

И. А. АБРОНИН, Г. М. ЖИДОМИРОВ, Я. Л. ГОЛЬДФАРБ

**К ВОПРОСУ ОБ ОДНОЭЛЕКТРОННОМ ПЕРЕНОСЕ В РЕАКЦИЯХ
АРОМАТИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ**

(Представлено академиком М. И. Кабачником 30 V 1974)

При обсуждении реакционной способности ароматических соединений широкое распространение получил метод индексов реакционной способности ⁽¹⁾. Наиболее общим из них принято считать энергию локализации Δ^+ — разность между энергиями промежуточного состояния в электрофильном замещении (σ -комплекса) и исходных молекул. В соответствии с ⁽²⁾

$$\Delta^+ = E_{\text{св}}^{\text{МН}^+} - E_{\text{св}}^{\text{М}}, \quad (1)$$

где $E_{\text{св}}^{\text{М}}$ и $E_{\text{св}}^{\text{МН}^+}$ — соответственно, энергия связывания ароматической молекулы и ее σ -комплекса с протоном. Тогда относительная константа скорости электрофильного замещения в ряду близких по строению ароматических молекул будет

$$\lg \frac{k}{k_0} = -C \frac{\lg l}{RT} \Delta\Delta^+, \quad (2)$$

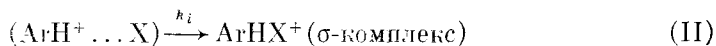
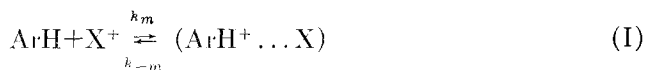
или при постоянной температуре

$$\lg \frac{k}{k_0} = C\Delta\Delta^+, \quad (3)$$

где k и k_0 — константы скорости электрофильного замещения в исследуемой (М) и эталонной (0) молекулах, $\Delta\Delta^+ = \Delta_{\text{М}}^+ - \Delta_0^+$, C — коэффициент пропорциональности, зависящий от метода расчета и химической природы электрофила.

С другой стороны, есть экспериментальные факты, указывающие на то, что в подобных реакциях важную роль играет соотношение между потенциалом ионизации ароматической молекулы ($I_{\text{М}}$) и средством к электрону электрофила ($Q_{\text{Е}}$), т. е. фактор, определяющий тенденцию к переносу электрона ⁽³⁻⁵⁾. Представляет интерес попытаться сформулировать обобщенный индекс реакционной способности, учитывающий оба фактора.

По-видимому, важность соотношения ($I_{\text{М}} - Q_{\text{Е}}$) может быть связана с образованием на промежуточной стадии реакции комплекса с переносом заряда (к.п.з.) с частичным или полным переводом электрона от ароматической молекулы к электрофилу. В теории реакционной способности в конденсированной фазе получила признание кинетическая схема с образованием в качестве промежуточного состояния диффузионной пары ⁽⁶⁾; в данном случае в виде такой пары можно представить к.п.з. Обычно принятая в такой модели кинетическая схема имеет вид ⁽⁷⁾:



Скорость такого процесса в случае стационарной концентрации ($\text{Ar}^+ \dots \text{X}$) и сдвинутого влево равновесия реакции (1) подчиняется уравнению бимолекулярной реакции

$$\frac{d[\text{ArHX}^+]}{dt} = k[\text{ArH}][\text{X}^+], \quad (4)$$

где $k = k_i K$, $K = k_m / k_{-m}$. При постоянном объеме или давлении

$$K = \exp(\Delta S_0 / R) \exp(\Delta E_0 / RT), \quad (5)$$

где ΔE_0 — энергия образования ($\text{ArH}^+ \dots \text{X}$), а ΔS_0 — изменение энтропии. В случае образования на промежуточной стадии к.п.з. можно считать, что $\Delta E_0 = f(I_M, Q_E)$. Тогда

$$\lg k = \frac{\lg l}{RT} [-E^* + f(I_M, Q_E)] + \lg k^* + \frac{\Delta S_0}{R} \lg l, \quad (6)$$

где E^* — энергия активации реакции (II), а k^* — ее предэкспоненциальный множитель. Для ряда сходных по строению молекул изменение энтропии можно считать незначительным, т. е.

$$\lg \frac{k}{k_0} = \frac{\lg l}{RT} [-\Delta E^* + f(\Delta I_M, Q_E)]. \quad (7)$$

В случае образования к.п.з., на основании результатов, приведенных в работе Полуэктова (8),

$$f(\Delta I_M, Q_E) = \frac{\beta_{DA}^2 \Delta I}{(\bar{I}_M - Q_E)^2} = \beta \Delta I, \quad (8)$$

где $\beta_{DA} = \langle \psi_D | H | \psi_A \rangle$ — резонансный интеграл, учитывающий взаимодействие между ароматической молекулой и электрофилом, а \bar{I} — средняя величина потенциала понижения в исследуемом ряду ароматических молекул. Величина β_{DA} , определяющая степень переноса электрона в к.п.з., в общем случае должна зависеть от природы растворителя. При полном переносе электрона $f(\Delta I, Q)$ будет иметь несколько иной вид (9), однако прямая пропорциональность с ΔI сохранится.

Для определения E^* предположим, что образовавшийся к.п.з. будет обладать свойствами радикальной пары. Тогда, в соответствии с правилом Поляни, ΔE^* можно считать пропорциональной тепловому эффекту этой реакции, который, в свою очередь, зависит от относительной устойчивости образующихся σ -комплексов, определяемой величиной Λ^+ :

$$\Delta E^* = \alpha(\gamma \Lambda^+ - \beta \Delta I). \quad (9)$$

Здесь α — коэффициент пропорциональности в уравнении Поляни, а γ играет ту же роль, что и C в уравнении (2); ΔI появилась в связи с необходимостью вести отсчет от энергии к.п.з., а не исходных молекул, как это делается при расчете Λ^+ .

Таким образом, в случае образования к.п.з. имеем

$$\lg \frac{k}{k_0} = A \Delta \Lambda^+ + B \Delta I, \quad (10)$$

где

$$A = -\alpha \gamma \frac{\lg l}{RT}; \quad B = \beta(\alpha + 1) \frac{\lg l}{RT}.$$

На рис. 1 приведено сравнение между экспериментальными и рассчитанными значениями констант σ^+ для электрофильного замещения (т. е. фактически $\lg k/k_0$ для гипотетической реакционной серии с $\rho=1$) в ряду монозамещенных бензольных производных, а также фурана и тиафена. Экспериментальные значения σ^+ взяты из работ (10, 11). Значения Δ^+ , рас-

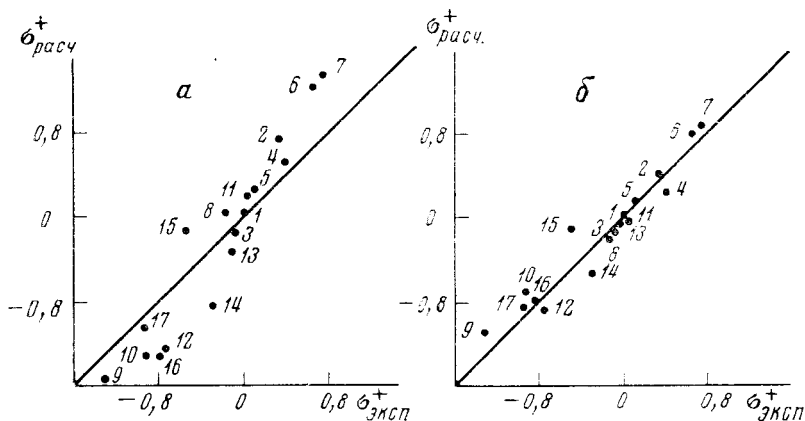


Рис. 1. Зависимость между рассчитанными по уравнению (3) (а) и (10) (б) и экспериментальными значениями констант σ^+ для электрофильного замещения: 1 – бензол, 2 – фторбензол (м), 3 – фторбензол (н), 4 – хлорбензол (м), 5 – хлорбензол (н), 6 – нитробензол (м), 7 – нитробензол (н), 8 – анилин (н), 9 – анилин (м), 10 – фенол (н), 11 – анизол (м), 12 – анизол (н), 13 – толуол (м), 14 – толуол (н), 15 – тиафен (3), 16 – тиафен (2), 17 – фуран (2)

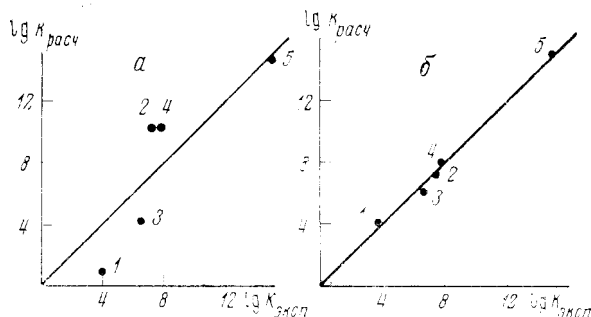


Рис. 2. Зависимость между рассчитанными по уравнениям (3) (а) и (10) (б) и экспериментальными константами скорости дейтерирования в кислоте относительно бензола для пятичленных гетероароматических соединений: 1 – тиафен (3), 2 – тиафен (2), 3 – фуран (3), 4 – фуран (2), 5 – пирол (2)

считанные по методу МО ЛКАО ССП CNDO/2 (12), заимствованы из работы (2), а потенциалы ионизации – из работы (13). Коэффициенты $A=0,0378$, $B=0,0068$ – уравнения (10) и $C=0,0668$ – уравнения (3) рассчитаны по методу наименьших квадратов (м.н.к.). Как видно из приведенных на рис. 1 зависимостей, использование модели, учитывающей перенос заряда в реакции электрофильного замещения, существенно улучшает соответствие теоретических значений σ^+ эксперименту.

На рис. 2 приведена аналогичная зависимость для относительной скорости дейтерирования в кислоте бензола, тиафена, фурана и пиррола. Экспериментальные значения $\lg k_{\text{отн}}$ взяты из работы (14). Рассчитанные по методу CNDO/2 значения Δ^+ относительно бензола приведены в табл. 1. Значения потенциалов ионизации заимствованы из работы (15).

Рассчитанные по м.н.к. величины A , B и C для этого случая равны соответственно $-0,1543$, $-0,4533$ и $-1,0212$. Как видно из рис. 2, только модель с переносом заряда позволяет адекватно описать относительную реакционную способность пятичленных гетероароматических молекул.

Таким образом, использование модели, учитывающей перенос заряда в качестве одной из стадий реакции электрофильного замещения, позво-

Таблица 1

Относительные величины энергий локализации пятичленных гетероароматических молекул, рассчитанные по методу CNDO/2

Молекула	Положение	$\Delta\Delta^+$, ккал/моль
Тиофен	3	-1,82
	2	-19,70
Фуран	3	-7,97
	2	-18,86
Пиррол	2	-28,49

ляет вполне удовлетворительно проводить сравнение реакционной способности различных молекул. При этом, естественно, не следует забывать, что двухпараметрическая формула (10), в общем случае и должна давать лучшее согласие с экспериментом, чем однопараметрическая (3). Однако это может позволить с большей надежностью экстраполировать полученные результаты на еще неисследованные ароматические молекулы, т. е. предсказывать их реакционную способность. Во-вторых, предложенный в настоящей работе обобщенный индекс реакционной способности может быть использован для теоретического исследования влияния растворителя на реакционную способность ароматических молекул. Как видно из уравнения (10) и определения коэффициентов A и B , лишь последний должен в заметной степени зависеть от растворителя. И, наконец, открывается возможность исследования ориентации ароматического замещения от природы атакующего реагента. Действительно, как видно из уравнения (8), величина β , входящая в B , зависит от сродства к электрофилу.

Авторы благодарны В. П. Захаровой за помощь в расчетах, а также Н. Н. Бубнову, Б. С. Эльянову, Э. В. Тодросу за полезное обсуждение.

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

Поступило
27 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, М., 1965.
- ² G. R. Howe, J. Chem. Soc. B, 1971, 984.
- ³ R. D. Brown, J. Chem. Soc., 1959, 2224, 2232.
- ⁴ S. Nagakura, Tetrahedron, v. 19, Suppl. 2, 361 (1963).
- ⁵ E. B. Pedersen, T. E. Petersen et al., Tetrahedron, v. 29, 579 (1963).
- ⁶ Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, т. 8, 245 (1967).
- ⁷ С. Г. Энгелис, Р. П. Тусер, Кинетика реакций в жидкой фазе, М., 1973, стр. 179.
- ⁸ В. А. Полуэктов, ДАН, т. 195, 889 (1970).
- ⁹ M. Szwarc, J. Chem. Phys., v. 23, 204 (1955).
- ¹⁰ L. M. Stock, H. C. Brown, Adv. Phys. Org. Chem., v. 1, 35 (1963).
- ¹¹ S. Clementi, A. R. Katritzky, J. Chem. Soc. Perkin II, 1973, 1077.
- ¹² J. A. Popla, G. A. Segal, J. Chem. Phys., v. 44, 3289 (1966).
- ¹³ H. M. Gibson, Canad. J. Chem., v. 51, 3065 (1973).
- ¹⁴ V. K. Schwetlick, K. Unverjertz, J. Prakt. Chem., B. 314, 603 (1972).
- ¹⁵ В. К. Поранов, Усп. хим., т. 39, 2078 (1970).