

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ РЕАКЦИЙ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

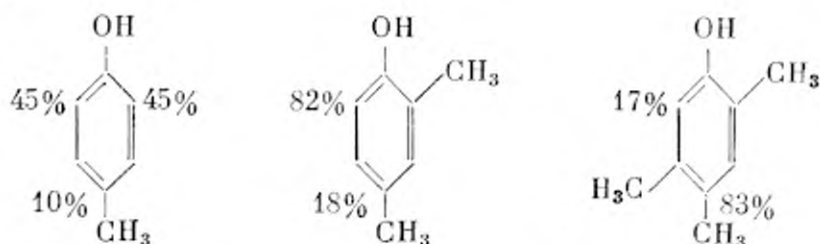
VII.* АНАЛИЗ ПРОТОНИРОВАНИЯ ПОЛИМЕТИЛИРОВАННЫХ ФЕНОЛОВ

В. Г. Васильев, Н. Ф. Салахутдинов, В. А. Коптюг

Причиной неаддитивности влияния заместителей при протонировании полиметилированных фенолов является не только стерический фактор, но и сильное возмущение π -орбиталей бензольного иона оксигруппой. Предложена схема расчета равновесных соотношений изомерных метилзамещенных бензольных ионов, учитывающая оба фактора.

При описании реакций замещенных ароматических соединений с электрофильными реагентами важное значение имеет вопрос об относительной устойчивости изомерных ареновых ионов, отличающихся местом присоединения электрофила. Анализ данных по равновесиям между изомерными ионами для случаев, когда их удается наблюдать методом ЯМР, показал [2], что влияние характера и положения заместителя на устойчивость бензольных ионов обычно неплохо передается в рамках $\rho\sigma^+$ -подхода с использованием стандартных значений σ_{n-X}^+ и σ_{m-X}^+ и величин σ_{o-X}^+ и $\sigma_{ипсо-X}^+$, оцененных по специально подобранным равновесиям. Если электрофилом является протон, то константа чувствительности $\rho = -3100/T$ (см. [2], с. 135).

В то же время в некоторых случаях рассчитанное соотношение изомерных ионов существенно отличается от наблюдаемого. Примером этого может служить протонирование полиметилированных фенолов в сильных кислотах. В таблице приведены соответствующие экспериментальные данные и результаты расчета (вариант 1) в рамках $\rho\sigma^+$ подхода с использованием значений: $\sigma_{n-OH}^+ = -0.92$, $\sigma_{o-OH}^+ = -0.80$, $\sigma_{n-CH_3}^+ = -0.31$, $\sigma_{m-CH_3}^+ = -0.07$, $\sigma_{o-CH_3}^+ = -0.25$, $\sigma_{ипсо-CH_3}^+ = +0.10$ [2]. Легко видеть, что при наличии групп 3- CH_3 и (или) 5- CH_3 экспериментально наблюдается значительно более высокая степень ипсо-4-протонирования, чем можно было бы ожидать на основании расчетных оценок. Показательно, например, сопоставление долей протонирования в замещенное пара- и незамещенное орто-положения 4-метил-, 2,4-диметил- и 2,4,5-триметилфенолов в HSO_3F при $-50^\circ C$.



Введение в 4-метилфенол 2- CH_3 группы (мета-группа по отношению к центрам пара- и орто-протонирования), как и следовало ожидать, не изменяет соотношения протонирования в положения 4 и 6; введение же группы 5- CH_3 резко увеличивает долю протонирования в положение 4, хотя для обоих направлений протонирования она является орто-расположенным заместителем. Последнее, казалось бы, естественно объяснить [3, 4, 6] уменьшением пространственного взаимодействия двух орто-расположенных групп CH_3 в результате выхода группы 4- CH_3 из плоскости кольца при присоединении протона в положение 4.

* Сообщение VI см. [1].

Соотношение долей (%) протонирования различных положений полиметилфенолов (HSO_3F , -50°C)

Заместители в феноле	Экспериментальные данные	Результаты расчета	
		вариант 1	вариант 2
4- CH_3	44.5 (2), 11 (4), 44.5 (6) [3] 45 (2), 10 (4), 45 (6) [4]	45.5 (2), 9 (4), 45.5 (6)	45.5 (2), 9 (4), 45.5 (6)
2,4-(CH_3) ₂	20 (4), 80 (6) [3] 16 (4), 84 (6) [4]	0 (2), 17 (4), 83 (6)	0 (2), 27.5 (4), 72.5 (6)
3,4-(CH_3) ₂	3 (2), 7 (4), 90 (6) [3] 8 (4), 92 (6) [4] 10 (4), 90 (6) [5, 6]	12.5 (2), 2.5 (4), 85 (6)	1 (2), 7 (4), 92 (6)
3,5-(CH_3) ₂	100 (4) [3-6]	11.5 (2), 77 (4), 11.5 (6)	2 (2), 96 (4), 2 (6)
2,3,4-(CH_3) ₃	17 (4), 83 (6) [3] 20 (4), 80 (6) [4]	0 (2), 3 (4), 97 (6)	0 (2), 7 (4), 93 (6)
2,4,5-(CH_3) ₃	85 (4), 15 (6) [3] 80 (4), 20 (6) [4] 75 (4), 25 (6) ^a	2.5 (2), 16.5 (4), 81 (6)	0 (2), 87 (4), 13 (6)
3,4,5-(CH_3) ₃	21.5 (2), 57 (4), 21.5 (6) [3] 25 (2), 50 (4), 25 (6) [4] 25 (2), 50 (4), 25 (6) ^a	49 (2), 2 (4), 49 (6)	21.5 (2), 57 (4), 21.5 (6)
2,3,4,5-(CH_3) ₄	94 (4), 6 (6) [4] 80 (4), 20 (6) ^a	0 (2), 3 (4), 97 (6)	0 (2), 72 (4), 28 (6)

Примечание. ^a Данные, полученные авторами.

Однако, как отмечалось ранее [2], это объяснение встречает трудности при описании протонирования полиметилбензолов.

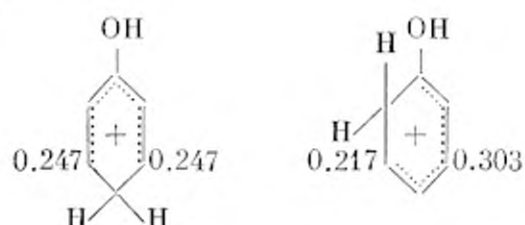
Поскольку известно [2], что в условиях сильно кислых сред и низких температур изомерные арениевые ионы могут образовываться в неравновесном соотношении, решено было прежде всего проверить не имеет ли это места при протонировании рассматриваемых соединений. С этой целью было изучено поведение в сильных кислотах 2,4,5-триметилфенола. Спектр ПМР раствора этого фенола в HSO_3F при -50°C хорошо согласуется с литературными данными [3, 4]. Он не изменяется при повышении температуры до -30°C , однако при -20°C в спектре наблюдаются необратимые изменения, видимо, связанные с протеканием реакций сульфирования или сульфотрирования. По этой причине HSO_3F была заменена $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, в которой обычно не наблюдается образования побочных продуктов [7]. Спектр ПМР раствора 2,4,5-триметилфенола в $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ при -50°C аналогичен спектру раствора в HSO_3F . Доля ипсо-4-протонирования в этой кислоте составляет $\sim 75\%$. Повышение температуры до 20°C вызывает слияние сигналов изомерных ионов, что обусловлено ускорением протонного обмена, однако картина спектра полностью восстанавливается при обратном понижении температуры (даже после выдерживания в течение 4 суток при 20°C .) Аналогичные результаты были получены при исследовании растворов 3,4,5-триметилфенола и 2,3,4,5-тетраметилфенола в $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Это позволяет исключить из рассмотрения возможность того, что наблюдаемое при протонировании полиметилфенолов соотношение изомерных ионов не является равновесным.

Если принять вслед за авторами работ [3, 4, 6], что основной причиной неаддитивности влияния заместителей на соотношение протонирования различных положений полиметилированных фенолов является содействие пространственных эффектов группы 3- CH_3 и 5- CH_3 ипсо-4-протонированию, то для достижения приемлемого соответствия экспериментальных и рассчитываемых данных необходимо уменьшить $\sigma_{\text{ипсо-CH}_3}^+$ до 0.03 при наличии одной такой группы и соответственно до -0.04 при наличии двух групп (поправки на каждую орто- CH_3 группу равны -0.07). Однако в этом случае возникают серьезные противоречия между экспериментальными и рас-

считываемыми данными по протонированию полиметилированных бензолов. Так, согласно расчета с учетом стерической поправки, пентаметилбензол при -50°C должен на 57 % протонироваться в незамещенное положение 6 и на 43 % в замещенные положения 2 и 4, тогда как методом ЯМР обнаруживается образование только иона, соответствующего первому направлению реакции. Принимая, что второй изомер был бы обнаружен методом ЯМР, если бы его доля достигала 5 %, следует заключить, что стерическая поправка к константе $\sigma_{\text{ипсо-CH}_3}^+$ не может иметь более отрицательного значения, чем -0.04 , а этого недостаточно для объяснения особенностей протонирования полиметилированных фенолов и анизолов.

По нашему мнению, объяснение этих особенностей следует искать в сильном возмущении π -орбиталей бензольниевго иона при введении в него такого сильного электронодонорного заместителя, каким является OH группа.

То, что оксигруппа по-разному возмущает π -орбитали бензольниевго иона в зависимости от ее положения, следует из молекулярно-орбитальных расчетов. Ниже приведены значения π -электронного дефицита для орто- и пара-положений 4-окси- и 2-оксибензольниевых ионов по данным метода ППДП/2 [8].

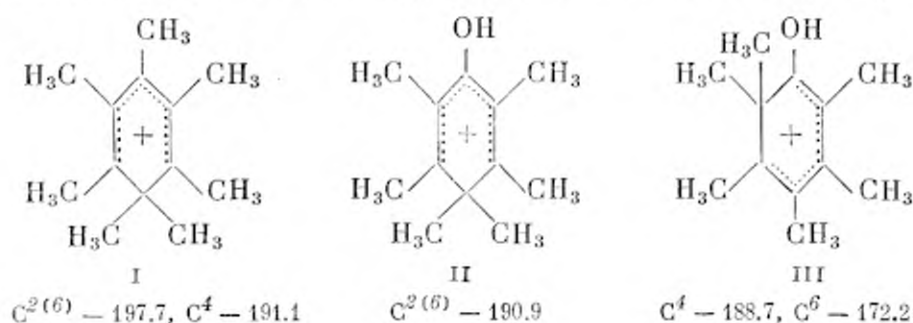


Легко видеть, что электронный дефицит в незамещенном орто-положении правого иона оказывается заметно меньшим, чем для левого. Это, естественно, должно отразиться и на электронных эффектах заместителей, занимающих в рассматриваемых ионах электронодефицитные положения. При этом зависимость от перераспределения заряда для резонансной составляющей электронного эффекта заместителя должна проявляться гораздо сильнее, чем для индуктивной (см. [1]). Поэтому для учета изменения σ^+ -констант заместителей можно использовать следующее выражение:

$$\Delta\sigma_{i-X}^+ = \Delta q_i^+ \cdot M_X^+, \quad (1)$$

где Δq_i^+ — изменение π -электронного дефицита в положении i ; M_X^+ — резонансная постоянная заместителя X, которая для CH_3 группы составляет -0.662 [1].

Поскольку результаты расчетов приближенными МО методами сильно зависят от выбираемой параметризации, мы решили провести оценку степени изменения π -электронной плотности в электронодефицитных положениях бензольниевго иона под влиянием OH группы по изменениям химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{13}C гептаметил-, гексаметил-4-окси- и гексаметил-2-оксибензольниевых ионов.* Ниже приведены значения химических сдвигов интересующих нас атомов углерода [9, 10].



* В ряду незамещенных ионов отсутствуют данные для 2-оксибензольниевго иона.

Принимая, что изменение химического сдвига sp^2 -гибридного атома углерода составляет 180 м. д. на единицу заряда [2], находим изменения величин Δq^+ при переходе от иона (I) к ионам (II) и (III) и далее скорректированные значения $\sigma_{\text{СН}_3}^+$ -констант. * Для групп 6- и 4- СН_3 иона (III): $\Delta q_6^+ = -0.142$ и $\sigma_{6\text{-СН}_3}^+ = -0.16$, $\Delta q_4^+ = -0.013$ и $\sigma_{4\text{-СН}_3}^+ = -0.30$; для групп 2 (6)- СН_3 иона (II): $\Delta q_{2(6)}^+ = -0.038$ и $\sigma_{2(6)\text{-СН}_3}^+ = -0.23$.

Расчет с использованием скорректированных $\sigma_{\text{СН}_3}^+$ -констант и стерической поправки, равной -0.04 на каждую группу СН_3 , расположенную в орто-положении по отношению к месту ипсо-протонырования, дает результаты (см. таблицу, вариант 2), в целом правильно описывающие изменение соотношения орто- и пара-протонырования полиметилированных фенолов. Как отмечалось выше, при указанной величине поправки не возникает сложностей при описании протонырования полиметилированных бензолов.

Проведенный анализ свидетельствует о том, что неаддитивность влияния заместителей в полизамещенных ароматических π -системах связана не только со стерическими факторами, но и с изменением характера π -молекулярных орбиталей при введении заместителей, обладающих сильным резонансным эффектом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР растворов фенолов в HSO_3F и $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ записаны на приборе А-56/60 фирмы Varian с использованием в качестве внутреннего стандарта соли $(\text{СН}_3)_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$. Значения химических сдвигов (δ , м. д.) при -50°C составили: для 1,2,5-триметил-4-оксибензолониевого иона — 1.54 д (1- СН_3 , J 7 Гц), 2.16 (5- СН_3), 2.50 (2- СН_3), 3.80 кв (1-Н, J 7 Гц), 7.13 (3-Н), 8.16 (6-Н); для 3,5,6-триметил-2-оксибензолониевого иона — 4.33 (СН_2), 8.43 (4-Н); для 1,2,6-триметил-4-оксибензолониевого иона — 1.65 д (1- СН_3 , J 7.5 Гц), 2.55 (2- и 6- СН_3), 3.78 кв (1-Н, J 7.5 Гц), 7.05 (3- и 5-Н); для 4,5,6-триметил-2-оксибензолониевого иона — 2.20 (5- СН_3), 2.41 (6- СН_3), 2.70 (4- СН_3), 4.08 (СН_2); для 1,2,3,6-тетраметил-4-оксибензолониевого иона — 1.62 д (1- СН_3 , J 8 Гц), 2.18 (3- СН_3), 2.51 (2- и 6- СН_3), 3.57 кв (1-Н, J 8 Гц), 7.00 (5-Н); для 3,4,5,6-тетраметил-2-оксибензолониевого иона — 4.12 (СН_2).

В работе использовались предварительно перегнаные HSO_3F и $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, 2,4,5-триметилфенол с т. пл. $71-72^\circ\text{C}$, 3,4,5-триметилфенол с т. пл. $106-107^\circ\text{C}$, 2,3,4,5-тетраметилфенол с т. пл. $86-87^\circ\text{C}$.

Литература

- [1] Коптюг В. А., Салахутдинов Н. Ф., Васильев В. Г. — ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 5, с. 939—948.
- [2] Коптюг В. А. Арениевые ионы. Строение и реакционная способность. Новосибирск: Наука, 1983, с. 87—95, 134, 139—142.
- [3] Childs R. F., Parington B. D. — Canad. J. Chem., 1974, vol. 52, N 19, p. 3303—3312.
- [4] Blackstock S. M., Richards K. E., Wright G. J. — Canad. J. Chem., 1974, vol. 52, N 19, p. 3313—3319.
- [5] Hartshorn M. P., Richards K. E., Vaughan J., Wright G. J. — J. Chem. Soc., 1971, B, N 8, p. 1624—1625.
- [6] Larsen J. W., Eckert—Masic M. — Croat. chim. acta, 1973, vol. 45, N 3, p. 503—510.
- [7] Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 30.
- [8] Howe G. R. — J. Chem. Soc., 1971, B, N 5, p. 984—988.

* Группа СН_3 , находясь в электронодефицитном положении, также возмущает π -орбитали бензолониевого иона, но при этом перераспределение заряда существенно меньше, чем в случае ОН группы. Это позволяет учитывать только возмущение, вносимое ОН группой.

- [9] Маматюк В. И., Резвухин А. И., Децина А. И., Бураев В. И., Коптюг В. А. — ЖОрХ, 1973, т. 9, вып. 11, с. 2429—2430.
- [10] Осташевская Л. А., Децина А. И., Маматюк В. И., Исаев И. С., Коптюг В. А. — ЖОрХ, 1974, т. 10, вып. 11, с. 2374—2381.

Поступило 13 II 1985

Новосибирский
институт органической химии
Сибирского отделения
Академии наук СССР
