CH_3, C_2H_5, Cl, F, OH, OHC_3, NH_2$); при этом принято, что $\sigma_{1-CH_3}^+ = 0,1$ (¹¹). 3. Значения ΔG^\ddagger над чертой — для 25 °С, под чертой — для -110 °С. Звездочкой помечены случаи, где принято, что значение ΔG^\ddagger не зависит от температуры.

Сопоставление величин свободной энергии активации 1,2-сдвига мигрантов $CH_3, C_2H_5, X-C_6H_4, Cl, Br$ с соответствующими величинами $E_{св}, \delta C^+$ и PA_{H^+} (табл. 1) приводит к следующим корреляционным зависимостям* (см. также рис. 1):

$$(1) \quad \Delta G_{25^\circ}^\ddagger = 0,9 + 0,329 E_{св} - 0,00129 PA_{H^+} (\delta C^+ - 130),$$

$$r = 0,987, \quad s = 0,7, \quad n = 29;$$

* В качестве величины δC^+ использованы данные для ионов в $R_m = CH_3$ (^{1, 3}): 196,7 (Iб), 232,8 (IIб), 234,0 (IIIб), 232,5 (Vб), 224,5 (Vб), 244,7 (VIб), 231,3 (VIIб), 168,6 (VIIIб). Член вида $c_1 (\delta C^+ - 130)$ опущен, поскольку его вклад оказался незначительным.

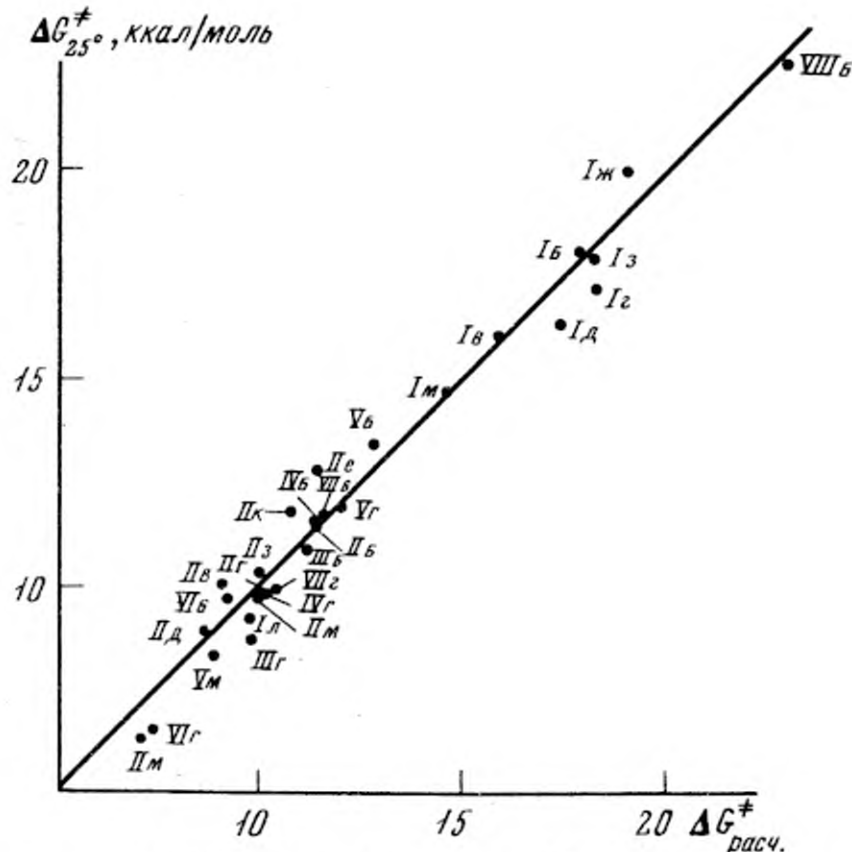


Рис. 1. Сопоставление экспериментально найденных (ΔG_{25}^{\ddagger}) и рассчитанных по соотношению (1) значений свободной энергии активации 1,2-сдвига мигрантов R_m (CH_3 , C_2H_5 , $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4$, Br , Cl) в ионах (I) – (VIII). Прямая проведена через начало координат под углом 45° .

$$(2) \quad \Delta G_{-110}^{\ddagger} = 2,6 + 0,313 E_{\text{св}} - 0,00133 PA_{\text{H}^+} (\delta C^+ - 130),$$

$$r = 0,985, \quad s = 0,8, \quad n = 29.$$

Этим зависимостям не подчиняются значения свободных энергий активации 1,2-сдвигов атома водорода (ионы Ia–Via), что по-видимому, обусловлено повышенной легкостью деформации фрагмента $\text{C}_t-\text{C}_o-\text{H}$ по сравнению с другими фрагментами $\text{C}_t-\text{C}_o-R_m$ (см. табл. 1). Действительно, если в качестве характеристики члена E_1 вместо энергии связи использовать силовую постоянную деформационного колебания фрагмента $\text{C}_t-\text{C}_o-R_m$, то можно получить более общие корреляционные соотношения, охватывающие ионы Ia–к, м, II–VIII (табл. 1)*:

$$(3) \quad \Delta G_{25}^{\ddagger} = 17,1 + 14,5 K_{\text{деф}} - 0,00127 PA_{\text{H}^+} (\delta C^+ - 130),$$

$$r = 0,963, \quad s = 1,1 \quad n = 33;$$

$$(4) \quad \Delta G_{-110}^{\ddagger} = 18,0 + 13,9 K_{\text{деф}} - 0,00131 PA_{\text{H}^+} (\delta C^+ - 130),$$

$$r = 0,964, \quad s = 1,1, \quad n = 33.$$

Однако качество корреляционных соотношений (3) и (4) заметно ниже, чем зависимостей (1) и (2).

При использовании корреляционных зависимостей (1–4) могут возникнуть трудности в определении величин PA_{H^+} . Например, для $R_m = \text{NO}_2$ экспериментальная величина PA_{H^+} относится, видимо, к присоединению протона к атому кисло-

* Для вычисления $K_{\text{деф}}$ можно также использовать соотношение А.И. Финкельштейна (¹²). Полученные при этом корреляционные зависимости, охватывающие весь набор ионов (I)–(VIII), по своему качеству аналогичны зависимостям (3), (4).

рода, а для описания 1,2-сдвига группы NO_2 необходимо знание величины, характеризующей сродство к протону атома азота. В таких случаях целесообразно оценивать значение PA_{H^+} обратным расчетом по соотношениям (1)–(4). Например, для 1,2-сдвига группы NO_2 в ионе In $\Delta G^\ddagger_{10^\circ} = 12,5$ ккал/моль (¹³), что при $E_{\text{св}} = 61,3$ ккал/моль (⁷) дает $PA_{\text{H}^+} = 104,7$ ккал/моль. Используя это значение PA_{H^+} , находим для 1,2-сдвига группы NO_2 в ионах Пн и Vн свободные энергии активации, равные соответственно 7,5 и 8,6 ккал/моль, что довольно близко к экспериментальным значениям: 7 и 9,9 ккал/моль (¹³)*.

Можно полагать, что соотношения типа (1–4) будут выполняться и для более широкого круга перегруппировывающихся структур. Таким образом, открываются новые возможности в количественном описании перегруппировок карбокатионов, осуществляющихся путем 1,2-сдвига различных мигрантов.

Новосибирский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирский государственный университет
им. Ленинского комсомола

Поступило
22 IV 1980

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В.Г. Шубин, В.А. Коптюг, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, № 4, в. 2, 131 (1976).
- ² Г.И. Бородкин, М.М. Шакиров и др., Журн. орг. хим., т. 14, 321, 989 (1978). ³ С.В. Морозов, М.М. Шакиров и др., там же, т. 15, 770 (1979). ⁴ Interactions Between Ions and Molecules, N.Y., 1974, p. 413. ⁵ В.И. Маматюк, А.Н. Децина, В.А. Коптюг, Журн. орг. хим., т. 12, 739 (1976).
- ⁶ В.Ф. Локтев, Д.В. Корчагина и др., Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, № 12, в. 5, 146 (1978).
- ⁷ Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, М., "Наука", 1974. ⁸ А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика, М., "Мир", 1976. ⁹ Ann. Rev. Phys. Chem., v. 28, 445 (1977). ¹⁰ J.L. Beauchamp, D. Holtz et al., J. Am. Chem. Soc., v. 94, 2798 (1972).
- ¹¹ В.А. Коптюг, В.И. Бураев, Журн. орг. хим., т. 14, 18 (1978). ¹² А.И. Финкельштейн, ЖФХ, т. 21, 1243 (1947); т. 51, 2417 (1977). ¹³ В.Ф. Локтев, Д.В. Корчагина, В.Г. Шубин, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, № 6 (1980).