

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.44+547.48

ИОННЫЙ ХАРАКТЕР КАК ПРИРОДНАЯ МЕРА ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ РЕГИОХИМИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПО СВЯЗИ C=C

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН, А. Т. ГАПОЯН,
К. А. ПЕТРОСЯН и А. А. МОВСИСЯН

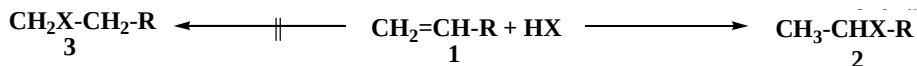
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 9 XII 2005

Предложен подход полуколичественной оценки полярности связи C=C и предсказания региохимии присоединения электрофилов по ней. В подходе мерой сродства атомов принят ионный характер связи по Полингу. Таким путем удается предсказать региохимию превращения молекул без привлечения понятий сопряжения, мезомерии и т.д.

Библ. ссылок 29.

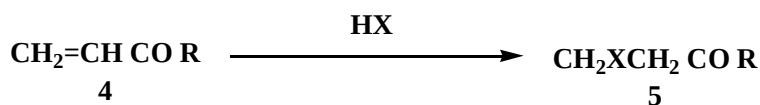
Принято считать, что в отличие от хемо- и стереоселективности органических реакций, проблема региохимии присоединения по связи C=C решена давно [1-10]. Однако критический анализ проблемы показывает, что это мнение не соответствует действительности; известно немало молекул типа $RCH=CHR'$, в которых присоединение кислот HX происходит как в соответствии, так и против общей полярности молекулы. Например, вопреки ожиданию, как пропен и его 1-замещенные алкильные аналоги, так и 3-галогенпропены, алиловый спирт и ряд других, обнаруживают региохимию присоединения кислот HX по правилу Марковникова (схема 1).



R - a=Alkyl, b=Aryl, c=CH₂Cl, d=CH₂OH, e=J, f=Br, g=Cl, h=F, i=R(CH₂)_{n+1}COR' etc

Схема 1

Имеются и исключения. Например, 3,3,3-трифторпропен и 3,3,3-трихлорпропен уже дают продукты присоединения (3) против правила Марковникова, т.е. так, как молекулы (4), у которых непосредственно связанный с винильным углеродом атом имеет кратные связи ($RC=O$, $RC=N$, $C\equiv N$, $RS=O$, $RP=O$, $RP=N$ и т.д.) [1-9] (схема 2).



где R=Alkyl, Aryl, J, F, Cl, Br, OR' etc.

Схема 2

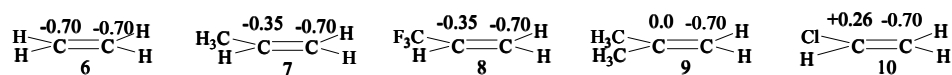
В связи с этим возникает ряд вопросов, на которые современная теория органической химии не имеет однозначного ответа. Например, если полярность двойной связи (и ее региохимия) на самом деле обуславливается индукционными константами заместителей [10], тогда почему 3-хлорпропен (1c), аллиловый спирт (1d) и родственные им соединения дают продукты присоединения не по полярности двойной связи, а по правилу Марковникова, образуя соединения (2)? Разве на основе общеизвестных представлений [1-10] можно оспаривать, что как хлорметильная, так и гидроксиметильная группировки имеют большие электроакцепторные свойства, чем водород метиленового углерода двойной связи?

По нашему мнению, причину этой загадки нам удалось найти. Ни в одном, ни в другом случае какого-либо нарушения принципа Полинга не происходит. На самом деле, известное мнение о природе индукции полярности по атомам углерода двойной связи не соответствует, а противоречит экспериментально наблюдающимся фактам. Этот вывод становится очевидным, если проблему рассмотреть в свете уточненных представлений о движущих силах органических реакций [11-23].

Начнем обсуждение с упоминания, что по этой версии химическая реакция – окислительно-восстановительный процесс, в котором роль реагента играет окислитель, а субстрата – донор электронов. Поэтому любая реакция начинается с атаки электрофила (реагента) на наиболее электроноотрицательный атом субстрата [19], являющийся также наиболее эффективным донором электронов. Кроме того, начало реакции – это также начало конкуренции между положительно заряженными атомами реагента и субстрата за электронодонорный центр субстрата. Завершается она образованием нового продукта реакции лишь при условии, что сила сродства реагента к электронам, т.е. величина его положительного заряда превосходит силу субстрата, противодействующую разрыву связи C–нуклеофуг [20]. В противном случае взаимодействие останавливается на стадии образования метастабильного комплекса, который находится в равновесии с исходными реагентами. Поэтому, если у молекул (1) заместитель R является алкильной

группой, атака протона направляется на наиболее богатый электронами атом углерода двойной связи C=C. По предлагаемой версии эта градация донорных свойств атомов субстрата (т.е. атомов связи C=C) оценивается количественно с учетом электроотрицательности атомов [24,25]. Делается это путем придания ионным характеристам связей химического смысла. Для этого учитывается одно неоспоримое обстоятельство. Это положение о том, что химическая связь возникает и существует благодаря взаимному притяжению противоположно заряженных атомов. Поэтому, придавая величинам ионного характера связи признаки тензоров с положительным и отрицательным знаками, мы надеялись оценить зарядную цену взаимного сродства атомов. Таким образом, заряд электроотрицательного атома связи был обозначен отрицательным, а электроположительного – положительным знаком. В случае же связи между одноименными атомами (как и общепринято) ионный характер и заряды на них считаются равными нулю. Кроме этого, возникает необходимость введения также понятия о зарядном содержании поливалентных атомов, т.е. их электронодонорной и электроакцепторной емкости (ЭДЕ и ЭАЕ), также оценивающихся в единицах ионного характера (е.и.х.) связи [11,15,16,19]. Это алгебраическая сумма зарядов, индуцированных на поливалентный атом непосредственно связанными с ним атомами (схемы 3-8).

В подходе лишь одно обстоятельство нуждается в некотором уточнении. Это нелогичность обозначения электронодонорной емкости (ЭДЕ) атома положительным зарядом. Обусловлено это тем несоответствием, которое существует между реально передающейся малой и применяющейся в расчете завышенной долями зарядов. Поэтому в таких случаях для предотвращения недоразумения нужно руководствоваться правилом: чем больше величина отрицательного заряда ЭДЕ углерода двойной связи, тем более электронодонорным становится этот атом; большие значения положительных знаков ЭДЕ соответствуют меньшей, а меньшие – большей донорной силе атома.



где 0,35=2,55-2,20; +0,61=2,55-3,16; 0,0=2,55-2,55 – ионные характеры связей C-H, C-Cl и C-C; -0,35, -0,7=-0,35x2, +0,26=(-0,35+0,61) и 0,0 – заряды атомов в е.и.х. связи, 2,20, 2,55 и 3,16 – электроотрицательности водорода, углерода и хлора, соответственно [24,25].

Схема 3

Например, для атомов углерода C=C-связи алкенов (6-10) (схема 3) такая характеристика зарядов атомов этена (6) соответствует величинам – 0,70 и -0,70 е.и.х., пропена (7) и трифторпропена (8) – -0,35 и -0,70 е.и.х., изобутена (9) – 0,0 и -0,70 е.и.х., а хлорэтена (хлорвинила) (10) – уже +0,26 и – 0,70 е.и.х. Но не это важно, а то, что между этими оценочными характеристиками зарядов атомов и региохимией присоединения по C=C-связи имеется ожидаемая (предсказуемая) связь. Следовательно, подход не только облегчает количественное сравнение свойств атомов реагента и субстрата, но и планирование эксперимента.

Рассмотрим это на примере аномалии присоединения кислот НХ по двойной связи аллиловых соединений, т.е. попытаемся ответить на вопросы: почему аллилхлорид, аллиловый спирт и родственные им соединения присоединяют НХ по правилу, а трифтор- и трихлорпропены – против правила Марковникова? Возможно ли говорить о пороге электронного эффекта заместителя или реагента, при котором происходит инверсия региохимии присоединения?

О существовании порога электронного эффекта, после которого наступает инверсия региохимии присоединения, говорит тот факт, что одни из указанных соединений (1) (3-галогенпропены, аллиловый спирт и т.д.) реагируют по, а другие (трифторпропен, трихлорпропен и т.д.) – против правила Марковникова.

Оказывается, на эти вопросы удастся найти ответы, если обратить внимание на отражении величины и знака заряда двойной связи С=С на региохимии присоединения электрофилов по ней. Действительно, если химическая реакция наступает в результате донорно-акцепторного взаимодействия противоположно заряженных частиц, то она должна происходить по принципам сложения зарядов. Иными словами, если у одного из атомов связи под влиянием внешнего воздействия (растворитель, реагент, тепло и т.д.) индуцируется какой-то заряд, нарушающий равновесие зарядов, то это сопровождается либо разряжением (если частицы имеют противоположные знаки), либо сложением (если они одноименны), как это показано в схеме 4.

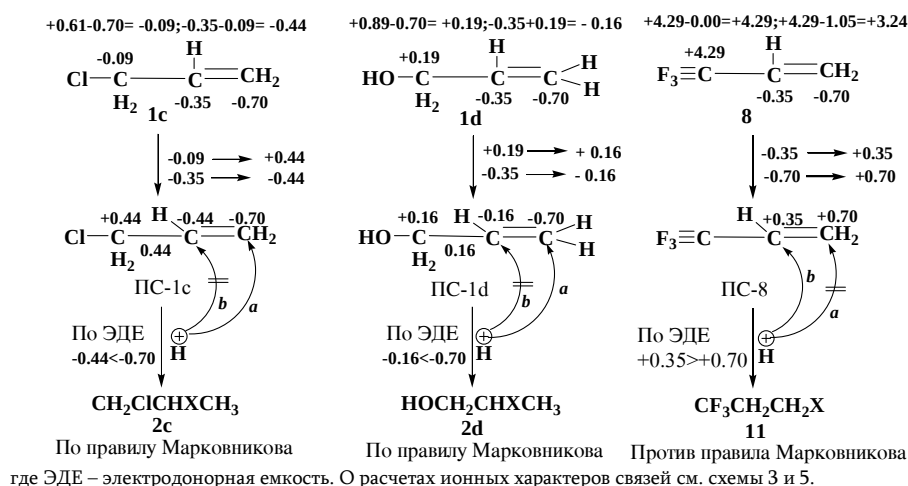


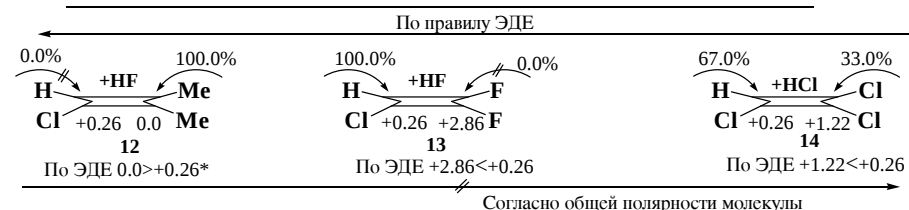
Схема 4

Из схемы следует, что на хлорметильном атоме углерода хлористого аллила (1c) каждый атом водорода связи С-Н наводит -0,35 (всего -0,70 е.и.х.), а хлор, – +0,61 е.и.х. заряда. Считается, что результирующий заряд этой группировки соответствует величине -0,09 е.и.х. (т.е. алгебраической сумме +0,61 и -0,70). Иными словами, хлорметильная группа по этой шкале оценки свойств имеет не электроноакцепторную, а электронодонорную природу, заряд (-0,09 е.и.х.) которой, суммируясь с зарядом -0,35 β-углерода аллильной системы, доводит

эту величину до $-0,44$ е.и.х. Аналогичный расчет показывает, что заряд углерода гидроксиметильной группы аллилового спирта (1d) имеет уже положительный знак ($+0,19$ е.и.х.), а прирост заряда β -углерода системы оказывается еще меньшим (всего $-0,16$ е.и.х.; $+0,19 - 0,35 = -0,16$), чем в предыдущем случае. Из этих данных следует также, что как в первом, так и во втором случае величины отрицательных зарядов γ -углерода аллильных систем оказываются большими (соответственно $-0,44 < -0,70$ и $-0,16 < -0,70$), чем у β -углерода. Оказывается, если обусловить направление атаки электрофила на β - или γ -атомы углерода величиной отрицательного заряда последних, то экспериментальные данные становятся вполне ожидаемыми (схема 4). Такие результаты фиксируются как для кислот Н-Х, так и ряда других электрофилов [4, 26]. Поэтому не исключается, что именно такое различие в донорных силах атомов углерода двойной связи становится причиной изменения направления атаки электрофилов, а следовательно, и образования продуктов реакции по или против правила Марковникова. Действительно, аналогичный расчет зарядов атомов углерода трифторпропена (8) приводит к совершенно иному соотношению отрицательных зарядов β - и γ -атомов углерода аллильной системы, чем в двух предыдущих случаях (схема 4). Как видно из схемы, положительный заряд, который индуцируется на α -аллильном углероде трифторпропена (8), настолько весом ($+4,29$ е.и.х.), что оказывается достаточным для погашения не только отрицательного заряда β -углерода связи С-Н ($-0,35$ е.и.х.), но и γ -углерода ($-0,70$ е.и.х.) системы. Действительно, если бы в этом взаимовлиянии участвовали только заряды α - и β -атомов углерода, то трифторпропен показал бы такую же региохимию присоединения НХ, как и пропен. Но это противоречит эксперименту. Следовательно, влияние заряда Π -углерода системы отражается и на электронной плотности Π -атома углерода. Причем, по всей вероятности, погашение заряда ограничивается не доведением его величины до нулевого порога, а гораздо глубже. Для простоты суждений допускается, что этот процесс "окисления-восстановления" развивается до возникновения заряда величиной ($+0,70$ е.и.х.), численно равной электронодонорной емкости γ -атома углерода ($-0,70$ е.и.х.). Таким образом создается состояние взаимовлияния зарядов атомов углерода молекулы трифторпропена (1с), описанного в ПС-1с. Из него следует, что процесс взаимовлияния зарядов приводит к возникновению большего положительного заряда именно на γ -, а не на β -углеродном атоме системы (соответственно $+0,70$ и $+0,35$ е.и.х.). Предполагается, что именно это изменение и становится причиной той инверсии электронодонорной емкости (зарядного содержания) β - и γ -атомов углерода, в результате которой атака электрофила направляется уже на β -, а не на γ -атом углерода. Реальность версии становится очевидной, если обратить внимание на то, что по электронодонорной емкости (ЭДЕ) $+0,35$ больше, чем $+0,70$ (см. выше). Подтверждающие это обобщение факты описаны на примерах присоединения кислот НОХ (галогеноватистых кислот) по С=C-связи

аллиловых молекул [1,4]. Аналогичная ситуация наблюдается и у других алкенов (схема 5).

Региохимия присоединения НХ по и против классической полярности этиленовой связи



* Чем меньше положительный заряд атома, тем большей донорностью он наделен

где 0,35=2,55-2,20; +0,61=2,55-3,16; 1,43=3,98-2,55; 0,0=2,55-2,55 – ионные характеры связей С-Н, С-Cl, С-Н и С-С; -0,35, -0,7=-0,35x2, +0,26=(-0,35+0,61), +2,86 и 0,0 – заряды атомов углерода в е.и.х. связи, 2,20, 2,55, 3,16 и 3,98 – электроотрицательности водорода, углерода, хлора и фтора [24,25], соответственно.

Схема 5

Совокупность этих данных позволяет утверждать, что молекулы (1) всегда с кислотами НХ реагируют не вопреки, а только в соответствии с полярностью связи С=С. Но самое главное, оценка полярности зарядными единицами атомов ВСЕГДА совпадает с экспериментально наблюдающимися данными, а общепринятая – НИКОГДА. Еще более важно то, что таким образом угадывается не просто одно из возможных, а основное направление превращения молекулы [28]. Таким образом, вопреки общепринятому мнению, региохимия молекул типа (12-14) (схема 5) и их алкильных аналогов контролируется полярностью не всей молекулы, а всего лишь связи С=С.

По той же причине, например, хлористый кротил 15 присоединяет электрофильный атом бора связи В-Н не по β-, а по γ-атому углерода, т. е. не по общей полярности молекулы, а в соответствии с зарядным содержанием атомов С=С системы (схема 6). Очевидно, что причина та же, что и у обсужденных выше молекул: по ЭДЕ характеристике γ-С-атом превосходит (-0,35x4=-1,40 е.и.х.) β-С-атом (-0,35x3+0,61=-0,44 е.и.х.) аллильной системы молекулы [27] и образуется именно аддукт (16), а не (17).

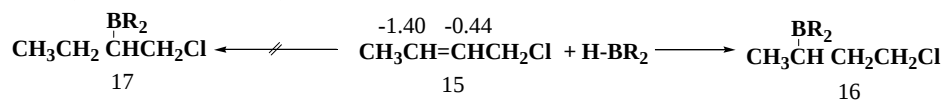
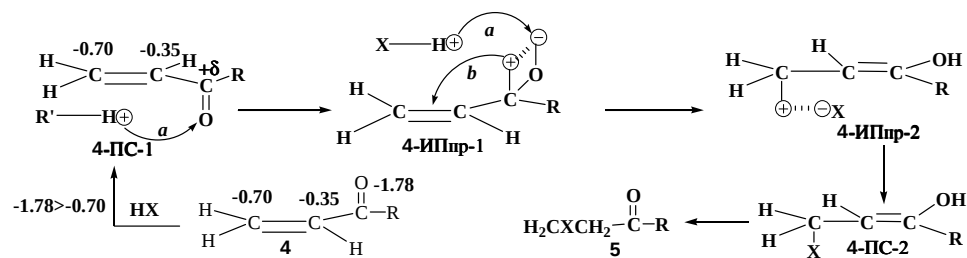


Схема 6

Следовательно, существующее в органической химии заблуждение относительно роли общей полярности молекулы в определении региохимии присоединения к двойной связи обусловлено неточностью понимания сути движущей силы этой реакции. Видимо, именно из-за этого и возникла та необходимость поиска причин “аномального” поведения молекул и “открытия” эффектов мезомерии и сопряжения [3-8]), которые на самом деле не имеют экспериментальных доказательств [22,23].

Иными словами, и у этих соединений первый акт реакции (атака протона) всегда направляется на наиболее богатый электронами центр молекулы. Точно такая же ситуация возникает в случае взаимодействия кислот НХ с молекулами типа (4). Таким центром у них (естественно) является карбонильный кислород, плотность электронов которого (-1,78 е.и.х.) существенно больше, чем у метиленового углерода (-0,70 е.и.х.). Но самое примечательное то, что все стадии реакции соединений (4) с кислотами НХ уже описаны в литературе [3-9] и находятся в полном соответствии с приведенным выше обобщением. Причина совпадения двух предсказаний в том, что на этот раз результаты эксперимента интерпретировать иначе, чем предлагается нами, просто невозможно.

Суть происходящего присоединения в следующем. После атаки протона на карбонильный кислород (схема 7, 4-ПС-1, взаимодействие а) происходит смещение электронов р-связи в сторону индуктора реакции (т.е. происходит растяжение связи C=O) и зарождение одной из известных ионных пар (на схеме это ИПпр) по связи C=O (превращение 4-ПС-1 → 4-ИПпр-1), как это было описано ранее [16].



где 0,89=3,44-2,55, 1,78=2(0,89) – ионные характеры связи C-O и C=O; 2,55 и 3,44 – электроотрицательности углерода и кислорода, соответственно. О определении других значений ионных характеров связей и зарядов атомов углерода см. схемы 3 и 5.

Схема 7

Таким образом, зарождается ионная пара 4-ИПпр-1 по неклассической связи C-нуклеофуг (C=O), электрофильный центр которой наделен силой, пропорциональной величине заряда взаимодействия. По существу, это порция дефицита заряда, которая освобождается у углерода ионной пары связи C=O по мере погашения заряда его противоиона (заряда кислорода с ЭДЕ -1,78 е.и.х.) положительным зарядом протона связи R'-H (взаимодействие а). Вслед за этим начинается погашение возникшего дефицита электронов ионной пары. Происходит оно за счет электронов связи C=C (взаимодействие б). В итоге новый катионоидный центр зарождается уже у β-углерода аллильной системы (превращение 4-ИПпр-1 → 4-ИПпр-2), реакция которой завершается присоединением донора электронов X и образованием аддуктов 4-ПС-2 (продуктов т.н. 1,4-присоединения). Последние далее претерпевают прототропию (превращение 4-ПС-2 → 5), приводя к образованию продуктов анти-Марковниковского присоединения НХ (5).

Наглядным подтверждением этой версии служит региохимия взаимодействия металлоорганических соединений RM с молекулами (4). Это примеры молекул, на которых удастся найти количественную причинно-следственную связь между величиной положительного заряда металла реагента и региохимией реакции. Действительно, соединения магния, лития и натрия (ионные характеры связей $C-Mg$, $C-Li$ и $C-Na$ которых 1,24, 1,57 и 1,62 е.и.х., соответственно) с винилкетонами дают продукты присоединения по карбонильной группе, а с купратами (ионный характер связи $C-Cu$ которых всего 0,65 е.и.х.) – продукты 1,4-присоединения [9,29]; как и следовало ожидать, слабые индукторы реакции (кислоты Льюиса) дают 1,4-, а сильные – 1,2-продукты присоединения [схема 8, соединения (5) и (18)].

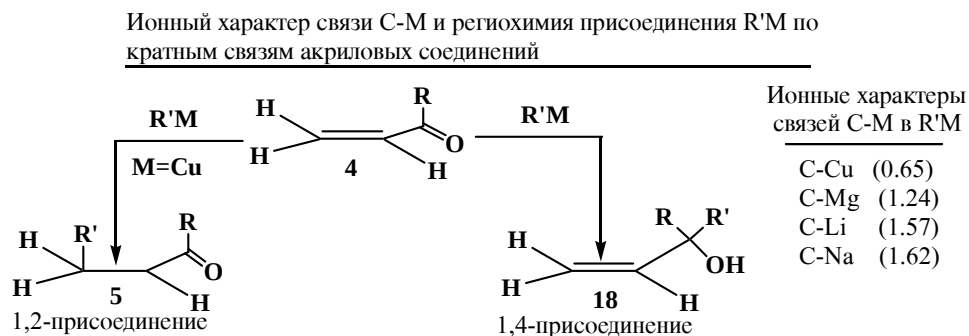


Схема 8

Совокупность этих данных показывает, что существование реакции, которая предполагает взаимодействие атомов против полярности химической связи по Полингу, невозможно.

ԻՈՆԱԿԱՆ ԲՆՈՒՅԹԸ ՈՐՊԵՍ $C=C$ ԿԱՊԻ ՌԵԳԻՈՔԻՄԻԱՅԻ ԿԱՆՈԱՏԵՍՄԱՆ ԲՆԱԿԱՆ ՉԱՓԱՆԻՇ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ա. Թ. ԳԱՓՈՅԱՆ,
Կ. Հ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Ա. Ա. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ

Առաջարկվել է $C=C$ կապի պոլյարության և էլեկտրոֆիլների նրա միացման ռեգիոքիմիայի կանխատեսման կիսաքանակական պարզ մոտեցում: Այդ նպատակով որպես ատոմների խնամակցության և պոլյարության չափանիշ օգտագործվել է քիմիական կապի մասնակի իոնական բնույթը: Այդպես, հակառակ դասական մոտեցումների, հնարավոր է դառնում կրկնակի կապի միացման ռեգիոքիմիան կանխատեսել առանց որևէ սխալի կամ բացառության՝ առանց զուգորդման, մեզոմերիայի կամ նման մի այլ հասկացողության գոյություն նկատի առնելու: Այս անվերապությունն ունի մի պատճառ միայն. քիմիական կապի իոնական բնույթը ատոմի իրական խնամակցության համար կատարում է այնպիսի հարաբերական չափանիշի դեր, ինչպիսին ածխածնային միավորը (նրա զանգվածի 1/12-ը) ատոմի և մոլեկուլի հարաբերական զանգվածների որոշման պարագայում:

PARTIAL IONIC CHARACTER AS AN INNATE MERIT FOR DOUBLE BOND ADDITION REGIOCHEMISTRY PREDICTION

A. A. GEVORKYAN, A. S. ARAKELYAN, A. T. GAPOYAN,
K. A. PETROSYAN and A. A. MOVSISYAN

For the double bond electrophilic addition regiochemistry prediction a simple semi quantitative approach is suggested. The problem is solved if as a merit of atom affinity (and bond polarity) the charge units are applied formally equal to bond partial ionic character. More exactly: negative charges were registered to electronegative atoms of the bonds and positive charges – to more electropositive ones. Therefore the double bond regiochemistry becomes predictable without any fail and without any recourse to the conjugation, mesomerism or any other indication of molecule; unlike the well recognized one, this charge-lead approach hasn't any exception. This is mostly conditioned by the reason, that partial ionic character is the chemical force affinity merit which resembles to carbon units (1/12 of its actual weight) for atom and molecule mass characterization in the chemistry.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Де ла Мар, Р. Болтон.* Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам. М., Мир, 1968, 318 с.
- [2] *De La Mare, P.B.D.* Electrophilic Halogenation. L., N.-Y., 1976, Melbourne, 230 p.
- [3] *Марч Дж.* Органическая химия. М., Мир, 1987, т. 1-4.
- [4] *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций. М., Мир, 1977.
- [5] *Днепровский А.С., Темникова Т.И.* Теоретические основы органической химии. М., Химия, 1979.
- [6] *Lowry Th.H.; Richardson S.K.* Mechanism and Theory in Organic Chemistry, Harper & Row, New York, 1981, p. 283.
- [7] *Sykes P.A.* Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry. Longman, Singapore, 1996, p. 96.
- [8] *Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П.* Органическая химия. М., Изд. МГУ, т. 1-4, 2005.
- [9] *Агрономов А.Е.* Избранные главы органической химии. М., Изд. МГУ, 1975, 444 с.
- [10] *Жданов Ю.А., Минкин В.И.* Корреляционный анализ в органической химии. Ростов, Изд. Ростовского университета, 1966, с. 85.
- [11] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №4, с. 93.
- [12] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Косян С.М.* // ЖОрХ, 1987, т. 23, с. 1660.
- [13] *Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Cockerill A.F.* // Tetrahedron, 1977, v. 53, p. 7947.
- [14] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Маргарян А.Х.* // ЖОХ, 2001, т. 71, с. 676.
- [15] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // ЖОХ, 2002, т. 72, с. 821.
- [16] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №1-2, с. 136.
- [17] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Обосян Н.Г., Есаян В.А.* // ЖОрХ, 1999, т. 35, с. 315.
- [18] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Есаян В.А., Петросян К.А.* // ЖОХ, 2000, т. 70, с. 1757.
- [19] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Джанджулян Ж.Л., Микаелян А.Р., Петросян К.А., Паносян Г.А.* // ЖОрХ, 2005, т. 41, вып. 1, с. 134.

- [20] *Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Petrosyan K.A.* Enicolopov's Readings, Yerevan, 2003, Abstract book, 25.
- [21] *Геворкян А.А., Саргсян М.С.* // ЖОрХ, 1990, т. 26, вып. 8, с. 1810.
- [22] *Геворкян А.А., Петросян К.А., Аракелян А.С., Каннингем И.Д.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №1-2, с. 137.
- [23] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Косян С.М.* // Арм. хим. ж., 1988, т. 41, с. 163.
- [24] *Полинг Л., Полинг П.* Химия, М., Мир, 1978, 684 с.
- [25] *Хьюи Дж.* Неорганическая химия. М., Химия, 1987, 695 с.
- [26] *Kraft B.M., Jones W.D.* // J. Am. Chem. Soc., 2002, v. 124, p. 8681.
- [27] *Михайлов Б.М.* Химия бороводородов. М., Наука, 1967, с. 220.
- [28] *Preparativni Reakce v Organické Chemii*, Praha, 1955, v. 2, p. 194.
- [29] *Ахрем А.А., Левина И.С., Титов Ю.А.* Алкилирование непредельных карбонильных соединений реактивом Гриньяра. Минск, Наука и техника, 1973, с. 325.