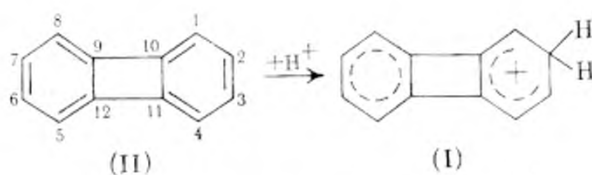


БОДОВЕВ И. В., МАМАТЮК В. И., КРЫСИН А. П.,  
КОПТЮК В. А.

## ВЫРОЖДЕННАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА 2H<sup>+</sup>-БИФЕНИЛЕНОВИЕВОГО ИОНА

Аренониевые ионы бифениленового ряда представлялись нам интересными моделями для изучения влияния остова иона на кинетические характеристики 1,2-сдвига заместителя (или атома водорода), стоящего у *sp*<sup>3</sup>-гибридного атома углерода (см. [1]). Простейший ион (I) этого ряда мы надеялись генерировать протонированием бифенилена (II). Расчеты методом молекулярных орбиталей предсказывают для бифенилена энергетическую предпочтительность присоединения электрофильных частиц в положение 2, что согласуется с экспериментальными данными по реакции электрофильного замещения [2]. В частности, реакция обмена трития на протий в кислых средах протекает для 2-*T*-бифенилена значительно легче, чем для 1-*T*-производного [3, 4]. В связи с этим представлялись сомнительными приведенные в [5] данные, что при выдерживании раствора бифенилена в смеси CF<sub>3</sub>COOD и CCl<sub>4</sub> при 34° в спектре ПМР наблюдается в первую очередь падение высокопольной компоненты мультиплета AA'BB'-типа, которая, как показано рядом исследователей [6, 7], соответствует α-протонам бифенилена. Проведенные нами эксперименты показали, что в смеси CF<sub>3</sub>COOD и CCl<sub>4</sub> (1 : 3,2 об.) при 34° в течение 30 мин заметного изменения в соотношении интенсивностей сигналов α- и β-протонов бифенилена (3,51 и 3,42 τ) не наблюдается. При повышении температуры до 68° (мольное отношение CF<sub>3</sub>COOD : CCl<sub>4</sub> : (II) = 44 : 20 : 1) скорость реакции изотопного обмена становится заметной, однако при этом падает интенсивность не высокопольной, а низкопольной компоненты AA'BB'-мультиплета (в расчете на одно β-положение  $k \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  ср. [3]). Это позволяет полагать, что данные [5] ошибочны\*. Таким образом, все имеющиеся данные указывают на предпочтительность протонирования бифенилена в положение 2



Образование 2H<sup>+</sup>-бифениленового иона (I) в сильноокислых средах можно обнаружить методом ЯМР. Так, в спектре ПМР раствора (II) в системе HSO<sub>3</sub>F—SbF<sub>5</sub>—SO<sub>2</sub>FCI (мольное соотношение 5 : 4 : 15) при -80° наблюдаются слегка уширенные синглеты при 5,30 (CH<sub>2</sub>) и 3,06 τ (H<sup>1</sup>), дублет при 0,90 τ (H<sup>3</sup>,  $J_{H^3H^4} = 8 \text{ Гц}$ ) и мультиплет протонов H<sup>4</sup> и H<sup>5</sup>—H<sup>8</sup> в интервале 2,50—1,95τ с отношением интенсивностей ~2 : 1 : 1 : 5. В спектре ЯМР <sup>13</sup>C (-80°, м. д. от ТМС) отнесение сигналов сделано следующим образом. Сигнал C<sup>2</sup> расположен при 44,8 м. д. (триплет в спектре монорезонанса с  $J = 122 \text{ Гц}$ ); сигналы C<sup>1</sup> и C<sup>3</sup> соответственно при 131,4 и 195,1 м. д. (выявлены с помощью селективного двойного <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} резонанса с полным подавлением спин-спиновой взаимодействия ядер <sup>13</sup>C с протонами H<sup>1</sup> и H<sup>3</sup>); сигналы узловых атомов C<sup>9</sup>, C<sup>10</sup>, C<sup>11</sup> и C<sup>12</sup> — соответственно при 162,5, 149,0\*\*, 204,2 и 146,6\*\* м. д. (сигналы синглетны в спектре

\* К такому же выводу на основании аналогичных результатов пришли авторы работы [8].

\*\* Не исключено, что эти два сигнала следует поменять местами.

ре монорезонанса; ожидаемое в рамках молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ) распределение положительного заряда:  $q_{11} > q_9 > q_{10} = q_{12}$ ) и сигналы атомов  $C^4-C^8$  — при 124,1, 126,9, 132,3, 135,0 и 146,6 м. д. (отнесение в пределах этой группы атомов затруднено). В дейтерированном аналоге иона (I), образующемся при растворении дейтерированного бифенилена\* (содержание  $D$  в расчете на 8 положений по данным масс-спектрометрии составляло 85%) в системе  $HSO_3F-SbF_5$  (мольное соотношение 1:1), разбавленной для снижения вязкости тремя объемами смеси  $SO_2ClF$  и  $SO_2F_2$  (1:1 об.) при  $-110^\circ$  присоединяющийся протон, судя по спектру ПМР, быстро «распределяется» между положениями 2 и 3, что свидетельствует о протекании для иона (I) вырожденной перегруппировки, связанной со сдвигом атома водорода группы  $CH_2$  в соседнее  $\beta$ -положение. То, что атом водорода перемещается в первую очередь в положение 3, подтверждается результатами экспериментов с использованием «метки насыщением» [9]. Так, при наложении сильного радиочастотного поля на сигнал группы  $CH_2$  иона (I) при  $-55^\circ$  в системе  $HSO_3F-SbF_5-SO_2ClF$  наблюдается преимущественное падение интенсивности сигнала  $H^3$ . Поскольку при температуре выше  $-30^\circ$  ион (I) претерпевает довольно быстрое необратимое превращение, наблюдать слияние этих сигналов в спектрах монорезонанса при повышении температуры не удастся. Уширение сигнала группы  $CH_2$  при повышении температуры от  $-69$  до  $-32^\circ$  составило 8 Гц, что дает для константы скорости перегруппировки при  $-32^\circ$  значение  $k \simeq 50 \text{ с}^{-1}$  ( $25 \text{ с}^{-1}$  в расчете на один атом водорода группы  $CH_2$ ). Межмолекулярный перенос протона в этих условиях не играет существенной роли, так как при  $-32^\circ$  наложение насыщающего радиочастотного поля на частоте резонанса протонов фторсульфоновой кислоты не вызывает заметного падения интенсивности сигнала группы  $CH_2$ .

Ранее [1, 10] было показано, что в ряду структурно подобных ионов бензолониевого, фенантрениониевого и пирениониевого рядов константы скорости 1,2-сдвига группы  $CH_3$  или атома водорода определяются степенью электронного дефицита на атоме углерода, к которому перемещается мигрант. Однако данные, имевшиеся для 1,1,2,3,4-пентаметилциклобутенильного катиона (см. [1, 11]) и  $1H^+-1,2$ -диметилаценафтиленониевого иона [12], а также результаты, полученные недавно для 1,1,2-триметилаценафтиленониевого иона [13], указывали на то, что более широкое варьирование остова ионов потребует учета и других факторов (ср. [1]). В этом отношении показательно сопоставление приведенного выше ориентировочного значения константы скорости сдвига атома водорода в  $2H^+$ -бифениленониевом ионе и аналогичной константы для вырожденной перегруппировки бензолониевого иона  $C_6H_7^+$ , составляющей при  $-32^\circ$  величину порядка  $10^6-10^7 \text{ с}^{-1}$  [14]. В этом случае разница в константах скорости достигает пяти порядков, хотя величины положительных зарядов на атомах углерода, к которым перемещается атом водорода, для двух сравниваемых ионов должны быть, согласно расчету методом МОХ, одинаковыми. Это обстоятельство делает ионы бифениленониевого ряда весьма перспективными моделями для выявления и оценки роли других факторов, влияющих на высоту активационного барьера 1,2-сдвигов заместителей. В первую очередь, по нашему мнению, следует обратить внимание на то, в какой степени в переходном состоянии пара электронов первоначальной  $\sigma$ -связи «мигрант-остов» вовлекается во взаимодействие с  $\pi$ -системой остова иона. Возможно, этот фактор в случае перемещения атома водорода удастся учесть, используя сведения об основности соответствующих ароматических углеводородов и аппроксимируя симметричную переходную структуру моделью  $\pi$ -комплекса (ср. [15]).

\* Приготовлен обменом с большим избытком  $CF_3COOD$  при  $100^\circ$  в течение 100 ч. | /

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР регистрировали на спектрометре HA-100 фирмы «Varian», спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  на приборе НХ-90 фирмы «Bruker Physik AG». В качестве внутренних стандартов при записи спектров ЯМР растворов бифенилена в  $\text{HSO}_3\text{F} - \text{SbF}_5 - \text{SO}_2\text{ClF}$  использовали тетраметиламмоний перхлорат (ПМР, 6,80  $\tau$ ) и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (ЯМР  $^{13}\text{C}$ , 53,3 м. д. от ТМС). Использованная  $\text{CF}_3\text{COOD}$  имела обогащение по дейтерию 96 ат. %.

## ВЫВОДЫ

При растворении бифенилена в системе  $\text{HSO}_3\text{F} - \text{SbF}_5 - \text{SO}_2\text{ClF}$  образуется  $2\text{H}^+$ -бифениленониевый ион, который претерпевает вырожденную перегруппировку в результате сдвига одного из водородных атомов группы  $\text{CH}_2$  в положение 3.

Новосибирский институт органической химии  
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило  
10.X.1977

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Шубин, В. А. Коптюг, Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. 1976, № 4, вып. 2, 131.
2. У. Бейкер, Дж. Ф. У. Мак-Оми, Сб. Небензойдные ароматические соединения, ред. Д. Гинсбург, ИЛ, 1963, стр. 49, 96.
3. J. M. Blatchly, R. Taylor, J. Chem. Soc. 1964, 4641.
4. A. Streitwieser, A. Lewis, I. Schwager, R. W. Fish, S. Labana, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6525 (1970).
5. A. R. Katritzky, R. E. Reavill, Rec. trav. chim. 83, 1230 (1964).
6. H. P. Figeys, Angew. Chem. 80, 629 (1968).
7. A. J. Jones, D. M. Grant, J. Chem. Soc. Chem. Commun 1968, 1671.
8. H. P. Figeys, N. Defay, R. H. Martin, J. F. McOmie, B. E. Ayres, J. B. Chadwick, Tetrahedron 32, 2571 (1976).
9. Б. Г. Дерендяев, В. И. Маматюк, В. А. Коптюг, Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971, 972.
10. Г. И. Бородкин, М. М. Шакиров, В. Г. Шубин, В. А. Коптюг, Ж. орган. химии 10, 2622 (1974); 12, 1297 (1976).
11. В. Г. Шубин, в кн. Современные проблемы химии карбониевых ионов, ред. В. А. Коптюг, «Наука», Новосибирск, 1975, стр. 179.
12. G. A. Olah, G. Liang, P. Westerman, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3698 (1973).
13. В. А. Бушмелев, М. М. Шакиров, В. А. Коптюг, Ж. орган. химии 12, 2480 (1976).
14. G. A. Olah, R. H. Schlosberg, R. D. Porter, Y. K. Mo, D. P. Kelly, G. D. Mateescu, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2034 (1972).
15. C. MacLean, E. L. Mackor, Disc. Faraday Soc. 34, 165 (1962); Pure and Appl. Chem. 8, 393 (1964).