

УДК 547.246

ХИМИЯ

О. М. ЦЕФЕДОВ, С. П. КОЛЕСНИКОВ, Б. Л. ПЕРЛЬМУТТЕР, А. П. ИОФФЕ
О МЕХАНИЗМЕ ВНЕДРЕНИЯ ДИХЛОРГЕРМИЛЕНА — АНАЛОГА
ДИХЛОРКАРБЕНА В СВЯЗИ С — Cl

(Представлено академиком М. И. Кабачником 7 II 1973)

Дихлоргермилен, генерируемый диоксано́вым комплексом $C_4H_8O_2 \cdot GeCl_2$ (1), внедряется в связи C—Hal различных галоидорганических соединений с образованием соответствующих органотригалогерманов (1). В данной работе на примере реакций комплекса I с бензилхлоридами $RC_6H_4CH_2Cl$ ($R=H, n-CH_3, n-Br, n-Cl, m-CF_3$) изучен механизм внедрения $GeCl_2$ в связи C—Cl.

Предварительное изучение зависимости скорости реакции комплекса I с бензилхлоридом от концентрации компонентов показало, что реакция

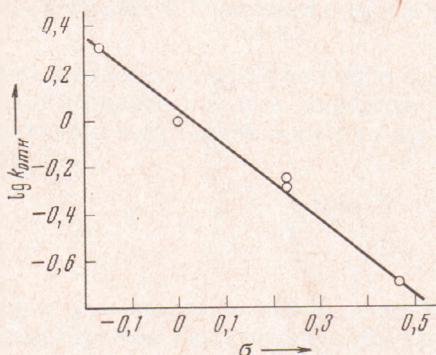


Рис. 1. Зависимость $\lg k_{отн}$ от σ -констант

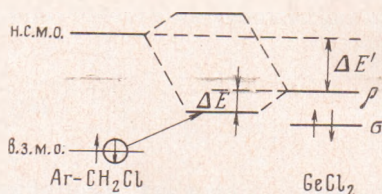


Рис. 2. Взаимодействие орбиталей дихлоргермилена и бензилхлоридов

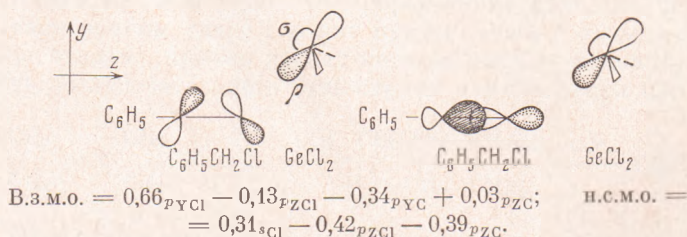
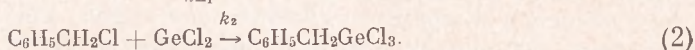
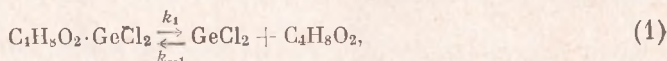


Рис. 3. Рассчитанная структура в.з.м.о. и н.с.м.о. бензилхлорида в области связи С—Cl

имеет первый порядок по бензилхлориду и зависит от концентрации комплекса в соответствии с уравнениями (1) и (2), причем лимитирующей является стадия (2):



Свойства замещенных бензилтрихлоргерманов и бензилтриметилгерманов

Соединения $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{R}'$		Т. кип., °C (мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	C, %		H, %		Ge, %		Hal, %	
R	R'				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
<i>n</i> -CH ₃	Cl	151 (25)	1,5619	1,4743	32,44	30,89	3,53	3,34	25,03	26,68	38,39	39,09
<i>n</i> -Br	Cl	179 (23)	1,5978	1,8283	24,68	24,09	1,91	1,74	20,11	20,80	52,51	53,38
<i>n</i> -Cl	Cl	169 (27)	1,5787	1,6265	29,02	27,60	2,19	1,98	22,87	23,84	46,12	46,58
<i>m</i> -CF ₃	Cl	139 (29)	1,5039	1,5820	—	—	—	—	21,56	21,47	48,25	48,31
<i>n</i> -CH ₃	CH ₃	104 (20)	1,5110	1,0710	58,91	59,20	7,71	8,15	33,74	32,57	—	—
<i>n</i> -Br	CH ₃	134 (20)	1,5485	1,3959	41,56	41,74	5,15	5,25	25,08	25,23	27,44	27,78
<i>n</i> -Cl	CH ₃	125 (23)	1,5299	1,2064	49,90	49,37	6,21	6,21	29,87	29,84	14,85	14,58
<i>m</i> -CF ₃	CH ₃	78 (10)	1,4639	1,2302	47,81	47,72	5,30	5,46	26,11	26,22	20,55	20,60

Поскольку характер зависимости относительных констант скорости от σ -констант изменяющегося заместителя дает определенную информацию о механизме реакции, мы изучили сравнительную реакционную способность замещенных бензилхлоридов по отношению к комплексу I. Используемые для этой цели так называемые конкурирующие реакции проводили при 132° в течение 3 час. при мольном соотношении $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ (применялся во всех опытах в качестве стандарта), замещенного бензилхлорида и комплекса I, равном 10:10:1; растворителем служил хлорбензол (20 мл на 2,5 г I). Специальными опытами было показано, что в выбранных условиях I легко реагирует с бензилхлоридами с образованием соответствующих $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{GeCl}_3$ (выходы 80–95%), последние стабильны в условиях опытов, а растворитель инертен. Выходы образующихся в конкурирующих реакциях бензилтрихлоргерманов определяли методом г.ж.х. с использованием калибровочных графиков*. Затем реакционные смеси обрабатывали избытком CH_3MgBr в эфире и после обычной обработки и отгонки эфира вновь анализировали с помощью г.ж.х. При этом выходы $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{GeCl}_3$, определенные этими двумя путями, совпадали с точностью до 1%. Из полученных данных были вычислены, согласно (2), относительные константы скорости, причем $k_{\text{отн}}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ была принята за 1 (см. табл. 1).

Зависимость значений $\lg k_{\text{отн}}$ от констант Гаммета показана на рис. 1 и выражается следующим уравнением $\lg k_{\text{отн}} = 0,0551 - 1,54 \sigma$ (коэффициент корреляции $r = 0,995$). Наклон прямой дает значение $\rho = -1,54 \pm 0,055$. Полученные данные свидетельствуют о том, что имеет место электрофильная атака дихлоргермилена на связь C—Cl, причем в переходном состоянии происходит некоторое разделение зарядов с δ^+ на ациклическом C-атоме молекулы $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$. Свойства и данные анализа полученных бензилтрихлоргерманов и бензилтриметилгерманов приведены в табл. 2.

Далее нами был проведен квантовохимический расчет *n*-замещенных бензилхлоридов в рамках расширенного метода Хюккеля (4), который

Таблица 1

Относительные константы скорости реакции внедрения GeCl_2 в связи C—Cl бензилхлоридов

Значение R в $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	Значение σ заместителя согласно (2)	$k_{\text{отн}}$
<i>n</i> -CH ₃	—0,17	2,08
H	0,00	1,00
<i>n</i> -Cl	0,23	0,55
<i>n</i> -Br	0,23	0,52
<i>m</i> -CF ₃	0,47	0,20

* Анализ г.ж.х. проводили на хроматографе ЛХМ-8МД; стальная колонка 200 × 0,3 см с 15% СКТФ ФТ-100 на силинизированном хромосорбе — W, 100–130°, газ-носитель He.

Квантовохимические параметры *n*-замещенных бензилхлоридов и их корреляции с $\lg k_{\text{отн}}$

Параметры бензилхлоридов $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	Заместитель R				Коэфф. корреляции с $\lg k_{\text{отн}}$
	CH ₃	H	Cl	Br	
$\lg k_{\text{отн}}$	0,318	0,000	-0,260	-0,284	—
Заряд на атоме Cl	-0,219	-0,217	-0,228	-0,227	0,827
Заряд на атоме C	-0,069	0,007	0,063	0,062	0,867
Порядок связи C—Cl	0,566	0,619	0,621	0,621	0,920
Энергия в.з.м.о., центрированной на связи C—Cl, эв.	-12,193	-12,237	-12,139	-12,015	0,703
Энергия н.с.м.о., центрированной на связи C—Cl, эв.	2,827	3,459	3,814	3,815	0,993
Энергия возбуждения связи C—Cl, эв.	15,120	15,696	15,953	15,929	0,947
Относительная энергия гомолитиче- ского разрыва связи C—Cl, ккал/моль	1,3	0	5,6	23,6	0,660

указал на «превосходную» ($r = 0,993$) корреляцию $\lg k_{\text{отн}}$ с энергией нижней свободной м.о. (н.с.м.о.), центрированной на связи C—Cl. При этом другие расчетные параметры реакционного центра, так же как и энергия гомолитического разрыва связи C—Cl, показывают в лучшем случае лишь «удовлетворительную» корреляцию с $\lg k_{\text{отн}}$ (табл. 3).

Очевидно, весь набор экспериментальных и расчетных данных может быть интерпретирован с учетом правил пространственного взаимодействия орбиталей (⁵). Так, в переходном состоянии рассматриваемой реакции н.с.м.о. бензилхлорида взаимодействует с вакантной *p*-орбиталью дихлоргермилена, стабилизируя последнюю; этот процесс сопровождается переносом электрона на стабилизированную орбиталь и перестройкой структуры реагентов (рис. 2). При этом стабилизация вакантной *p*-орбитали дихлоргермилена ΔE обратно пропорциональна разности энергии этой орбитали и н.с.м.о. $\Delta'E$, что и объясняет найденную корреляцию.

Предположение о преимущественном взаимодействии *p*-орбитали дихлоргермилена с н.с.м.о., а не с верхней занятой м.о. (в.з.м.о.) подтверждается и анализом симметрии последних. При этом геометрия переходного состояния принималась сходной с рассчитанной для внедрения метилена в C—H-связь (⁶). Из рис. 3 видно, что перекрывание *p*-орбитали дихлоргермилена в переходном состоянии может быть достигнуто лишь с н.с.м.о. Введение заместителей не изменяет структуру н.с.м.о. и в.з.м.о. бензилхлоридов.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 I 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. П. Колесников, Б. Л. Перльмуттер, О. М. Нефедов, ДАН, 196, 594 (1971). ² W. von E. Doering, W. A. Henderson, J. Am. Chem. Soc., 80, 5274 (1958). ³ G. B. Barlin, D. D. Perrin, Quart. Rev. (London), 20, 75 (1966). ⁴ R. Hoffman, J. Chem. Phys., 39, 1397 (1963). ⁵ R. Hoffman, Acc. Chem. Res., 4, 1 (1971). ⁶ R. C. Dobson, D. M. Hayls, R. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., 93, 6188 (1971).