

BERECHNUNGEN ZUR STABILITÄT VON CARBONIUMIONEN

G. Heublein und P. Hallpap

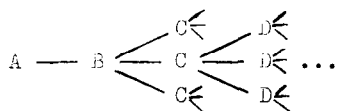
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

(Received in Germany 10 October 1967)

Die Stabilität der intermediär gebildeten Carboniumionen stellt eine für die Diskussion des Mechanismus der ionischen Addition an Olefine entscheidende Größe dar. So sollte bei einer hohen Stabilität des Carboniumions die Aktivierungsenergie sich verringern und damit eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit erwartet werden. Am leichtesten überschaubar ist die Beeinflussung der Stabilität dieser intermediär auftretenden Ionen durch die Substituenten. Aufgabe dieser Untersuchung soll es sein, Beziehungen nutzbar zu machen, mit deren Hilfe man ohne großen Aufwand zu Vergleichsdaten für die Stabilität der Carboniumionen kommt. Das Vorgehen wird am Beispiel der Addition von Brom an substituierte Äthylene gezeigt.

Chiang und Tai<sup>1)</sup> definierten den induktiven Index I als Maß für den induktiven Effekt, den das Atom B und alle an B gebundenen Reste auf die Bindung A-B ausüben, wie folgt:

$$(1) \quad I = \frac{\delta_{BA}}{r_{BA}} + \frac{1}{\alpha} \sum \frac{\delta_{CB}}{r_{CB}} + \frac{1}{\alpha^2} \sum \frac{\delta_{DC}}{r_{DC}} + \dots ; \quad \delta_{BA} = \frac{x_B - x_A}{x_B + x_A}$$



$$\alpha = 2,7$$

x - Pauling'sche Elektronegativität

r - Bindungslänge

Dabei wird, um Vergleichbarkeit zu erhalten, der induktive Index von Molekülgruppen immer auf eine Bindung an Wasserstoff bezogen berechnet. Es hat sich gezeigt<sup>1)</sup>, daß sich zwischen dem so definierten induktiven Index I und der chemischen Reaktivität Beziehungen folgender Art

herstellen lassen:

$$(2a, b) \quad E = aI + b \quad ; \quad \log k = a'I + b'$$

Diese Möglichkeiten werden bei dieser Untersuchung ausgenutzt.

Von einer Reihe von Alkylbromiden sind die Werte der Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H$  für die Ionenbildung in der Gasphase nach der Gleichung  $R-Br \longrightarrow R^+ + Br^-$  bekannt<sup>2)</sup>:

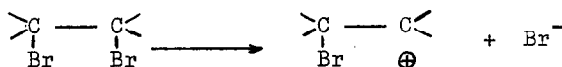
Tabelle 1

R	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	s-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
$\Delta_R H$ (kcal/Mol)	317	215	183	161	150	132	141
$-I \cdot 10^3$	0	9,03	12,37	13,61	15,72	19,06	

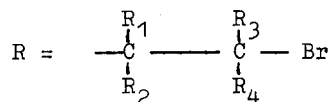
Für den Zusammenhang zwischen den Reaktionsenthalpien und den induktiven Indices I der Reste R (s.Tab.1) ergibt sich in guter Näherung eine Beziehung in der Art der Gleichung (2a):

$$(3) \quad \Delta_R H = 10,1 \cdot 10^3 \text{ kcal/Mol} \cdot I + 310,1 \text{ kcal/Mol.}$$

Nimmt man die Reaktionsenthalpie der Dissoziationsreaktion in der Gasphase:



als Maß für die Stabilisierung des bei der Bromaddition auftretenden Carboniumions durch den Molekülrest, dann lassen sich Gleichung (1) und (3) zu deren Bestimmung anwenden. Die für einige Reste



berechneten induktiven Indices I und die damit bestimmten Reaktionsenthalpien sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Dabei wurde der induktive Index der Cyclohexylgruppe aus der linearen Beziehung zwischen dem induktiven Index und der Taft'schen Substituentenkonstante  $\sigma^{*1,3}$  zu  $I = 15 \cdot 10^{-3}$  bestimmt. Für den Fall  $R_{3,4} = C_6H_5$

wurde rein induktive Wechselwirkung des Phenylrestes mit dem zentralen C-Atom angenommen. Es ergibt sich dann für den Phenylrest aus Angaben bei Chiang und Tai<sup>1)</sup> und in Übereinstimmung mit der Taft'schen  $\sigma^*$ -Konstante der Wert  $I = 46,1 \cdot 10^{-3}$ . Für den Fall  $R_{1,2} = C_6H_5$  wurde induktive und mesomere Wechselwirkung mit dem zentralen C-Atom angenommen. Für die Bestimmung des "Gesamt-Indexes" dieser direkt benachbarten Phenylgruppe wurde der experimentelle Wert der Reaktionsenthalpie für die Bildung des  $C_6H_5-CH_2^+$ -Ions aus dem Benzylbromid (s. Tab. 1) zu Grunde gelegt. Es ergab sich ein Index  $I = -20,3 \cdot 10^{-3}$ .

Tabelle 2

Stabilität einiger Carboniumionen  $R^+$ 

Nr	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$R_4$	$I \cdot 10^3$	$R^H$ (kcal/Mol)	$k/k_0$ *)
1	H	H	$CH_2Cl$	H	+ 8,4	395	0,0015
2	H	H	H	H	+ 2,9	339	0,08
3	$C_6H_5$	H	$C_6H_5$	H	+ 1,7	327	0,01
4	$C_4H_9$	H	H	H	- 2,3	287	1
5	$t-C_4H_9$	H	H	H	- 4,1	269	0,67
6	$C_6H_5$	H	H	H	- 4,5	265	6,7
7	$CH_3$	$C_2H_5$	H	H	- 5,0	260	29
8	$C_6H_5$	$CH_3$	H	H	- 8,1	229	29
9	$CH_3$	H	H	H	- 0,4	306	
1a	$CH_2Cl$	H	H	H	+17,8	489	
4a	H	H	$C_4H_9$	H	+ 1,0	320	
5a	H	H	$t-C_4H_9$	H	+ 0,3	340	
6a	H	H	$C_6H_5$	H	+ 9,7	401	
7a	H	H	$CH_3$	$C_2H_5$	0	310	
9a	H	H	$CH_3$	H	+ 1,6	326	

\*) Relative Reaktionsgeschwindigkeiten der Addition von Brom an Olefine in Eisessig<sup>4)</sup>.

Die erhaltenen Angaben über die Stabilität der bei der Addition intermediär auftretenden Carboniumionen geben den oben diskutierten Zusammenhang mit der chemischen Reaktivität gut wieder. So zeigt Abbildung 1 die Abhängigkeit der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der Addition

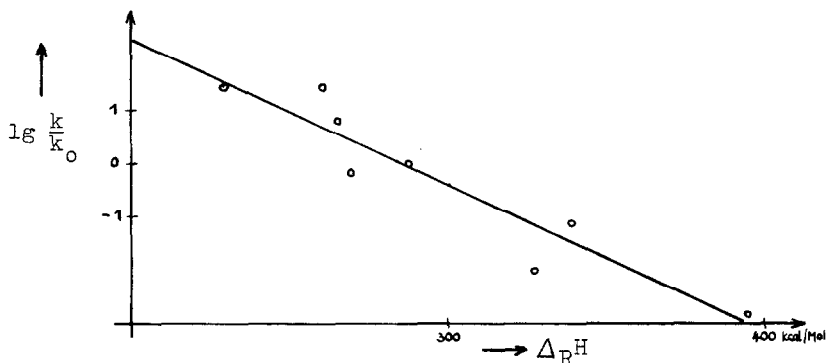
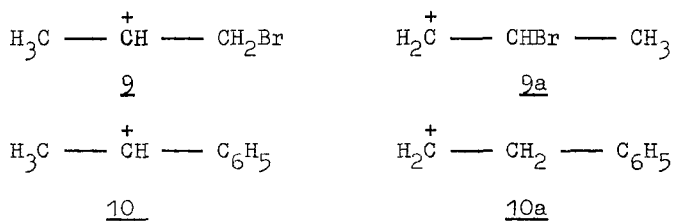


Abb. 1: Verhältnis der Additionsgeschwindigkeit zur Stabilität der Carboniumionen

von Brom an die Olefine 1 - 8 in Eisessig (s.Tab.2) von den berechneten Ionisierungsenergien. Für eine Betrachtung der Geschwindigkeitsverhältnisse bei der Addition ohne Berücksichtigung anderer Effekte (Solvatation, sterische Hinderung, Haloniumverbrückung) zeigt sich die Linearität überraschend gut. Ihr liegt offensichtlich eine Beziehung in der Art der Gleichung (2b) zu Grunde.

Das hier verwendete Konzept gestattet für unsymmetrisch substituierte Äthylene die eindeutige Zuordnung des C-Atoms des primären Angriffs bei der Addition, da dabei das stabilere Carboniumion gebildet werden wird. So ist z.B. das Carboniumion 9 um 20 kcal/Mol energetisch günstiger als das Carboniumion 9a (s. dieses Beispiel und weitere in Tab.2):



Da nach diesem Verfahren z.T. recht hohe Energiedifferenzen zwischen zwei solchen Carboniumionen mit vertauschten Substituenten erhalten werden, wurde für die zwei Carboniumionen 10 und 10a als Modelle eine Hückel - MO - Berechnung durchgeführt, die die Differenz der Elektrodenenergien zum Vergleich lieferte (s.Tab.3):

Die Berechnung der  $\pi$ -Systeme der Carboniumionen 10 und 10a ergab eine Energiedifferenz zwischen beiden von  $0,72 \beta_{\pi}$ . Die  $\sigma$ -Gerüste der beiden Ionen wurden mit den von Fukui<sup>5)</sup> angegebenen Parametern berechnet; es wurde eine Energiedifferenz von  $0,13 \beta_{sp^2}$  erhalten. Daraus konnte die Differenz der Elektronenenergien für die beiden Carboniumionen 10 und 10a zu  $\Delta E_{e1} \approx 65$  kcal/Mol abgeschätzt werden. Die nach dem eingangs angegebenen Verfahren berechnete Energiedifferenz zwischen den beiden Ionen beträgt 137 kcal/Mol (s.Tab.3) - ein zumindest in der Größenordnung mit dem ersten vergleichbarer Wert.

Sehr gut wird durch das HMO-Verfahren die bei größerer Stabilität des Carboniumions zu erwartende stärkere Delokalisierung der positiven Ladung wiedergegeben (s.Abb.2).

Tabelle 3

Vergleich der Stabilitäten der Carboniumionen 10 und 10a

Größe	Carboniumion		Differenz
	<u>10</u>	<u>10a</u>	
$I \cdot 10^3$	-19,7	-6,1	
$\Delta_{RH}$ (kcal/Mol)	112	249	137
$E_{\pi}$	$8,7206 \beta_{\pi}$	$8,0000 \beta_{\pi}$	$0,7206 \beta_{\pi} = -36$ kcal/Mol <sup>a)</sup>
$E_{\sigma}$	$32,3776 \beta_{sp^2}$	$32,2508 \beta_{sp^2}$	$0,1268 \beta_{sp^2} = -29$ kcal/Mol <sup>b)</sup>
$E_{\sigma+\pi}$			65 kcal/Mol

a)  $1/\beta_{\pi} \approx -50$  kcal/Mol<sup>6)</sup>b)  $1/\beta_{sp^2} \approx -230$  kcal/Mol<sup>5)</sup>

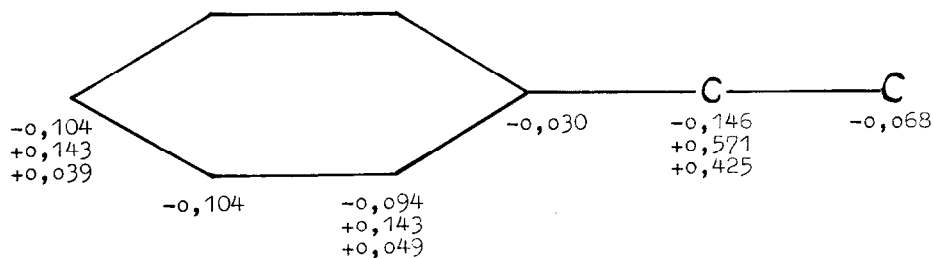
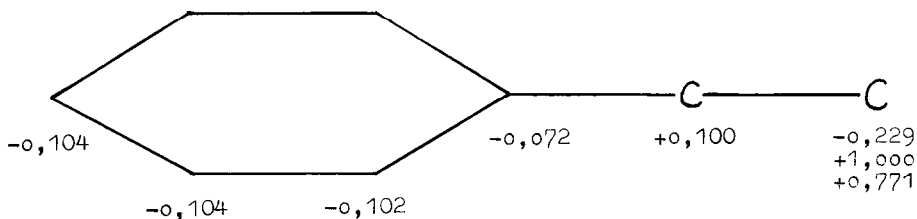
1010a

Abb.2: Ladungsverteilung an den C-Atomen der Carboniumionen 10 und 10a  
 (1.Zahl =  $q_{\sigma}$ ; 2.Zahl =  $q_{\pi}$ ; 3.Zahl =  $q_{\sigma+\pi}$ )

## Literatur

- 1) M.-C. Chiang u. T.-C. Tai, Scintia Sinica 12, 785 (1963)  
 ==
- 2) A. Streitwieser jr., Chem. Rev. 56, 571 (1956)  
 ==
- 3) R. W. Taft jr. in Steric Effects in Organic Chemistry, p. 619,  
 (Ed. by M. S. Newman), John Wiley & Sons, New York, London (1956)
- 4) s.W. Pritzkow, Theoretische Gesichtspunkte in der organischen Chemie, S. 165, Steinkopff, Dresden und Leipzig (1963)
- 5) K. Fukui, H. Kato, T. Jonezawa, K. Morokuma, I. Imamura u. C. Nagata,  
Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 38 (1962)  
 ==
- 6) A. Streitwieser jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists,  
 John Wiley & Sons, New York, London (1962)