

УДК 547.173+539.194

СТРУКТУРА И ВАЛЕНТНЫЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ АНТИАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глуховцев М. Н., Симкин Б. Я., Минкин В. И.

Обсуждены различные критерии ароматичности и их связь со структурой молекул. Проанализированы особенности квантовохимических расчетов электронного строения и геометрии антиароматических молекул, определяемые специфической структурой их поверхностей потенциальной энергии, соответствующих основному и низшим возбужденным состояниям.

Библиография — 264 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	86
II. Структура и валентные изомеризации антиароматических $(\text{CH})_n$ полиметанов и их гетерозамещенных	97
III. Неальтернантные $[n]$ -аннулено- $[n]$ -аннулены, содержащие внутренние или периметрические $4m$ π -электронные циклы	114
IV. Альтернантные $[n]$ -аннулено- $[n]$ -аннулены, содержащие внутренние или периметрические $4k$ π -электронные циклы	120

I. ВВЕДЕНИЕ

Среди теоретических представлений органической химии трудно найти другую такую концепцию как ароматичность, которая отличалась бы столь же высокой степенью общности, играла такую же важную роль для систематизации характеристик структуры, устойчивости, физических свойств и реакционной способности и в то же время была бы столь расплывчато и физически неоднозначно определена. Действительно, данный ниже краткий обзор непрекращающихся попыток канонизировать понятие ароматичности показывает невозможность заключить его в строго фиксированные рамки при любых как теоретических, так и экспериментальных подходах.

Это обстоятельство является причиной непрекращающихся дискуссий о том, заслуживает ли вообще термин «ароматичность» право на существование. Крайнюю точку зрения выразил Бинш. В своей статье «Ароматичность — упражнение в химическом пустословии» он определяет основное назначение понятия ароматичности просто как «алиби для некой ауры интеллектуальной респектабельности, необходимой исследователю, когда выводы его работы находятся на грани банальности» [1]. В самом деле, нельзя выделить единый физически определенный структурный или энергетический параметр, который характеризовал бы степень ароматичности молекул или иона. Однако такого жесткого критерия не выдержали бы многие другие понятия теоретической органической химии, плодотворность которых не вызывает никаких сомнений. Достаточно упомянуть такие понятия как изомерия [2, 3], таутомерия [3, 4], конформация и конфигурация [3]. Даже само понятие молекулярной структуры оказывается при строгом анализе [5, 6] далеко не однозначным.

Анализу развития понятия ароматичности посвящены многочисленные обзоры [7—11] и монографии [12—16]. В настоящее время с ароматичностью, ароматическим характером связывают прежде всего энергетический аспект, относительную стабильность структуры. Хотя и предпринимаются отдельные попытки распространить понятие ароматично-

сти на ациклические соединения (вводится, например, понятие γ -ароматичности [17]), насыщенные соединения (σ -ароматичность [18]), в общем оно применяется для описания повышенной устойчивости того или иного типа циклических структур по сравнению с ациклическими [9, 19, 20]. Наконец, все более ясно выделяется тенденция связывать повышенную устойчивость ароматической структуры с замкнутостью ее электронной оболочки [7].

Синтез и теоретические исследования различных типов циклических структур, для которых реализуются отмеченные выше условия и которые обладают благодаря этому повышенной относительной стабильностью, привели к формированию целого ряда новых структурных концепций, уточняющих понятие ароматичности и доказывающих его плодотворность. Показанная на рис. 1 схема дает далеко не полное представление о различных структурных типах ароматичности.

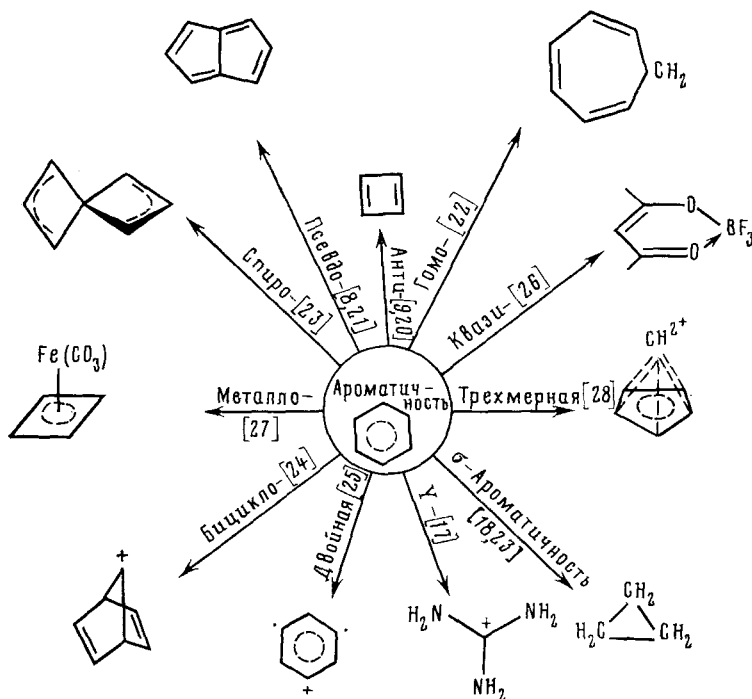


Рис. 1. Иллюстрация многообразия понятия ароматичности. Приводятся структуры, отвечающие определенному типу ароматичности

Задачей настоящего обзора является рассмотрение проблемы антиароматичности, главным образом ее структурного аспекта. Поскольку понятие антиароматичности противопоставляется понятию ароматичности, очевидно, что главной чертой антиароматичности является циклическая дестабилизация, т. е. энергетическая невыгодность плоской циклической структуры сопряженной молекулы или иона с делокализацией π -связей.

Как будет показано ниже, основной причиной антиароматического характера структуры служат специфические особенности строения электронной оболочки соответствующих циклических сопряженных соединений. Детальное понимание этих особенностей связано с достаточно глубоким теоретическим исследованием проблемы, требующим привлечения наиболее тонких методов современной квантовой химии. Вследствие неустойчивости антиароматических соединений и обусловленной этим сложности их экспериментального исследования, квантовохимический подход приобретает в данном случае особое значение.

Данные, полученные при помощи квантовохимических расчетов, могут быть использованы для оценок наиболее перспективных направлений препаративной работы и для исследования деталей механизмов реакций антиароматических соединений. Ввиду этого в настоящем обзоре мы уделяем внимание преимущественно теоретическим исследованиям структуры антиароматических соединений и стремимся показать, насколько плодотворным в данном случае оказалось сочетание теоретических и экспериментальных методов органической химии.

В обзоре рассмотрены основные типы антиароматических соединений — моноциклические полиметины $(CH)_m$ с $4n$ π -электронами, аннулено-аннулены, а также их гетерозамещенные. Различные соединения, относимые к антиароматическим, содержат фрагменты, соответствующие этим структурам. Ввиду этого выявленные закономерности электронного строения, геометрической структуры и валентных изомеризаций антиароматических соединений являются достаточно общими.

Неустойчивость антиароматических соединений обуславливает их склонность к реакциям валентной изомеризации и перегруппировкам, в результате которых нарушается энергетически невыгодная плоская сопряженная система связей. Данные квантовой химии позволили истолковать нестабильность антиароматических соединений с точки зрения свойств соответствующих поверхностей потенциальной энергии (ППЭ), определяющих многообразие типов валентных изомеризаций: ППЭ антиароматических систем характеризуются относительно низкими барьерами изомеризации, близостью поверхностей, соответствующих возбужденным состояниям, что, как правило, обуславливает электронную лабильность молекулы [29—32]. Такие особенности ППЭ антиароматических соединений затрудняют использование традиционных расчетных схем, которые не всегда приводят к адекватным результатам. Вследствие этого класс антиароматических соединений служит своеобразным «пробным камнем» для оценки границ применимости того или иного теоретического метода, позволяет выяснить его ограничения и возможности для дальнейшего усовершенствования.

1. Критерии ароматичности и антиароматичности

Однозначного критерия для отнесения того или иного соединения к типу ароматических или же антиароматических не существует. Критерии, основанные на данных о реакционной способности, характеризуют кинетическую стабильность и определяются свойствами не только основного состояния молекулы, но и переходного состояния рассматриваемой реакции. Способность к реакциям электрофильного замещения, которую часто считают наиболее характерной чертой ароматических соединений [13], не всегда можно использовать как достаточно надежный признак ароматичности [33]. Льюис и Петерс в своей монографии «Факты и теории ароматичности» [16], подводя итог детальному обсуждению различных толкований термина «ароматичность», приходят к выводу, что наиболее общее определение сводится к следующему: «ароматическая молекула — это молекула, подобная бензолу». Даже при таком определении необходимо установить, какой признак подобия является наиболее важным. В качестве такового в настоящем обзоре принят структурно-энергетический критерий: сопряженное соединение является ароматическим, если делокализация π -электронов стабилизирует его циклическую структуру по сравнению с соответствующей ему нециклической полиеновой структурой (например, бензол и гексатриен-1,3,5). Напротив, в случае большей стабильности нециклической структуры сравнения (циклобутадиен и бутадиен-1,3) данная система относится к антиароматическим.

Количественные оценки степени ароматичности или антиароматичности основываются на понятии энергии резонанса.

а) Энергетические критерии ароматичности и антиароматичности. Энергии резонанса

Хюккель [34] показал, что стабилизация молекулы или иона с моноклической структурой достигается при полном заполнении электронами связывающих π -орбиталей и вакантности несвязывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей (МО). Выполнение этих условий и ведет к известному правилу $(4n+2)$ для числа π -электронов ароматического моноклического соединения. Наоборот, аннулены с $4n$ π -электронами в цикле имеют открытую π -электронную оболочку. Циклическая делокализация π -электронов в этих системах приводит к дестабилизации структуры. Следовательно, $[4n]$ -аннулены следует отнести к классу антиароматических систем.

Общая концепция — требование полного заполнения всех связывающих и вакантности остальных МО — оказалась плодотворной и для трехмерных систем (полиэдрические карбораны [35], пирамидальные структуры $(\text{CH})_{n+4}^+$ [36], металлоорганические кластеры [37], для определения устойчивости которых предложены специфические правила счета электронов [38, 39]). Эта концепция была экстраполирована и на ациклические сопряженные молекулы. Например, устойчивый катион гуанидина, имеющий шесть π -электронов, был отнесен к так называемым молекулам с центром ароматичности (γ -ароматичность [17]), тогда как триметиленметан (четыре π -электрона) может рассматриваться в этом ряду как антиароматическая система [31].

Вклад сопряжения в энергию молекулы характеризуется энергией резонанса, которая в приближении Хюккеля [40] (ЭРХ) определяется как разность между полными π -электронными энергиями сопряженной молекулы и системы, состоящей из m изолированных двойных связей, которые имеются в классической (кекулевской) структуре сопряженной молекулы:

$$\text{ЭРХ} = E_{\pi}^m - mE_{\pi}(\text{C}=\text{C}) \quad (1)$$

где E_{π}^m — π -электронная энергия сопряженной молекулы.

Однако оценки ароматичности с помощью ЭРХ оказались не вполне удовлетворительными. Так, в соответствии с формулой (1), степень ароматичности должна возрастать с увеличением размера π -системы, что противоречит некоторым экспериментальным данным. Например, для полиаценов кинетическая стабильность при последовательном линейном аннелировании уменьшается (пентацен и гексацен легко взаимодействуют с кислородом воздуха [13]). В ряде случаев антиароматическим молекулам соответствуют слишком высокие значения ЭРХ [41], например, ЭРХ пенталена (2,46 β) выше, чем бензола (2 β).

Дьюар [19, 42] развил более строгую схему оценки энергии резонанса для циклических сопряженных структур. В качестве структуры сравнения принимается не система изолированных π -связей, как при использовании соотношения (1), а полиен с эквивалентным циклическому сопряженному соединению числом σ - и π -связей. Используя приближение аддитивности энергий связей в ациклических полиенах [43], можно вычислить полную энергию любого ациклического или циклического полиена с локализованными двойными связями, суммируя энергии всех связей. Энергии резонанса по Дьюару (ЭРД) определяются как разность между теплотой образования данной сопряженной молекулы и теплотой образования, рассчитанной для классической (кекулевской) структуры сравнения:

$$\text{ЭРД} = -(\Delta H^m - \Delta H_{\text{адд}}) \quad (2)$$

где $\Delta H_{\text{адд}}$ — теплота образования, рассчитанная для модельной структуры сравнения (знак минус включен, поскольку значения ЭРД ароматических систем приняты положительными (см. [19], с. 480). Например, для бензола $\Delta H_{\text{адд}} = 3E_1 + 3E_2 + 6E_{\text{C-H}}$, где E_1 и E_2 — параметры, представляющие собой энергии «полиеновых» одинарной и двойной связей. Та-

ким образом, ЭРД можно выразить в виде, более удобном для сопоставления с ЭРХ:

$$\text{ЭРД} = -(E_{\pi}^{\text{м}} - (n_1 E_{1\pi} + n_2 E_{2\pi})) \quad (3)$$

где n_1 и n_2 — число одинарных и двойных связей в кекулевской структуре рассматриваемой π -системы, а $E_{1\pi}$ и $E_{2\pi}$ — π -электронные энергии одинарной и двойной «полиеновых» связей.

Описанный выше метод расчета энергии резонанса позволяет более точно учесть вклад циклического сопряжения в E_{π} . Кроме того, поскольку расчет ЭРД основывается на схеме метода Паризера — Парра — Поппа (ППП) в модификации авторов работы [42], позволяющей учитывать вклад σ -связей, то величины ЭРД в выражении (2) содержат поправку на энергию сжатия (растяжения) σ -связей циклического сопряженного соединения по сравнению с модельной структурой. Значения ЭРД хорошо коррелируют с экспериментальными данными по стабильности [44] (кроме того, например, для аннуленов обнаружен ряд корреляций между физико-химическими свойствами и энергией резонанса, в частности между величинами ΔG° в реакции Дильса — Альдера с малеиновым ангидридом и разностью соответствующих значений энергий резонанса).

Гесс и Шаад, основываясь на методе Хюккеля, развили схему расчета энергий резонанса (ЭРГШ), в которой учитывались различия в ближайшем окружении связей ($\text{C}—\text{C}$ и $\text{C}=\text{C}$) [45, 46].

К числу недостатков определений ЭРД и ЭРГШ следует отнести резкое увеличение числа эмпирических параметров для гетероатомных молекул. Кроме того, значения ЭРД и ЭРГШ могут быть найдены только для молекул, для которых можно построить кекулевские структуры и, следовательно, к радикалам, ионам, неклассическим структурам приведенные выше определения неприменимы (см., однако, [47]).

Этих недостатков лишено определение топологической энергии резонанса (ТЭР) [48—50], основанное на использовании теории Хюккеля и методов теории графов [51]. Понятие ТЭР применимо к любой сопряженной системе, включая ионы, радикалы и ион-радикалы [52, 53].

Величина ТЭР, определяемая по формуле

$$\text{ТЭР} = \sum_i (g_i x_i - g_i^{\text{ацикл}} x_i^{\text{ацикл}}) \quad (4)$$

(g_i — числа заполнения π -орбиталей электронами в основном состоянии, x_i — корни характеристического полинома сопряженной системы, $x_i^{\text{ацикл}}$ и $g_i^{\text{ацикл}}$ относятся к ациклическому полиному [48—50], соответствующему данному молекулярному графу), характеризует энергию циклического сопряжения в данной молекуле или ионе.

Подчеркнем, что при оценке степени ароматичности с помощью ТЭР отпадает необходимость в выборе подходящей эталонной структуры. Более того, ациклический полином, используемый в определении ТЭР, может не соответствовать никакой реальной структуре, которую можно изобразить традиционным способом. Это является и преимуществом, и недостатком использования ТЭР как критерия ароматичности, так как понятие ТЭР не связывается прямо с привычными для химиков понятиями структурной теории. В ряде случаев оценки ТЭР являются, тем не менее, неудовлетворительными [54—56]. Так, величина ТЭР циклобутадиена (—1,226 β) получена в предположении $g_1 = g_2 = 2$. Однако, согласно правилу Хунда, следует принять $g_1 = 2$, $g_2 = g_3 = 1$; полученная тогда величина ТЭР равна +0,304 β , т. е. циклобутадиен оказывается даже более ароматичен, чем бензол.

Значения ЭРД, ЭРГШ и ТЭР для бензола и для некоторых антиароматических соединений приведены в табл. 1 (для удобства сравнения значения ЭР для различных систем приведены в расчете на один π -электрон). Нормированное таким образом значение ТЭР связано с ЭРГШ соотношением [57]:

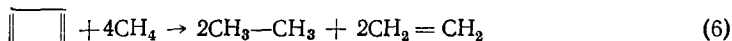
Значения ЭРХ, ЭРД, ЭРГШ и ТЭР некоторых аннуленов, аннулено-аннуленов и моноциклических сопряженных ионов (все энергии резонанса нормализованы в расчете на один π -электрон)

Соединение	ЭРХ, ед. β [34,41]	ЭРД, эВ [42,44]	ЭРГШ, в ед. β [45—47]	ТЭР, в ед. β [48—50,52,53]
Циклобутадиен	0,000	—0,1335	—0,268	—0,3065
Бензол	0,333	0,1450	0,065	0,046
Циклооктатетраен	—	0,0542	—0,0609	—
Пропален	—	—	—0,100	—
Пентален	0,307	0,0008	—0,018	—0,027
Гептален	0,302	0,0078	—0,004	—0,012
Бутален	—	—0,0457	—0,067	—0,1007
Октален	—	—0,0007	0,007	—
Циклопропенил-анион	—	—	—0,423	—0,366
Циклопентадиенил-катион	—	—	—0,114	—0,153

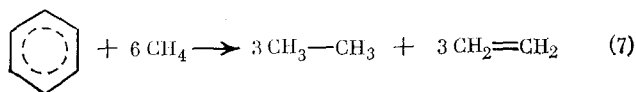
$$\text{ТЭР} \approx \text{ЭРГШ} + (0,69/N) \ln K \quad (5)$$

где N — число π -электронов, K — число кекулевских структур; величины ТЭР и ЭРГШ приведены в расчете на один π -электрон.

Для определения энергии резонанса были использованы также теплоты изодесмических [58] реакций, характеризующие стабильность данной циклической системы по сравнению с соответствующими ациклическими соединениями с теми же типами одинарных и двойных связей. Таким образом, теплоты данных реакций могут служить для оценки энергии циклического сопряжения в данной системе, отражая тем самым ее ароматический или же антиароматический характер [60], например (значения ΔH указаны в кДж/моль):



$\Delta H = -294,5$ (MINDO/3 [59]); $-217,1$ (MNDO); $-268,6$ (STO-3G [60]); $-278,2$ (4-31G [60]); $-284,1$ (6-31G//3-21G [61])¹.



$\Delta H = 30,1$ (MINDO/3); $154,8$ (MNDO)

б) Магнитные критерии ароматичности и антиароматичности

Было предложено определять соединение как ароматическое, если в его молекуле поддерживаются наведенные диамагнитные π -электронные кольцевые токи (диатропные системы). Кольцевой ток влияет на значения химических сдвигов в спектрах ПМР, и сила тока используется как количественная мера ароматичности соединения. Антиароматическим соединениям, например, $[4n]$ -аннуленам, наоборот, присущи парамагнитные кольцевые токи (паратропные системы) (см. обзоры [62, 63]).

В случае $[4n+2]$ -аннуленов существует простая взаимосвязь между энергией резонанса в расчете на один π -электрон ($\text{ЭР}/\pi\text{-Э}$, в ед. β) и силой кольцевых π -электронных токов I [64—66]:

$$\text{ЭР}/\pi\text{-Э} = \frac{\pi^2 I}{kS}, \quad (8)$$

где S — площадь цикла, для бензола принято $S=1$, $k=3$ [64]; $k=4$ [65].

Кроме того, обнаружена линейная корреляция между разностью величин химических сдвигов сигналов внешних и внутренних протонов

¹ Здесь и далее используются сокращения, предложенные Поплом; цифры в скобках означают, что проведен неэмпирический расчет в базисе, например, 6-31G при геометрии, оптимизированной в базисе 3-21G.

$\tau_{\text{вн}} - \tau_{\text{внутр}}$ в ПМР спектрах $[n]$ -аннуленов и значением ЭР/ π -Э [67]:

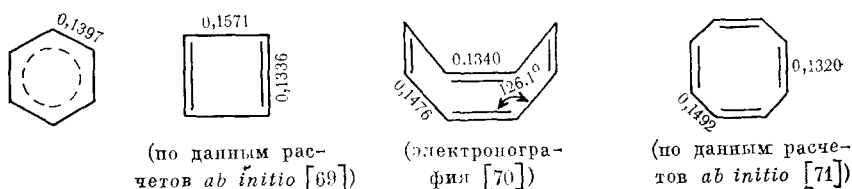
$$\frac{(\tau_{\text{вн}} - \tau_{\text{внутр}})}{S} = m(\text{ЭР}/\pi\text{-Э}) \quad (m - \text{константа}) \quad (9)$$

Однако для неальтернантных углеводородов и для гетероциклических систем взаимосвязь между энергией резонанса и магнитными критериями не является достаточно определенной [64]. К тому же для антиароматических систем результаты расчетов кольцевых токов значительно зависят от используемого метода (см., например, [62]).

Использование магнитных параметров в качестве исчерпывающих критериев встречает серьезную критику [16, 62]. Укажем, например, что проявление диатропии отнюдь не обязательно указывает на склонность к реакциям электрофильного замещения или хотя бы на стабилизацию циклической сопряженной системы [66]. В ряде случаев система может быть диатропной и антиароматической, например, бицикло[6,2,0]декапентаен [68].

в) Структурные критерии ароматичности и антиароматичности

Важнейшие отличительные структурные характеристики молекулы бензола — ее планарность и полная выравненность длин связей С—С. В соответствии со структурным критерием для ароматических молекул следует ожидать аналогичных свойств. Напротив, для антиароматических молекул, в которых циклическое сопряжение дестабилизирует структуру, можно ожидать тенденцию к локализации двойных связей, т. е. к нарушению выравненности длин связей С—С.



Предлагалось рассматривать молекулу как ароматическую, если длины углерод-углеродных связей лежат в пределах 0,136—0,143 нм, т. е. близко к 0,1397 нм в бензоле, и как полиеновую, если длина связи С=С лежит в пределах 0,134—0,135 нм, а длина связи С—С составляет 0,144—0,1475 нм [16]. Этому критерию был придан количественный характер. Степень ароматичности оценивалась по величине среднего квадратичного отклонения длин углерод-углеродных связей [72].

$$\delta = \frac{\sum_{rs} (d_{rs} - \bar{d})^2 / \bar{d}^2}{n} \quad (10)$$

где d_{rs} — длина связи между атомами r и s , \bar{d} — средняя длина n связей, Å.

При этом индекс ароматичности A определялся [72] по формуле:

$$A = 1 - 225\delta \quad (11)$$

Позже выражение для A было видоизменено с тем, чтобы учесть также требование выравненности распределения электронной плотности вдоль связей цикла ароматической молекулы [73]. Однако при этом возникают трудности в случае таких молекул как азулен из-за значительной длины трансаннулярной связи и гетероциклических сопряженных молекул. Развивая критерии выравненности длин связей для определения

ароматичности, авторы работы [74] предложили ввести два индекса ароматичности, основанные на модели гармонического осциллятора (НОМА). Величина НОМА_d определяется длинами (d , Å) углерод-углеродных связей:

$$\text{НОМА}_d = 1 - \frac{a}{n} \sum_{r=1}^n (X_r - 1,397)^2 \quad (12)$$

где $a=98,89$, X_r —длина r -ой связи, n —число связей. Для структуры бензола симметрии D_{6h} получено значение $\text{НОМА}_d=1$, а для молекулы симметрии D_{3h} величина $\text{НОМА}_d=0$. Таким образом, НОМА_d отражает увеличение энергии π -системы при отклонении длин связей от длины связи в бензоле (1,397 Å).

Значение НОМА_p определяется величинами порядков связей:

$$\text{НОМА}_p = 1 - \frac{3,66}{n} \sum_{rs} \left(\frac{2}{3} - P_{rs} \right)^2 \quad (13)$$

где P_{rs} —порядок связи между атомами r и s .

Планарность молекулы рассматривается обычно как характерная черта ароматических систем [13]. Однако неплоский характер структуры [4_n]-аннуленов вряд ли можно интерпретировать только как следствие антиароматичности [75, 76], поскольку определяющая роль в нарушении планарности может принадлежать напряжениям в σ -системе. Циклооктатетраен имеет неплоскую структуру симметрии D_{2d} , но его π -электронная энергия минимальна при плоской конфигурации, и акопланарное искажение ведет к повышению этой энергии [75]. Неплоский характер углеродного скелета циклооктатетраена и его производных обусловлен угловыми напряжениями, которые возникают в плоской σ -системе (их вклад в энтальпию перехода в D_{2d} -конфигурацию составляет ~85%) [77, 78].

Таким образом, не следует полностью отождествлять антиароматичность с тенденцией к нарушению плоской структуры молекулы. Молекула, относимая к антиароматическим, может лишь незначительно отклоняться от плоской конформации, как например, 1,5-бис-дегидро-[12]-аннулен [76], и в то же время свойства σ -системы могут определять неплоскую структуру и в случае соединения, обладающего ароматическим характером. Например, неэмпирические расчеты дикатиона циклобутадиена (два π -электрона) указывают на неплоскую структуру симметрии D_{2d} [79, 80]. Напротив, неплоской структуре молекулы циклобутадиена той же симметрии, как показывают расчеты [81] по методу MINDO/3, на поверхности потенциальной энергии C_4H_4 соответствует не минимум, а седловая точка.

Итак, по-видимому, структурный критерий антиароматичности наиболее правильно трактовать как энергетическую предпочтительность плоской структуры с альтернированием длин связей по сравнению с плоской высокосимметричной структурой с выравниванием длин углерод-углеродных связей. Общность этого структурного критерия подтверждается результатами Бинша и Накадзумы, разработавших в серии работ (обзоры [82, 83]) теорию решеточной нестабильности.

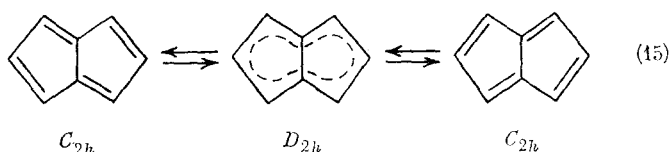
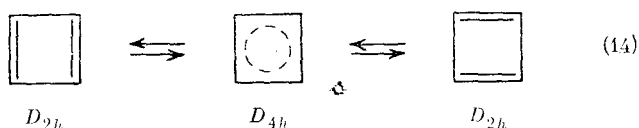
Для определения устойчивости высокосимметричной плоской конфигурации молекулы по отношению к искажениям, приводящим к планарным структурам более низкой симметрии, необходимо оценить силовую постоянную соответствующего нормального колебания Q_i , деформирующего высокосимметричную конфигурацию. Сопряженная циклическая система относится к ароматическому типу, если не наблюдается «фиксации двойных связей» первого или второго порядка (при фиксации связей первого порядка симметрия σ -остова не меняется, в отличие от фиксации связей второго порядка) [83]. Фиксация двойных связей второго порядка характеризуется наименьшим собственным значением λ матрицы полярizруемостей связь—связь, а соответствующий собственный вектор

определяет симметрию искажения. Если λ_{\max} (в ед. β) меньше некоторой критической величины $\lambda_{кр} = 1,22$, то система стабильна по отношению к искажениям, приводящим к нарушению выравнинности длин связей. Например, для бензола наименьшая силовая постоянная для планарных колебаний соответствует искажению b_{2u} в структуру D_{3h} , но $\lambda_{\max} = 0,791 < \lambda_{кр}$ и подобное искажение не реализуется. В то же время для пенталена и гепталена рассчитанные величины λ_{\max} превышают $\lambda_{кр}$, и для таких соединений должно реализоваться динамическое альтернирование длин связей [83], аналогичное топомеризации D_{2h} -структуры циклобутадиена [84, 85], что позволяет отнести пентален и гептален к антиароматическим системам.

Критерий решеточной нестабильности согласуется с критериями, основанными на энергиях резонанса и на магнитных свойствах [64].

Степень нестабильности молекулярной конфигурации и возможность понижения симметрии вызвана эффектом Яна—Теллера второго порядка, который зависит от разности $\Delta E = E_1 - E_0$ между энергиями основного и первого возбужденного синглетного состояний [82]. Сформулирован следующий критерий нестабильности геометрической конфигурации молекулы: если величина ΔE , рассчитанная для данной структуры с выравненными длинами связей, меньше, чем эмпирически подобранная величина 1,2 эВ, то силовая постоянная плоского скелетного колебания будет принимать отрицательное значение, обуславливая этим тенденцию к искажению в менее симметричную структуру с альтернированием длин углерод-углеродных связей [82, 86, 87]. Так, для структуры пенталена симметрии D_{2h} получено $\Delta E = 0,35$ эВ, и данная структура неустойчива относительно искажения в структуру симметрии C_{2h} .

Таким образом, для антиароматических молекул высокосимметричной конфигурации синглетного состояния не отвечает минимум на ППЭ. В то же время, на ППЭ существуют минимумы, соответствующие структурам пониженной симметрии с альтернированием длин связей, взаимно трансформирующимся посредством многообразных мод валентных изомеризаций. При этом основной является топомеризация структур с альтернированием длин связей:



Для бензола структура симметрии D_{6h} соответствует минимуму на ППЭ системы C_6H_6 . Напротив, для циклобутадиена структура симметрии D_{4h} синглетного состояния является переходным состоянием реакции топомеризации D_{2h} -конфигурации (рис. 2) [88—90].

Обсуждение множества других предложенных критериев ароматичности — антиароматичности [12—16, 91—96] и их взаимосвязи [97] не представляется возможным в рамках настоящего обзора. Кроме того, почти все остальные определения являются в той или иной степени производными от рассмотренных выше основных критериев ароматичности — антиароматичности.

Отметим, что именно для антиароматических молекул применение концепций энергии резонанса и магнитных критериев не всегда приводит к определенности [55, 62].

2. Особенности расчета электронного строения антиароматических молекул

Сложный рельеф ППЭ антиароматических молекул, сближение энергетических поверхностей основного и низших возбужденных состояний, приводящее в ряде случаев к их касанию и даже пересечению — все это предъявляет повышенные требования к строгости квантовохимических расчетов электронной структуры антиароматических молекул. При использовании метода ССП МО приходится сталкиваться с проблемой стабильности и множественности хартри-фоковских (ХФ) решений [98—114].

В связи с этим необходимо отметить два аспекта проблемы. Первый — методология правильного выбора расчетной схемы, позволяющей получить конкретные результаты для антиароматических молекул. Второй — взаимосвязь так называемой синглетной нестабильности ХФ ре-

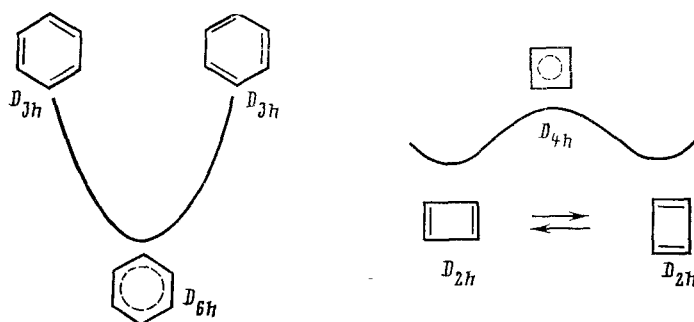


Рис. 2. Потенциальные кривые для молекул бензола и циклобутадиена вдоль координаты, соответствующей сдвигу двойных связей [3]. В случае бензола — скелетное колебание наблюдается в спектре комбинационного рассеяния при 1585 см^{-1} . Для циклобутадиена — топомеризация D_{2h} -структуры

шений для антиароматических молекул с решеточной нестабильностью, упомянутой нами в предыдущем разделе в качестве одного из структурных критериев ароматичности — антиароматичности. Схемы расчета стабильности решений рассмотрены в работах [99, 107—109]. Они сводятся к вычислению собственных значений матриц нестабильности, элементы которых определяются по известным формулам для матричных элементов ХФ гамильтониана между однократно возбужденными состояниями и между основным и двукратно возбужденными состояниями [99].

Можно выявить ряд уровней нестабильности [108—111], определяющих конкретный вид матрицы нестабильности. В рамках ограниченного метода Хартри — Фока (ОХФ), который предполагает одинаковые пространственные волновые функции для электронов с разными спинами, рассматриваются в случае замкнутой оболочки синглетная и триплетная (несинглетная) нестабильности. Синглетная нестабильность — нестабильность при вариациях полной волновой функции, сохраняющих двукратную занятость орбиталей. Триплетная нестабильность — нестабильность, соответствующая в методе ОХФ отказу от ограничения метода требованием двукратной занятости орбиталей и вариациям, характерным для неограниченного метода Хартри — Фока (НХФ).

Триплетная нестабильность решений, полученных при расчете по методу ОХФ, является достаточным (но не необходимым) условием существования при расчете по методу НХФ решения с более низкой энергией [99, 108]. Этот тип нестабильности гораздо более распространен, чем синглетная нестабильность. Особый интерес представляет нестабильность относительно заполнения МО (так называемая filling up (FU) нестабильность [107]), когда заполнение высших орбиталей может приводить к решениям с более низкой полной энергией — в нарушение Aufbau-принципа заполнения энергетических уровней [100].

Если решение методом ОХФ оказывается нестабильным, то нужно учитывать корреляционные эффекты [115]. Для корректного описания электронной структуры антиароматических молекул в этом случае имеются два альтернативных пути [116]. Во-первых, оставаясь в рамках однопредельного подхода, можно использовать МО более низкой симметрии, чем симметрия ядерного остова, а при наличии триплетной нестабильности — воспользоваться методом НХФ. Этот прием дает возможность получить результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными, в отличие от результатов, основанных на использовании полносимметричных решений (см., например, [117, 118]). В случае наличия триплетной нестабильности переход к приближению НХФ позволяет описать мультиплетность электронного состояния высокосимметричных конфигураций антиароматических молекул [119—122]. Например, для циклобутадиена анализ стабильности решения, полученного методом НХФ, свидетельствует о синглетном основном состоянии D_{4h} -структуры [119, 122]. Напротив, циклопропенил-анион (D_{3h}) и циклопентадиенил-катион (D_{5h}) имеют триплетное основное состояние [119]. Таким образом, исследование характера стабильности ХФ решений позволяет прийти к качественным выводам о природе основного электронного состояния данных молекул, полностью подтвержденным неэмпирическими расчетами с учетом энергии электронной корреляции [88—90].

Возможен и второй путь учета корреляционных эффектов — наложение конфигураций, построенных на соответствующих по симметрии МО, или переход к многоконfigurационным методам самосогласованного поля (МК ССП). Хотя этот подход требует учета большого числа конфигураций и связан со значительными расходами времени ЭВМ, тем не менее он является, пожалуй, наиболее предпочтительным. В применении к циклопропенил-аниону, циклобутадиену, циклопентадиенил-катиону и другим антиароматическим молекулам многоконfigurационное приближение получило дальнейшее развитие в работах Бордена и Дэвидсона (см. обзоры [29, 31] и литературу, цитируемую там).

Второй структурный аспект проблемы нестабильности ХФ решений обусловлен взаимосвязью между синглетной нестабильностью решений методом ОХФ и решеточной нестабильностью. Синглетная нестабильность в результатах полупериодических методов типа ППП обнаружена при расчетах ароматических углеводородов лишь при нереалистических значениях резонансного интеграла β [123]. Однако для антиароматических молекул синглетная нестабильность ОХФ-решений найдена даже при значениях резонансного интеграла β , близких к стандартным [124, 125]. Синглетная нестабильность влечет за собой существование решения с электронным распределением пониженной симметрии, что обуславливает тенденцию к искажению высокосимметричной геометрической конфигурации (решеточная нестабильность) [126—129] и определяет симметрию этого искажения [129]. Взаимосвязь между матрицей синглетной нестабильности и выражением для силовой постоянной при искажении молекулярной конфигурации вследствие эффекта Яна-Теллера второго порядка показана в работе [130].

Таким образом, наличие синглетной нестабильности решений метода ОХФ для антиароматических молекул обуславливает возможность осуществления решеточной нестабильности, являющейся одним из структурных критериев ароматичности-антиароматичности, и позволяет предсказать ряд характеристик ППЭ. Наличие синглетной нестабильности следует рассматривать как указание на необходимость коррекции начального предположения о виде конфигурации ядер [131]. Возможность протекания динамического процесса изомеризации антиароматических молекул при этом, вообще говоря, не является необходимым следствием синглетной нестабильности и должна быть исследована в каждом конкретном случае. В связи с этим особую важность приобретает квантовохимический расчет ППЭ антиароматических соединений, результатам которого посвящена следующая часть данного обзора.

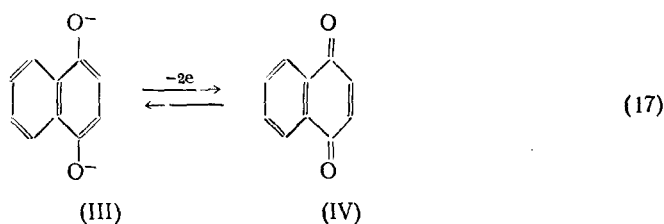
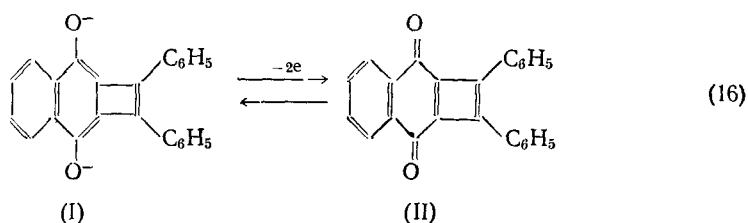
II. СТРУКТУРА И ВАЛЕНТНЫЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ АНТИАРОМАТИЧЕСКИХ (СН)_n ПОЛИМЕТИНОВ И ИХ ГЕТЕРОЗАМЕЩЕННЫХ

1. Циклобутadiен

Циклобутadiен (ЦБД) — ключевая структура в теории антиароматических систем. Подобно тому, как молекула бензола является прототипом ароматической системы, ЦБД рассматривается как пример системы, которая антиароматична не только в относительной шкале (по сравнению с соответствующей модельной системой), но и в абсолютной [132], имея в виду степень локализации π -МО. Это означает, что электронно-структурные свойства циклобутadiена прямо противоположны свойствам бензола. Сопряжение связей в четырехчленном кольце ЦБД резко дестабилизирует структуру, что находит выражение в отрицательных величинах энергии резонанса для ЦБД (табл. 1), локализации двойных связей в цикле, склонности к реакциям присоединения по двойным связям, стереохимической нежесткости молекулы ЦБД, связанной с флуктуацией положений π -связей в молекуле.

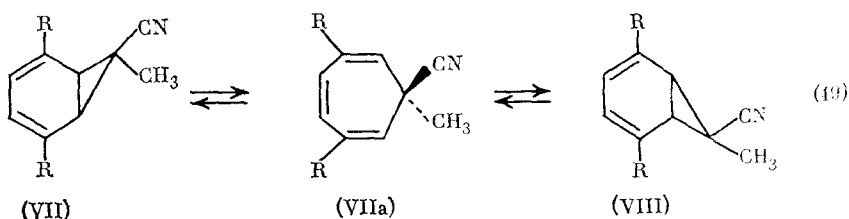
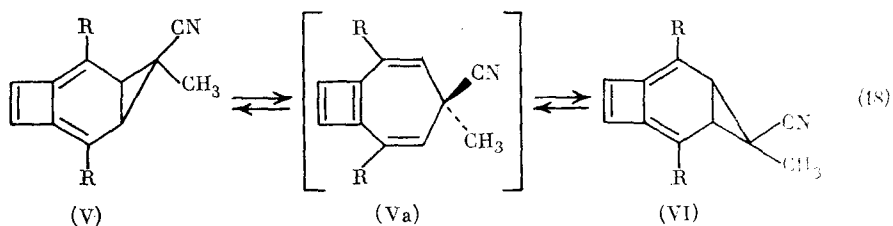
Циклобутadiену посвящены монографии и обзоры [29, 31, 133—135]. Здесь мы лишь кратко рассмотрим основные проявления антиароматичности ЦБД, сопоставляя термодинамическую устойчивость ЦБД и его производных, склонность к изомеризации и структурные характеристики.

Значения энергии резонанса ЦБД, рассчитанные различными способами (табл. 1), могут быть сопоставлены с экспериментальными данными. Последние основываются на сравнении энергетики однопипных реакций, часть из которых приводит к образованию [4]-аннуленового фрагмента, с другими реакциями, в которых этот фрагмент не возникает. Например, авторы работ [9, 136] изучили обратимое электрохимическое окисление-восстановление хинонов (II), (IV):



Значительно более высокий потенциал окисления (I) по сравнению с (III) авторы работ [9, 136] интерпретировали как проявление признаков антиароматичности (I), содержащего аннелированный циклобутadiеновый фрагмент. Энергия антиароматической дестабилизации ЦБД (после учета влияния стерических эффектов в системе (I) (см. также [137]) была оценена в 60—80 кДж/моль.

Другой подход [138] основан на сравнении активационных барьеров тополимеризаций (V) \rightleftharpoons (VI) и (VII) \rightleftharpoons (VIII), определяемых методом динамического ЯМР.



Различия в этих барьерах связывают с образованием в первом случае дестабилизированной структуры (Va), содержащей антиароматический циклобутadiеновый цикл. Величина энергии резонанса незамещенного ЦБД была оценена в ~ 88 кДж/моль.

Как отмечено выше в гл. I, расчеты теплоты изодесмической реакции (6) также свидетельствуют об антиароматичности ЦБД.

При исследовании три-трет-бутилциклобутadiена с помощью метода ЯМР были обнаружены парамагнитные кольцевые токи [135], что позволяет отнести ЦБД к паратропным системам и, в соответствии с магнитными критериями, — к антиароматическим.

а) Геометрическая структура и тип основного электронного состояния ЦБД

Проблемы геометрии и мультиплетности основного электронного состояния ЦБД лишь недавно нашли надежное теоретическое и экспериментальное решение (см. подробный обзор [135]). Отметим здесь лишь наиболее существенные моменты.

Многочисленные расчеты для ЦБД привели к трем возможным типам сечений ППЭ системы C_4H_4 , соответствующим пути минимальной энергии реакции тополимеризации структуры ЦБД симметрии D_{2h} через структуру симметрии D_{4h} (рис. 3).

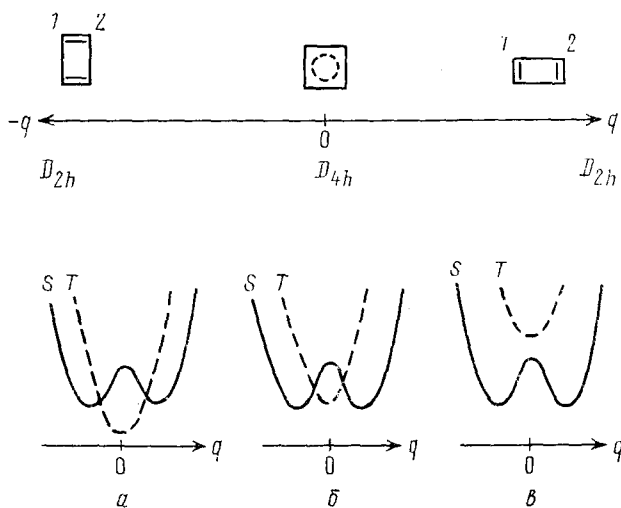
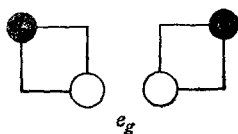


Рис. 3. Виды сечения ППЭ для C_4H_4 вдоль пути минимальной энергии реакции (ПМЭР) тополимеризации структуры циклобутadiена симметрии D_{2h} (q — координата реакции)

Результаты большинства расчетов свидетельствуют о том, что в основном синглетном состоянии ЦБД имеет равновесную конфигурацию симметрии D_{2h} . Схема рис. 3, а соответствует результатам работы [139] (метод ППП, σ -остов рассматривался по методу молекулярной механики). Выводы же об энергии низшего синглетного и триплетного состояний структуры симметрии D_{4h} были противоречивыми. Для структуры ЦБД такой симметрии два электрона на e_g -орбиталях могут быть размещены различным образом, что в рамках однодетерминантного приближения приводит к шести вырожденным конфигурациям.

Рассматривая их взаимодействия и используя свойства симметрии, можно показать, что в данном случае возможны электронные состояния $^1A_{1g}$, $^1B_{1g}$, $^1B_{2g}$ и $^3A_{2g}$ (энергии которых относительно энергии $^3A_{2g}$ -состояния по данным неэмпирических расчетов в базисе 6-31G равны 280, 251 и 29 кДж/моль [88]), отличающиеся различным способом размещения электронов на орбиталях. Орбитали e_g -типа локализованы на разных атомах углерода:



Соответствующий обменный интеграл должен быть очень мал (в НДП приближении равен нулю), что приводит к двум следствиям. Во-первых, энергии $^3A_{2g}$ и $^1B_{1g}$ -состояний близки, поскольку электроны на e_g -орбиталях пространственно разделены и энергия межэлектронного взаимодействия в меньшей степени зависит от того, будут ли спины параллельными или нет [90]. Во-вторых, в результате динамической спин-поляризации², значительно более эффективной в случае синглетного состояния, энергия $^1B_{1g}$ -состояния оказывается более низкой по сравнению с энергией $^3A_{2g}$ -состояния (схема на рис. 3, в). Поскольку в приближении метода ОХФ без учета конфигурационного взаимодействия подобный эффект не может быть описан, энергия состояния $^1B_{1g}$ существенно завышается.

Таким образом, электронное строение ЦБД с конфигурацией ядер симметрии D_{4h} не может быть удовлетворительно описано в однодетерминантном приближении, и, например, неэмпирические расчеты в базисе 4-31G приводят к выводу о том, что триплетное состояние молекулы ЦБД симметрии D_{4h} имеет на 22,6 кДж/моль более низкую энергию по сравнению с синглетным состоянием с конфигурацией ядер симметрии D_{2h} (схема а, рис. 3) [141].

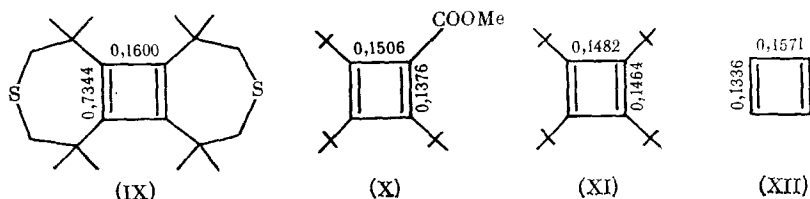
Неэмпирические расчеты с учетом КВ в зависимости от базиса приводят к значениям разности энергий $^3A_{2g}$ - и $^1B_{1g}$ -состояний в 30,5—58,2 кДж/моль [88—90], что подтверждает результаты ранней работы [142] (1968 г.), приводящие к схеме рис. 3, в. Аналогичные результаты получены при МК ССП расчетах ЦБД в π -электронном приближении [143], а также при расчетах по методу MNDOC [144] (соответствующие разности энергий равны 29,7 и 39,3 кДж/моль).

Результаты расчетов подтверждены недавно экспериментальными данными. С использованием техники флеш-фотолиза установлено, что T_1 -состояние пералкилированного ЦБД имеет энергию, на 50 кДж/моль

² Суть ее заключается в следующем [140]. e_g -орбитали локализованы на различных углеродных атомах, и находящиеся на них электроны, имеющие в случае синглетного состояния противоположные спины, будут определять пространственное расположение остальных электронов на предшествующих по энергии орбиталях ЦБД, так как отталкивание между электроном на одной из e_g -орбиталей (например, со спином α) и электроном на предыдущей МО с тем же спином вследствие обменного взаимодействия будет меньше отталкивания между электронами с противоположными спинами. Поскольку на e_g -орбитали два электрона и их спиновые состояния могут взаимноизменяться, спин-поляризация носит динамический характер, в отличие от подобной статистической спин-поляризации в радикалах.

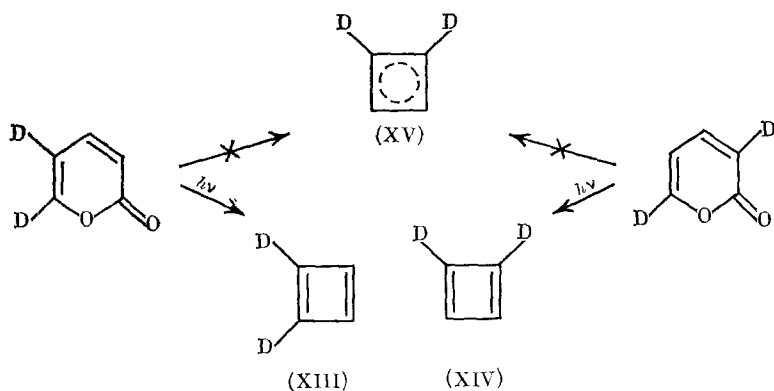
более высокую по сравнению с энергией основного синглетного состояния [145].

Наиболее точные расчетные данные по геометрии ЦБД получены неэмпирическим методом в работе [69], в которой использовался расширенный базис с включением поляризационных функций и учитывалась электронная корреляция (см. также [146]). В основном синглетном состоянии ЦБД углеродный σ -остов имеет форму прямоугольника с локализованными двойными связями. Характерно, что длины связей $C—C$ даже превышают обычные значения (длина связи $C—C$ в этане равна 0,1537 нм), что объясняется стремлением к уменьшению дестабилизирующего эффекта сопряжения (для структуры (XII) приведены данные расчетов *ab initio* [69]):



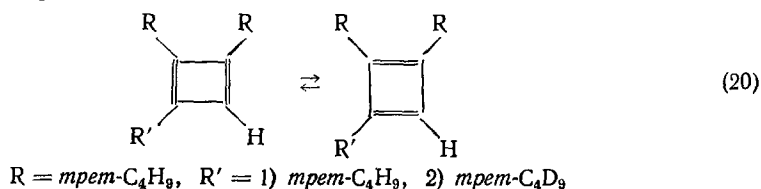
Значительные различия в длинах связей $C—C$ подтверждаются данными рентгеноструктурных исследований производных ЦБД вида (IX) — (XI) [145, 147—149]. Выравнированность длин связей в структуре (XI) объясняется стерическими причинами [150].

Хотя результаты ранних исследований [151, 152] ИК-спектров ЦБД (изолированного в матрицах) были интерпретированы как доказательство квадратной конфигурации углеродного остова молекулы, впоследствии было показано, что наличие в ИК-спектре ЦБД четырех полос скелетных колебаний четырехчленного цикла с частотами ниже 2000 см^{-1} [153] может быть совместимо только с прямоугольной структурой молекулы. Недавно этот вывод был подтвержден экспериментами по матричной изоляции двух дидейтерозамещенных производных ЦБД (XIII) и (XIV), полученных при фотолизе 5,6- d_2 - и 3,6- d_2 - α -пирона соответственно [154]:



Ранее ошибочно предполагали, что в результате указанных реакций образуется один и тот же продукт, имеющий квадратную структуру (XV). Расчет ИК-спектров 1,2-дидейтероциклобутadiенов подтверждает структуры (XIII) и (XIV) [155].

Исследование равновесия



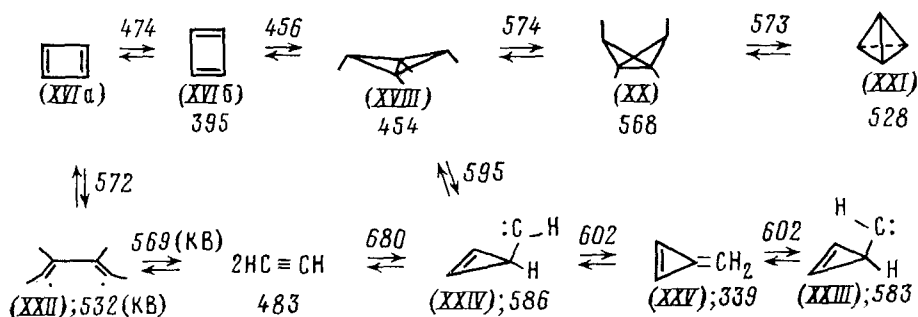


Рис. 4. Схемы основных валентных изомеризаций ЦБД согласно данным расчетов по методу MINDO/3 [157—160]. Числа под номерами структур — величины рассчитанных теплот образования (в кДж/моль), числа вдоль стрелок — теплоты образования структур переходных состояний (в кДж/моль). Расчеты циклодимеризации ацетилена в ЦБД проведены с учетом конфигурационного взаимодействия (KB) [159]. Концертный механизм циклизации не может быть описан удовлетворительно в рамках одностерического приближения вследствие возникновения триплетной неустойчивости ОХФ-решений [160]

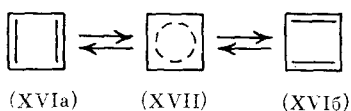
методом динамической спектроскопии ЯМР ^{13}C явилось прямым доказательством существования валентных изомеров ЦБД с альтернирующими длинами углерод-углеродных связей (в цикле) в противоположность описанию циклобутадиена посредством резонансных структур (ср. с рис. 2).

Итак, если в случае ароматических соединений, например, бензола, структуры с альтернированием длин связей (структуры симметрии D_{3h} на рис. 2) экспериментально не наблюдаемы, поскольку переход через полностью симметричную D_{6h} -форму не сопряжен с преодолением энергетического барьера и осуществляется с частотой осцилляции электронов $\sim 10^{15} \text{ c}^{-1}$ [156], то в случае ЦБД процесс (14) требует именно движения ядер. Таким образом, в основном состоянии геометрия ЦБД относится к группе симметрии D_{2h} с локализованными двойными связями в цикле. Следовательно, как структурные критерии ароматичности-антиароматичности, так и энергетические (энергии резонанса, теплоты изодесмических реакций) и магнитные критерии указывают на антиароматичность ЦБД.

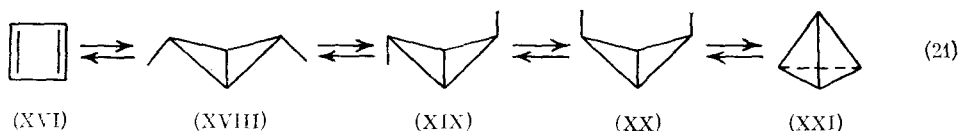
б) Валентные изомеризации ЦБД

Для антиароматических соединений близость поверхностей потенциальной энергии основного и нижних возбужденных состояний, в отличие от бензола и других ароматических молекул, приводит к возможности низкобарьерных реакций валентной изомеризации. На рис. 4 схематично представлены реакции валентной изомеризации ЦБД, рассчитанные методом MINDO/3 [157—159].

Принципиально важным в теоретическом отношении являются два типа превращений: тополимеризация, протекающая как флуктуация π -связей в цикле (процесс сдвига связей, см. (14))



и взаимопревращение циклобутадиена с единственно допускаемой теорией строения изомерной формой — тетраэдром:



Изомеризацию (14) можно рассматривать как проявление эффекта Яна—Теллера второго порядка. Низшее синглетное ${}^1B_{1g}$ -состояние структуры симметрии D_{4h} может смешиваться с близким по энергии ${}^1A_{1g}$ -состоянием в результате колебаний с симметрией b_{1g} , соответствующих деформациям, переводящим структуру ЦБД симметрии D_{4h} в прямоугольную форму [89]. Триpletное ${}^3A_{2g}$ -состояние D_{4h} -структуры ЦБД могло бы смешиваться при b_{1g} -колебании с ${}^3B_{2g}$ -состоянием, однако триpletное состояние подходящей симметрии имеет слишком высокую энергию. Этим и объясняется, что ${}^3A_{2g}$ -состоянию ЦБД соответствует геометрия симметрии D_{4h} .

В работе [161] предполагалось, что интерконверсия прямоугольных D_{2h} -топомеров ЦБД вида (XVIa) и (XVIb) (рис. 4) может протекать не

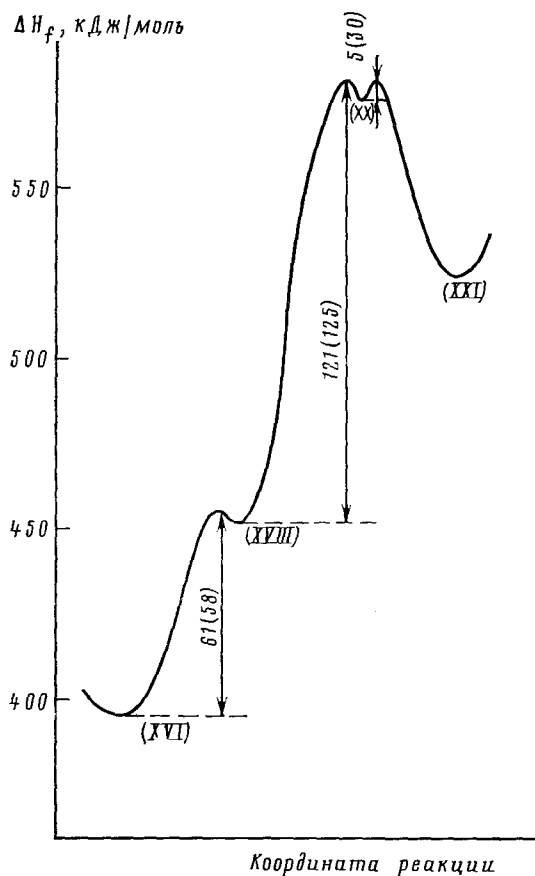


Рис. 5. Сечение ППЭ структуры C_4H_4 вдоль пути минимальной энергии реакции изомеризации ЦБД→тетраэдран (расчет методом MINDO/3 [159]). В скобках приведены значения активационных барьеров (в кДж/моль), рассчитанные с учетом конфигурационного взаимодействия 3×3

ции D_{2h} -структур равен 79,5 кДж/моль. Но в приближении НДП указанная величина разности энергий низших синглетного и триpletного состояний должна быть равна нулю. Действительно, повторенные нами расчеты молекулы ЦБД по методу MINDO/3 подтвердили это. Активационный барьер тополимеризации D_{2h} -структур ЦБД оказался равным 24,7 кДж/моль, что хорошо согласуется, в отличие от результатов работы [157], с данными неэмпирических расчетов [88–90]. Использование в работе [157] начальной матрицы плотности, соответствующей двукратному заполнению одной из π -МО симметрии e_g молекулы ЦБД, привело к артефактному решению (см. [125]). Это является еще одним примером,

через квадратное, а через ромбическое переходное состояние симметрии D_{2d} . Однако в случае структуры ЦБД симметрии D_{4h} нет таких возбужденных синглетных состояний, взаимодействие которых с ${}^1B_{1g}$ -состоянием приводило бы к ромбическому искажению структуры [88, 89].

Из результатов неэмпирических расчетов следует, что ${}^1B_{1g}$ -состояние D_{4h} -структуры ЦБД имеет только одну отрицательную силовую постоянную, соответствующую b_{1g} -искажению, а ${}^3A_{2g}$ -состояние не имеет отрицательных силовых постоянных. Таким образом, D_{4h} -структура ЦБД в электронном состоянии ${}^1B_{1g}$ действительно соответствует переходному состоянию тополимеризации D_{2h} -структуры, причем величина активационного барьера оценивается в 34,7–56,1 кДж/моль (ab initio расчеты [88–90]).

Отметим, что в работе [157] приводится величина разности энергий низших синглетного и триpletного состояний структуры ЦБД симметрии D_{4h} равная 54,8 кДж/моль (метод MINDO/3). Соответственно, активационный барьер тополимеризации

показывающим сложность расчета электронной структуры антиароматических молекул, обсужденную выше (гл. I).

Для три-трет-бутилциклобутадиена экспериментальная величина барьера тополимеризации, найденная с помощью метода динамического ЯМР, равна 10,5 кДж/моль [162].

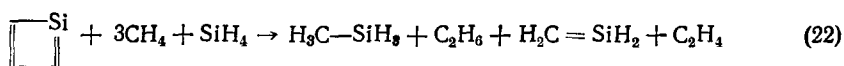
Прямая термическая циклизация ЦБД в тетраэдран (21) ($\pi 2_a + \pi 2_a$ -циклоприсоединение) и обратная реакция запрещены правилами Вудворда — Хоффмана [163], что обуславливает кинетическую стабильность тетраэдрана, имеющего более высокую энергию, чем ЦБД [69, 146, 164—169]. Действительно, валентная изомеризация тетра-трет-бутилтетраэдрана в тетра-трет-бутилциклобутадиен происходит только при температуре 135°С и выше [170, 171]. Обратимость изомеризации подтверждается данными низкотемпературной ЯМР-спектроскопии. Ввиду запрещенности концертного механизма термической изомеризации ЦБД \rightleftharpoons тетраэдран, реакция (21), как показывают расчеты [69, 166—168], протекает в несколько стадий, включающих образование бирадикалоидных интермедиатов (XVIII) и (XX) (рис. 5).

Для полной энергии активации реакции изомеризации ЦБД \rightarrow тетраэдран получены значения 179,5 (MINDO/3 [159]), 255,6 (MNDO — KB 2×2 [168]), 143,4 кДж/моль (*ab initio*, базис DZ+P, учет электронной корреляции [69]). Диил (XIX) — переходное состояние реакции (XVIII) \rightarrow (XX), которая является лимитирующей стадией. Активационный барьер этой реакции оценивается в 142 кДж/моль (*ab initio* базис DZ+P, учет корреляционной энергии [69]), в 120,9 кДж/моль (MINDO/3) или в 125,1 кДж/моль (MINDO/3 с учетом KB 3×3 [159]).

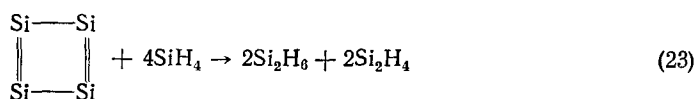
2. Гетерозамещенные циклобутadiены

Гетероаналоги циклобутадиена исследованы в несравненно меньшей степени, чем сам циклобутадиен. Известны расчеты и отдельные экспериментальные данные лишь по силазамещенным и азамещенным.

Силациклобутадиен. Результаты расчета теплоты изодесмической реакции (22) (*ab initio*, базис 6-31G//3-21G [61])



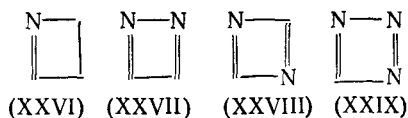
($\Delta H = -223$ кДж/моль), которая служит характеристикой стабильности сопряженной циклической системы, указывают на антиароматичность силациклобутадиена. Степень антиароматичности циклобутадиена в этой шкале на 61,1 кДж/моль превышает степень антиароматичности силациклобутадиена (см. реакцию (6)). Это обусловлено главным образом тем, что введение атома кремния с его диффузными атомными орбиталями в состав цикла приводит к уменьшению дестабилизирующего эффекта сопряжения в четырехчленном цикле. Действительно, степень антиароматичности тетрасилациклобутадиена, оцененная по значению теплоты реакции (23) методом MINDO/3, существенно меньше, чем в случае циклобутадиена [172]:



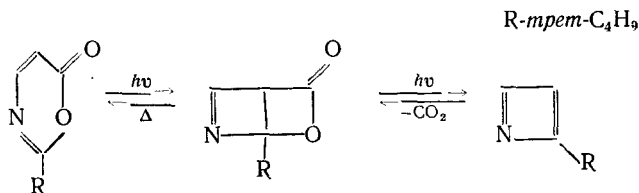
$\Delta H = -68,6$ кДж/моль.

Силатетраэдран, по данным неэмпирических расчетов (базис 6-31G//3-21G) [61], имеет на 139,3 кДж/моль более высокую полную энергию, чем силациклобутадиен.

Азамещенные циклобутадиены. Незамещенный азациклобутадиен (азет) (XXVI) еще не получен, однако имеются данные по экспериментальной фиксации ряда его производных [173—175].



Например, при облучении оксазинона получен *трет*-бутилазациклобутадие́н:



Для сопоставления свойств цикlobутадиена и его азамещенных обсудим влияние азамещения на e_g π -орбитали ЦБД симметрии D_{4h} (рис. 6).

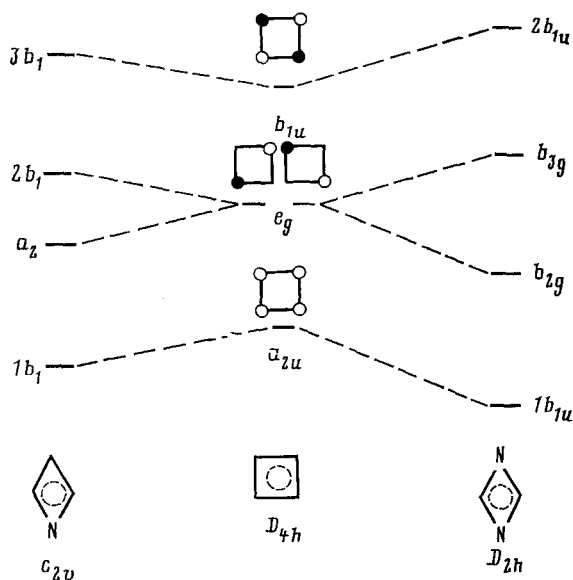


Рис. 6. Корреляция π -МО структуры цикlobутадиена, структуры азета симметрии D_{2h} и структуры 1,3-диазета симметрии D_{2h}

Моноазамещение приводит к снятию вырождения e_g π -орбиталей в D_{4h} -структуре ЦБД, стабилизируя a_2 π -орбиталь (C_{2v} -структура азета) [59] (изменение энергий π -орбиталей сопряженных циклических систем при азамещении рассмотрено в [176]; см. также в случае Y-антиароматичности — азамещение триметиленметана [177]). 1,3-Диазамещение приводит к еще большему изменению относительных энергий e_g π -орбиталей, стабилизируя b_{2g} -орбиталь. В результате увеличивается разность энергий основного 1A_g и первого возбужденного синглетного состояний ${}^1B_{1g}$ структуры 1,3-диазета D_{2h} -симметрии, что способствует уменьшению как антиароматического характера, так и решеточной нестабильности этой структуры в соответствии с критериями ароматичности-антиароматичности [16, 81]. 1,2-Диазамещение не должно приводить к значительной стабилизации какой-либо одной из e_g π -орбиталей D_{4h} -структуры ЦБД относительно другой.

Результаты расчетов по методу MINDO/3 теплот изодесмических реакций (24) — (26) свидетельствуют об увеличении стабильности 1,3-диазета по сравнению с 1,2-диазетом и азета по сравнению с цикlobута-

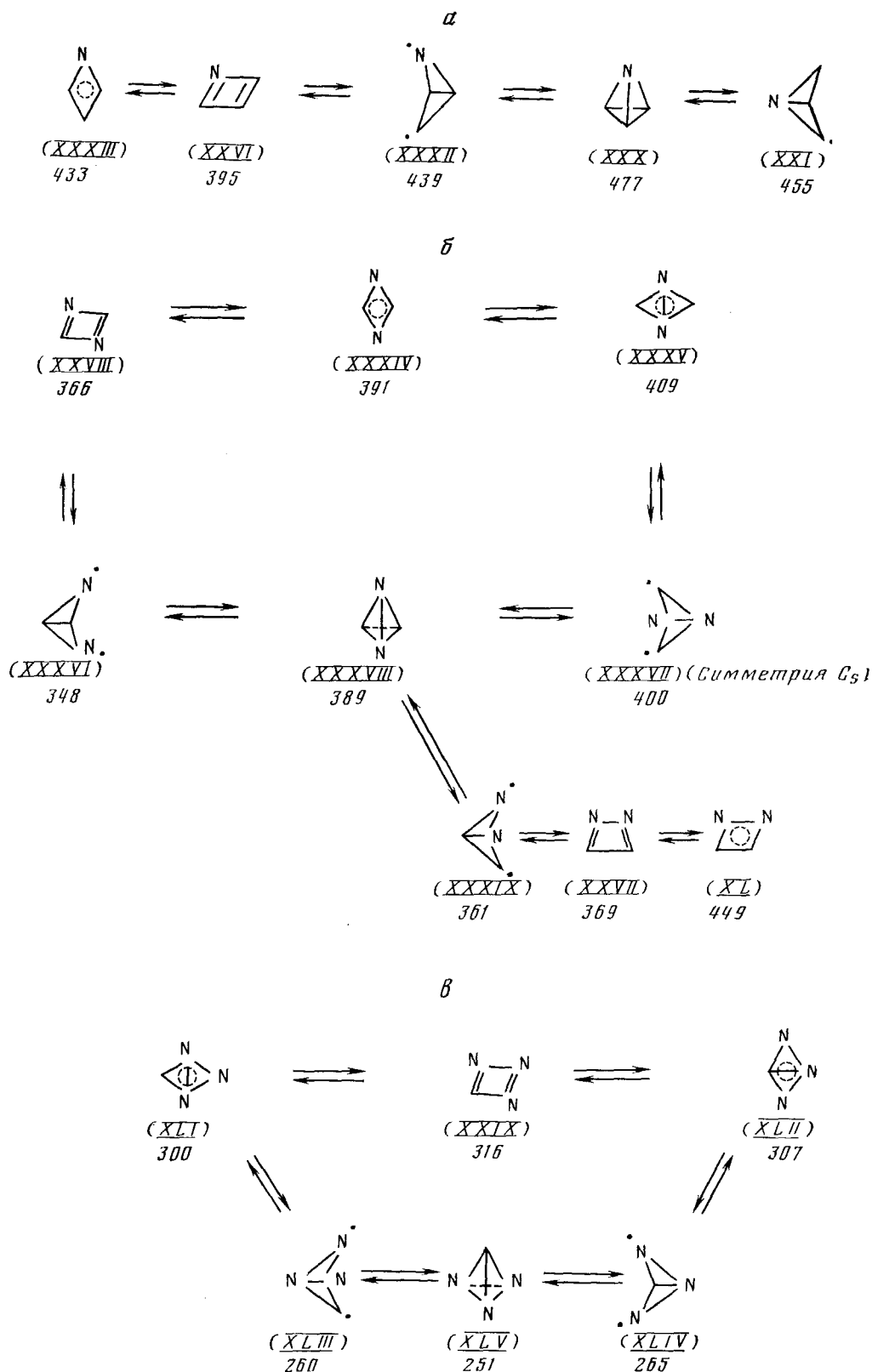
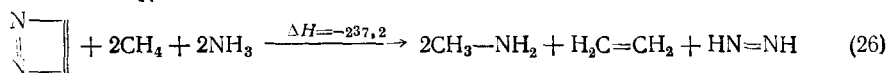
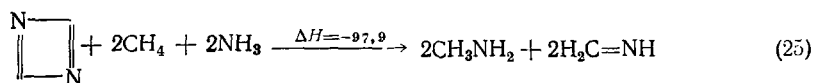
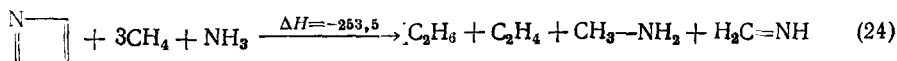


Рис. 7. Схемы валентных изомеризаций азота (*a*), 1,2-ди- и 1,3-дiazетов (*б*), триазета (*в*). Числа под номерами структур — теплоты образования (в кДж/моль), рассчитанные по методу MINDO/3 [59, 179, 181]. Всем структурам соответствуют минимумы на ППЭ; за исключением структур (XXXIII), (XXXIV), (XL), которым соответствуют максимумы

диеном [59] (значения ΔH реакции указаны в кДж/моль):



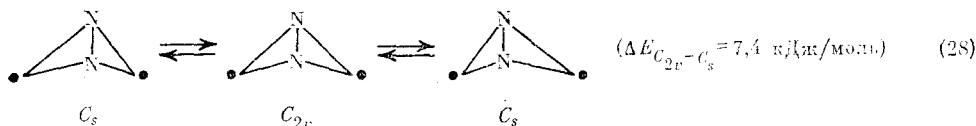
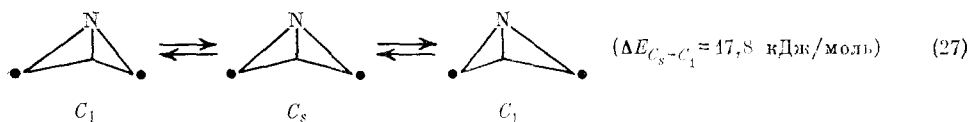
Результаты неэмпирических расчетов (базис STO-3G) теплот реакции (25) также свидетельствуют о большей стабильности 1,3-дiazета ($\Delta H = -201,4$ кДж/моль) по сравнению с ЦБД ($\Delta H = -268,6$ кДж/моль) [60].

Из расчетов энергии резонанса по Дьюару следует уменьшение антиароматического характера азета по сравнению с ЦБД: для ЦБД получено значение $-71,1$ [44], а для азета $-64,8$ кДж/моль [178]. Для 1,2-азета при расчетах по методу Паризера — Парра — Попла (ППП) не удается, несмотря на варьирование начальной матрицы плотности, получить решение, соответствующее структуре с выравненными длинами связей [179, 180].

Замещение трех атомов углерода следует рассматривать особо, так как в этом случае происходит стабилизация обеих e_g π -орбиталей структуры ЦБД симметрии D_{4h} . Минимуму на ППЭ для CN_3H соответствует не структура триазета симметрии C_{2v} , а структура с альтернирующими длинами связей симметрии C_s (расчеты по методу MINDO/3 [59]). Следовательно, в противоположность тенденциям, характерным для моно- и 1,3-дiazазамещения, 1,2-дiazазамещение и триазазамещение не приводит к стабилизации высокосимметричной конфигурации, которая в силу незначительной разности энергии между основным и первым возбужденным синглетным состояниями является решеточно нестабильной [179, 180].

Таким образом, на основании анализа трансформации МО молекулы ЦБД симметрии D_{4h} при различных видах азазамещения можно ожидать три разных типа ППЭ, соответствующих реакциям (14), (21) для азазамещенных циклобутadiенов. (Результаты расчетов и валентных изомеризаций азазамещенных циклобутadiенов представлены на рис. 7).

Для C_s структуры 1-азабицикло[1,1,0]бутандиила-2,4 (XXXI) и C_{2v} структуры 1,3-дiazабицикло[1,1,0]бутандиила-2,4 (XXXVII) характерна изомеризация в структуры пониженной симметрии [59] (в скобках указаны разности энергий, рассчитанные по методу MINDO/3):



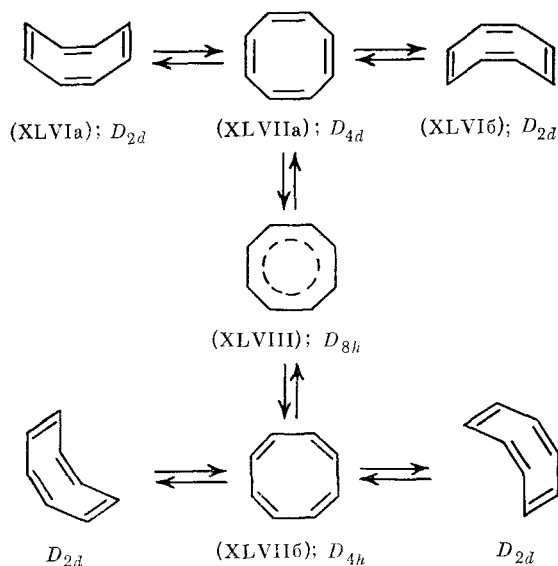
Реакции циклизации азазамещенных бицикло[1,1,0]бутандиолов в соответствующие азазамещенные тетраэдраны запрещены правилами сохранения симметрии связей [182] (для данных реакций см. [59]) и характеризуется значительными величинами активационных барьеров, что обуславливает кинетическую стабильность соответствующих азазамещенных тетраэдров.

3. Циклооктатетраен

Строение циклооктатетраена (ЦОТ) (второй член ряда $[4n]$ -аннуленов, где $n=2$) изучено весьма подробно [183—185]. Это соединение и некоторые его производные являются устойчивыми веществами, и имеют-ся достаточно надежные экспериментальные данные по их геометрии, типе основного электронного состояния и наиболее характерных химических свойствах.

В основном состоянии молекуле ЦОТ соответствует конфигурация типа «ванны» (XLVI) симметрии D_{2d} . По расчетным данным [186—188], ее энергия меньше на 63—75 кДж/моль, чем энергия плоской структуры (XLVII) симметрии D_{4h} . Известно лишь одно соединение с планарным циклооктатетраеновым фрагментом — перфтортетрациклобутанциклопро-изводное, в котором, по данным рентгеноструктурного анализа, наблю-дается незначительное альтернирование длин связей в цикле ЦОТ (0,1425 нм) [189].

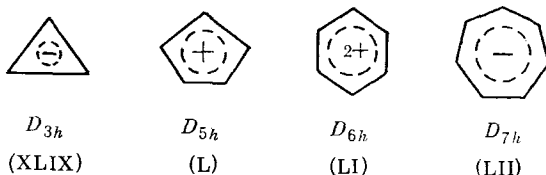
Плоские формы ЦОТ симметрии D_{4h} и D_{8h} служат переходными со-стояниями для двух наиболее важных реакций изомеризации ЦОТ — энантиомеризации (XLVIa) \rightleftharpoons (XLVIb) и структурной топомеризации (XLVIIa) \rightleftharpoons (XLVIIb) соответственно. Последний процесс однотипен с топомеризацией D_{2h} -структуры ЦБД.



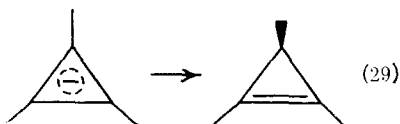
В случае некоторых три- и тетраметилзамещенных ЦОТ изомеризация, проходящая с образованием структуры (XLVIII) симметрии D_{8h} (флук-туация π -связей), может конкурировать с инверсией цикла, протекаю-щей через D_{4h} -структуру, хотя для ЦОТ барьер инверсии цикла меньше на 8,4—12,5 кДж/моль (см. обзоры [78—84]). Сопоставление энергий активации для инверсии цикла и для флуктуации π -связей позволяет оценить энергию делокализации ЦОТ. Для разности между этими энер-гиями в случае 1,3-ди-трет-бутилциклооктатетраена получено значение — 14,2 кДж/моль [78]. Антиароматический характер ЦОТ, таким образом, выражен довольно слабо [77].

4. Антиароматические моноциклические ионы

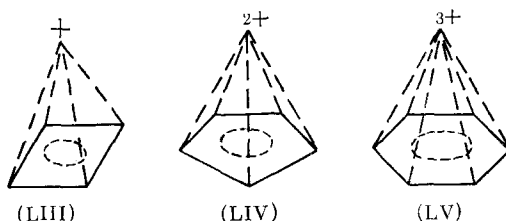
Циклические ионы (XLIX) — (LII) с числом π -электронов, равным $4n$, и симметрией цикла D_{mh} ($m=3, 5, 6, 7$, соответственно), имеют незамк-нутую электронную оболочку. В синглетном состоянии в таких системах наблюдается эффект Яна — Теллера второго порядка, который, как и в случае ЦБД и ЦОТ, проявляется в виде перехода в геометрическую структуру пониженной симметрии с альтернирующими длинами связей.



Возможно также образование неплоских систем, что приводит к нарушению циклического сопряжения в результате исключения одной из p_z -орбиталей из системы сопряжения и к уменьшению степени антиароматичности молекулы, например, для циклопропенил-аниона (ЦПА):



Кроме того, у ионов (L) — (LII) могут существовать изомеры в форме неклассических полиэдрических структур симметрии $C_{(m-1)}$, если последние удовлетворяют необходимым электронным требованиям трехмерной ароматичности [28], например:



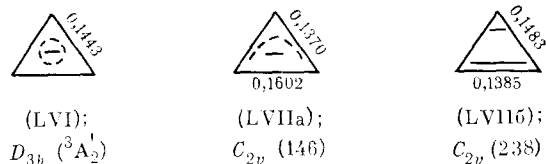
Циклопропенил-анион. Незамещенный ЦПА пока не получен, но известно его трифенилпроизводное, которое обладает сильно выраженным антиароматическим характером, что подтверждается необычайно высоким значением pK_a его сопряженной кислоты — трифенилциклопропена ($pK_a \geq 51$) [9, 20]. Расчеты, проведенные в работах [190—194], указывают на то, что ЦПА обладает триплетным основным состоянием и геометрией симметрии D_{3h} . Поскольку π -орбитали симметрии e'' не могут быть локализованы таким образом, чтобы не иметь общего углеродного атома, соответствующая величина обменного интеграла будет достаточно большой.



В результате динамическая спин-поляризация не будет сколько-нибудь существенной, в отличие от ЦБД, и правило Хунда будет выполняться [140].

Вырожденный характер высших неполностью занятых e'' -орбиталей в структуре ЦПА симметрии D_{3h} (π -электронная конфигурация состояния $(a_2'')^2(e'')^2$) приводит, как и в случае ЦБД, к эффекту Яна — Теллера второго порядка и к уменьшению энергии синглетного 1A_1 -состояния³ на 48,9 кДж/моль в результате понижения симметрии ядерной конфигурации до C_{2v} [194] (структуры (LVIIa), (LVIIб) с неравными длинами связей C—C):

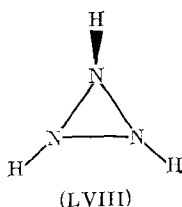
³ Обозначения электронных состояний ЦПА и цикlopentadiенил-катиона (ЦПК) соответствуют группе симметрии C_{2v} (подробности см. в [29, 194—196]).



В скобках указаны значения энергии C_{2v} -структур (LVIIa), (LVIIb) (в кДж/моль) относительно энергии $^3A_2'$ -состояния D_{3h} -структуры (LVI), найденные неэмпирическим методом (базис STO-3G, KB) [194], числа вдоль связей — длины связей в нм).

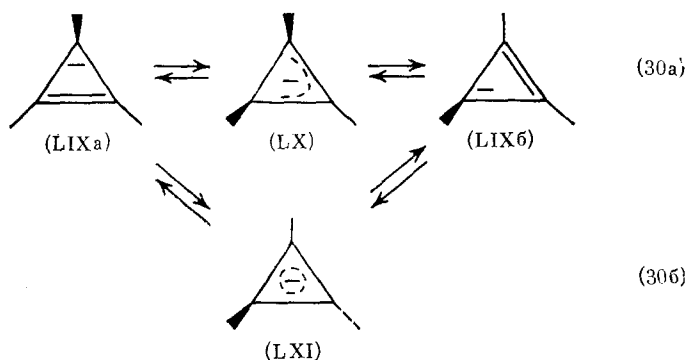
Однако, в отличие от ЦБД, синглетное 1A_1 -состояние не является основным электронным состоянием ЦПА. Этот важный вывод все же надо рассматривать как предварительный, поскольку достаточно надежные результаты могут быть получены лишь при расчетах, в которых учитывается взаимодействие конфигураций, построенных не только на π -, но и на σ -орбиталях [195, 196]. Действительно, расчеты, проведенные с учетом конфигураций, построенных на π -орбиталях, неверно описывают вид ППЭ для 1A_1 -состояния [196].

Как показали неэмпирические расчеты [190] и расчеты, проведенные по методам MINDO/3 и NDDO [193], дополнительная стабилизация синглетного состояния ЦПА достигается в результате выхода C—H-связи в структурах (LVIIa) и (LVIIb) из плоскости трехчленного цикла. По данным неэмпирических расчетов (с учетом KB) системы $(NH)_3^{2+}$ [195], изоэлектронной ЦПА, триплетное электронное состояние планарной структуры симметрии D_{3h} имеет более низкую энергию, чем синглетное. Однако основное состояние иона $(NH)_3^{2+}$ является синглетным, и ему соответствует структура с выходом связи N—H из плоскости цикла (LVIII):

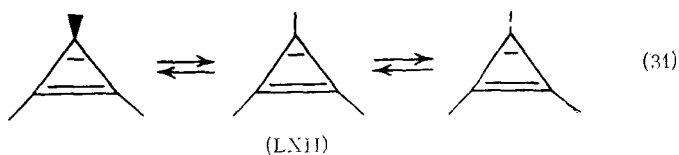


Энергия триплетного состояния также понижается в структуре такого типа, однако в меньшей степени, чем синглетного.

Валентные изомеризации ЦПА. Наличие высокой симметрии в структуре ЦПА симметрии D_{3h} , подверженной эффекту Яна — Теллера, обуславливает образование в окрестности точки, соответствующей данной структуре, множества локальных минимумов на ППЭ. При этом, согласно теореме Маррелла — Лейдлера [197], синглетное состояние структуры симметрии D_{3h} не может быть переходным состоянием для изомеризаций конфигураций, имеющих более низкую симметрию, что подтверждается результатами расчетов [192, 194]. Возможны два вида изомеризаций — флуктуация положения двойной связи (переходные состояния — структуры (LX) и (LXI):

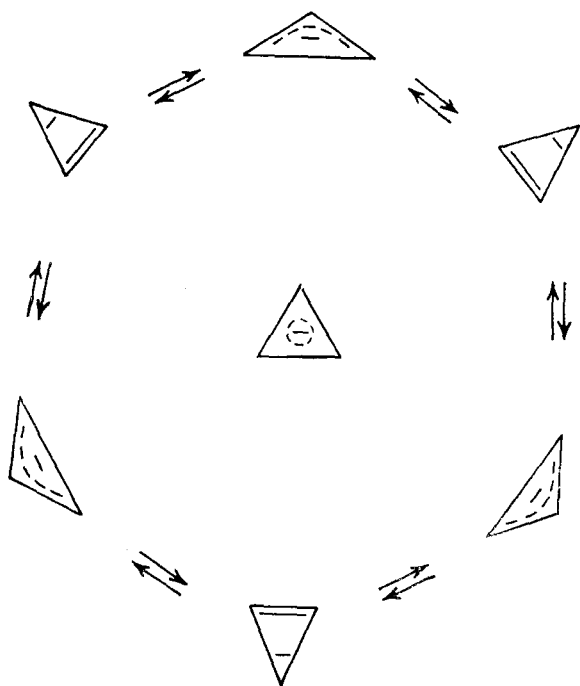


и инверсия карбанионного углерода (переходное состояние — структура (LXII)):

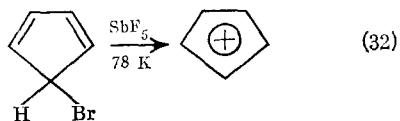


Энергии активации реакций (30a) и (31), рассчитанные по методу CNDO/2 [192], равны 90 и 107 кДж/моль. Изомеризации (30б), протекающей через переходное состояние (LXI), соответствует энергия активации, равная 88,7 кДж/моль [192].

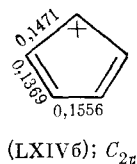
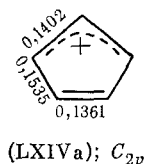
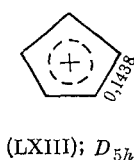
Флуктуация двойной связи в плоских структурах (синглетное состояние) ЦПА вида (LVIIa) и (LVIIб) может быть представлена следующей схемой, из которой видно, что путь реакции протекает в «долине», опоясывающей «вершину холма» ППЭ, которая отвечает конфигурации симметрии D_{3h} :



Циклопентадиенил-катион (ЦПК). Экспериментальные исследования, в частности, спектр ЭПР для ЦПК, полученного при обработке 5-бромциклопентадиена пятифтористой сурьмой при 78 К [198]

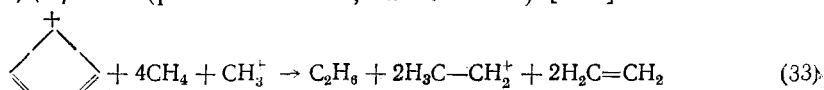


подтверждают результаты квантовохимических расчетов [199—204], указывающих, что основное электронное состояние ЦПК (LXIII) является триплетным и имеет геометрию симметрии D_{5h} . Энергия синглетного состояния, соответствующего структуре (LXIV) симметрии C_{2v} , только на 30,5 кДж/моль больше (расчет *ab initio*, базис STO-3G, KB [204]).

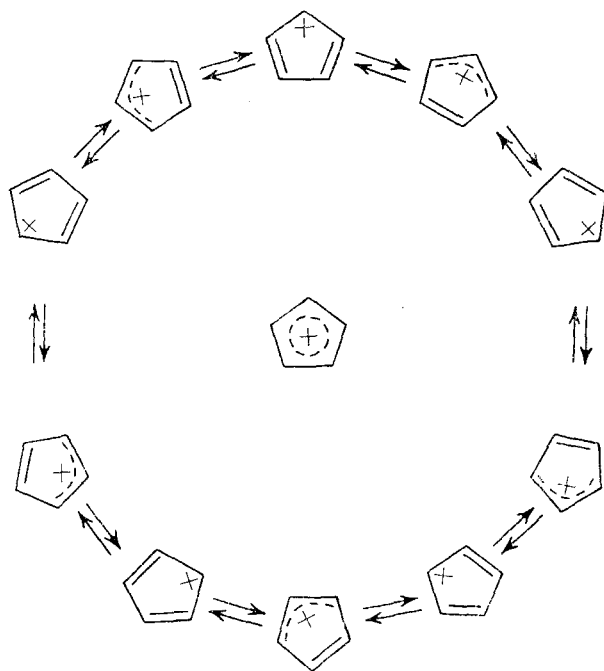


Сравнительно небольшое отличие энергии синглетного состояния от энергии основного дает возможность стабилизировать синглетное состояние за счет введения в цикл заместителей [205]. В случае 1A_1 -состояния для структуры симметрии D_{5h} наблюдается эффект Яна — Теллера второго порядка [29, 204]. Энергия стабилизации при переходе в структуру симметрии C_{2v} равна 56,1 кДж/моль [204], что примерно в три раза больше аналогичной величины, рассчитанной по той же схеме для ЦБД [29]. Это объясняется большей близостью энергий состояний, которые могут смешиваться при искажении геометрии ядерного остова молекулы ЦПК.

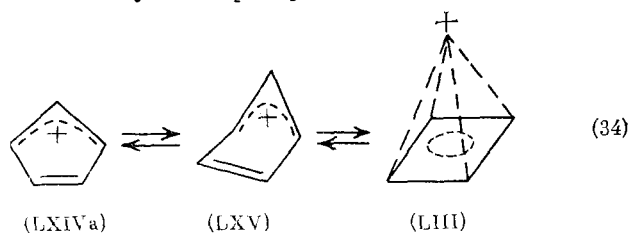
Антиароматичность ЦПК подтверждается как альтернированием длин связей в структурах синглетного состояния, так и значениями энергий резонанса (см. табл. 1) и теплоты изодесмической реакции (33), равной $-12,6$ кДж/моль (расчет *ab initio*, базис 4-31G) [202]



Валентные изомеризации ЦПК. Для ЦПК возможны два основных типа валентной изомеризации — сдвиг π -связей в плоской структуре, описываемый как псевдовращение структур симметрии C_{2v} :

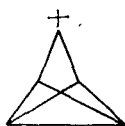


и изомеризация в неклассическую структуру квадратной пирамиды (LIII), возможность существования которой была показана на основании расчетов по методу РМХ [206]:



Путь реакции, при которой происходит сдвиг связей, не пересекает область, соответствующую D_{5h} -конфигурации, которая, согласно теореме Маррелла — Лейдлера [197], не может являться переходным состоянием данной реакции. Действительно, как показывают расчеты [204], запрещенная по симметрии согласованная реакция изомеризации $C_{2v} \rightarrow D_{5h} \rightarrow C_{2v}$ имеет значительный активационный барьер. Минимальные значения энергий для структур (LXIVa), (LXIVб) различаются не более чем на 4,18 кДж/моль [204].

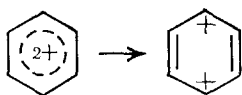
Активационный барьер изомеризации (34) в квадратно-пирамидальную структуру (LIII), имеющую на 58,6 кДж/моль более высокую энергию, чем структура (LXV), равен 238,6 кДж/моль (метод MINDO/3 [200]). В свою очередь, согласно уточненным данным [203, 207], структура (LXV) лишь на 2,9 кДж/моль стабильнее формы (LXIVa). Для структуры (LIII) возможна реакция интерконверсии, переходным состоянием которой является структура (LXVI) (активационный барьер равен 77,8 кДж/моль (расчет методом MINDO/3 [39])).



(LXVI)

Существование структуры (LIII) подтверждено экспериментально (получены диметилпроизводные [208], а также триметилпроизводные [209]; см. также обзоры [210, 211]).

Дикатион бензола. Исследование дикатиона бензола и путей его фрагментации являлось предметом ряда работ [212—214]. Расчеты по методу MINDO/3 указывают, что триплетное состояние структуры симметрии D_{6h} на 40 кДж/моль стабильнее синглетного [214], что согласуется с экспериментальными данными, указывающими на триплетное основное состояние дикатиона гексахлорбензола [215]. При снятии ограничений D_{6h} -симметрии в ходе расчетов структуры синглетного состояния дикатиона бензола (LI) наблюдалось искажение геометрии (с отсутствием активационного барьера) в менее симметричную структуру (LXVII) симметрии D_{2h} , имеющую на ~ 320 кДж/моль более низкую энергию [214].

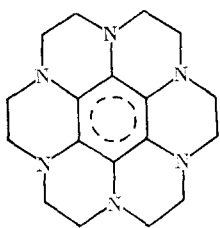


(LI); D_{6h}

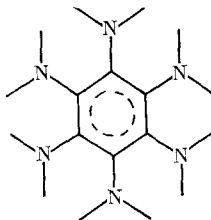
(LXVII); D_{2h}

Вместе с тем структура (LXVII), имеющая четыре π -электрона, недостаточно выгодна энергетически, что обуславливает возможность ее фрагментации в ациклические структуры.

Предложен ряд способов стабилизации дикатиона бензола за счет введения заместителей [216, 217], например, системы (LXVIII)—(LXIX). Как и в случае ЦПК, можно предположить, что антиаромати-

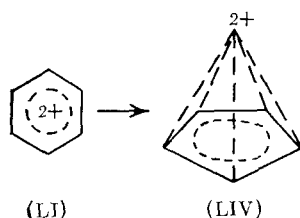


(LXVIII)



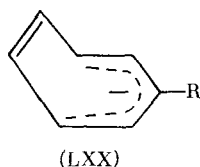
(LXIX)

ческий характер дикатиона бензола будет способствовать его изомеризации в более стабильную неклассическую пирамидальную структуру (LIV).

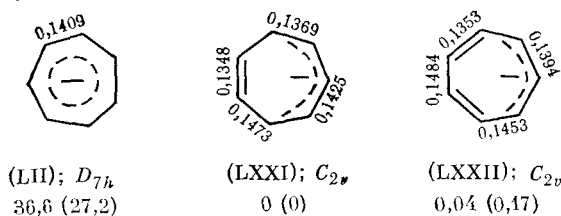


Гексаметилпроизводное дикатиона (LIV) стабильно при обычных условиях [218].

Циклогептатриенил-анион. Предполагается, что циклогептатриенил-анион (ЦГА) является интермедиатом в ряде реакций [219, 220], в том числе в реакции димеризации циклогептатриена под действием оснований [221]. Известны некоторые монозамещенные ЦГА, изученные методом ЯМР-спектроскопии, указывающим на акомпанарную структуру (LXX) [222].



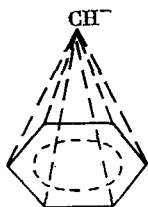
(Здесь $R = CO_2R^1$, $CONR^2R^3$, SO_2R^1 , где R^1 , R^2 , R^3 — арил, алкил). Плоская структура ЦГА симметрии D_{7h} (восемь π -электронов) имеет пару вырожденных по энергии e' -орбиталей (π_4 - и π_5 -). В этом случае возможны следующие электронные состояния: триплетное ($^3A_2'$) и два синглетных ($^1A_1'$ и $^1E_3'$). Вследствие эффекта Яна — Теллера второго порядка, состояние E_3' смешивается с низколежащим синглетным состоянием 1A_1 , что приводит к искажению структуры (LII) в структуры (LXXI) и (LXXII) симметрии C_{2v} . Действительно, как показывают расчеты по методам MINDO/3 и MNDO, плоским структурам (LXXI), (LXXII), имеющим близкие значения энергии, соответствуют минимумы на ППЭ иона $(CH)_7^-$ (числа под номерами структур — относительные значения энергии по сравнению с (LXXI) в кДж/моль, найденные методом MINDO/3; в скобках — найденные методом MNDO) [222]; числа вдоль «вязей» — длины связей в нм, рассчитанные методом MINDO/3):



Эти результаты нужно рассматривать как предварительные, ввиду известной тенденции методов MINDO/3 и MNDO «уплощать» циклические углеводородные структуры [223].

Энергия триплетного состояния структуры симметрии D_{7h} на 9,8 кДж/моль больше, чем энергия синглетного состояния структуры (LXXI) симметрии C_{2v} (метод MINDO/3) [222].

Для ЦГА можно ожидать изомеризацию типа сдвига связей $(LXXI) \rightleftharpoons (LXXII)$, аналогичную рассмотренной выше для циклопентадиенил-катиона. Изомеризация в пирамидальную структуру (LXXIII)

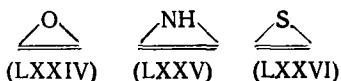


(LXXIII); C_{6v}

в данном случае не реализуется, поскольку для структуры (LXXIII) не выполняется правила электронного счета [39], и такая система должна быть неустойчива.

5. 4π-Электронные трехчленные гетероциклы

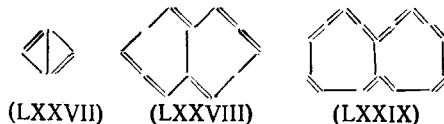
Оксирен (LXXIV), 1H-азирир (LXXV) и тиирен (LXXVI) известны как весьма неустойчивые соединения, которые были выделены лишь при использовании техники матричной изоляции (см. обзор [224]).



Оксирен и его замещенные предполагались в качестве интермедиатов в ряде реакций, в частности, в перегруппировке Вольфа α-диазокетонов. Однако экспериментальные попытки идентифицировать оксирен как интермедиат в данной реакции не привели к успеху [225]. Действительно, как показывают квантовохимические расчеты, в том числе и неэмпирические с учетом электронной корреляции, оксирену соответствует очень неглубокий минимум на ППЭ системы C_2H_2O . Кроме того, оксирен имеет значительно более высокую энергию по сравнению с такими изомерами, как, например, кетен, гидроксиацетилен [193, 226—233]. Кинетическая устойчивость оксирена весьма низкая. Так, активационный барьер изомеризации в формилметиле оценивается только в 3,3 кДж/моль (расчет *ab initio*, базис DZ+P, учет электронной корреляции) [230], в кетен — около 32 кДж/моль [231]. Подобная неустойчивость оксирена объясняется тем, что в ряду систем (LXXIV)—(LXXVI) механизм обратного $p \rightarrow \pi^*$ -донирования, стабилизирующий трехчленный цикл, наименее выражен для оксирена в силу более высокой электроотрицательности кислорода [39].

III. НЕАЛЬТЕРНАНТНЫЕ [n]-АННУЛЕНО-[n]-АННУЛЕНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ВНУТРЕННИЕ ИЛИ ПЕРИМЕТРИЧЕСКИЕ 4 π-ЭЛЕКТРОННЫЕ ЦИКЛЫ

Вопрос об ароматическом или антиароматическом характере соединений данного ряда: пропален (LXXVII), пентален (LXXVIII), гептален (LXXIX) вызвал длительную дискуссию.



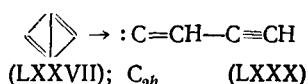
Правило Хюккеля получено при рассмотрении моноциклических систем, и его непосредственное применение к аннулено-аннуленам некорректно (см. также гл. IV). Расчеты по методу МОХ давали близкие значения энергий делокализации азулена и гепталена [41, 234]. Однако вывод об ароматичности гепталена, сделанный на этом основании, противоречит экспериментальным данным, свидетельствующим об отсутствии каких-либо проявлений ароматического характера гепталена [7].

Большие значения энергии делокализации были получены также для пенталена [7, 41], что послужило основанием для вывода о его стабиль-

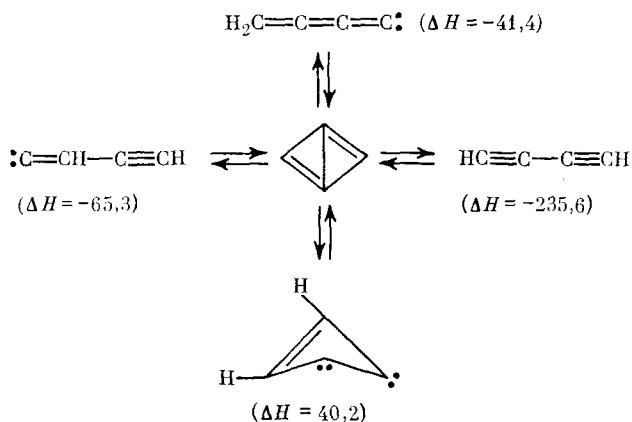
ности [235]. В то же время, безуспешные попытки синтеза пенталена (см. обзоры [236, 237]) противоречили этому заключению. Все эти обстоятельства в значительной степени стимулировали интерес к детальным расчетам электронной структуры неальтернантных $[n]$ -аннуленов.

1. Пропален

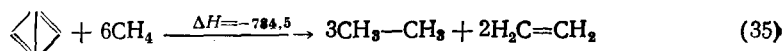
Пропален (бициклобутadiен (LXXVII), согласно расчетам по методу MINDO/1, является стабильным относительно его валентного изомера — диацетилен, фотохимическая циклизация которого, как предполагается, может приводить к образованию пропалена [238]. Расчеты по методам MINDO/1 [238], MINDO/3 [239], MNDO [240], *ab initio* [240] указывают на C_{2h} -структуру основного состояния, являющуюся более стабильной по сравнению с ромбической D_{2h} структурой с выравненными длинами углерод-углеродных периферических связей в цикле (табл. 2). Однако, согласно результатам расчетов по методу MNDO [240], диацетилен имеет значительно более низкую энергию, чем пропален, причем активационный барьер изомеризации пропалена в карбен (LXXX) оценивается только в 3,8 кДж/моль:



Неэмпирические расчеты в базисе 4-31G вообще не обнаруживают существования барьера, что в совокупности с данными табл. 2 позволило сделать авторам [240] вывод о термодинамической и кинетической нестабильности пропалена, в отличие от оптимистических прогнозов работы [238]. Относительная устойчивость пропалена может быть оценена из рассчитанных величин теплот (ΔH указаны в кДж/моль) реакций изомеризации (метод MINDO/3) [239]:



Энергия напряжения цикла пропалена оценивается (изодесмическая реакция (35)) в 784,5 кДж/моль (метод MNDO) [240]. Расчет энергий резонанса по методу Гесса и Шаада указывает на антиароматичность пропалена [241], причем большую по сравнению с пенталеном (см. табл. 1). Вместе с тем энергия антиароматической дестабилизации, определенная из теплот реакций гидрирования пропалена (35) и 1-бициклобутена (36), оценивается только в 108,9 кДж/моль (36), что много меньше энергий напряжения (ΔH реакций указаны в кДж/моль):



Относительные энергии (в кДж/моль) валентных изомеров C_4H_2

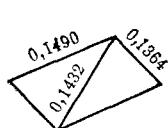
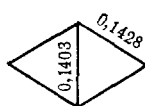
Структура	Метод расчета							
	MINDO/3 [239]	MNDO [240]	STO-3G [239]	4-31G// //STO-3G [239]	4-31 G [240]	МП2 ^a /4-31G [240]	6-31G*// //4-31G [240]	МП2 ^a / /6-31G* [240]
(LXXVII)	0	0	0	0	0	0	0	0
(LXXX)	-65,3	-247,3	—	—	-236,4	-123,0	-137,2	-23,8
(LXXXI)	32,2	56,4	63,6	42,7	64,9	—	—	—
(LXXXII)	163,2	—	82,8	87,4	—	—	—	—
(LXXXIII)	38,9	—	-98,7	-28,8	—	—	—	—
(LXXXIV)	211,7	—	128,9	128,4	—	—	—	—
(LXXXV)	-235,6	-536,4	—	—	-421,3	-384,5	-306,3	-269,4

^a Оценка энергии электронной корреляции по теории возмущений Мёллера—Плессета с учетом членов второго порядка.

Структуре пропалена симметрии D_{2h} не соответствует минимум на ППЭ системы C_4H_2 , и она безбарьерно переходит в структуру симметрии C_{2h} с альтернированием длин связей [239, 240].

На основании расчетов в π -электронном приближении сделан вывод о решеточной нестабильности D_{2h} -конфигурации пропалена [242]. Переход к приближению НХФ не изменяет качественно выводы [243].

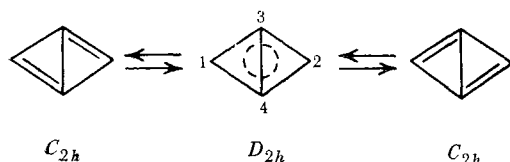
При расчетах пропалена по методу ППП была обнаружена множественность решений уравнений Хартри—Фока при варьировании начальной матрицы плотности [125], что является характерной особенностью расчетов сопряженных молекул, содержащих внутренние или периметрические $4n$ π -электронные циклы. Действительно, обычно, за исключением случаев аномально искаженной геометрии [244], независимо от начальной матрицы плотности или начальной геометрии расчет по методу ППП приводит к одному и тому же решению [245]. Например, при начальной геометрии бензола симметрии D_{3h} расчет по методу ППП в σ , π -параметризации Дьюара [42] (оптимизация длин связей) приводит к D_{6h} -структуре (ср. с рис. 2). Однако для пропалена в зависимости от начальной матрицы плотности получены три различных решения, соответствующие структуре симметрии C_{2h} с разными длинами связей (LXXVII), структуре (LXXXI) симметрии D_{2h} (π -электронная конфигурация $(b_{1u})^2 (b_{2g})^2$ и D_{2h} -структуре дикарбенового типа (LXXXII) (π -электронная конфигурация $(b_{1u})^2 (b_{3g})^2$), т. е. данные структуры различаются порядком граничных МО (рис. 8).

(LXXVII); C_{2h} (LXXXI); D_{2h} (LXXXII); D_{2h}

(цифры вдоль связей — длины связей в нм).

Решение уравнений Хартри—Фока, соответствующее структуре (XXXII), нестабильно относительно заполнения МО в порядке возрастания их энергий [107, 125, 264] (см. гл. I).

Рассмотрим валентные изомеризации пропалена. Наряду с топологизацией (38) структуры пропалена симметрии C_{2h} , возможна другая, акопланарная мода изомеризации.



(38')

Действительно, при изменении длин трансаннулярной связи, дестабилизации b_{2g} -орбитали и стабилизации b_{3g} -орбитали (рис. 8) возможно образование структуры дикарбенового типа (LXXXII). Нестабильность волновой функции структуры (LXXXII) относительно заполнения МО

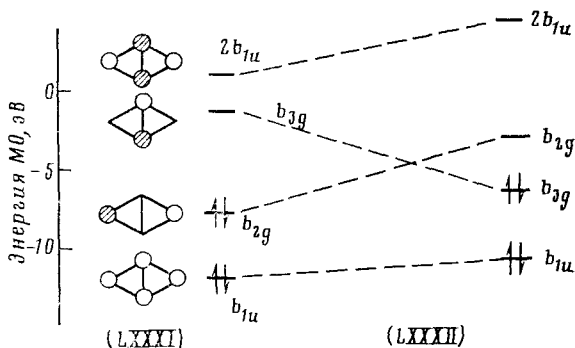
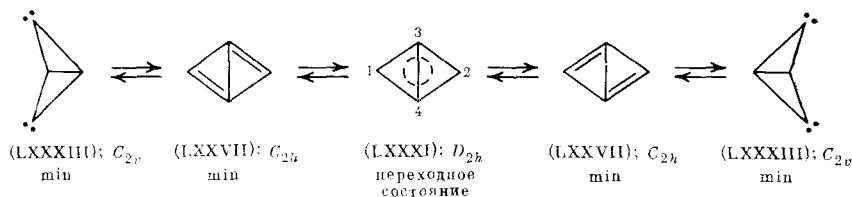


Рис. 8. Корреляция π -МО структур (LXXXI) и (LXXXII) симметрии D_{2h} (метод ППП) [239]

дает основания ожидать возможности изомеризации пропалена путем растяжения трансаннулярной связи (изомерия при растяжении связи [206]). Расчеты по методу MINDO/3 подтвердили указанное предположение, как видно из представленной схемы валентных изомеризаций пропалена (под номерами структур указан тип стационарной точки на ППЭ системы C_4H_2) [239]:

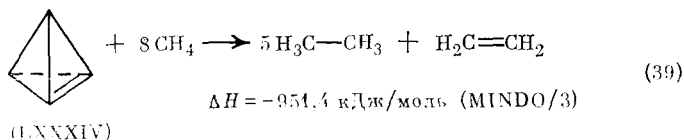


Однако плоская структура дикарбенового типа симметрии D_{2h} , аналогичная полученной в ППП расчетах, безбарьерно переходила в неплюскую дикарбеновую структуру (LXXXIII) симметрии C_{2v} .

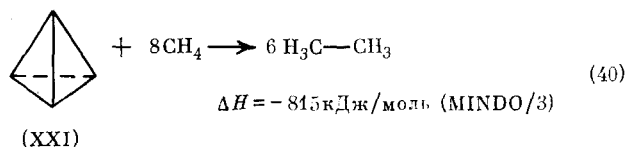
Относительные значения энергий валентных изомеров C_4H_2 , найденные полуэмпирическими [239] и неэмпирическими [240] методами, приведены в табл. 2. Видно, что именно результаты, полученные в приближении MINDO/3, хорошо коррелируют с данными неэмпирических расчетов, в которых учитывалась энергия корреляции по методу Меллера — Плессета.

Активационный барьер изомеризации пропалена (LXXXVII) в неплюскую дикарбеновую C_{2v} -структуру (LXXXIII) равен 72,4 кДж/моль (MINDO/3) [239] (рис. 9). В отличие от буталена (шесть π -электронов), для которого изомеризация при растяжении связи приводит к образованию n -бензина [247], для пропалена (четыре π -электрона) изомер, аналогичный 1,3-дегидроциклобутadienu, не образуется. Энергетически более выгодной оказывается структура симметрии C_{2v} , соответствующая найденной в расчетах методом ППП дикарбеновой структуре (LXXXII).

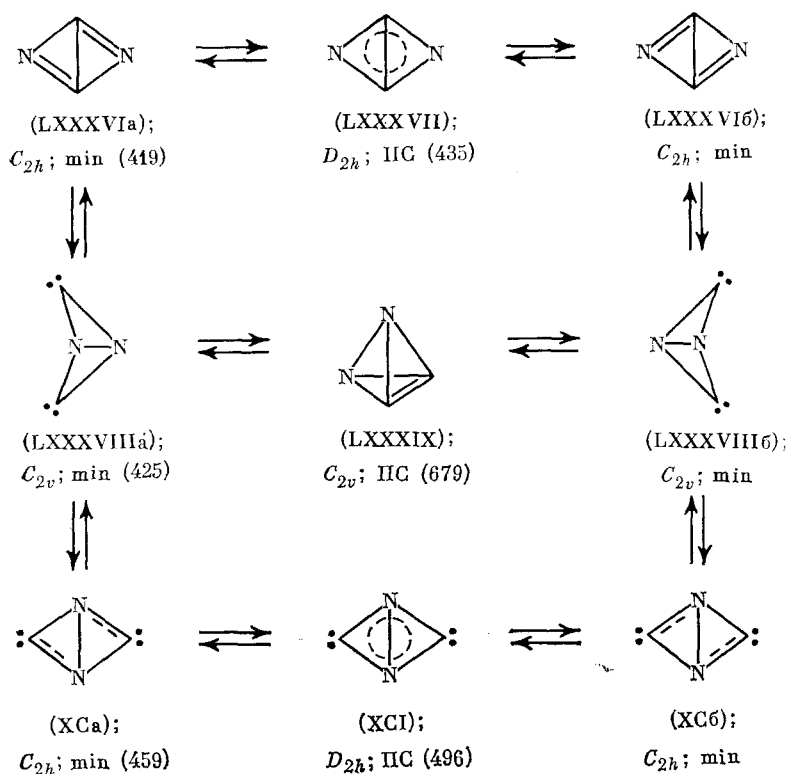
Структуры (LXXXIII) могут изомеризоваться в дегидротетраэдран (LXXXIV); однако это соединение должно быть весьма напряженным:



Аналогичные данные для тетраэдра (XXI) приведены на следующей схеме:



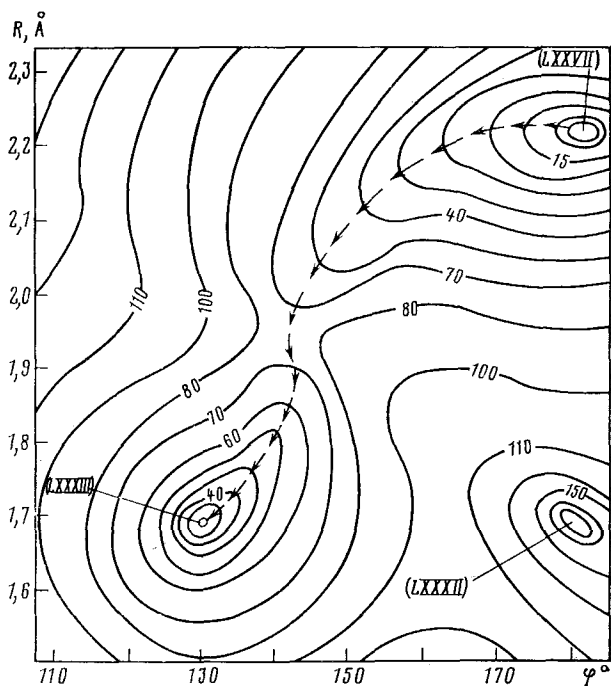
Диазамещение, стабилизирующее тетраэдр [59], в данном случае не приводит к стабилизации дегидротетраэдра, что следует из результатов расчетов структуры и валентных изомеров 1,2-диазапропалена. На приведенной ниже схеме рядом с типом симметрии структур указан характер стационарной точки (ПС — переходное состояние) на ППЭ системы C_2N_2 и в скобках приведены теплоты образования, рассчитанные по методу MINDO/3 (в кДж/моль) (заметим, что структура (LXXXIX), как и в случае дегидротетраэдра (LXXXIV), соответствует переходному состоянию, но не изомеризации (LXXXVIIa) \rightleftharpoons (LXXXVIIIb), а иной реакции (см. [239])).



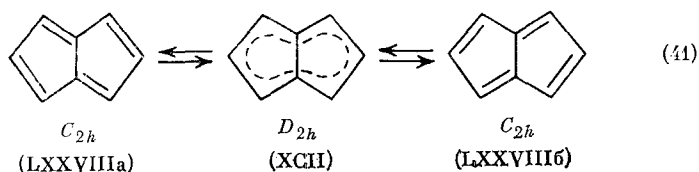
2. Пентален

Незамещенный пентален пока не получен, однако известен ряд его замещенных производных (см. обзоры [236, 237]). В частности, в условиях матричной изоляции при -195°C получен 2-метилпентален [248], отличающийся крайней неустойчивостью и весьма склонный к димеризации. Сравнение электронных спектров метилпенталена [248, 249], 1,3-диметилпенталена [250], электронных, а также фотоэлектронных спектров 1,3,5-три-*трет*-бутилпенталена [251—255] с результатами квантовохимических расчетов [252—255] свидетельствуют в пользу образования структуры типа (LXXVIII) с неравными длинами связей. К этому же выводу приводит рентгеноструктурное исследование 1,3,5-три-*трет*-бутилпенталена [256]. Структура пенталена (XCII) симметрии D_{2h} ре-

Рис. 9. Поверхности потенциальной энергии реакции изомеризации пропалена симметрии C_{2h} (LXXVII) \rightarrow (LXXXIII); путь минимальной энергии реакции показан стрелками. Числа в разрывах линий — относительные энергии (в кДж/моль) по сравнению с энергией C_{2h} -структуры пропалена; ϕ — двугранный угол между плоскостями C(1) C(2) C(4) и C(1) C(2) C(3) (нумерация — см. реакцию (38)); R — расстояние между атомами C(1) и C(2) [239]



шеточно нестабильна [129], имеет более высокую энергию по сравнению с C_{2h} -структурой (на 25,9 (метод NDDO [252]), на 14,6 (ППП [255]), на 46,0 (CNDO/2 [86]), на 56,1 (MINDO/3 [255]), на 46,4 (MNDO [240]), на 56,9 кДж/моль (неэмпирический расчет, базис 4-31G//STO-3G [254]) и является переходным состоянием топомеризации последней:

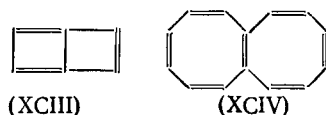


Экспериментально определенный барьер топомеризации 1,3,5-три-*трет*-бутилпенталена равен 21 кДж/моль (динамическая ЯМР-спектроскопия, см. [254]). 2,5-Диазамещение уменьшает величину барьера до 14,6 кДж/моль (метод MINDO/3 [255]). Отметим, что активационная энергия топомеризации структуры гепталена симметрии C_{2h} равна 108,3 кДж/моль (метод MNDO [240]), что в два раза превышает соответствующую величину для пенталена.

При расчетах пенталена по методу PPP в зависимости от начальной матрицы плотности получены решения, соответствующие структурам симметрии C_{2h} и D_{2h} , а также структуре симметрии D_{2h} , но со значительной длиной трансаннулярной связи (ВЗМО) симметрии a_u [125]. Для решений, соответствующих структурам симметрии D_{2h} , характерна инверсия граничных π -МО. По данным неэмпирических расчетов в базисе 4-31G (приближение НХФ) [254], энергия T_1 -состояния структуры пенталена симметрии D_{2h} на 7,1 кДж/моль меньше энергии синглетного электронного состояния. Но при этом следует учесть, что в приближении НХФ обычно происходит занижение энергии состояний с более высокой мультиплетностью.

IV. АЛЬТЕРНАНТНЫЕ $[n]$ -АННУЛЕНО- $[m]$ -АННУЛЕНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ВНУТРЕННИЕ ИЛИ ПЕРИМЕТРИЧЕСКИЕ $4k$ π -ЭЛЕКТРОННЫЕ ЦИКЛЫ

Нафталин можно рассматривать как мостиковый (трансаннулярная связь) аналог [10]-аннулена ($(4n+2)$ π -электронной системы). Рассмотрим, в чем же причина лабильности буталена (XCIII) и окталена (XCIV), аналогами которых являются также $(4n+2)$ π -электронные системы — бензол и [14]-аннулен, но которые содержат, однако, внутренние $4k$ π -электронные циклы.

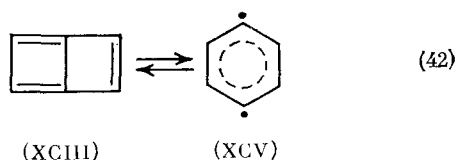


Изучение этих циклических соединений представляет интерес, поскольку позволяет выявить закономерности влияния внутренних циклов на свойства системы в целом.

Несмотря на наличие шести π -электронов, бутален все же крайне неустойчив и его образование предполагается лишь в качестве интермедиата [257, 258].

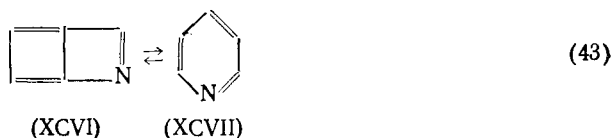
Расчет энергии резонанса указывает на антиароматичность буталена, содержащего два циклобутadiеновых фрагмента (см. табл. 1), хотя и меньшую по сравнению с циклобутadiеном. Следовательно, в данном случае влияние отдельных циклов превалирует над эффектами циклического сопряжения по периферии системы (шесть π -электронов). Вместе с тем, вклад шестичленного $(4n+2)$ π -электронного цикла буталена в полную величину экзальтации диамагнитной восприимчивости определяет диатронный характер рассматриваемой антиароматической системы [66].

Расчеты по методу MINDO/3 показывают, что структура буталена соответствует минимуму на ППЭ системы C_6H_4 [247]. Изомеризация буталена в n -бензин (XCV) (изомерия при растяжении связи) разрешена правилами сохранения орбитальной симметрии [259]:



Активационный барьер данной реакции оценивается в 19,2 кДж/моль [247]. Разность энергий буталена и n -бензина, по данным расчета методом MINDO/3 составила 150,2 кДж/моль. Из результатов неэмпирических расчетов в базе 4-31G также следует, что бутален соответствует минимуму на ППЭ, но указанная разность энергий структур (XCIII) и (XCV) составила 323 кДж/моль [260].

Моноазамещение буталена не приводит к существенной стабилизации молекулы. Разность энергий 2-азабицикло[2,2,0]гекса[1,3,5]триена (XCVI) и 2,5-бис-дегидропиридина (XCVII) оценивается в 172 кДж/моль (метод MNDO) [261]. Активационный барьер весьма экзотермичной реакции ($\Delta H = -172$ кДж/моль) изомеризации (43) равен 15,9 кДж/моль.



Детальные расчеты окталена (XCIV), являющегося неплоской структурой [262], не проводились.

Успехи, достигнутые в области теории химического строения антиароматических систем, способствовали дальнейшему прогрессу экспериментальных и теоретических методов исследования молекул. В итоге не существовавшие ранее антиароматические соединения, такие как, например, циклобутadiен, стали реальными объектами экспериментального исследования.

Учитывая положение, занимаемое теорией ароматичности-антиароматичности в концептуальной системе органической химии, и многогранность отражения сути этого понятия в различных теоретических представлениях, можно ожидать, что дальнейшее изучение антиароматических молекул приведет к углублению понимания строения сопряженных органических молекул, содействуя решению ключевой проблемы взаимосвязи структуры и свойств соединений.

Во время подготовки обзора к печати появились две работы, представляющие, по нашему мнению, существенный интерес. Основываясь на модельном расчете константы скорости туннелирования, Карпентер [263] показал, что для аутомеризации циклобутadiена $D_{2h} \rightleftharpoons D_{4h} \rightleftharpoons D_{2h}$ вклад туннельного механизма при температурах ниже 0°C может составлять более 97%, обуславливая в соответствии с экспериментальными данными низкую величину энтропии активации.

В работе [264] предложен способ оценки ароматичности, основанный на расчете полного ($\pi + \sigma$) порядка связи как взвешенной суммы собственных значений двухцентровых частей матрицы плотности и показана его взаимосвязь с таким магнитным критерием как π -электронные кольцевые токи. Данный подход позволяет, в принципе, рассматривать любые соединения, избегая ограничений рассмотренных выше схем (ЭРД, ЭРГШ, ТЭР). В то же время необходимость предварительного расчета оптимизированной геометрии молекулы, несомненно, существенно усложняет применение этого критерия ароматичности-антиароматичности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Binsch G. Naturwiss., 1973, В. 60, S. 369.
2. Slanina Z. Adv. Quant. Chem., 1981, v. 13, p. 89.
3. Минкин В. И., Олехнович Л. П., Жданов Ю. А. Молекулярный дизайн таутомерных систем. Ростов-на-Дону: Изд. РГУ, 1977, гл. 2.
4. Minkin V. I., Olekhnovich L. P., Zhdanov Yu. A. Acc. Chem. Res., 1981, v. 14, p. 210.
5. Woolley R. G. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, № 4, p. 1073.
6. Рамбиди Н. Т. Ж. структ. химии, 1982, т. 23, № 6, с. 113.
7. Вольпин М. Е. Успехи химии, 1960, т. 29, с. 298.
8. Крэг Д. П. В кн.: Теоретическая органическая химия. Пер. с англ. под ред. Р. Х. Фрейдлиной. М.: Изд. иностр. лит., 1963, с. 31.
9. Breslow R. Acc. Chem. Res., 1973, v. 6, p. 393.
10. Castmans J. P., Gastmans D. F., Mendes Ferraz M. H. Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 2205.
11. Balaban A. T. Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 1409.
12. Badger G. M. Aromatic Character and Aromaticity. London: Cambridge Univ. Press, 1969.
13. Garrat P. J. Aromaticity. London: McGraw Hill, 1971.
14. Герпет Дж. В кн.: Общая органическая химия. М.: Химия, 1981, с. 281.
15. Эфрос Л. С., Горелик М. В. Химия и технология промежуточных продуктов. Л.: Химия, 1980, гл. 1.
16. Lewis D., Peters D. Facts and Theories of Aromaticity. London: Macmillan Press, 1975.
17. Gund P. J. Chem. Educ., 1972, v. 49, № 2, p. 100.
18. Dewar M. J. S. Bull. Soc. Chim. Belg., 1979, v. 88, p. 957.
19. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1972, с. 590.
20. Breslow R. Pure Appl. Chem., 1971, v. 28, № 2—3, p. 111.
21. Craig D. P., Maccoll A. J. Chem. Soc., 1949, p. 964.
22. Уинстейн С. В кн.: Карбониевые ионы. Пер. с англ. под ред. Ю. Г. Бунделя. М.: Мир, 1976, с. 9.

23. Dewar M. J. S., McKee M. L. Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 1431.
24. Goldstein M. J., Hoffman R. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 6193.
25. Chandrasenhar J., Jemmis E. D., Schleyer P. R. Tetrahedron Letters, 1979, p. 3707.
26. Шугорин Д. Н. В сб.: Водородная связь. М.: Наука, 1964, с. 194.
27. Bursten B. E., Fenske R. F. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 1760.
28. Jemmis E. D., Schleyer P. V. R. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 4781.
29. Borden W. T., Davidson E. R. Acc. Chem. Res., 1981, v. 14, № 3, p. 69.
30. Ammeter J. H. Nouv. J. Chem., 1980, v. 4, p. 631.
31. Borden W. T., Davidson E. R. Ann. Rev. Phys. Chem., 1979, v. 30, p. 125.
32. Bacci M. Nouv. J. Chim., 1980, v. 40, p. 577.
33. Aihara J. Bull. Chem. Soc., Japan, 1980, v. 53, p. 2689.
34. Hüchel E. Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen. Berlin: Verlag Chemie, 1938.
35. King R. B., Rouvray D. H. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 7834.
36. Минкин В. И., Миняев Р. М. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1980, вып. 3, с. 87.
37. Collins J. B., Schleyer P. V. R. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 152.
38. Минкин В. И., Миняев Р. М. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 586.
39. Minkin V. I., Minyaev R. M. Progress in Theoretical Chemistry, v. 4, Amsterdam: Elsevier, 1982, p. 121.
40. Hüchel E. Z. Elektrochem., 1937, B. 43, S. 752.
41. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности. М.: Мир, 1968, с. 368.
42. Dewar M. J. S., de Llano C. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 789.
43. Dewar M. J. S., Gleicher G. J. Ibid., 1965, v. 87, p. 692.
44. Baird N. C. J. Chem. Educ., 1971, v. 48, p. 509.
45. Hess B. A., Schaad L. J. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 305.
46. Schaad L. J., Hess B. A. J. Chem. Educ., 1974, v. 51, p. 640.
47. Hess B. A., Schaad L. J. Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 1471.
48. Gutman I., Milun M., Trinajstić N. Croat. Chem. Acta, 1976, v. 48, № 2, p. 87.
49. Gutman I., Milun M., Trinajstić N. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 1692.
50. Aihara J. Ibid., 1977, v. 99, p. 2048.
51. Gutman I., Trinajstić N. Topics Curr. Chem., 1973, v. 42, p. 49.
52. Trinajstić N. Int. J. Quant. Chem., 1977, v. 115, p. 469.
53. Ilic P., Trinajstić N. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 1738.
54. Gutman I. Theor. Chim. Acta, 1980, v. 56, № 1, p. 89.
55. Gutman I., Mohar B. Chem. Phys. Letters, 1981, v. 77, p. 567.
56. Heilbronner E. Ibid., 1982, v. 85, p. 377.
57. Gutman I. M. Bull. Soc. Chim. Beograd, 1978, v. 43, p. 191.
58. Hehre W. J., Ditchfield R., Radom L., Pople J. A. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 4796.
59. Глуховцев М. Н., Симкин Б. Я., Минкин В. И. Ж. орг. химии, 1983, т. 19, с. 1353.
60. Haddon R. C. Pure Appl. Chem., 1982, v. 54, p. 1129.
61. Gordon M. S. Chem. Commun., 1980, p. 1131.
62. Mallion R. B. Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 1541.
63. Высоцкий Ю. Б., Ковач Н. А., Швайка О. П. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1980, вып. 1, с. 3.
64. Haddon R. C. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 1722.
65. Aihara J. I. Ibid., 1981, v. 103, p. 5704.
66. Aihara J. I. Pure Appl. Chem., 1982, v. 54, p. 1115.
67. Verbruggen A. Bull. Soc. Chim. Belg., 1982, v. 91, p. 865.
68. Aihara J. I. Bull. Chem. Soc. Japan, 1981, v. 54, p. 1245.
69. Kollmar H. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 2617.
70. Person W. B., Pimentel G. C., Pitzer K. S. Ibid., 1952, v. 74, p. 3437.
71. Haddon R. C., Wasserman Z. Nouv. J. Chim., 1981, v. 5, p. 357.
72. Francois P., Julg A. Theor. Chim. Acta, 1968, v. 11, p. 128.
73. Van der Kerk S. M. J. Organomet. Chem., 1981, v. 215, p. 315.
74. Kruszewski S., Krygowski T. M. Tetrahedron Letters, 1972, p. 3839.
75. Finder C. J., Chung D., Allinger N. L. Ibid., 1972, p. 4677.
76. Gygax R., Wirz J., Spragne J. T., Allinger N. L. Helv. Chim. Acta, 1977, v. 60, p. 2522.
77. Paquette L. A., Hanzawa Y., McCullough K. J., Tagle B., Swenson W., Clardy J. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 2262.
78. Paquette L. A. Pure Appl. Chem., 1982, v. 54, p. 987.
79. Krogh-Jespersen K., Schleyer P. V. R. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 4301.
80. Chandrasekhar J., Schleyer P. V. R., Krogh-Jespersen K. J. Comput. Chem., 1981, v. 2, p. 356.
81. Глуховцев М. Н., Симкин Б. Я., Минкин В. И. Ж. орг. химии, 1984, т. 20, с. 886.
82. Nakajima T. Topics Curr. Chem., 1972, v. 32, p. 1.
83. Binsch G., Tamir I., Hill R. D. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 2446.
84. Reeves P., Devon T., Pettit R. Ibid., 1969, v. 91, p. 5890.
85. Maier G., Kalinowski H. O., Euler K. Angew. Chem., 1982, B. 94, S. 706.
86. Nakajima T., Toyota A., Fujii S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, p. 1022.
87. Nakajima T., Toyota A., Kataoka M. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 5610.
88. Jafri J. A., Newton M. D. Ibid., 1978, v. 100, p. 5012.
89. Borden W. T., Davidson E. R., Hart P. Ibid., 1978, v. 100, p. 388.
90. Kollmar H., Staemmler V. Ibid., 1977, v. 99, p. 3583.
91. Zahradnik R., Michl J., Pancir J. Tetrahedron, 1966, v. 22, p. 1355.

92. *Graffenil M., Labarre J.-F.* J. Chim. Phys. et Phys. Chim. Biolog., 1971, v. 68, p. 1379.
93. *Naray-Szabo G., Horvath K.* Croat. Chem. Acta, 1977, v. 49, p. 461.
94. *Herndon W. C.* J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 2404.
95. *Herndon W. C.* Isr. J. Chem., 1980, v. 20, p. 270.
96. *Mitchell R. D., Bauld N. L.* Ibid., 1980, v. 20, p. 319.
97. *Schaad L. J., Hess B. A.* Pure Appl. Chem., 1982, v. 54, p. 1097.
98. *Adams W. H.* Phys. Rev., 1962, v. 127, p. 1650.
99. *Cizek J., Paldus J.* J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 3976.
100. *Stanton R. E.* Ibid., 1968, v. 48, p. 257.
101. *Местечкин М. М.* Метод матрицы плотности в теории молекул. Киев: Наукова Думка, 1977, с. 352.
102. *Mestechkin M.* Int. J. Quant. Chem., 1979, v. 15, p. 601.
103. *Пупышев В. И., Степанов Н. Ф.* В кн.: Современные проблемы физической химии. М., 1979. т. 11, с. 319.
104. *Bonacic V., Koutecky J.* J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 4563.
105. *Мисуркин И. А., Овчинников А. А.* Успехи химии, 1977, т. 46, с. 1835.
106. *Löwdin P. O., Calais J. L., Calazans J. M.* Int. J. Quant. Chem., 1981, v. 20, p. 1201.
107. *Chambaud G., Levy B., Millie P.* Theor. Chim. Acta, 1978, v. 48, № 9, p. 103.
108. *Mestechkin M. M.* Int. J. Quant. Chem., 1978, v. 13, p. 469.
109. *Seeger R., Pople J. A.* J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 3045.
110. *Hirao K., Nakatsuji H.* Ibid., 1978, v. 69, p. 4535.
111. *Fukutome H.* Progr. Theor. Phys., 1973, v. 50, p. 1433.
112. *Sannigrahi A. B., Niyogi B. G.* J. Sci. Ind. Res., 1981, v. 40, p. 502.
113. *Karadakov P., Castano O.* Int. J. Quant. Chem., 1982, v. 22, p. 351.
114. *Castano O., Karadakov P.* Ibid., 1982, v. 22, p. 367.
115. *Baumann H. J.* Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 7196.
116. *Bernard M. J.* Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 2546.
117. *Karpfen A., Petkov J.* Theor. Chim. Acta, 1979, v. 53, № 1, p. 65.
118. *Canuto S., Goscinski O., Zerner M.* Chem. Phys. Letters, 1979, v. 68, p. 232.
119. *Yamaguchi K.* Ibid., 1975, v. 35, p. 230.
120. *Fukutome H.* Int. J. Quant. Chem., 1981, v. 20, p. 955.
121. *Yamaguchi K., Nishio A., Fueno T.* Chem. Letters, 1977, p. 971.
122. *Hashimoto K., Fukutome H.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1981, v. 54, p. 3651.
123. *Cizek J., Paldus J.* J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 821.
124. *Laidlaw W. G.* Int. J. Quant. Chem., 1973, v. 7, p. 87.
125. *Симкин Б. Я., Глуховцев М. Н.* Ж. структ. химии, 1983, т. 24, с. 23.
126. *Cazes D., Salem L., Tric C. J.* Polym. Sci., 1970, v. C29, p. 109.
127. *Kertisz M., Koller J., Azman A.* Int. J. Quant. Chem., 1980, v. 18, p. 645.
128. *Дядюша Г. Г., Лутошкин В. И.* Теор. эксперим. химия, 1973, т. 9, с. 61.
129. *Toyota A., Tanaka T., Nakajima T.* Ibid., 1976, v. 10, p. 917.
130. *Deguchi K., Nishikawa K., Aono S.* J. Chem. Phys., 1981, p. 75, № 8, p. 4165.
131. *Calais J. L.* Int. J. Quant. Chem., 1977, v. 115, Symp., p. 547.
132. *Haddon R. C.* Nouv. J. Chim., 1979, v. 3, p. 719.
133. *Cava M. P., Mitchell M. J.* Cyclobutadiene and Related Compounds. N. Y.: Acad. Press, 1967.
134. *Maier G.* Angew. Chem. Int. Ed., 1974, v. 13, p. 425.
135. *Bally T., Masamune S.* Tetrahedron, 1980, v. 36, p. 343.
136. *Breslow R., Grubbs R., Muzahashi S.-I.* J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 4139.
137. *Herr M. L.* Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 2835.
138. *Klärner F.-G., Schmidt E. K. G., Rahman M. A. A., Kollmar H.* Angew. Chem. Int. Ed., 1982, v. 21, p. 139.
139. *Allinger N. C., Gilardean G., Chow L. W.* Tetrahedron, 1968, v. 24, p. 2401.
140. *Kollmar H., Staemmler V.* Theor. Chim. Acta, 1978, v. 48, p. 223.
141. *Dewar M. J. S., Komornicki A. J.* Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 6174.
142. *Buenker R. J., Peyerimhoff S. D.* J. Chem. Phys., 1968, v. 48, № 1, p. 354.
143. *Nakayama M., Nishihira M., I'Haya Y.* J. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 49, p. 1502.
144. *Thiel W.* J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, № 6, p. 1420.
145. *Wirz J., Krebs A., Schmalstieg H., Angliker H.* Angew. Chem. Int. Ed., 1981, v. 20, p. 192.
146. *Clark D. T., Harrison A.* Chem. Phys., 1981, v. 62, p. 353.
147. *Irngartinger H., Rodewald H.* Angew. Chem., 1974, B. 86, S. 783.
148. *Irngartinger H., Riegler N., Malsch K.-D., Schneider K.-A., Maier G.* Angew. Chem., 1980, B. 92, S. 214.
149. *Irngartinger H., Nixdorf M.* Ibid., 1983, B. 95, S. 415.
150. *Borden W. T., Davidson E. R.* J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 7958.
151. *Lin C. Y., Krantz A.* Chem. Commun., 1972, p. 1111.
152. *Chapman O. L., McIntosh C. L., Pacansky J. J.* Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 614.
153. *Masamune S., Souito-Bachiller F. A., Machiguchi T., Bertie J.* Ibid., 1978, v. 100, p. 4889.
154. *Whitman D. W., Carpenter B. K.* Ibid., 1980, v. 102, p. 4272.
155. *Schaad L. J., Hess B. A., Ewig C. S.* J. Org. Chem., 1982, v. 47, p. 2904.
156. *Chu S. Y., Lee S. L.* Chem. Phys. Letters, 1980, v. 71, p. 363.
157. *Dewar M. J. S., Kollmar H. W.* J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 2933.
158. *Chin See-Wing, Li W. K.* Croat. Chem. Acta, 1981, v. 54, № 2, p. 183.

159. Kollmar H., Carrion F., Dewar M. J. S., Bingham R. C. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 5292.
160. Глуховцев М. Н., Симкин Б. Я., Юдилевич И. А. Теорет. и эксперим. химия, 1982, т. 18, с. 726.
161. Halevi E. A., Matsen F. A., Welsher T. L. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 7088.
162. Maier G., Schaefer U., Sauer W., Hartan H., Matusch R., Oth J. F. M. Tetrahedron Letters, 1978, p. 1837.
163. Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1971.
164. Baird N. C., Dewar M. J. S. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 1262.
165. Buenker R. J., Peyerimhoff S. D. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 4342.
166. Schulman J. M., Venanzi T. J. Ibid., 1974, v. 96, p. 4739.
167. Böhm M. C., Gleiter R. Tetrahedron Letters, 1978, p. 1179.
168. Schweig A., Thiel W. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 4742.
169. Зефиоров Н. С., Козьмин А. С., Абраменков А. В. Успехи химии, 1978, т. 36, с. 289.
170. Maier G., Pfriem S., Schäfer U., Matusch R. Angew. Chem., 1980, B. 90, S. 552.
171. Maier G., Pfriem S., Schäfer U., Matsch K.-D., Matusch R. Chem. Ber., 1981, B. 114, S. 3965; Ibid., 1981, B. 114, S. 3988.
172. Симкин Б. Я., Глуховцев М. Н., Минкин В. И. Ж. структ. химии, в печати.
173. Seybold G., Jersak V., Gompper R. Angew. Chem., 1973, B. 85.
174. Adger B. M., Keating M., Rees C. W., Storr R. C. Chem. Commun., 1973, p. 19.
175. Maier G., Schäfer U. Tetrahedron Letters, 1978, p. 1053.
176. Hess B. A., Schaad L. J., Holyoke C. W. Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 295.
177. Schoeller W. W., Yurtsever E., Shillady D. D. Nouv. J. Chim., 1979, v. 3, p. 603.
178. Dewar M. J. S., Trinajstić N. Theor. Chim. Acta, 1970, v. 17, p. 235.
179. Глуховцев М. Н., Местечкин М. М., Минкин В. И., Симкин Б. Я. Ж. структ. химии, 1982, т. 23, с. 14.
180. Глуховцев М. Н., Симкин Б. Я. Там же, 1983, т. 24, № 3, с. 31.
181. Миняев Р. М., Минкин В. И. Теорет. и эксперим. химия, 1980, т. 16, с. 659.
182. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. М.: Мир, 1979, с. 592.
183. Schröder G. Cyclooctatetraen. Weinheim Bergate: Verlag Chemie, 1965.
184. Paquette L. A. Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 2855.
185. Fray G. I., Saxton R. G. The Chemistry of Cyclooctatetraene and Its Derivatives. New York: Cambridge Univ. Press, 1978.
186. Dewar M. J. S., Harget A., Haselbach E. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 7521.
187. Wipff G., Wahlgren V., Kochanski E., Lehn J. M. Chem. Phys. Letters, 1971, v. 11, p. 350.
188. Allinger N. L., Sprague J. T., FINDER C. J. Tetrahedron, 1975, v. 29, p. 2519.
189. Einstein F. W. B., Willis A. C., Cullen W. R., Soulen R. L. Chem. Commun., 1981, p. 526.
190. Clark D. T. Ibid., 1969, p. 637.
191. Ha T. K., Graf F., Günthard H. H. J. Mol. Struct., 1973, v. 15, p. 335.
192. Pancir J., Zahradnik R. Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 2257.
193. Dewar M. J. S., Ramsden C. A. Chem. Commun., 1973, p. 688.
194. Davidson E. R., Borden W. T. J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 2191.
195. Borden W. T., Davidson E. R., Feller D. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 100, p. 5302.
196. Borden W. T., Davidson E. R., Feller D. Tetrahedron, 1982, v. 38, p. 737.
197. Murrell J. N., Laidler K. J. Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, p. 371.
198. Saunders M., Berger R., Jaffe A., McBride J. M., O'Neill J., Breslow R. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 3017.
199. Kollmar H., Smith H. O., Schleyer P. v. R. Ibid., 1973, v. 95, p. 5834.
200. Dewar M. J. S., Haddon R. C. Ibid., 1973, v. 95, p. 5836.
201. Hehre W. J., Schleyer P. v. R. Ibid., 1973, v. 95, p. 5837.
202. Hehre W. J. In: Applications of Electronic Estructure Theory. Modern Theoretical Chemistry, v. 4. New York: Plenum Press, 1977, p. 277.
203. Dewar M. J. S. Chem. Brit., 1975, v. 11, № 3, p. 97.
204. Borden W. T., Davidson E. R. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 3771.
205. Breslow R., Chang H. W., Hill R., Wasserman E. Ibid., 1967, v. 89, p. 1112.
206. Stohrer W. D., Hoffman R. Ibid., 1972, v. 94, p. 1661.
207. Köhler H. J., Lischra H. Ibid., 1979, v. 101, p. 3479.
208. Masamune S., Sakai M., Ona H., Jones A. J. Ibid., 1973, v. 94, p. 8956.
209. Минкин В. И., Зефиоров Н. С., Коробов М. С., Аверина Н. В., Боганов А. М., Нуворожкин Л. Е. Ж. орг. химии, 1981, т. 17, с. 2616.
210. Masamune S. Pure Appl. Chem., 1975, v. 44, p. 861.
211. Greenberg A., Liebman J. F. Strained Organic Molecules. New York Acad. Press, 1978, ch. 6.
212. Higgins W., Jennings K. R. Trans. Faraday Soc., 1966, v. 62, p. 97.
213. Ast T., Beynon J. H., Cooks R. G. Org. Mass. Spectrom., 1972, v. 6, p. 741.
214. Bentley T. W., Wellington C. A. Ibid., 1981, v. 16, № 12, p. 523.
215. Wasserman E. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 1965.
216. Breslow R., Jain B., Kluttz R. Q. Tetrahedron, 1982, v. 38, p. 863.
217. Breslow R. Pure Appl. Chem., 1982, v. 54, p. 927.
218. Hogeveen H., Kwant P. W. Tetrahedron Letters, 1973, p. 1665.
219. Doering W. v. E., Gaspar P. P. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 3043.
220. Dauben H. J., Rifi M. R. Ibid., 1963, v. 85, p. 3041.
221. Staley S. W., Orvedal A. W. Ibid., 1974, v. 96, p. 1618.

222. Zwaard A. W., Brouwer A. W., Mulder J. J. C. *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas*, 1982, v. 101, № 4, p. 137.
223. Dewar M. J. S., Thiel W. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 4907.
224. Torres M., Lown E. M., Gunning H. E., Strausz O. I. *Pure Appl. Chem.*, 1980, v. 62, p. 1623.
225. Maier G., Reisenauer H. P., Sayrac T. *Chem. Ber.*, 1982, B. 115, S. 2192.
226. Csizmadia I. G., Gunning H. E., Gosavi R. K., Strausz O. P. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, v. 95, p. 133.
227. Hopkinson A. C. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1973, p. 794.
228. Strausz O. P., Gosavi R. K., Denes A. S., Csizmadia I. G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 4784.
229. Hopkinson A. C., Lien M., Yates K., Csizmadia I. G. In: *Applications of MO Theory in Organic Chemistry*. Amsterdam — Oxford New York: Elsevier Sci. Publ. 1977, p. 230.
230. Tanaka K., Yoshimine M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 7655.
231. Hopkinson A. C., Lien M. H., Yates K., Csizmadia I. G. *Int. J. Quant. Chem.*, 1977, v. 12, p. 355.
232. Strausz O. P., Gosavi R. K., Bernardi F., Mezey P. G., Goddard J. D., Csizmadia I. G. *Chem. Phys. Letters*, 1978, v. 53, p. 211.
233. Bouma W. J., Nobes R. H., Radom L., Woodward C. E. *J. Org. Chem.*, 1982, v. 47, p. 1869.
234. Brown D. A. *Trans. Faraday Soc.*, 1950, v. 46, p. 146.
235. Scherr C. W. *J. Chem. Phys.*, 1953, v. 21, № 8, p. 1413.
236. Hafner K. *Pure Appl. Chem.*, 1971, v. 28, № 2—3, p. 153.
237. Knox A. R., Stone F. G. *Acc. Chem. Res.*, 1974, v. 7, № 10, p. 321.
238. Baird N. C., Dewar M. J. S. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, v. 89, p. 3966.
239. Симкин Б. Я., Глуховцев М. Н., Минкин В. И. *Ж. орг. химии*, 1982, т. 18, с. 1337.
240. Andrade J. G., Chandrasekhar J., Schleyer P. v. R. *J. Comput. Chem.*, 1981, v. 2, № 2, p. 207.
241. Agranat I., Hess B. A., Schaad L. J. *Pure Appl. Chem.*, 1980, v. 52, p. 1399.
242. Toyota A., Nakajima T. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1973, v. 46, p. 3681.
243. Toyota A., Nakajima T. *Theor. Chim. Acta*, 1979, v. 53, p. 297.
244. Koutecky J., Bonacic V. *Int. J. Quant. Chem.*, 1972, v. 6, № 1, p. 137.
245. Kruszewski J. *Pure Appl. Chem.*, 1980, v. 52, p. 1525.
246. Simkin B. Ya., Glukhovtsev M. N., Minkin V. I. *Chem. Phys. Letters*, 1980, v. 71, p. 284.
247. Dewar M. J. S., Li W.-K. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, v. 96, p. 5569.
248. Hafner H., Dönges R., Goedecke E., Kaiser R. *Angew. Chem.*, 1973, Bd. 85, S. 362.
249. Bloch R., Marty R. A., de Mayo P. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p. 3071.
250. Hafner K., Süß K. V. *Angew. Chem.*, 1973, B. 85, S. 626.
251. Bischof P., Gleiter R., Hafner K., Knauer K. H., Spanget-Larsen J., Süß H. U. *Chem. Ber.*, 1978, B. 111, S. 932.
252. Baird N. C., West R. M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p. 3072.
253. Buemi G. Z. *Physik. Chem. (BRD)*, 1980, B. 119, № 1, S. 1.
254. Jean Y. *Nouv. J. Chim.*, 1980, v. 4, № 1, p. 11.
255. Симкин Б. Я., Глуховцев М. Н., Минкин В. И. *Ж. орг. химии*, 1982, т. 18, с. 1345.
256. Kitschke B., Lindner H. J. *Tetrahedron Letters*, 1977, p. 2511.
257. Breslow R., Napiezski J., Clarke T. C. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 6275.
258. Breslow R., Khanna P. L. *Tetrahedron Letters*, 1977, p. 3429.
259. Hoffman R., Imamura A., Hehre W. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, v. 90, p. 1499.
260. Noell J. O., Newton M. D. *Ibid.*, 1979, v. 101, p. 51.
261. Dewar M. J. S., Ford G. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, № 15, p. 539.
262. Mullen V. K., Oth J. F. M., Engels H.-W., Vogel E. *Angew. Chem.*, 1979, B. 91, № 3, S. 251.
263. Carpenter B. K. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1983, v. 105, p. 1700.
264. Jug K. *J. Org. Chem.*, 1983, v. 48, p. 1344.

НИИ физической и органической химии
при Ростовском государственном университете
им. М. А. Суслова