

# MO-THEORETISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR WANDERUNGSFÄHIGKEIT VON GRUPPEN BEI 1,2-VERSCHIEBUNGEN IN CARBENIUMIONEN

GERNOT FRENKING

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D-1000  
 Berlin 12, West Germany

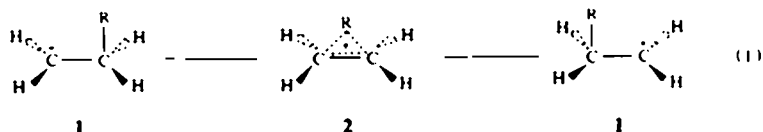
(Received in Germany 9 November 1982)

**Zusammenfassung**—Die Aktivierungsbarrieren von 1,2 Umlagerungen in Carbeniumionen sind für verschiedene Gruppen mit MINDO/3 berechnet worden; es zeigt sich eine Korrelation mit den Eigenwerten und dem Lokalisierungsgrad des LUMO.

**Abstract**—The activation barriers for 1,2 shifts in carbenium ions are calculated for different groups by MINDO/3; they can be correlated to the eigenvalues and the degree of localization of the LUMO.

1,2 Umlagerungen spielen eine wichtige Rolle in der Chemie der Carbeniumionen. Trotz zahlreicher Untersuchungen theoretischer wie auch experimenteller Natur<sup>1</sup> war es nicht möglich, eine stimmige Erklärung für die unterschiedliche Wanderungsfähigkeit der verschiedenen Gruppen zu geben:

dem Eigenwert  $\epsilon_{\text{LUMO}}$ . Die Korrelation der berechneten Aktivierungsschwellen  $\Delta H^\circ$  mit den Werten für  $\alpha_i$  liess einen deutlichen Trend mit fallenden  $\alpha_i$  für steigende  $\Delta H^\circ$ -Werte erkennen.<sup>2</sup> Ein Versuch die Ladungsdichte am Zentrum i mit  $\Delta H^\circ$  zu korrelieren zeigte, dass diese Grössen im Gegensatz zur manch-



Ein von uns kürzlich vorgestelltes Frontorbitalmodell<sup>2</sup> gestattet es für den Fall  $R = H$ , die zu erwartende Aktivierungsbarriere auf Grund der berechneten Elektronenstruktur abzuschätzen. Dabei gilt: Die Barriere ist um so grösser (kleiner), je höher (tiefer) und je delokalierter (lokalisierter) das LUMO in dem betreffenden Kation ist. Bei nicht entarteten H-Wanderungen erhöht sich (fällt) die Barriere, je tiefer (höher) und je lokalisierter (delocalisierter) das LUMO in dem durch Wanderung entstandenen Isomeren ist. In Analogie zu Fukuis Superdelokalisierbarkeit<sup>3</sup> definierten wir einen Reaktivitätsindex  $\alpha_i$ :

$$\alpha_i = -\sum_j c_{ij}^2(\text{LUMO}) \times \epsilon_{\text{LUMO}} \quad (2)$$

$c_{ij}(\text{LUMO})$  repräsentiert den  $\mu$ -ten AO Koeffizienten am Ladungszentrum i im LUMO mit

mal geäusserten Meinung<sup>4</sup> in keinem ursächlichen Zusammenhang stehen.

Dieses Frontorbitalmodell sollte prinzipiell nicht auf H-Wanderungen beschränkt sein, sondern auch für die 1,2-Umlagerungen anderer Gruppen gelten. Wir haben daher für verschiedene Gruppen R nach dem MINDO/3 Verfahren<sup>5</sup> die Werte für  $\alpha_i$  und die Aktivierungsschwelle  $\Delta H^\circ$  berechnet, die bei den entarteten Umlagerungen (1) als Energiedifferenz der Strukturen 1 und 2 betrachtet wird.<sup>†</sup> Die berechneten Daten sind in der Tabelle aufgeführt.

Bei der Betrachtung der einzelnen Ergebnisse fällt auf, dass nach den  $\Delta H^\circ$  Werten die Wanderungsfähigkeit von Alkylgruppen in der Reihenfolge Methyl > Ethyl > i-Propyl > tert. Butyl abnimmt. Dies erscheint überraschend, da die Fähigkeit von Alkylgruppen zur Stabilisierung von positiver Ladung mit steigendem Substitutionsgrad bekanntlich zunimmt und somit eine umgekehrte Sequenz zu erwarten ist. Ähnliche Resultate wurden mit *ab initio* Rechnungen erzielt<sup>6</sup> und zeigen, dass dieses Ergebnis kein Artefakt des MINDO/3 Verfahrens ist. Als Erklärung wurde dabei die in der Übergangsstruktur 2 notwendige Deformation der Wanderungsgruppe genannt, die z.B. für eine tert. Butylgruppe wesentlich grösser ist als für Methylgruppe. Die Zahlen in der Tabelle zeigen, dass eine weitere Erklärung mit Hilfe der  $\alpha_i$  Werte möglich ist. Sowohl die sinkende Orbitallage als auch der höhere Lokalisierungsgrad des LUMO lassen eine Wanderungsfähigkeit in der

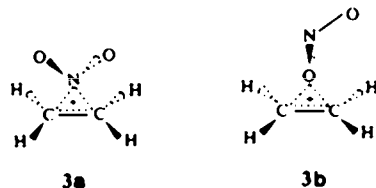
<sup>†</sup>Zwar werden überbrückte Strukturen von MINDO/3 zumeist als zu stabil berechnet, doch sind die in dieser Arbeit allein wichtigen relativen Werte in qualitativer Übereinstimmung mit denen anderer Rechenverfahren.<sup>6</sup> In den Fällen mit  $R = F$  und  $R = Cl$  ergab die Struktur 1 kein lokales Minimum. In diesen Fällen wurden die Werte des Rotationsisomeren benutzt, bei dem der Substituent senkrecht zum leeren p-Orbital des  $C^+$ -Atoms steht; Vergleichsrechnungen mit anderen Substituenten zeigen, dass der Einfluss auf das LUMO sehr gering ist.

gefundenen Reihenfolge erwarten. Damit kann bereits in der Orbitallage der Ausgangsstruktur 1 die höhere Wanderungsfähigkeit der Methylgruppe erkannt werden, ohne dass es der später auftretenden Deformationseffekte bedarf.

Ersatz des Wasserstoffs durch Chlor in der Methylgruppe führt zu einer Verringerung der Wanderungsfähigkeit. Dieser Trend wird in den  $\alpha_n$ -Werten nur auf Grund der steigenden Delokalisierung des LUMO erzielt, während die Orbitallagen wegen der grösseren Elektronegativität sinkende Tendenz aufweisen. Dieses Ergebnis ist eine Warnung vor einer allzu vereinfachten Anwendung des Frontorbitalmodells; häufig werden zur Bestimmung von relativen Reaktivitäten nur die Orbitallagen, nicht aber die Grösse der Koeffizienten betrachtet.<sup>8</sup>

Die Cyclopropylgruppe bildet die einzige Ausnahme unter den untersuchten Spezies. Nach den  $\alpha_n$ -Werten sollte sie wie eine "normale" sekundäre Alkylgruppe eine Wanderungsfähigkeit wie etwa die *i*-Propylgruppe haben. Die enorme Stabilisierung der überbrückten Struktur 2 für R = Cyclopropyl ist bereits in früheren Untersuchungen<sup>6</sup> mit der zusätzlichen Wechselwirkung eines des Walsh-Orbitale mit den  $\pi$ -MO des Ethylens erklärt worden. Dieser Effekt zeigt sich nicht in der Orbitallage des LUMO und wird daher im Wert für  $\alpha_n$  nicht erfasst. Verfügt die Wanderungsgruppe über ein günstig gelegenes, besetztes Orbital mit dem die überbrückte Struktur 2

trachteten Gruppen weisen die Halogene F und Cl auf, was sich auch in den grössten Werten für  $\alpha_n$  niederschlägt, wenngleich auch nicht in so extremem Mass wie bei den Ergebnissen für  $\Delta H^\circ$ . Überraschend ist die sowohl nach dem  $\alpha_n$  wie auch  $\Delta H^\circ$ -Wert zu erwartende, geringe Wanderungsfähigkeit der  $\text{NO}_2$ -Gruppe, die von allen hier untersuchten Gruppierungen am niedrigsten ist.  $\text{NO}_2$  sollte als elektronegative Gruppe leicht wandern und ist auch als Substituent mit hoher Wanderungsfähigkeit in Carbeniumionen bekannt.<sup>7</sup> Eine mögliche Erklärung ist die, dass in der überbrückten Struktur  $\text{NO}_2$  wahrscheinlich nicht als Nitro-sondern als Nitritgruppe überbrückt ist:



Nach den MINDO/3 Rechnungen sollte die Struktur 3b um 62(!) kcal/mol stabiler sein als 3a. Eine *ab initio* Rechnung mit 4-31 G Basissatz<sup>9</sup> ergab eine Stabilisierung von 60 kcal/mol für 3b und zeigt, dass dieses Resultat unabhängig von der Rechenmethode ist. Die Werte für  $\Delta H^\circ$  und  $\alpha_n$  sind in der Abbildung graphisch aufgetragen:

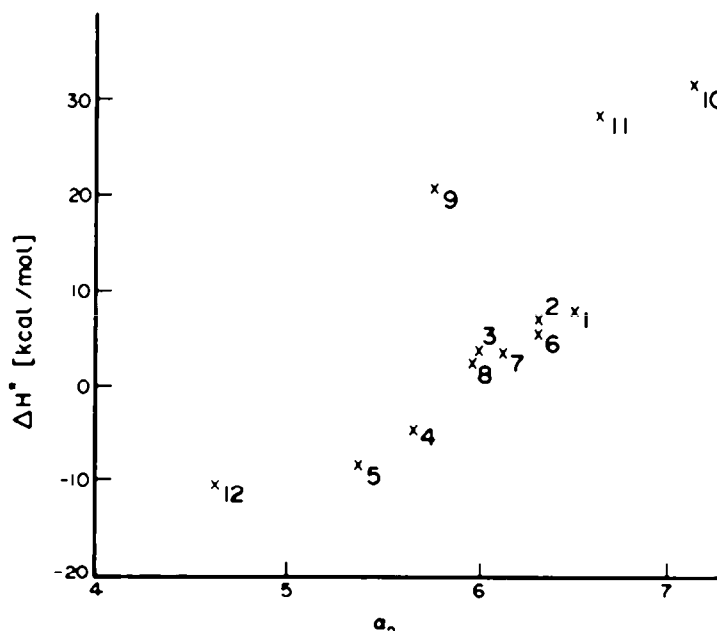


Abb. 1. Korrelation der Tabellenwerte von  $\Delta H^\circ$  mit  $\alpha_n$ .

zusätzlich stabilisiert wird, so ist seine Wanderungsfähigkeit grösser als es nach diesem Modell zu erwarten ist. Versuche, auch das HOMO in ein Reaktivitätsmodell einzubeziehen scheiterten, weil es im Gegensatz zum deutlich lokalisierten LUMO recht willkürlich ist, ein bestimmtes, besetztes Orbital als wichtigstes für die Wechselwirkung herauszugreifen.

Die höchste Wanderungsfähigkeit aller be-

Es zeigt sich eine deutliche Tendenz steigender  $\alpha_n$ -Werte mit steigendem  $\Delta H^\circ$ , wobei die Extremwerte in beiden Richtungen abheben. Das Diagramm lässt den Schluss zu, dass das für 1,2-Wasserstoffwanderungen gefundene Reaktivitätsmodell auch für andere Gruppen Gültigkeit besitzt und eine qualitative Abschätzung der zu erwartenden Aktivierungsbarriere gestattet. Demnach

Tabelle 1. MINDO/3 Werte für die Aktivierungsenergien  $\Delta H^\circ$  (kcal/mol), Eigenwerte  $\epsilon_{\text{LUMO}}$  (eV), Verteilungskoeffizienten  $\Sigma c_p^2$  (LUMO) sowie Reaktivitätsindizes  $\alpha_p$

R	No.	$\Delta H^\circ$	$\Sigma c_p^2$		
			$\epsilon_{\text{LUMO}}$	(LUMO)	$\alpha_p$
H	1	8.0 <sup>b</sup>	-7.92	0.822	6.51
CH <sub>3</sub>	2	6.9 <sup>b</sup>	-7.59	0.832	6.32
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3	3.8 <sup>b</sup>	-7.38	0.810	5.98
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4	-4.3 <sup>b</sup>	-7.19	0.788	5.66
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5	-7.6 <sup>b</sup>	-7.04	0.764	5.38
CH <sub>2</sub> Cl	6	6.0	-7.72	0.818	6.31
CHCl <sub>2</sub>	7	3.7	-7.86	0.779	6.12
CH <sub>2</sub> OH	8	3.1 <sup>b</sup>	-7.34	0.811	5.95
Cyclopropyl	9	20.4 <sup>b</sup>	-7.19	0.803	5.77
F	10	31.1	-8.52	0.839	7.15
Cl	11	28.7	-8.02	0.826	6.62
NO <sub>2</sub>	12	-10.3	-7.93	0.583	4.63

<sup>a</sup>Positive Werte bedeuten, dass die Struktur 2 stabiler ist als Struktur 1. <sup>b</sup>Diese Werte wurden Lit. 6 entnommen.

sind 1,2-Umlagerungen an Carbeniumionen orbitalkontrollierte Reaktionen im Sinne der Front-orbitaltheorie,<sup>8</sup> wobei das LUMO durch Energielage und Lokalisierungsgrad die dominierende Rolle spielt. Es lässt sich folgende Aussage formulieren: Die Aktivierungsbarriere für 1,2-Wanderungen in Carbeniumionen sinken (steigen) mit fallendem (sinkendem) Eigenwert und steigendem (sinkendem) Lokalisierungsgrad des LUMO. Besitzt die Wanderungsgruppe zusätzlich günstig gelegene, be-

setzte Orbitale, die in der überbrückten Struktur in Wechselwirkung mit dem LUMO zur Stabilisierung beitragen, so erhöht sich hierdurch die Wanderungsfähigkeit.

Das hier vorgestellte Modell sollte auch für ähnlich verlaufende Umlagerungen, etwa 1,2-Umlagerungen an Carbenen und Nitrenen Gültigkeit besitzen. Arbeiten hierzu sind im Gange.

**Danksagung**—Der Autor bedankt sich bei den Professoren H. Schwarz und P.v.R. Schleyer für viele hilfreiche Diskussionen und Anregungen, sowie beim Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>P. deMayo (Ed.), *Rearrangements in Ground and Excited States*. Academic Press, New York (1980).
- <sup>2</sup>G. Frenking und H. Schwarz, *Z. Naturforsch.* **36b**, 797 (1981).
- <sup>3</sup>K. Fukui, H. Kato und T. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **34**, 1111 (1961).
- <sup>4</sup>D. M. Brouwer, C. MacLean und E. L. MacKor, *Carbenium Ions*, Vol. 2, Kap. 20. Wiley, New York (1969).
- <sup>5</sup>R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1285 (1975).
- <sup>6</sup>M. Saunders, J. Chandrasekhar und P.v.R. Schleyer, *Ref. 1*, Vol. 1, Essay 1.
- <sup>7</sup>V. A. Koptug und V. G. Shubin, *Zh. Org. Khim.* **16**, 1977 (1980).
- <sup>8</sup>I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. Wiley, New York (1976).
- <sup>9</sup>J. S. Binkley, R. A. Whiteside, P. C. Hariharan, R. Seeger, J. A. Pople, W. J. Hehre and M. D. Newton, *Quantum Chem. Program Exchange No.* 368.