

УДК 539.19+547.732+547.725+547.752+547.589

О НАПРАВЛЕНИИ НУКЛЕОФИЛЬНОЙ АТАКИ ПО
ЭТИЛЕНОВОЙ СВЯЗИ β -АРОИЛ- И β -ГЕТАРОИЛ-
АКРИЛОВЫХ КИСЛОТ

Н. П. ЧУРКИНА, Н. П. ГАМБАРЯН, Д. А. БОЧВАР и С. Г. АГБАЛЯН

Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 IV 1977

Методом Хюккеля рассчитаны молекулярные диаграммы девяти β -ароил- и β -гетароил-акриловых кислот. Сопоставление молекулярных диаграмм с экспериментом показало, что направление нуклеофильной атаки по двойной связи этих молекул коррелирует с ИСВ атомов углерода этиленовой связи, а не с зарядом этих атомов, т. е. определяется не статическим распределением электронной плотности, а динамическими свойствами этого распределения.

Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

В β -ароил- и β -гетароил-акриловых кислотах этиленовая связь находится под мощным конкурирующим акцепторным влиянием двух групп $C=O$, которое ослабляется конкурирующим же сопряжением гидроксильной группы и ненасыщенной группировки у карбонильной группы. В случае конкурирующего сопряжения теоретическое предсказание реакционной способности является, несомненно, значительно более сложной задачей, чем в случае согласованного сопряжения. В рассматриваемых же системах происходит как бы наслаивание этого усложнения. Поэтому несомненный интерес представляет вопрос о том, какие особенности распределения электронной плотности в β -ароил- и β -гетароил-акриловых кислотах определяют их реакционную способность в реакциях нуклеофильного присоединения и, в частности, направление нуклеофильной атаки по этиленовой связи этих молекул.

Исследованию этого вопроса и посвящена настоящая работа, в которой рассчитаны в π -электронном приближении методом Хюккеля с параметрами Пюльманов [1] молекулярные диаграммы девяти соединений*.

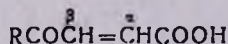
Известно, что сравнительная реакционная способность атома в молекуле теоретически характеризуется его зарядом, а также индексом свободной валентности (ИСВ).

* При использовании других параметров качественные особенности молекулярных диаграмм не изменяются.

Так же, как и заряды атомов, ИСВ определяется электронным строением изолированной молекулы и с этой точки зрения является ее статической характеристикой. Если положительный заряд атома характеризует его электрофильную, а отрицательный—его нуклеофильную реакционную способность, то ИСВ атома характеризует его реакционную способность в радикальных реакциях. Однако, как известно, индексу свободной валентности принадлежит наряду с этим особая роль среди индексов реакционной способности молекул. Эта особенность связана с тем, что ИСВ антибатен энергиям локализации [2], в результате он характеризует не только меру ненасыщенности данного атома, но и легкость изменения его заряда под влиянием реагентов любой природы, т. е. является одновременно характеристикой динамических свойств данного атома [3].

Таблица

Заряды (q) и индексы свободной валентности (J) α - и β -углеродных атомов этиленовой связи в молекулах



R	q_{α}	q_{β}	J_{α}	J_{β}
Фенил	0,052	0,056	0,524	0,519
<i>n</i> -Толил	0,052	0,056	0,523	0,519
<i>n</i> -Амизил	0,051	0,056	0,522	0,518
β -Индолил	0,045	0,057	0,521	0,520
α -Индолил	0,049	0,057	0,522	0,519
β -Фурил	0,050	0,056	0,522	0,519
α -Фурил	0,047	0,058	0,522	0,519
β -Тиенил	0,044	0,057	0,521	0,519
α -Тиенил	0,043	0,058	0,521	0,520

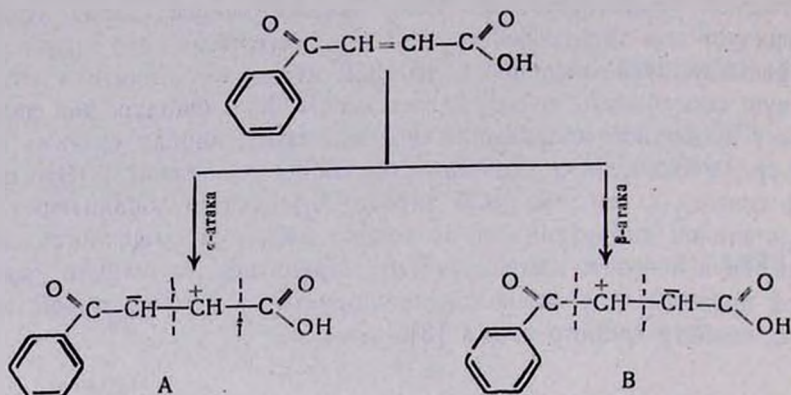
$$q_{\alpha} < q_{\beta} \quad J_{\alpha} > J_{\beta}$$

Из приведенных в таблице данных видно, что во всех случаях ИСВ α -атома углерода больше, чем у β -углерода, а положительный π -электронный заряд больше на β -углеродном атоме.

Сопоставление полученных молекулярных диаграмм с экспериментальными данными [4—7], которые указывают на α -ориентацию нуклеофильной атаки по этиленовой связи, приводит к выводу об отсутствии связи между статистическим распределением π -электронного заряда в рассмотренных системах и направлением нуклеофильной атаки. Этот результат подтверждает высказанные в [4] соображения в пользу того, что реакционная способность дизамещенных этиленов не связана с поляризацией двойной связи.

ИСВ антибатен энергии локализации. В нашем случае энергия локализации равна энергии, которая нужна для разрыва непрерывной цепи сопряжения в исходной системе и образования в молекуле двух

несопряженных между собой фрагментов, π -электронные энергии которых и учитываются в расчете



Поскольку ИСВ α -атома углерода больше, чем у β -углерода, эти энергетические затраты меньше в случае α -атаки (фрагменты А), что в основном связано с более эффективной стабилизацией в этом случае карбанионного центра.

Тем самым наши результаты полностью согласуются с предложенным в свое время [4] критерием для определения направления нуклеофильной атаки несимметрично замещенных $\text{XCH}=\text{CHY}$ этиленов, согласно которому ориентацию нуклеофильной атаки можно предсказать, сравнив относительную стабильность карбанионов XCH^--

CHYZ и ZXCH^--CHY . Для определения последней в [4] предлагалось использовать экспериментальные данные по кислотности метанов XCH_3 и YCH_3 . Из приведенного сопоставления следует, что эти данные могут быть с успехом заменены ИСВ, что представляет определенный интерес, поскольку широкое распространение ЭВМ привело к большей доступности расчетных данных по сравнению с экспериментальными.

Таким образом, сопоставление молекулярных диаграмм β -ароил- и β -гетароил-акриловых кислот с реакционной способностью этих молекул показало, что ориентация нуклеофильного присоединения по двойной связи в них коррелирует не с зарядом, а с ИСВ атомов углерода этиленовой связи, т. е. определяется не статическим распределением электронной плотности, а динамическими свойствами этого распределения.

ՅԱՐՈՒԼ- և β -ՀԵՏԱՐՈՒԼԱԿՐԻԼԱԹԻՈՒՆԵՐԻ ԷԹԻԼԵՆԱՅԻՆ
ԿԱՊԻ ՎՐԱ ՆՈՒԿԼԵՈՅԻԼ ՀԱՐՁԱԿՄԱՆ ՈՒՂՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ն. Պ. ԶՈՒԹԿԻՆԱ, Ն. Պ. ՂԱՄԲԱՐՅԱՆ, Դ. Ա. ԲՈՉՎԱՐ և Ս. Դ. ԱՂԱՎԱՆ

Հյուսիսի մեթոդով կատարված է β -արոիլ- և β -հետարոիլակրիլաթթու-
նեռի մոլեկուլային դիագրամների հաշվարկ, որի համեմատությամբ փորձ-

նական տվյալների հետ ցույց է տալիս, որ այդ մոլեկուլների կրկնակի կապի վրա նուկլեոֆիլ հարձակման ուղղությունը համընկնում է էթիլենային կապի ատոմների ազատ վալենտականության ինդեքսների հետ: Հետևաբար նուկլեոֆիլ հարձակման ուղղությունը չի որոշվում այդ ատոմների լիցքերով՝ այսինքն էլեկտրոնային խտության ստատիկ տեղաբաշխմամբ, այլ այդ տեղաբաշխման դինամիկ հատկություններով:

ABOUT THE DIRECTION OF THE NUCLEOPHILIC ATTACK ON THE DOUBLE BOND OF β -AROYL AND β -HETAROYL ACRYLIC ACIDS

N. P. CHURKINA, N. P. GHAMBARIAN, D. A. BOCHVAR
and S. G. AGHBALIAN

The molecular diagramms of nine β -aroyl and β -hetaroyl acrylic acids have been calculated by the Hückel's MO method. A comparison of molecular diagramms with experimental data has shown that the direction of the nucleophilic attack on the double bond of these molecules coincides with the free valence indices of the carbon atoms forming the ethylenic bond, and consequently is determined by the dynamic electron distribution properties rather than by their charges, i. e. by static electron density distribution.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. Пюльман, А. Пюльман, Квантовая биохимия, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 89.
2. G. W. Wheland, J. Am. Chem. Soc., **46**, 900 (1942).
3. B. Pullman, A. Pullman, Les théories électroniques de la chimie organique, Paris, 1952, 566.
4. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Л. В. Рыбин, Усп. хим., **36**, 1089 (1967).
5. С. Г. Агбалян, Г. В. Григорян, А. А. Джанинян, ХГС, **1974**, 1079.
6. С. Г. Агбалян, Г. В. Григорян, А. А. Джанинян, К. Г. Оганесян, Арм. хим. ж., **27**, 139 (1974).
7. С. Г. Агбалян, Г. А. Галоян, Г. В. Григорян, Арм. хим. ж., **27**, 673 (1974).