

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ РЕАКЦИЙ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

II. АДДИТИВНАЯ СХЕМА РАСЧЕТА ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛОВ

В. А. Коптюг, О. Ю. Рогожникова, А. Н. Децина

Предложена схема расчета потенциалов ионизации производных бензола, учитывающая электронные эффекты заместителей и характер высшей занятой молекулярной орбитали.

В предыдущих сообщениях [1, 2] было показано, что учет характера высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), влияющего на направление первоначальной посадки электрофила, расширяет возможности количественного описания соотношения изомеров, образующихся в ходе реакций производных бензола с электрофильными реагентами. Пытаясь перейти от описания позиционной селективности к рассмотрению субстратной селективности, мы столкнулись с необходимостью учета энергии ВЗМО, экспериментальной характеристикой которой является потенциал ионизации (I) соответствующего субстрата. К сожалению, сведения о потенциалах ионизации полизамещенных производных бензола ограничены [3], а расчет их полуэмпирическими молекулярно-орбитальными методами не дает пока надежных результатов. Это побудило нас рассмотреть возможность оценки потенциалов ионизации замещенных бензолов в рамках аддитивной схемы влияния заместителей.

Известны попытки сопоставить потенциалы ионизации замещенных ароматических соединений с величинами σ -констант заместителей. Так, в работе [4] предложено корреляционное уравнение $I = 0.885 \Sigma \sigma_{n-X}^+ + 9.11$, связывающее потенциалы ионизации моно- и дизамещенных бензолов с суммами σ_n^+ -констант заместителей. Оцениваемые с помощью этого уравнения потенциалы ионизации даже для моно- и дизамещенных бензолов во многих случаях существенно отличаются от экспериментальных значений (стандартное отклонение = 0.20 эВ), а при переходе к полизамещенным расхождение становится еще более значительным.

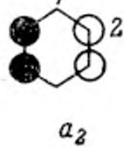
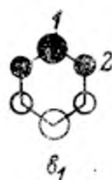
Одной из трудностей корреляционного описания потенциалов ионизации является различие в потенциалах ионизации изомерных соединений: например, для *o*-, *m*- и *p*-ксилолов они составляют соответственно 8.56, 8.56 и 8.44 эВ. Следует, однако, учесть, что указанное различие может быть следствием различий в характере ВЗМО, определяющим распределение электронного дефицита в соответствующем катион-радикале и, следовательно, влияющим на эффективность взаимодействия заместителей с π -электронной системой бензольного кольца.

Можно полагать, что характер ВЗМО отражается прежде всего на резонансной составляющей взаимодействия $+M$ -заместителей с бензольным кольцом. Вклад этого взаимодействия, видимо, тем выше, чем больше вклад в ВЗМО незамещенной молекулы бензола атомной орбитали углерода, связываемого с $+M$ -заместителем. Индукционную составляющую электронного эффекта, влияющую на величину потенциала ионизации через изменение σ -зарядов атомов углерода кольца, можно считать независимой от характера ВЗМО. Принимая далее в качестве меры индукционного влияния заместителя X величину σ_{m-X}^+ , а в качестве характеристики его способности участвовать в сопряжении с π -системой величину $(\sigma_{n-X}^+ - \sigma_{m-X}^+)$, приходим к следующему выражению для изменения потенциала ионизации бензола при введении в него заместителя X:

$$\Delta I_X = \alpha c_i^2 (\sigma_{n-X}^+ - \sigma_{m-X}^+) + \beta \sigma_{m-X}^+, \quad (1)$$

где c_i — коэффициент атомной орбитали углерода, к которому присоединяется заместитель X, в ВЗМО незамещенного бензола; α и β — постоянные коэффициенты.

Незамещенная молекула бензола характеризуется двумя вырожденными ВЗМО симметрии b_1 и a_2 , причем квадраты атомных коэффициентов составляют: $c_1^2(b_1) = 0.333$, $c_2^2(b_1) = 0.083$, $c_1^2(a_2) = 0$, $c_2^2(a_2) = 0.250$.



Рассмотрение имеющихся данных по потенциалам ионизации производных бензола показало, что они неплохо описываются уравнением (1), если центральный атом заместителя принадлежит к II периоду системы элементов. При этом для $+M$ -заместителей $\alpha = 3.85$, $\beta = 1.25$, а для $-M$ -заместителей $\alpha = 0$, $\beta = 0.85$. Экспериментальные (I_s) и рассчитанные (I_p) значения потенциалов ионизации приведены в табл. 1. При расчете использованы следующие значения σ_{n-X}^+ и σ_{m-X}^+ [5]: CH_3 — 0.31, — 0.07; F — 0.07, + 0.35; CH_3O — 0.78, + 0.05; NH_2 — 1.30, — 0.16; CF_3 — , + 0.52; CN — , + 0.56; NO_2 — , + 0.67. Симметрия ВЗМО (b_1 или a_2) для замещенного бензола выбиралась таким образом, чтобы расчет приводил к наиболее низкому значению потенциала ионизации.

Для заместителей, центральный атом которых не принадлежит к II периоду системы элементов, расчет потенциалов ионизации по уравнению (1) дает значения, существенно отличающиеся от экспериментальных. Например, для хлорбензола ($\sigma_{n-\text{Cl}}^+ = +0.11$, $\sigma_{m-\text{Cl}}^+ = 0.40$) $I_p = 9.38$, а $I_s = 9.08$. Судя по экспериментальному значению потенциала ионизации хлорбензола, атом хлора выступает в этом случае в роли заместителя, для которого $+M$ -эффект превосходит $-I$ -эффект. Заметим, что подобная си-

Таблица 1

Найденные методом фотоионизации (I_0) [3] и рассчитанные (I'_p) величины первых потенциалов ионизации (эВ) замещенных бензолов

Заместители	I_0	I'_p	I''_p	Заместители	I_0	I'_p	I''_p
H	9.247	—		1,2-NH ₂ , CH ₃	7.44	7.41 (<i>b</i> ₁)	7.53
1-CH ₃	8.82	8.85 (<i>b</i> ₁)		1,3-NH ₂ , CH ₃	7.50	7.40 (<i>b</i> ₁)	7.53
1,2-(CH ₃) ₂	8.56	8.61 (<i>a</i> ₂)		1,4-NH ₂ , CH ₃	7.24	7.18 (<i>b</i> ₁)	7.30
1,3-(CH ₃) ₂	8.56	8.61 (<i>a</i> ₂)		1,2-NH ₂ , F	7.95	7.98 (<i>a</i> ₂)	7.96
1,4-(CH ₃) ₂	8.44	8.45 (<i>b</i> ₁)		1,3-NH ₂ , F	7.90	7.98 (<i>a</i> ₂)	7.96
1,2,3-(CH ₃) ₃	8.48	8.51 (<i>b</i> ₁)		1,4-NH ₂ , F	7.82	7.49 (<i>b</i> ₁)	7.64
1,2,4-(CH ₃) ₃	8.27	8.28 (<i>b</i> ₁)		1-CF ₃	9.68	9.69	—
1,3,5-(CH ₃) ₃	8.40	8.51 (<i>b</i> ₁)		1,4-CF ₃ , F	(9.69) ^a	9.60 (<i>b</i> ₁)	9.63
	8.40	8.52 (<i>a</i> ₂)		1-CN	9.71	9.73	—
1,2,4,5-(CH ₃) ₄	8.025	7.97 (<i>a</i> ₂)		1-NO ₂	9.85	9.82	—
(CH ₃) ₅	7.92	7.88 (<i>a</i> ₂)		1,3-(NO ₂) ₂	10.43	10.39	—
(CH ₃) ₆	7.85	7.77 (<i>b</i> ₁)		1,4-(NO ₂) ₂	10.50	10.39	—
	7.85	7.79 (<i>a</i> ₂)		1,3,5-(NO ₂) ₃	10.96	10.96	—
1-F	9.195	9.16 (<i>b</i> ₁)	9.19	1-CH ₃ -2,4,6-(NO ₂) ₃	10.59	10.56 (<i>b</i> ₁)	—
1,2-F ₂	(9.31) ^a	9.33 (<i>a</i> ₂)	9.29	1,4-NH ₂ , NO ₂	8.34	8.15 (<i>b</i> ₁)	8.27
1,4-F ₂	(9.15) ^a	9.07 (<i>b</i> ₁)	9.13	1-Cl	9.08	9.38	9.09 (<i>b</i> ₁)
1,2,4-F ₃	9.30	9.37 (<i>a</i> ₂)	9.31	1,2-Cl ₂	9.07		9.09 (<i>a</i> ₂)
1,3,5-F ₃	(9.64) ^a	9.78 (<i>b</i> ₁)	9.61	1,3-Cl ₂	9.12		9.09 (<i>a</i> ₂)
	(9.64) ^a	9.77 (<i>a</i> ₂)	9.62	1,4-Cl ₂	8.94		8.93 (<i>b</i> ₁)
1,2,3,4-F ₄	9.61	9.69 (<i>b</i> ₁)	9.55	1,2-Cl, F	9.15		9.19 (<i>a</i> ₂)
1,2,3,5-F ₄	9.55	9.69 (<i>b</i> ₁)	9.55	1,3-Cl, F	9.21		9.19 (<i>a</i> ₂)
1,2,4,5-F ₄	9.39	9.41 (<i>a</i> ₂)	9.33	1,2-Cl, CH ₃	8.83		8.85 (<i>a</i> ₂)
F ₅	9.84	9.85 (<i>a</i> ₂)	9.66	1,3-Cl, CH ₃	8.83		8.85 (<i>a</i> ₂)
1,2-F, CH ₃	8.92	8.97 (<i>a</i> ₂)	8.95	1,4-Cl, CH ₃	8.70		8.69 (<i>b</i> ₁)
1,3-F, CH ₃	8.92	8.97 (<i>a</i> ₂)	8.95	1-Br	9.03		9.03 (<i>b</i> ₁)
1,4-F, CH ₃	8.78	8.76 (<i>b</i> ₁)	8.79	1,4-Br, F	8.99		8.97 (<i>b</i> ₁)
1-OCH ₃	8.22	8.25 (<i>b</i> ₁)		1,2-Br, CH ₃	8.79		8.80 (<i>a</i> ₂)
1,3-OCH ₃ , CH ₃	(8.28 [6]) ^a	8.20 (<i>a</i> ₂)		1,3-Br, CH ₃	8.81		8.80 (<i>a</i> ₂)
1-NH ₂	7.70	7.58 (<i>b</i> ₁)		1,4-Br, CH ₃	8.67		8.63 (<i>b</i> ₁)

Примечание. ^a В скобки взяты значения I_0 , найденные методом, отличным от метода фотоионизации.

Таблица 2

Инкременты влияния +*M*-заместителей (X) на потенциалы ионизации производных бензола [в скобках значения, рассчитанные по уравнению (1)]

X	Орбиталь b_1		Орбиталь a_2	
	положение 1	положение 2	положение 1	положение 2
CH ₃	-0.40 (-0.40)	-0.17 (-0.17)	-0.09 (-0.09)	-0.32 (-0.32)
OCH ₃	-1.03 (-1.00)	(-0.20)	(+0.06)	(-0.73)
NH ₂	-1.55 (-1.67)	(-0.57)	(-0.21)	(-1.31)
F	-0.06 (-0.09)	+0.21 (+0.31)	+0.33 (+0.44)	+0.02 (+0.04)
Cl	-0.16			-0.08
Br	-0.22			-0.13

туация отмечалась для атома хлора при сопоставлении электронных эффектов заместителей в полигалогенированных ареноидных ионах [7].

Неопределенность в оценке электронных эффектов атома хлора и других заместителей, центральный атом которых не принадлежит к II периоду системы элементов, можно обойти, оценив инкременты ΔI_X по экспериментальным данным. Например, по значению $I_0=8.94$ для *n*-дихлорбензола находим для положения 1 орбитали b_1 $\Delta I_{Cl}=-0.16$, по значению $I_0=9.07$ для *o*-дихлорбензола находим для положения 2 орбитали a_2 $\Delta I_{Cl}=-0.09$ и т. д. Определенные этим путем средние значения инкрементов для атомов

фтора, хлора и брома приведены в табл. 2, а рассчитанные с их помощью потенциалы ионизации (I_p') в табл. 1. Легко видеть, что в этом случае не только расширяется круг рассматриваемых заместителей, но и несколько повышается точность оценки потенциалов ионизации соединений с уже обсуждавшимися заместителями (ср. данные для фторпроизводных бензола).

Предложенный подход может оказаться полезным не только в тех случаях, когда потенциал ионизации соединения не известен, но и при выборе наиболее достоверного значения из числа полученных разными методами.

Кроме того, с его помощью можно, видимо, рассчитывать не только потенциалы, относящиеся к высшей занятой орбитали, но и соответствующие характеристики других орбиталей. В табл. 3 в качестве примера сопоставлены экспериментальные значения потенциалов ионизации орбиталей b_1 и a_2 фторзамещенных бензолов [8] и значения, рассчитанные с помощью эмпирического набора инкрементов для атома фтора.

Таблица 3
Найденные методом фотоэлектронной спектроскопии [8] и рассчитанные значения потенциалов ионизации (эВ) орбиталей b_1 и a_2 фторзамещенных бензолов

Положение атомов F	Орбиталь b_1		Орбиталь a_2	
	I_a	I_p''	I_a	I_p''
1	9.19	9.19	9.63	9.58
1, 2	9.68	9.67	9.30	9.29
1, 3	9.68	9.67	9.32	9.29
1, 4	9.15	9.13	9.98	9.91
1, 3, 5	9.62	9.61	9.62	9.62
1, 2, 3, 4	9.56	9.55	9.88	9.95
1, 2, 3, 5	9.56	9.55	9.93	9.95
1, 2, 4, 5	10.04	10.09	9.36	9.33
1, 2, 3, 4, 5		10.03	9.64	9.66
1, 2, 3, 4, 5, 6	9.90	9.97	9.90	9.99

Литература

- [1] В. А. Коптюг, А. Н. Децина, О. Ю. Рогожникова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, 1297.
- [2] В. А. Коптюг, О. Ю. Рогожникова, А. Н. Децина, ЖОрХ, 17, 1345 (1981).
- [3] Л. В. Гурвич, Г. В. Караченцев, В. Н. Кондратьев, Ю. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. К. Потапов, Ю. С. Ходеев. Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. Наука, М., 229 (1974).
- [4] H. W. Gibson, Canad. J. Chem., 51, 3065 (1973).
- [5] Ю. А. Жданов, В. И. Минкин. Корреляционный анализ в органической химии. Изд. Ростовск. гос. унив., 117 (1966).
- [6] T. Kobayashi, S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 2563 (1974).
- [7] Современные проблемы химии карбониевых ионов. Ред. В. А. Коптюг. Наука, Новосибирск, 62 (1975).
- [8] D. G. Streets, G. P. Cesar, Mol. Phys., 26, 1037 (1973).

Поступило 5 V 1982

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