

УДК 547.525.5+541.138.2+547.759.32

© 1990 г.

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В π -СИСТЕМАХ ОТ ХАРАКТЕРА π -МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

XV.* АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ПОТЕНЦИАЛЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ КАРБАЗОЛОВ

Н. В. Васильева, В. Ф. Старшенко, В. А. Коптюг

Подход, учитывающий зависимость электронных эффектов заместителей от орбитальных характеристик π -системы, распространен на описание потенциалов электрохимического окисления замещенных карбазолов.

В предыдущих работах данной серии [2, 3] было показано, что подход, учитывающий зависимость электронных эффектов заместителей от характера занятых π -молекулярных орбиталей, позволяет удовлетворительно описать влияние заместителей на потенциалы электрохимического окисления замещенных бензолов, нафталинов и антраценов.

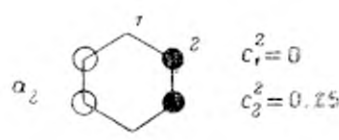
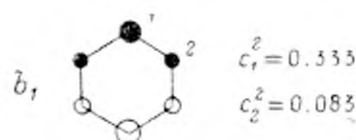
$$\Delta E_{i/2}^{\text{ок.}}(i - X_1, j - X_2 \dots) = \sum_k \frac{c_k^2}{0.333} \Delta E_{i/2}^{\text{ок.}}(X_k) +$$

$$+ a \sum_{\substack{m, n \\ m \neq n}} \left[\frac{c_n^2}{0.333} \Delta E_{i/2}^{\text{ок.}}(X_n) \cdot \frac{c_m^2}{0.333} \Delta E_{i/2}^{\text{ок.}}(X_m) \right], \quad (1)$$

где

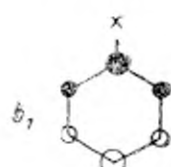
$$\Delta E_{i/2}^{\text{ок.}}(X) = E_{i/2}^{\text{ок.}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{X}) - E_{i/2}^{\text{ок.}}(\text{C}_6\text{H}_6), \quad a = 0.33.$$

При использовании соотношения (1) (Δ -подход) (см. [2]) в качестве характеристики эффекта $+M$ -заместителя выступает параметр $\Delta E_{i/2}^{\text{ок.}}(X)$, равный разности потенциалов окисления монозамещенного и незамещенного бензола. Зависимость электронного влияния заместителя от строения ВЗМО (b_1 или a_2) учитывается с помощью величины квадрата коэффициента атомной орбитали (c_i^2) для рассматриваемой молекулярной π -орбитали в месте (i) присоединения заместителя. Неаддитивность влияния $+M$ -заместителей в полизамещенных производных учитывается с помощью перекрестного члена. Для $-M$ -заместителей было принято, что влияние заместителей на энергию занятых π -орбиталей в первом приближении ограничивается индукционным эффектом и не зависит от величины c_i^2 [2]. Поэтому при анализе потенциалов окисления производных бензола, содержащих подобные заместители, необходимо в соотношение (1) добавить член $\Sigma \Delta E_{i/2}^{\text{ок.}}(Y_i)$ без учета $-M$ -заместителей Y_i в перекрестном члене.



* Сообщение XIV см. [1].

При использовании метода, основанного на представлении молекулярных орбиталей как линейной комбинации орбиталей структурных фрагментов (*A, B*-подход), для оценки потенциала окисления монозамещенного бензола записывается детерминант (2) [3].



$$c_1 \begin{vmatrix} E_{1/2}^{ok}(\text{C}_6\text{H}_6) - E_{1/2}^{ok}(\text{C}_6\text{H}_5\text{X}) & A(X) \\ A(X) & B(X) - E_{1/2}^{ok}(\text{C}_6\text{H}_5\text{X}) \end{vmatrix} = 0, \quad (2)$$

где параметр $A(X)$ характеризует эффективность влияния $\dagger M$ -заместителя X на величину $E_{1/2}^{ok}$ при $c^2 = 0.333$, а $B(X)$ — склонность к окислению заместителя X . Для заместителей $X = \text{CH}_3, \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{NH}_2, \text{N}(\text{CH}_3)_2$ параметр $A^2(X)$ равен соответственно 0.34, 1.99, 1.77, 2.59 и 3.05, а величина $B(X) - 3.04, 3.32, 5.04, 2.60$ и 2.56 В [3]. При взаимодействии заместителя X с орбиталью, характеризуемой в месте присоединения заместителя коэффициентом c_1 , вводился корректирующий фактор $\sqrt{c_1^2/0.333}$ в качестве коэффициента перед $A(X)$ в детерминанте (2). Учет влияния электроакцепторных заместителей проводился так же, как и в случае Δ -подхода.

При использовании для оценок потенциалов электрохимического окисления описанных выше расчетных схем было показано [3], что для ароматических соединений, принадлежащих к точечным группам симметрии D_{2h} или C_{2v} , значения $E_{1/2}^{ok}$ могут быть удовлетворительно описаны в рамках Δ - и A, B -подходов. Для соединений, имеющих точечную группу симметрии C_s или C_{2h} , должно иметь место смешивание двух верхних занятых π -молекулярных орбиталей [3], которое может существенно изменить строение и энергетические характеристики занятых π -молекулярных орбиталей. Поскольку Δ -подход не учитывает смешивания молекулярных орбиталей, он может приводить к заметным погрешностям при оценках $E_{1/2}^{ok}$ этих соединений. При расчетах с использованием A, B -подхода осложнение, вызванное смешиванием молекулярных орбиталей, может быть в значительной мере устранено, если рассматривать взаимодействие заместителя X с двумя верхними занятыми орбиталями одновременно, т. е. учитывать возможность смешивания молекулярных орбиталей ψ_n и ψ_{n-1} * [3].

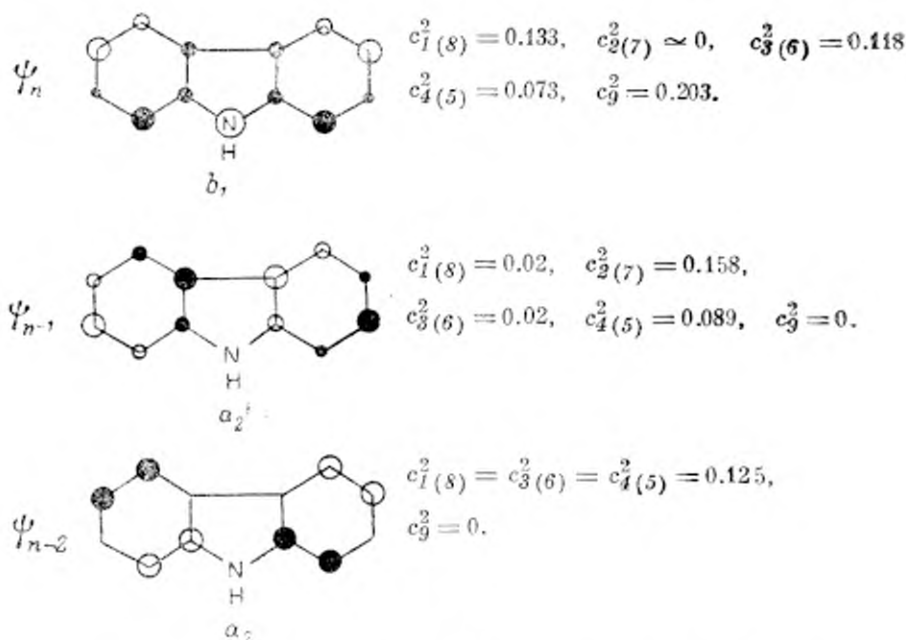
Таким образом, в работах [2, 3] показано, что использование Δ - и A, B -подходов позволяет достаточно хорошо описать влияние заместителей на потенциалы окисления замещенных бензолов, нафталинов и антраценов.

Продолжая изучение степени общности подхода, учитывающего зависимость электронных эффектов заместителей от орбитальных характеристик π -системы, мы заинтересовались возможностью его использования для описания потенциалов электрохимического окисления ароматических гетероциклических соединений в апротонных средах. Анализ литературных данных показал, что наиболее полно из азотсодержащих гетероциклов представлены данные по потенциалам окисления замещенных карбазолов, измеренные на платиновом электроде в ацетонитриле [4-6]. В связи с этим влияние заместителей на потенциалы окисления гетероциклических соединений было рассмотрено на примере замещенных карбазолов.

Верхние занятые молекулярные орбитали карбазола, рассчитанные по методу Хюккеля, имеют следующий вид: **

* Здесь и далее ψ_n соответствует высшей занятой π -молекулярной орбитали, следующая за ней занятая орбиталь обозначается ψ_{n-1} и т. д.

** Значения c^2 для карбазола рассчитаны по методу МОХ с использованием параметров $k_N = 1.5, k_{CN} = 0.8$ [7]. Полученные значения c_1^2 для молекулярной орбитали ψ_n совпадают с приведенными в литературе [4, 5].



Согласно расчетам по методу МОХ, орбитали ψ_n и ψ_{n-1} практически вырождены. Для оценок потенциалов окисления замещенных карбазолов с помощью Δ -подхода использовались параметры заместителей $\Delta E_{1/2}^{ок.}(X)$, найденные в ряду производных бензола. Величины $\Delta E_{1/2}^{ок.}(X)$ для CH_3 , OCH_3 , OH , NH_2 и $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ равны соответственно -0.32 , -0.54 , -0.99 , -1.46 и -1.62 В [2]. Дополнительно этот параметр был оценен для заместителей C_2H_5 : $\Delta E_{1/2}^{ок.}(\text{C}_2\text{H}_5) = 2.06$ В $- 2.30$ В $= -0.24$ В и трет.- C_4H_9 : $\Delta E_{1/2}^{ок.}(\text{трет.-C}_4\text{H}_9) = 2.17$ В $- 2.30$ В $= -0.13$ В.* Величины $E_{pl_2}^{ок.}$ замещенных карбазолов были рассчитаны по уравнению (1) с использованием $E_{pl_2}^{ок.}$ карбазола ($+1.16$ В) и приведенных выше значений $c_3^2(6)$ для ВЗМО ψ_n . Оценка индукционных эффектов заместителей с помощью модифицированного подхода Форзиса (см. [9]) показала, что для $-M$ -заместителей, находящихся в 3^m и 6^m положениях карбазола, фактор уменьшения электронного эффекта по сравнению с производными бензола составляет 0.74.

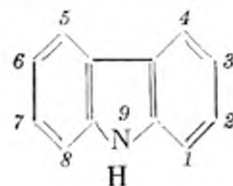
При оценке потенциалов окисления N -этилзамещенных карбазолов следует принимать во внимание, что влияние этильной группы, связанной с азотом, может заметно отличаться от эффекта группы C_2H_5 , связанной с атомом углерода из-за различия резонансных интегралов связей $\text{C}_{аром.}-\text{C}$ и $\text{N}_{аром.}-\text{C}$. Действительно, рассчитанное значение $\Delta E_{1/2}^{расч.}(\text{NC}_2\text{H}_5) = (0.203/0.333) \cdot (-0.24) = -0.15$ В, в то время как экспериментальная величина составляет $\Delta E_{1/2}^{эксп.}(\text{NC}_2\text{H}_5) = -0.04$ В. В связи с этим для расчетов мы использовали значение $\Delta E_{1/2}^{ок.}(\text{NC}_2\text{H}_5) = -0.04$ В (для $c^2 = 0.203$). Сопоставление рассчитанных и экспериментальных значений потенциалов окисления замещенных карбазолов приведено в таблице. Для соединений, где не должно быть смешивания занятых молекулярных орбиталей (соединения с точечной группой симметрии C_{2v}), наблюдается хорошее согласие расчета и эксперимента (r 0.995, s 0.04, n 29).

В рамках A, B -подхода расчет потенциалов окисления карбазолов с $+M$ -заместителями осуществлялся с помощью детерминантов следующего вида:

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c}
 \text{X} \quad \text{X} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{C}_6\text{H}_3\text{N} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{H} \\
 (C_{2v})
 \end{array}
 \left| \begin{array}{ccc}
 1.16 - E & A(X) \cdot \sqrt{\frac{0.118}{0.333}} & A(X) \cdot \sqrt{\frac{0.118}{0.333}} \\
 A(X) \cdot \sqrt{\frac{0.118}{0.333}} & B(X) - E & 0 \\
 A(X) \cdot \sqrt{\frac{0.118}{0.333}} & 0 & B(X) - E
 \end{array} \right| = 0, \quad (3)
 \end{array}$$

* Величина $E_{1/2}^{ок.}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5)$ определена по методике, описанной в работе [3], значение $E_{1/2}^{ок.}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_4\text{H}_9)$ взято из работы [8].

Сопоставление рассчитанных
и экспериментальных значений $E_{p/2}^{ок}$ для замещенных карбазолов



Заместители ^а	Значение $E_{p/2}^{ок}$, В		
	экспериментальное ^б	рассчитанное	
		Δ-подход	А, В-подход
H (C_{2v})	1.16 [4]	—	—
3-CH ₃ (C_s)	1.12 [5]	1.05	1.10
3-NH ₂ (C_s)	0.47 [5]	(0.64)	0.49
3-N(CH ₃) ₂ (C_s)	0.38 [5]	(0.59)	—
3,6-(OCH ₃) ₂ (C_{2v}) ^в	0.78 [5]	0.78	0.86
3,6-(трет.-C ₄ H ₉) ₂ (C_{2v})	1.07 [5]	1.07	—
3,6-(CH ₃) ₂ (C_{2v})	1.05 [6] ^в	0.94	1.04
9-CH ₃ (C_{2v})	1.10 [6] ^в	—	1.11
9-C ₂ H ₅ (C_{2v})	1.12 [6] ^в	—	—
3,9-(CH ₃) ₂ (C_s)	1.04 [6] ^в	0.99	1.05
3,6,9-(CH ₃) ₃ (C_{2v})	1.01 [6] ^в	0.88	1.00
3-CH ₃ -9-C ₂ H ₅ (C_s)	1.09 [5]	1.01	1.06
3,6-(CH ₃) ₂ -9-C ₂ H ₅ (C_{2v})	1.04 [5]	0.89	1.00
3,6,9-(C ₂ H ₅) ₃ (C_{2v})	1.06 [5]	0.95	0.95
3,6-(OCH ₃) ₂ -9-C ₂ H ₅ (C_{2v})	0.80 [5]	0.75	0.83
3-NH ₂ -9-C ₂ H ₅ (C_s)	0.48 [5]	(0.60)	0.47
3-N(CH ₃) ₂ -9-C ₂ H ₅ (C_s)	0.36 [5]	(0.55)	0.36
3,6-(NH ₂) ₂ -9-C ₂ H ₅ (C_{2v})	0.32 [5]	0.19	0.32
3,6-[N(CH ₃) ₂] ₂ -9-C ₂ H ₅ (C_{2v})	0.22 [5]	0.07	0.21
3-CH ₃ -9-C ₂ H ₅ -6-COCH ₃ (C_s)	1.26 [5]	1.19	1.24
3,9-(C ₂ H ₅) ₂ -6-COCH ₃ (C_s)	1.25 [5]	1.23	1.21
3-COOH-9-C ₂ H ₅ (C_s)	1.32 [5]	1.28	1.28
3-CN-9-C ₂ H ₅ (C_s)	1.44 [5]	1.40	1.40
3-NO ₂ -9-C ₂ H ₅ (C_s)	1.46 [5]	1.46	1.46
3-CHO-9-C ₂ H ₅ (C_s)	1.34 [5]	1.30	1.30
3-COCH ₃ -9-C ₂ H ₅ (C_s) ^в	1.30 [5]	1.30	1.30
3,6-(COOCH ₃) ₂ -9-C ₂ H ₅ (C_{2v})	1.56 [5]	1.50	1.50
3,6-(NO ₂) ₂ -9-C ₂ H ₅ (C_{2v})	1.81 [5]	1.80	1.80
3,6-(CN) ₂ -9-C ₂ H ₅ (C_{2v})	1.74 [5]	1.68	1.68
3,6-(COCH ₃) ₂ -9-C ₂ H ₅ (C_{2v})	1.50 [5]	1.48	1.48
3-CN (C_s)	1.43 [5]	1.44	1.44
3-NO ₂ (C_s)	1.51 [5]	1.50	1.50
3,6-(COCH ₃) ₂ (C_{2v})	1.50 [5]	1.52	1.52
3,6-(CN) ₂ (C_{2v})	1.71 [5]	1.72	1.72
3,6-(NO ₂) ₂ (C_{2v})	1.84 [5]	1.84	1.84
3,6-(трет.-C ₄ H ₉) ₂ -9-C ₂ H ₅ (C_{2v})	1.04 [5]	1.04	—

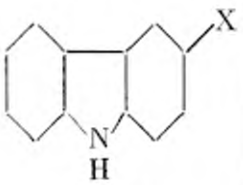
Примечание. ^а В скобках приведены точечные группы симметрии молекул. ^б Значения $E_{p/2}^{ок}$ измерены в ацетонитриле на Pt аноде относительно насыщенного каломельного электрода. ^в Для сопоставления с данными работ [4, 5] для величин $E_{p/2}^{ок}$, измеренных в работе [6], внесена поправка -0.05 В.

где E — искомый потенциал, а $A(X)$ и $B(X)$ — параметры заместителей, найденные в ряду замещенных бензолов.

Значения $A(C_2H_5)$ и $B(C_2H_5)$, оцененные нами дополнительно из веских детерминантов для этилбензола ($E_{p/2}^{ок.сп.} = 2.06$ В) и для 1,4-диэтилбензола ($E_{p/2}^{ок.сп.} = 1.87$ В) составляют $A(C_2H_5) = 0.626$, $B(C_2H_5) = 3.694$ В. Влияние —M-заместителей учитывалось аналогично Δ-подходу.

При использовании для расчетов потенциалов окисления А,В-подхода удастся оценить величины $E_{p/2}^{ок}$ и для тех соединений, где должно иметь место смешивание π-молекулярных орбиталей. Для рассмотренных карбазолов смешивание молекулярной орбитали ψ_n с молекулярной орбиталью ψ_{n-1} или ψ_{n-2} разрешено для замещенных молекул с точечной

группной симметрии C_s и запрещено для молекул с точечной группой симметрии C_{2v} . Потенциалы окисления соединений, для которых должно иметь место смешивание молекулярных орбиталей, рассчитывались с помощью детерминантов следующего вида:



$$\begin{vmatrix}
 1.16 - E_{\text{см.}} & 0 & A(X) \cdot \sqrt{\frac{0.118}{0.333}} \\
 0 & E_{\text{пл}^2}^{\text{ок.}}(\psi_{n-2}) - E_{\text{см.}} & A(X) \cdot \sqrt{\frac{0.125}{0.333}} \\
 A(X) \cdot \sqrt{\frac{0.118}{0.333}} & A(X) \cdot \sqrt{\frac{0.125}{0.333}} & B(X) - E_{\text{см.}}
 \end{vmatrix} = 0 \quad (4)$$

(C_s)

Из анализа строения верхних занятых π -молекулярных орбиталей карбазола можно предположить, что в образующуюся ВЗМО 3-X-карбазолов для $X = \text{CH}_3$, NH_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ наряду с орбиталью ψ_n заметный вклад должна вносить не орбиталь ψ_{n-1} ($c_3^2 = 0.02$), а орбиталь ψ_{n-2} , имеющая $c_3^2 = 0.125$. Величина потенциала $E_{\text{пл}^2}^{\text{ок.}}(\psi_{n-2})$, недоступная экспериментально, была оценена из векового детерминанта (4) с использованием потенциала окисления 3-диметиламинокарбазола ($E_{\text{пл}^2}^{\text{ок.}} = 0.38$ В). Полученное значение $E_{\text{пл}^2}^{\text{ок.}}(\psi_{n-2})$ для карбазола составляет +1.82 В.

Как отмечалось выше, эффект этильной группы, связанной с атомом азота, меньше, чем эффект заместителя C_2H_5 , связанного с атомом углерода, что обусловлено уменьшением резонансного интеграла при переходе от связи $\text{C}_{\text{аром.}} - \text{X}$ к $\text{N}_{\text{аром.}} - \text{X}$. В рамках A, B -подхода это должно приводить к изменению параметра $A(X)$, а параметр $B(X)$, отражающий склонность к окислению заместителя X , должен сохраняться. Значение параметра $A(\text{NC}_2\text{H}_5)$, рассчитанное из потенциала окисления N -этилкарбазола с использованием параметра $B(\text{C}_2\text{H}_5) = 3.694$, составляет 0.411 (для $c^2 = 0.333$). При дальнейших расчетах учитывалось, что $c_3^2(\psi_n) = 0.203$. При рассмотрении N -метилкарбазолов принималось, что $A(\text{NCH}_3) = A(\text{CH}_3) \cdot A(\text{NC}_2\text{H}_5) / A(\text{C}_2\text{H}_5)$.

Сопоставление рассчитанных и экспериментальных значений потенциалов окисления замещенных карбазолов приведено в таблице. Для молекул с точечной группой симметрии C_s расчет проводился с учетом смешивания молекулярных орбиталей. Легко видеть, что расчет с использованием A, B -подхода хорошо передает закономерности влияния заместителей на потенциалы окисления замещенных карбазолов ($r = 0.998$, $s = 0.03$, $n = 31$).

Результаты, полученные при описании влияния заместителей на потенциалы окисления замещенных карбазолов, позволяют полагать, что подход, учитывающий зависимость электронных эффектов заместителей от характера π -молекулярных орбиталей, может быть с успехом использован для оценок потенциалов окисления и других гетероциклических систем.

Список литературы

- [1] Коптюг В. А., Салахутдинов Н. Ф. // ЖОрХ. 1990. Т. 26. Вып. 4. С. 689—696.
- [2] Васильева Н. В., Стариченко В. Ф., Коптюг В. А. // ЖОрХ. 1985. Т. 21. Вып. 4. С. 804—809.
- [3] Васильева Н. В., Стариченко В. Ф., Коптюг В. А. // ЖОрХ. 1987. Т. 23. Вып. 5. С. 1020—1029.
- [4] Ambrose J. F., Nelson R. F. // J. Electrochem. Soc. 1968. Vol. 115. N 11. P. 1159—1164.
- [5] Ambrose J. F., Carpenter L. L., Nelson R. F. // J. Electrochem. Soc. 1975. Vol. 122. N 7. P. 876—894.
- [6] Kubaček P. // Coll. Czech. Chem. Commun. 1981. Vol. 46. N 1. P. 40—47.
- [7] Стрейтмизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. М.: Мир, 1965. С. 118.
- [8] Neikam W. C., Dimeler G. R., Desmond M. M. // J. Electrochem. Soc. 1964. Vol. 111. N 10. P. 1190—1192.

[9] Коптюг В. А., Салахутдинов Н. Ф., Васильев В. Г. // ЖОрХ. 1986. Т. 22. Вып. 6. С. 1127—1133.

Новосибирский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило 13 IV 1989
