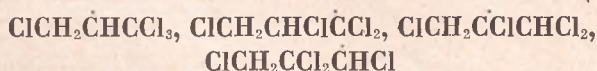


УДК 547.794.412.72

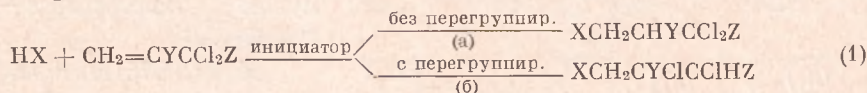
ХИМИЯ

Д. А. БОЧВАР, Р. Г. ГАСАНОВ, А. М. ГЮЛЬМАЛИЕВ,  
И. В. СТАНКЕВИЧ, член-корреспондент АН СССР Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

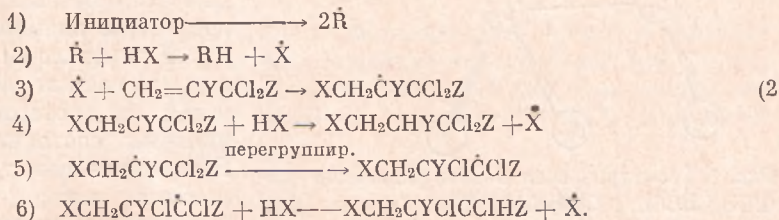
# К ОЦЕНКЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ РАДИКАЛОВ



Радикальное присоединение аддендов  $\text{HX}$  к полихлоралкенам  $\text{CH}_2=\text{CYCCl}_2\text{Z}$ , где  $\text{Y} = \text{H}, \text{Br}, \text{Z} = \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{F}$ , в одних случаях течет без перегруппировки с образованием аддуктов 1,2-присоединения (1а)), в других — с перегруппировкой и образованием «аномальных» продуктов 1,3-присоединения (1б)); в ряде случаев имеет место образование как перегруппированных, так и неперегруппированных соединений (<sup>1, 2</sup>).

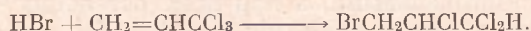


Перегруппированные продукты образуются в результате изомеризации промежуточных радикалов с 1,2-миграцией атома хлора (стадия 5, схема (2)):

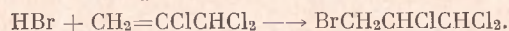


Недавно (<sup>3</sup>) на примере радикального присоединения брома к 3,3,3-трихлорпропену удалось методом э.н.р. установить образование радикалов двух указанных выше типов.

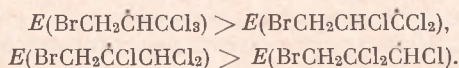
Примером реакции, текущей с перегруппировкой, является взаимодействие  $\text{HBr}$  с 3,3,3-трихлорпропеном, в присутствии перекиси бензоила, приводящее к образованию перегруппированного соединения (<sup>4</sup>):



Примером реакции, текущей без перегруппировки, является радикальное присоединение  $\text{HBr}$  к 3,3,3-трихлорпропену (<sup>5</sup>):



Авторами (<sup>1, 2</sup>) предположено, что течение рассматриваемых реакций с перегруппировкой или без нее, а также степень перегруппировки в основном зависят от относительной стабильности неперегруппированных и перегруппированных радикалов. В частности, в приведенных двух примерах полная энергия  $E(\dot{\text{R}})$ , характеризующая стабильности неизомеризованных и изомеризованных радикалов, должна удовлетворять неравенствам:



Полная энергия изолированного радикала может быть приближенно оценена методами квантовой химии. Такой подход позволяет качественно оценить возможность перегруппировки. В настоящей статье эта задача решается на примере радикалов  $\text{ClCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCCl}_3$  (I),  $\text{ClCH}_2\text{CHCl}\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$  (II),  $\text{ClCH}_2\dot{\text{C}}\text{ClCHCl}_2$  (III) и  $\text{ClCH}_2\text{CCl}_2\dot{\text{C}}\text{HCl}$  (IV).

В валентном приближении расширенным методом Хюккеля (р.м.х.) вычислены полные электронные энергии радикалов I—IV\*. Найденные

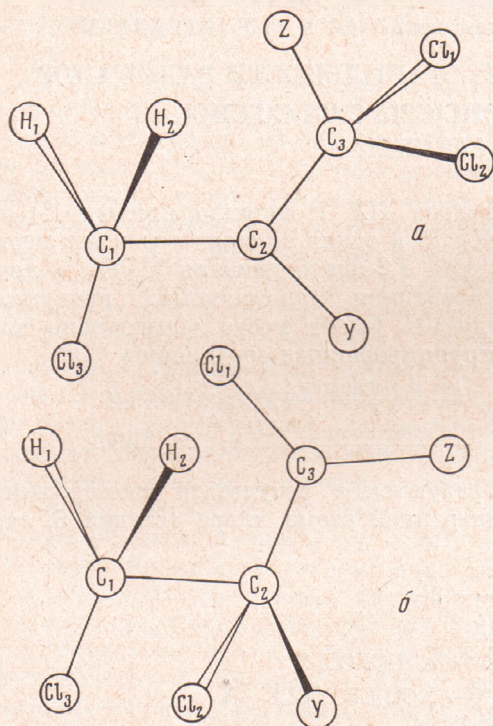


Рис. 1. Геометрическая модель радикалов для  $\text{ClCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCCl}_3$ ,  $\text{ClCH}_2\dot{\text{C}}\text{ClCHCl}_2$  (а) и для  $\text{ClCH}_2\text{CHCl}\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClCH}_2\text{CCl}_2\dot{\text{C}}\text{HCl}$  (б)

можно разделить на группы А и Б. В первой из них (А) свободную валентность имеет средний ( $\text{C}_2$ ) углеродный атом (I, III), а во второй — свободную валентность имеет крайний ( $\text{C}_3$ ) углеродный атом (II, IV). Валентные углы при углеродном атоме, который имеет свободную валентность, выбраны тригональными, а при всех остальных — тетраэдрическими. Длины связей приняты равными:  $r_{\text{C}-\text{C}} = 1,54 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{C}-\text{Cl}} = 1,77 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{C}-\text{H}} = 1,09 \text{ \AA}$ . Геометрическая модель, выбранная для расчета электронной структуры радикалов группы А, представлена на рис. 1а, а для группы Б на рис. 1б.

Радикал, представленный на рис. 1а, имеет плоскость симметрии, совпадающую с плоскостью рисунка. Атомы  $\text{C}_{(1)}$ ,  $\text{C}_{(2)}$ ,  $\text{C}_{(3)}$ ,  $\text{Cl}_3$ , Y (H или Cl) и Z (H или Cl) находятся в этой плоскости. Атомы  $\text{H}_{(1)}$ ,  $\text{Cl}_{(1)}$  и  $\text{H}_{(2)}$ ,  $\text{Cl}_{(2)}$  расположены, соответственно, симметрично относительно этой плоскости. Для радикалов группы А рассмотрено несколько конформаций. Эти конформации получаются из представленной на рис. 1а вращением группы —  $\text{CH}_2\text{Cl}$  вокруг связи  $\text{C}_{(1)} - \text{C}_2$  и группы —  $\text{CCl}_2\text{Z}$  вокруг связи  $\text{C}_{(2)} - \text{C}_{(3)}$  против часовой стрелки и характеризуются значениями угла  $\phi$  между

величины использованы для оценки их относительной стабильности. В качестве базисных функций выбраны атомные орбитали Слейтеровского типа: по четыре орбитали ( $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ) от каждого атома углерода, по четыре ( $3s$ ,  $3p_x$ ,  $3p_y$ ,  $3p_z$ ) от атома хлора и по одной ( $1s$ ) от каждого атома водорода. Недиагональные элементы  $M_{ij}$  матрицы энергии  $M = \|M_{ij}\|$  вычислены по формулам Вольфсберга — Гельмгольца<sup>(6)</sup>:

$$M_{ij} = 0,875 (M_{ii} + M_{jj}) S_{ij},$$

здесь  $S_{ij}$  — интеграл перекрывания; между  $i$ -й и  $j$ -й атомными орбиталями,  $M_{ii}$  — диагональные элементы матрицы  $M$ . Диагональные элементы  $M_{ii}$  матрицы  $M$  определены по потенциалам ионизации атомных орбиталей в соответствующих валентных состояниях  $M_{ii} = -I_i$ . Выбранные нами валентные состояния атомов и величины потенциалов ионизации определены по таблицам<sup>(7)</sup> и приведены в табл. 1. Радикалы I—IV

\* Для атомов Br и J параметры, обычно используемые в р.м.х., менее обоснованы, чем для атома Cl. Поэтому мы ограничились рассмотрением радикалов, не содержащих атомы Br и J.

плоскостью, проходящей через атомы  $Cl_{(3)}$ ,  $C_{(1)}$  и  $C_{(2)}$  и плоскостью рисунка, и угла  $\theta$  между плоскостью, проходящей через атомы  $Cl_{(1)}$ ,  $C_{(2)}$  и  $C_{(3)}$  и плоскостью рисунка. Конформация, представленная на рис. 1а, соответствует случаю  $\varphi = \theta = 0$ .

На рис. 1б представлена одна из рассмотренных конформаций радикалов группы Б. Здесь, атомы  $C_{(1)}$ ,  $C_{(2)}$ ,  $C_{(3)}$ ,  $Cl_{(3)}$ ,  $Cl_{(1)}$  и Z находятся в плоскости рисунка. Атомы  $H_{(4)}$  и  $H_{(2)}$  расположены симметрично относительно этой плоскости. Остальные конформации получаются вращением группы  $-CH_2Cl$  вокруг связи  $C_{(1)} - C_{(2)}$  на угол  $\varphi$ . Угол  $\varphi$  определяется так же, как и для радикалов группы А. Представленной на рис. 1б конформации соответствует значение угла  $\varphi = 0$ .

Для радикалов I рассмотрены три, а для II две конформации. Величины углов  $\varphi$  и  $\theta$  и значения полной энергии  $E$  приведены в табл. 2. Как видно из этих данных, все рассмотренные конформации радикала I имеют энергию  $E$  по абсолютной величине меньшую, чем конформации радикала II. Поэтому можно ожидать, что переход радикала I в II не зависит от конформационного состояния рассмотренных радикалов. Для радикала I более стабильной является конформация с  $\varphi = \theta = 0$ , а для II — конформация с  $\varphi = 120^\circ$  и  $\theta = 0$ .

Для радикалов III и IV рассмотрены соответственно четыре и две конформации. Значения углов  $\varphi$  и  $\theta$ , определяющие эти конформации, приведены в табл. 2. Сравнивая значение полных энергий для этих конформаций (табл. 2) мы видим, что при переходе радикала III в IV решающим фактором является выбор конформации.

Таблица 1

Валентные состояния, орбитальные потенциалы ионизации атомов H, C и Cl

| Атомы | Валентные состояния | Потенциалы ионизации |       |
|-------|---------------------|----------------------|-------|
|       |                     | s                    | p     |
| H     | $1s^1$              | 13,6                 | —     |
| C     | $2s^1 2p^3$         | 24,69                | 12,41 |
| Cl    | $3s^2 3p^5$         | 24,55                | 12,98 |

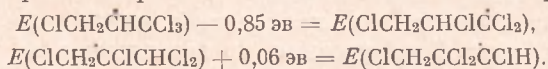
Таблица 2

Вычисленные значения полной энергии для различных конформаций радикалов  $ClCH_2CHClCl_3$  (I),  $ClCH_2CHClClCl_2$  (II)  $ClCH_2CClCHCl_2$  (III) и  $ClCH_2CCl_2CHCl$  (IV)

| R   |   | Y  | Z  | $\varphi^\circ$ | $\theta^\circ$ | $-E$ , эв |
|-----|---|----|----|-----------------|----------------|-----------|
| I   | 1 | H  | Cl | 120             | 0              | 743,692   |
|     | 2 | H  | Cl | 60              | 180            | 743,773   |
|     | 3 | H  | Cl | 0               | 0              | 744,118   |
| II  | 1 | H  | Cl | 0               | —              | 744,182   |
|     | 2 | H  | Cl | 120             | —              | 744,968   |
| III | 1 | Cl | H  | 0               | 180            | 743,570   |
|     | 2 | Cl | H  | 180             | 180            | 742,969   |
|     | 3 | Cl | H  | 0               | 0              | 744,008   |
|     | 4 | Cl | H  | 120             | 0              | 744,081   |
| IV  | 1 | Cl | H  | 0               | —              | 743,730   |
|     | 2 | Cl | H  | 120             | —              | 744,019   |

Сопоставляя численные значения полной энергии наиболее стабильных конформаций, можно сказать, что переход радикала типа I в II должен сопровождаться выигрышем в энергии, т. е. может иметь место внутримолекулярная 1,2-миграция атома хлора. Энергии основных состояний радикалов III и IV различаются мало, но переход III в IV все же требует до-

полнительной затраты энергии. Схематично это можно представить так:



Из табл. 2 также видно, что среди радикалов I—IV наиболее стабильным является радикал II. Полученные результаты показывают важную роль стабильности перегруппированных радикалов (типа А) и перегруппированных радикалов (типа Б) в перегруппировке.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
6 III 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, М. Я. Хорлина, Усп. хим., 31, 3 (1962).  
<sup>2</sup> R. Kh. Freidlina, Rearrangement of Radical in Solution, In Advances in Free Radical Chemistry, 1, 211 (1965). <sup>3</sup> Р. Г. Гасанов, В. И. Муромцев, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 179. <sup>4</sup> А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, ДАН, 81, 199 (1951). <sup>5</sup> Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост и др., ДАН, 128, 316 (1959). <sup>6</sup> Ю. А. Кругляк, Г. Г. Дядюша и др., Методы расчета электронной структуры и спектров молекул, Киев, 1969. <sup>7</sup> О. П. Чаркин, Г. В. Бобыкина, М. Е. Дяткина, в сборн. Строение молекул и квантовая химия, Киев, 1970, стр. 155.