

МОСКВА  
«НАУКА»ЖУРНАЛ ОСНОВАН В ЯНВАРЕ 1932 ГОДА  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.124+541.127+547.51

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КАРБОКАТИОННЫХ  
ПЕРЕГРУППИРОВОК  
МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ

© 1992 г.

Гатилов Ю.В., Бархаш В.А.

В работе рассмотрены вопросы применения метода молекулярной механики для прогнозирования путей превращений углеводородных карбокатионов с локализованным зарядом. Обсуждаются методы оценки высот активационных барьеров 1,2-сдвигов мигранта, возможности метода для прогнозирования трансаннулярной циклизации карбониевых ионов, некоторые примеры влияния кислотности среды.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение.....	1969
II. Расчет стабильностей и геометрии карбокатионов.....	1970
III. Оценка высот активационных барьеров 1,2-сдвигов.....	1971
IV. Трансаннулярная циклизация карбокатионов.....	1975
V. Влияние среды на перегруппировки.....	1978

## I. ВВЕДЕНИЕ

Основы метода молекулярной механики (ММ) [1] или метода атом-атомных потенциалов [2, 3] были заложены в работах Хилла в 1946 г. [4]. К настоящему времени этот метод широко используется в самых различных областях химии. В данной работе будет рассмотрена лишь очень узкая область применения этого метода, а именно возможности метода ММ для исследования сложных многоступенчатых карбокатионных перегруппировок в карбоциклических катионах (исключая  $\pi$ -делокализованные ионы, ионы с гетероатомом в  $\alpha$ -положении по отношению к карбониевому центру, ионы с зарядом на гетероатоме).

Метод ММ имеет дело с изолированной молекулой (если нет специальной оговорки) и его результаты напрямую можно сопоставлять лишь с различными газофазными данными. В то же время карбокатионные превращения исследуются в средах различной кислотности, часто в так называемых условиях долгой жизни [5]. В целом влияние среды, например, на теплоту образования, огромно. Так, теплоты образования *трет*-бутильного катиона в газовой фазе и в системе  $\text{SO}_2\text{FCl}$  различаются на 239 ккал/моль [6]. Прямой учет взаимодействия карбокатионов со средой представ-

ляет собой очень сложную задачу. Однако, как показали Арнетт и Пиента [6], сопоставляя данные по энтальпиям образования в газовой фазе и в  $\text{SO}_2\text{FCl}$ , наблюдается хорошая корреляция (наклон 0,973,  $r = 0,986$ ) между значениями  $\Delta H_f^0$  ( $\text{R}^+$  газ) и  $\Delta H_f^0$  ( $\text{R}^+\text{SO}_2\text{FCl}$ ). Таким образом, для этого случая экспериментально показано отсутствие специфической сольватации катионов со средой, благодаря чему мы можем непосредственно пользоваться результатами расчетов методами ММ и квантовой химии.

## II. РАСЧЕТ СТАБИЛЬНОСТЕЙ И ГЕОМЕТРИИ КАРБОКАТИОНОВ

В ранних работах [7] метод ММ использовался для предсказания предпочтительных путей карбокатионных реакций, но при этом для оценки устойчивости различных катионов рассчитывали величины  $\Delta H_f^0$  нейтральных углеводородов, основываясь на идее о симбатности рядов стабильности карбокатионов и соответствующих им нейтральных углеводородов. Впервые метод ММ для расчета непосредственно карбониевых ионов был использован в работе Глейчера и Шлейера [8]. Авторы этой работы нашли параметры силового поля метода ММ и успешно сопоставили константы скоростей сольволиза и разности стерических энергий карбокатионов и соответствующих им углеводородов.

Следующим важным шагом в становлении метода ММ в химии карбокатионов стало введение аддитивной схемы расчета газофазных теплот образования [9], что позволило сравнивать на количественном уровне устойчивости вторичных и третичных ионов. В результате этого появилась возможность рассчитывать энергетику карбокатионных превращений, т.е. устанавливать, идет ли данный процесс «в гору» или же он приводит к более стабильным конечным ионам.

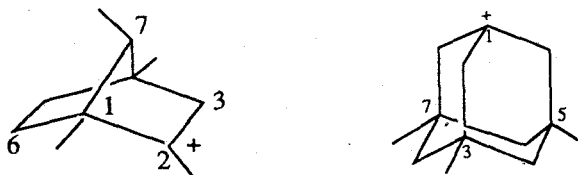
Следует отметить работу [10], в которой методом ЯМР был проведен конформационный анализ третичных ( $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_7$ ,  $\text{C}_8$ ) циклоалкильных карбокатионов. Авторы этой работы обнаружили неожиданную предпочтительность (на 0,5 ккал/моль) твист-конформации метилциклогексильного катиона перед конформацией кресло. Вслед за данным исследованием появилась работа [11] по конформационному анализу вышеназванных третичных карбокатионов методом ММ. По расчетам авторов твист-конформация метилциклогексильного катиона уступает по устойчивости конформации кресло всего лишь 0,14 ккал/моль и, если учесть известную [12] переоценку методом ММ устойчивости формы кресло примерно на 0,3 ккал/моль, то этот результат хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Представляет интерес работа Ола и др. [13] по изучению 1,4-бицикло[2.2.2]октильного дикатиона – новой псевдоароматической системы. Причины удивительной устойчивости этого дикатиона были раскрыты с помощью методов ММ и MINDO/3.

После появления расчетов с привлечением силового поля и программы MM2 Эллингера [14] естественно было ожидать расширения этого варианта метода ММ и на карбониевые катионы, что и было выполнено в работах Мюллера и др. [15–18], в которых необходимые параметры метода ММ находили из кинетических данных по сольволизу вторичных [15] и третичных [16, 17] спиртов, а энтальпийные параметры – из экспериментальных газофазных теплот образования [18]. Следует отметить, что параметризация метода ММ для карбокатионов в программе MMX отлична от предложенной Мюллером.

Отмечая такие преимущества метода ММ (по сравнению с квантовохимическими полуэмпирическими методами), как быстрота и надежность результатов для карбокатионов, попадающих в сферу имеющейся параметризации, следует отметить и его недостатки. Во-первых, на сегодняшний день метод ММ не может явно учитывать стабилизацию некоторых карбокатионов за счет  $\sigma$ -делокализации положительного заряда. Поэтому для ионов с  $\sigma$ -делокализацией следует ожидать недооценку их стабильности, которая, к примеру, для 2-норборнильных катионов составляет 5 [9], 6 [19] или 7,6 ккал/моль [20]. Однако априори трудно сказать, для каких катионов, кро-

ме хорошо изученных 2-норборнильных, такую поправку следует вводить. (Заметим, что отсутствует надежная параметризация метода ММ для  $\pi$ -делокализованных карбониевых ионов). Во-вторых, рентгеноструктурные исследования солей 1,2,4,7-анти-тетраметил-2-норборнильного [21] и 3,5,7-триметил-1-адамантильного [22] катионов выявили заметное отклонение длин связей от величин, заложенных в параметризацию метода ММ для карбокатионов. Так, для норборнильного иона



длины связей  $C(1)-C(2)$ ,  $C(2)-C(3)$ ,  $C(2)-CH_3$  и  $C(1)-C(6)$  равны 1,48; 1,48; 1,48; 1,54 Å соответственно, согласно расчету по методу ММ2 с параметрами Мюллера, и 1,44(2); 1,50(1); 1,47(2); 1,74(2) Å в эксперименте. В адамантильном ионе расчетные длины связей  $C^+-C$  и  $(C^+)C-C$  равны 1,48 и 1,54 Å соответственно, а экспериментальные 1,42–1,47 и 1,61–1,62 Å, т.е. реальное взаимодействие вакантной орбитали карбониевого центра с ближайшими валентными связями пока не учитывается в методе ММ с достаточной точностью. Справедливости ради следует отметить, что метод ММ воспроизводит энтальпии образования достаточно надежно [18].

### III. ОЦЕНКА ВЫСОТ АКТИВАЦИОННЫХ БАРЬЕРОВ 1,2-СДВИГОВ

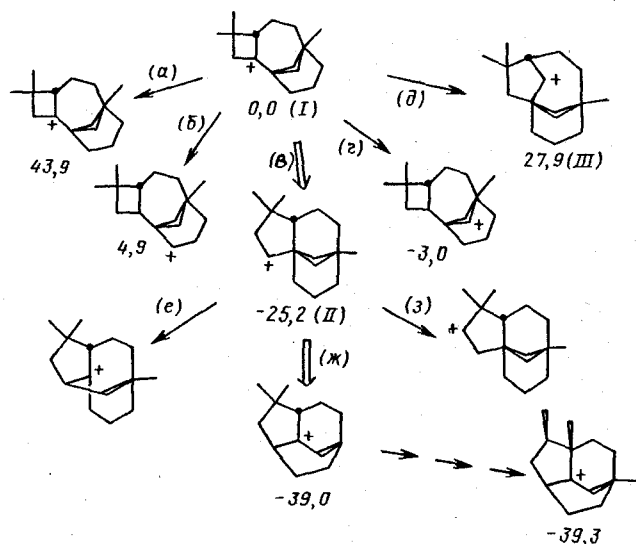
Одной из важных проблем химии карбониевых ионов является предсказание высот активационных барьеров внутримолекулярных перегруппировок. Прямой путь решения этой задачи состоит в неэмпирических квантовохимических расчетах (полуэмпирические методы дают сильно различающиеся между собой теплоты образования для переходных состояний 1,2-сдвигов, наилучшие результаты для углеводородных карбокатионов можно получить с помощью метода MINDO/3 [23]), заметная трудоемкость которых стимулирует поиск иных подходов. Основными факторами, определяющими активационные барьеры перегруппировки карбокатионов, являются величины положительного заряда у атома углерода, к которому перемещается мигрант, и различие в термодинамической устойчивости перегруппировывающегося и образующегося ионов [5]. Если не рассматривать карбокатионы с  $\pi$ -делокализацией, то термодинамический фактор становится одним из определяющих. К примеру, в работе [9] на основании рассчитанных методом ММ теплот образования карбокатионов был уточнен наиболее вероятный путь превращения 2,3-тетраметиленицикло[2.2.1]гептана в адамантан.

Однако на высоту активационного барьера 1,2-сдвига мигранта могут влиять специфические структурные факторы, обуславливающие повышенную напряженность переходного состояния. В частности, это может быть неблагоприятная ориентация вакантной орбитали карбониевого центра относительно орбитали связи углерод-мигрант (орбитальный фактор, характеризующийся торсионным углом  $\Phi$  между названными орбиталями). Действительно, на примере сольволиза экзо-твистбрендан-2-ола было показано [24], что оба фактора – термодинамический и орбитальный – важны для предсказания направления 1,2-сдвига. Попытка одновременного учета на качественном уровне обоих факторов была предпринята в работе [25] при анализе механизма кислотно-катализируемого превращения 2- и 4-гомопротоадамантанов. В данном случае наиболее вероятными были признаны пути, приводящие к наиболее стабильным ионам и имеющие при этом благоприятные межорбитальные углы для соответствующих 1,2-сдвигов.

Позднее, изучая перегруппировки 1-замещенных кариолонов в суперкислотах [26], авторы столкнулись с фактом, когда путь к наиболее стабильному иону (II) связан с

крайне неблагоприятным [7] межорбитальным углом ( $\Phi = 69^\circ$ , схема 1). На схемах 1–3 под структурными формулами приведены теплоты образования ( $\Delta\Delta H_f^0$ , ккал/моль) соответствующих ионов относительно первоначального карбокатиона.

Схема 1



Путь	(a)	(б)	(в)	(г)	(д)	(е)	(ж)	(з)
$\Phi$ , град	54	59	69	55	2	50	4	30
$\Delta G^*$ , ккал/моль	44	24	8	17	28	20	4	12

В то же время очень благоприятный по орбитальному фактору ( $\Phi = 2^\circ$ ) путь приводит к сильно напряженному катиону (III). Поскольку оба эти фактора важны для предсказания перегруппировок, авторы сделали эмпирическое предположение о том, что внутренний барьер ( $\Lambda$ ) 1,2-сдвига вырожденной перегруппировки зависит от межорбитального угла следующим образом

$$\Lambda = \Lambda_0 / \cos \Phi \quad (1)$$

Учет термодинамического фактора для невырожденных процессов осуществляли с помощью уравнения Маркуса, которое для изэнтропийных превращений имеет вид

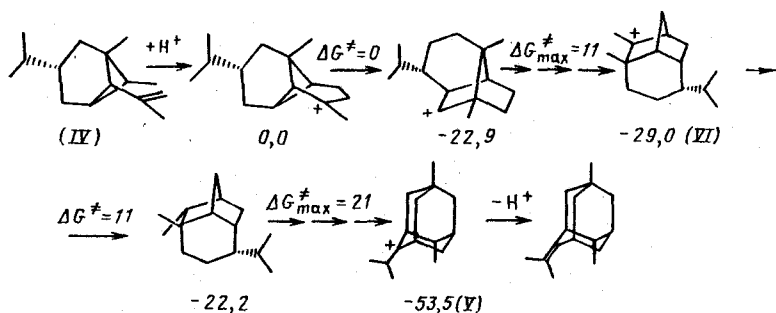
$$\Delta G^* = \Lambda(1 + \Delta\Delta H_f/4\Lambda)^2 \quad (2)$$

где  $\Delta\Delta H_f$  – разность величин  $\Delta H_f^0$  образующегося и перегруппировывающегося ионов. Оцененные с помощью уравнений (1), (2) величины свободных энергий активации ( $\Delta G^*$ , ккал/моль) приведены на схемах 1–3, они позволяют сделать однозначный выбор направления перегруппировки исходного иона (I). Таким образом, в этой работе была показана возможность прогнозирования маршрута превращений иона (I) в конечный катион с относительной теплотой образования  $-39,3$  ккал/моль длиною в семь различных 1,2-сдвигов.

Рассмотренная выше методика оценки активационных барьеров 1,2-сдвигов была использована в работе [27] для составления прогноза наиболее вероятных путей превращения сесквитерпена  $\alpha$ -копаена (IV). Авторы [27] впервые получили в суперкислых средах из  $\alpha$ -копаена трициклические соединения адамантанового типа. При составлении этого прогноза было рассмотрено около 100 структур различных карбокатионов. На схеме 2 показаны фрагменты наиболее вероятного, состоящего из

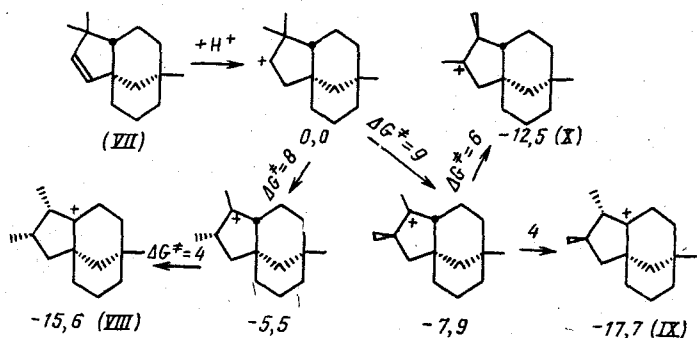
19 последовательных 1,2-сдвигов, пути перегруппировки  $\alpha$ -копайльного иона в адамантильный (V) через промежуточный изосативильный катион (VI).

Схема 2



Приведенные выше примеры превращения ионов, генерируемых из 1-замещенных кариоланов и  $\alpha$ -копаена, близки друг к другу тем, что исходный карбокатион превращается в очень стабильный по сравнению с ним ион. Иная ситуация была обнаружена в работе [28] при составлении на основе уравнений (1), (2) «карты» возможных маршрутов перегруппировок катиона, генерируемого из кловена (VII). В данном случае по прогнозу кислотный раствор должен был содержать смесь двух наиболее стабильных ионов (VIII) и (IX) (схема 3). В согласии с этими данными в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  реакционной смеси были отмечены сигналы двух третичных ионов, а среди продуктов нейтрализации смеси были найдены олефины, соответствующие катионам (VIII)–(X).

Схема 3



Естественно, что упрощенная методика оценки активационных барьеров по уравнению (1) имеет недостатки (помимо эмпирического вида зависимости от угла  $\Phi$ ). Так, в недавней работе [29] отмечается, что, по данным [30], межорбитальный угол не является однозначной характеристикой напряженности переходного состояния, обусловленной необходимостью поворотной подстройки  $sp^3$ -гибридного узла фрагмента  $\text{C}(\text{R}_m)\text{C}^+$  относительно вакантной орбитали карбониевого центра, которая должна зависеть от жесткости молекулы. Такие мелкие «уловки», как поиск конформеров с более благоприятным межорбитальным углом  $\Phi$  и использование принципа микроскопической обратимости, не могут устранить этот недостаток. Кроме того, внутренние барьеры ( $\Delta_0$ ) 1,2-сдвигов в работе [26] были оценены на основании кинетических данных Соренсена [31, 32] (среди которых имеются приближенные и оценочные величины) по перегруппировкам  $\delta$ -делокализованных 2-норборнильных ионов, которые являются специфическими моделями. Пренебрежение этой спецификой приводит к завышению расчетных данных в случае моноциклических и откры-

тых ионов. Необходимо отметить сильно ограниченное количество экспериментальных кинетических данных по перегруппировкам неарениониевых ионов. Например, перегруппировка Вагнера–Мейервейна в рассматриваемых ионах практически не изучена количественно. Такая ситуация затрудняет поиск подходов к описанию скоростей 1,2-сдвигов.

Попытка моделирования напряженности переходного и основного состояний 1,2-сдвига мигранта напряжениями нейтральных углеводородов циклопропанового и алканового типов была предпринята в работе [29]. Однако было показано, что разность стерических энергий пары циклопропан–алкан недостаточно адекватно отражает изменения величины  $\Delta G^*$  1,2-сдвига при изменении остова иона. К аналогичному выводу пришли и авторы [33], изучая превращения 6-трицикло[3.3.0.0<sup>2,7</sup>]октильного иона. Тем не менее этот подход представляет собой следующий шаг по сравнению с подходом, описываемым уравнениями (1), (2), когда напряженность переходного состояния оценивается только по данным основного состояния перегруппировывающегося катиона (т.е. пытаются оценить высоту горы, стоя у ее подножья).

Импульсом к дальнейшему развитию количественных оценок величин активационных барьеров 1,2-сдвигов мигранта в карбокатионах с локализованным зарядом послужила успешно развивающаяся область химии арениониевых ионов. Так, в работе [34] на примере вырожденных перегруппировок большой серии арениониевых ионов бензоидного и небензоидного типов был предложен наиболее общий подход к количественному описанию скоростей 1,2-сдвигов атома водорода и метильной группы. При этом была выявлена следующая зависимость энергетического барьера вырожденных 1,2-сдвигов мигрантов от величины хюккелевского заряда  $q_{\pi_x}$  на атоме, к которому смещается мигрант, и константы основности  $K_i$  этого центра в ароматическом углеводороде, образующемся при отрыве мигранта:

$$\Delta G_i^* = 14,1 - 7,5 q_{\pi_x} + 0,37 \lg K_i \text{ (ккал/моль)} \quad (3)$$

$$\Delta G_{CH_3}^* = 26,5 - 23,4 q_{\pi_x} + 0,32 \lg K_i \text{ (ккал/моль)} \quad (4)$$

Константы основности можно рассчитывать методом ММ с помощью соотношений:

$$\lg K_i = -108,9 + 0,528 PA_i \text{ (ккал/моль)} \quad [34], \quad (5)$$

$$PA = 367,2 + \Delta H_f^0 \text{ (олефин)} - \Delta H_f^0 (R^+) \text{ (ккал/моль)} \quad [35], \quad (6)$$

где  $PA$  – сродство к протону.

Приняв  $q_{\pi_x} = 1$  для алифатических и алициклических карбокатионов, авторы [29] получили с помощью уравнений (3), (4) величины  $\Delta G^*$ , в целом неплохо согласующиеся с экспериментальными данными. В случае  $\sigma$ -делокализованных карбокатионов для оценки заряда  $q^+$  предлагалось использовать химические сдвиги ( $\delta C$ ) соответствующего атома углерода в спектре ЯМР  $^{13}C$ :  $q^+ = (\delta C - 115) / 205$  для вторичных и  $q^+ = (\delta C - 123) / 212$  для третичных ионов.

Дополнив базисный (для корреляционных соотношений (3), (4)) набор ионов алифатическими, авторы [29] получили в случае вырожденных 1,2-сдвигов следующие более обоснованные зависимости:

$$\Delta G_H^* = 15,33 - 10,79 q_{\pi_x} + 0,232 \lg K_i \text{ (ккал/моль)}, \quad (7)$$

$$r = 0,986, s = 0,90, n = 8;$$

$$\Delta G_{CH_3}^* = 25,74 - 21,48 q_{\pi_x} + 0,303 \lg K_i \text{ (ккал/моль)}, \quad (8)$$

$$r = 0,995, s = 0,79, n = 7.$$

Сравнение имеющихся экспериментальных и рассчитанных по уравнениям (7), (8)

величин  $\Delta G^*$  показало неплохую работоспособность этих соотношений:

$$\Delta G_H^* (\text{эксп.}) = 1,03 \Delta G_H^* (\text{выч.}) + 0,4,$$

$$r = 0,943, s = 1,6, n = 23;$$

$$\Delta G_{CH_3}^* (\text{эксп.}) = 1,11 \Delta G_{CH_3}^* (\text{выч.}) - 1,2,$$

$$r = 0,971, s = 1,7, n = 14.$$

Подчеркнем следующие достоинства данного подхода: 1) использование сродства к протону, что привело к косвенному учету ориентационного фактора, 2) учет «олефинового» напряжения [33], вытекающего из Дьюаровского представления переходного состояния 1,2-сдвига в виде  $\pi$ -комплекса, что оказалось важным для оценки стабильности переходного состояния. «Олефиновое» напряжение также заложено в величину сродства к протону.

Необходимо сказать несколько слов и о недостатках, присущих обсуждаемому методу. Метод непригоден для расчета величин  $\Delta G^*$  перегруппировок Вагнера-Мейервейна, ибо в таких случаях невозможно оторвать мигрант от остова для того, чтобы рассчитать основность соответствующего олефина. Далее, в стерически нагруженных карбокатионах не будет учитываться отталкивание мигранта (особенно метильной группы) от какой-либо группы, возникающее только в переходном состоянии 1,2-сдвига мигранта. Наконец, этот подход не различает *экзо*- и *эндо*-сдвиги мигрантов в 2-норборнильных катионах, разность величин  $\Delta G_{CH_3}^*$  для которых достигает 10,6 ккал/моль [36]. Заметим, что полуэмпирические квантовохимические методы очень слабо различают 2,3-*экзо*- и 2,3-*эндо*-сдвиги в 2-норборнильном ионе [37].

#### IV. ТРАНСАННУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ КАРБОКАТИОНОВ

Трансаннулярная циклизация в карбокатионных реакциях би- и полифункциональных соединений, особенно терпенового ряда, довольно распространена. Она обусловлена возможностью сближения в пространстве на достаточное для эффективного взаимодействия расстояние карбокатионного центра с двойной связью. Моделирование этого процесса методом ММ пока невозможно из-за отсутствия соответствующей параметризации. Тем не менее метод ММ может уже сегодня оказать существенную помощь и в этом случае.

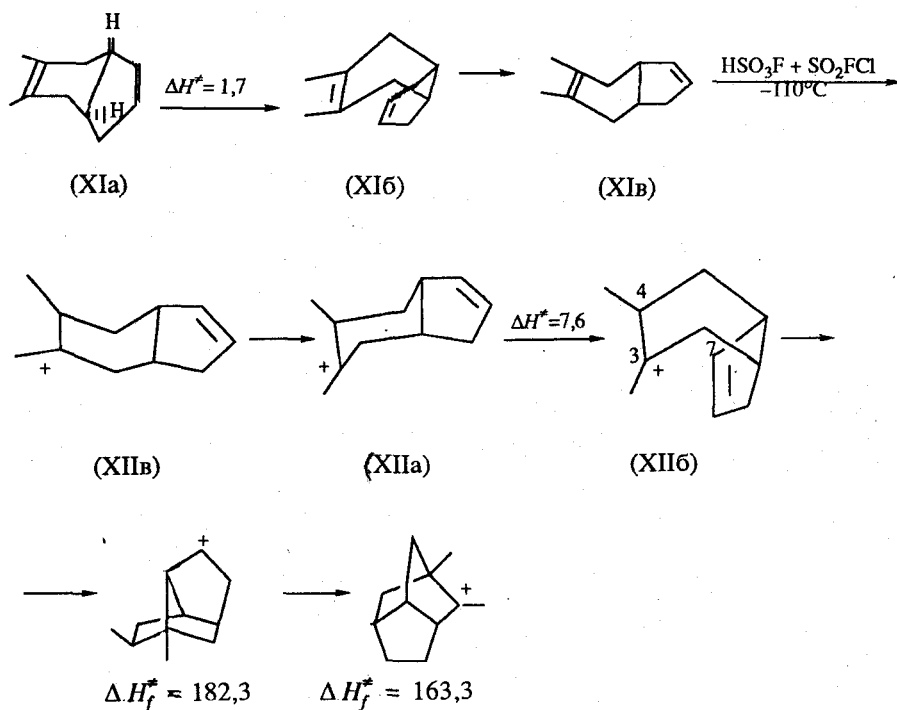
Необходимое сближение потенциального карбониевого центра и двойной связи возможно уже в основном состоянии (или в менее устойчивом конформере) нейтрального предшественника, в этом случае возникновение катионного центра может сопровождаться циклизацией. Такое явление было обнаружено для 6,7-окиси гумулена [38]. При воздействии  $\text{HSO}_3\text{F}$  на окись гумулена наблюдается согласованный процесс раскрытия окисного цикла и трансаннулярной циклизации.



Первоначальное протонирование или раскрытие окисного цикла создает дополнительную степень свободы в образующемся катионе и, следовательно, может способствовать требуемому сближению центров, необходимому для трансаннулярной циклизации. Из этих рассуждений вытекает следующая методика использования метода ММ: конформационный анализ нейтрального предшественника и первоначально образующегося катиона и учет теплового эффекта возможной реакции циклизации.

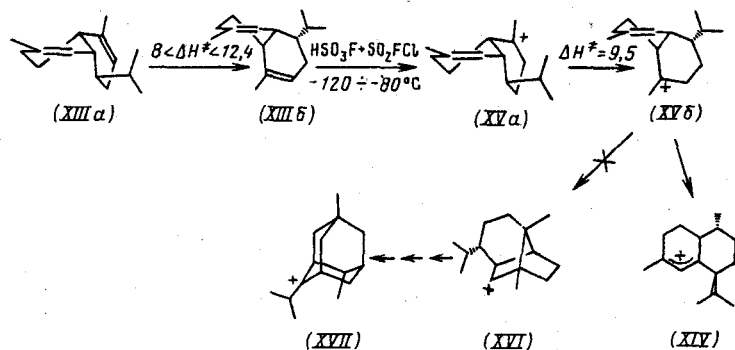
Рассмотрим несколько примеров. В работе [39] в ходе изучения механизма супер-кислотной трансаннулярной циклизации бициклического 1,5-диена (XI) было дано объяснение следующему экспериментальному факту: почему в одинаковых условиях в диене (XI) имеет место циклизация (схема 4), а в  $\alpha$ -муролене (XIII) наблюдается образование аллильного иона (XIV) (схема 5). На схемах 4 и 5 указана доля основных конформеров (N, %) при 25°C.

Схема 4



Конформер	(XIa)	(XIb)	(XIc)	(XIIa)	(XIIb)	(XIIc)
$\Delta H_f^0$ , ккал/моль	9,2	10,8	9,5	171,8	172,0	172,3
N, %	58,4	4,5	35,2	47,0	32,2	20,3

Схема 5





Конформер	(XIIIa)	(XIIIб)	(XVa)	(XVб)	(XVI)	(XVII)
$\Delta H_f^0$ , ккал/моль	-22,2	-20,0	145,7	150,1	150,7 [27]	102,5 [27]
N, %	82,4	18,6	99,9	0,06	-	-

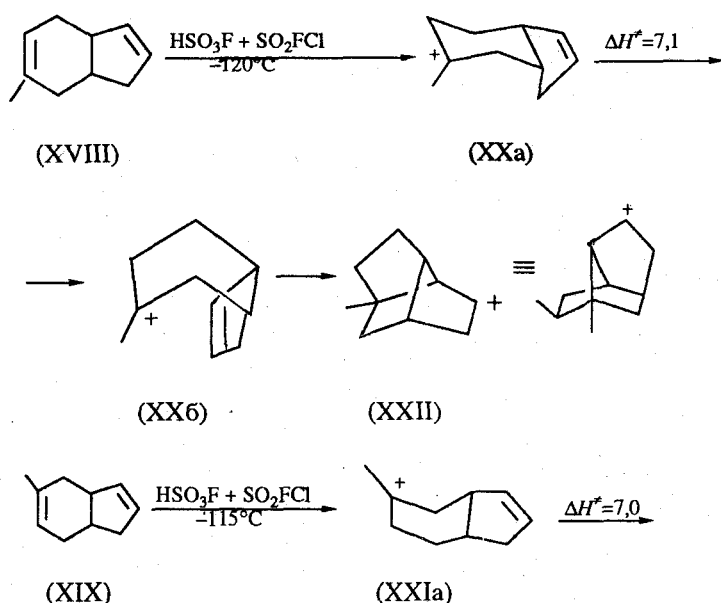
Конформационный анализ показал, что в диене (XI) основной конформер (XIa) может очень легко перейти в конформер (XIб) с благоприятной для циклизации геометрией. Для диена (XIII) аналогичный переход требует заметных затрат. Далее, один из основных конформеров (XIIIб) первоначально образующегося из диена (XI) иона имеет удобное для циклизации расположение взаимодействующих центров в отличие от основного конформера (XVa) первоначального катиона, образующегося из  $\alpha$ -муролена (XIII). Наконец, для иона (XV) имеется конкурентный путь – через промежуточные третичные катионы превратиться в аллильный ион (XIV), являющийся «потенциальной ямой» [40].

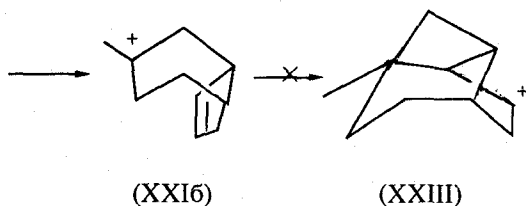
Из рассмотрения термодинамики циклизации иона (XIIIб) вытекает, что величина  $\Delta H$  этого процесса должна превышать 10,3 ккал/моль. В то же время реакция циклизации в ионе (XVб) имеет практически нулевой тепловой эффект и, по-видимому, не слишком высокий активационный барьер. Это позволяет надеяться, что при повышении температуры реакции, когда повышается доля конформеров (XIIIб) или (XVб), возможно появление в реакционной смеси продуктов трансаннулярной циклизации  $\alpha$ -муролена. Действительно, авторы работы [27], зная о влиянии температуры на состав образующихся ионов при протонировании  $\alpha$ -муролена, повысили температуру системы (XII) +  $\text{HSO}_3\text{F}$  +  $\text{SO}_2\text{FCl}$  до  $-30 \div -20^\circ\text{C}$  и зарегистрировали появление трициклического адамантильного катиона (XVII).

Для подтверждения предложенного в работе [39] механизма трансаннулярной циклизации диена (XI) было исследовано поведение 3- и 4-монометильных производных *цис*-бицикло[4.3.0]нона-3,7-диена (XVIII) и (XIX) [41].

Конформационный состав диенов (XVIII) и (XIX) практически неотличим, тогда как между первоначально образующимися из них ионами (XX) и (XXI) имеются различия (схема 6), но не столь кардинальные.

Схема 6





Конформер	(XXa)	(XX6)	(XXIa)	(XXI6)	(XXII)	(XXIII)
$\Delta H_f^0$ , ккал/моль	180,5	180,6	180,5	181,4	187,8	199,2
N, %	41,0	34,6	61,6	12,0	—	—

Следует отметить, что расстояния между центрами взаимодействия в реакции циклизации ( $r_{3,7}$  и  $r_{4,7}$ ), видимо, не являются главными факторами, определяющими ход реакции. В данном случае определяющим фактором будет, очевидно, термодинамический: тепловой эффект ( $\Delta H$ ) трансаннулярной циклизации катиона (XX) равен 7,2 ккал/моль, в то время как величина  $\Delta H$  для циклизации иона (XXI) достигает 17,8 ккал/моль. Можно попытаться грубо оценить активационные барьеры циклизации катионов (XX) и (XXI) следующим образом. Рассмотрим в карбокатионах (XXII) и (XXIII) обратный процесс — разрыв соответствующих связей. Предположим для простоты, что в общем случае вырожденные процессы разрыва связи и перегруппировка Вагнера-Мейервейна начинаются и идут сходным образом и достигают примерно одинакового по энергетике переходного состояния. Тогда можно воспользоваться уравнением (2) и, приняв  $\Delta \approx 5$  ккал/моль [26], получить значения  $\Delta G^*$  для раскрытия циклов в ионах (XXII) и (XXIII), равные 2,0 и 0,1 ккал/моль соответственно. Отсюда для обратной реакции трансаннулярной циклизации в ионах (XX) и (XXI) активационные барьеры оказываются равными 9,2 и 17,9 ккал/моль.

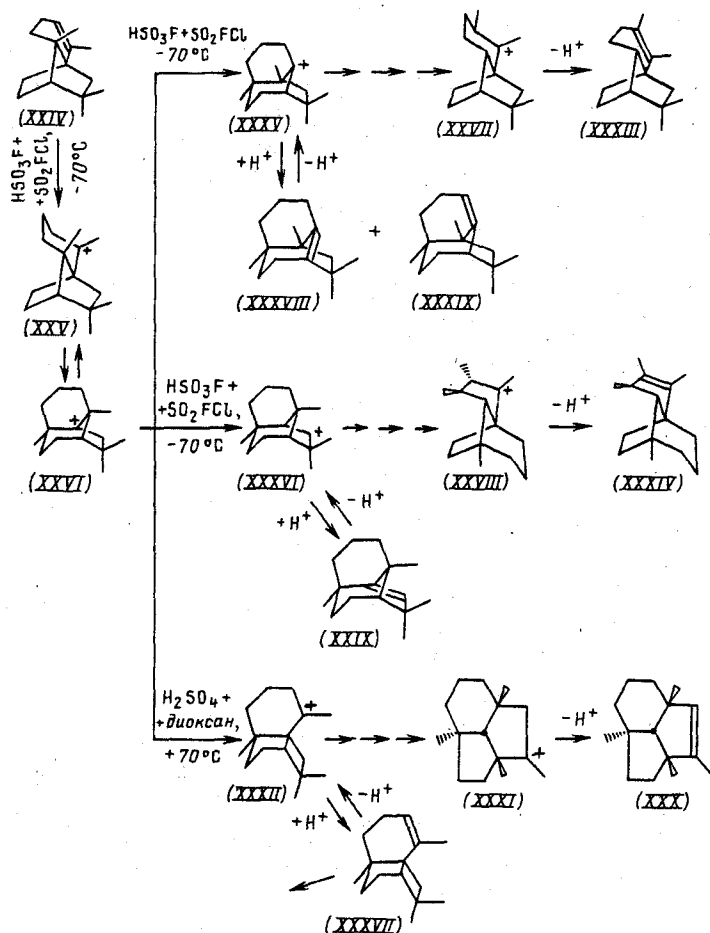
## V. ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ПЕРЕГРУППИРОВКИ

Этот вопрос связан с общей проблемой возможности прогнозирования преимущественного пути многоступенчатых карбокатионных превращений в обычных кислотах на основании экспериментально наблюдаемых перегруппировок карбокатионов, генерируемых в суперкислотах из того же самого предшественника. Ранее Соренсен [31] обобщил данные по карбокатионным перегруппировкам монотерпенов в различных по кислотности средах. Он нашел, что, во-первых, в суперкислотах и в условиях кислотного катализа порядок увеличения барьеров  $\Delta G^*$  для перегруппировок «иона в ион» один и тот же, во-вторых, стабильность олефинов симбатна стабильности соответствующим им карбокатионов. Поэтому на основании данных по прямому наблюдению перегруппировок карбокатионов в суперкислотах можно прогнозировать их путь превращения и в условиях кислотного катализа. Позже были найдены несколько исключений из этого правила, так, на направление реакции в разных средах могут влиять место возникновения катионного центра [42] и природа внутреннего нуклеофила [43], а также качественные изменения соотношения скоростей конкурентных внутримолекулярных 1,2-сдвигов [44] и скоростей межмолекулярных процессов [45].

В работе [46] при изучении превращения сесквитерпена неокловена (XXIV) в средах различной кислотности было найдено еще одно интересное исключение из наблюдений Соренсена. При растворении неокловена в системе  $\text{HSO}_3\text{F} - \text{SO}_2\text{FCl}$  при  $-120^\circ\text{C}$  авторы наблюдали появление иона, который, как показали специальные методы, является ионом с частичной  $\sigma$ -делокализацией заряда и его можно представить, как

это требует в данный момент метод ММ, в виде двух предельных резонансных форм (XXV) и (XXVI) (схема 7).

Схема 7



Ион / олефин	(XXIV)	(XXV)	(XXVI)	(XXVII)	(XXVIII)	
$\Delta\Delta H_f^0/\Delta H_f^0$ , ккал/моль	-15,6	0,0	3,9	-10,7	-13,0	
$S$ , ккал/моль	39,0	43,2	52,0	32,9	30,6	
Ион / олефин	(XXIX)	(XXX)	(XXXI)	(XXXII)	(XXXIII)	(XXXIV)
$\Delta\Delta H_f^0/\Delta H_f^0$ , ккал/моль	8,4	-19,7	-2,4	6,6	-24,9	-29,8
$S$ , ккал/моль	63,1	34,9	40,8	49,7	30,7	25,8
Ион / олефин	(XXXV)	(XXXVI)	(XXXVII)	(XXXVIII)	(XXXIX)	
$\Delta\Delta H_f^0/\Delta H_f^0$ , ккал/моль	-11,6	2,7	-8,2	8,7	11,4	
$S$ , ккал/моль	36,1	38,6	46,6	65,2	45,9	

Нагревание кислотного раствора олефина (XXIV) до  $-70^\circ\text{C}$  приводит к полному превращению этого иона в смесь новых катионов (XXVII)–(XXVIII). Как видно из схемы 7, ожидаемый для суперкислоты энергетический выигрыш в реакции внутри-

молекулярного превращения иона (XXV) в катионы (XXVII) и (XXVIII) равен 10,7 и 13,0 ккал/моль соответственно.

В этой же работе [46] показано, что неокловен (XXIV) в смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4$ —диоксан при  $+70^\circ\text{C}$  практически полностью превращается в олефин (XXX). Из схемы 7 видно, что олефин (XXX) устойчивее исходного неокловена на 4,1 ккал/моль, барьер превращения иона (XXV) в катион (XXXI) составляет 18,1 ккал/моль, при этом последний стабильнее исходного иона (XXV) на 2,4 ккал/моль (однако эксперимент показал обратное: при  $-80^\circ\text{C}$  в суперкислоте ион (XXXI) полностью переходит в исходный катион (XXV)). Следует заметить, что на пути к образованию олефина (XXX) лежит карбокатион (XXXII), в котором имеется четырехчленный цикл. Этот факт находится в противоречии с постулатом работы [47] об исключении из рассмотрения таких изомеров как очень напряженных.

Таким образом, пути молекулярных перегруппировок неокловена в разных по кислотности средах совершенно различны. В суперкислоте не реализуется путь (XXV)  $\rightarrow$  (XXXI), потому что он привел бы к менее стабильному иону. Однако неясно, почему в обычной кислоте не происходят превращения, наблюдаемые в суперкислоте, которые могли бы привести как к более стабильным ионам, так и к более устойчивым олефинам (XXXIII) и (XXXIV), чем реально получающийся ион (XXXI) и соответствующий ему олефин (XXX)?

Если бы в обычных кислотах процесс перегруппировок шел внутримолекулярным путем, то следовало бы ожидать одинакового направления перегруппировок в обоих типах сред в соответствии с относительной стабильностью промежуточных и конечных ионов. Следовательно, в обычной кислоте процесс идет межмолекулярным путем протонирования-депротонирования. Это предположение подтверждается тем фактом, что из олефина (XXX), получающегося в обычной кислоте, в суперкислоте (т.е. внутримолекулярным путем) наблюдается обратное образование иона (XXV). Если рассмотреть точку «развилки» перегруппировок в разных средах (схема 7, ион (XXVI)) и обратить внимание на устойчивости олефинов (XXIX), (XXXVII)–(XXXIX), возникновение которых возможно при депротонировании катионов (XXXII), (XXXV) и (XXXVI), то легко увидеть, что «обычнокислотный» олефин (XXXVII) существенно, на 1,6–19,6 ккал/моль, стабильнее «суперкислотных», антибредтовских олефинов (XXIX), (XXXVIII) и (XXXIX). Отсюда можно полагать, что направление перегруппировок неокловена в обычной кислоте определяется относительной стабильностью промежуточных олефинов. Из схемы 7 также вытекает, что предполагающийся Соренсенем принцип симбатности относительных стабильностей карбокатионов и соответствующих им олефинов в данном случае нарушается и антибатность может превышать 20 ккал/моль.

В общем случае процесс перегруппировок карбокатионов в обычной кислоте регулируется на основе конкуренции между несколькими возможными внутримолекулярными 1,2-сдвигами и реакцией протонирования-депротонирования. Выше (см. гл. III) рассматривались методы оценки активационных барьеров внутримолекулярных 1,2-сдвигов. Рассмотрим теперь равновесие протонирование  $\rightarrow$  депротонирование в условиях кислотного катализа, когда энтальпии образования ионов и олефинов, по-видимому, сближены. В этой ситуации рассчитываемые методом ММ газофазные теплоты образования непригодны, и мы попытались привлечь концепцию собственного напряжения молекулы ( $S$ ) [1] (схема 7). Из данных по величинам  $S$  видно, что процессы депротонирования карбокатионов (XXVII), (XXVIII), (XXXI) и (XXXII), ведущие к бредтовским олефинам, сопровождаются частичным снятием собственного напряжения (на 2–6 ккал/моль). В то же время депротонирование ионов (XXXV) и (XXXVI) с образованием антибредтовских олефинов приводит к увеличению собственного напряжения на 10–30 ккал/моль.

Таким образом, можно ожидать, что процессы депротонирования в обычной кислоте, сопровождающиеся заметным ростом собственного напряжения в молекуле, будут затруднены.

Итак, метод ММ позволяет рассчитывать достаточно надежно стабильности

карбониевых катионов с локализованным зарядом, оценивать высоты активационных барьеров 1,2-сдвигов мигрантов. Плодотворность использования метода ММ продемонстрирована на примерах предсказания наиболее вероятных путей кислотно катализируемых превращений терпеноидов в средах различной кислотности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Буркерт У, Эллинджер Н. Молекулярная механика. М.: Мир, 1986. 364 с.
2. Дашевский В.Г. Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982. 272 с.
3. Pertsin A.I., Kitaigorodsky A.I. The atom-atom potential method. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 1987. 397 p.
4. Hill T.L. // J. Chem. Phys. 1946. V. 14. P. 465.
5. Контюг В.А. Аренониевые ионы. Строение и реакционная способность. Новосибирск: Наука, 1983. 270 с.
6. Arnett E.M., Pienta N.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 3329.
7. Osawa E., Aigami K., Takaishi N. et al. // Ibid. 1977. V. 99. P. 5361.
8. Gleicher G.J., v. Schleyer P.R. // Ibid. 1967. V. 89. P. 582.
9. Engler E.M., Farcasiu M., Sevin A. et al. // Ibid. 1973. V. 95. P. 5769.
10. Kirchen R.P., Sorensen T.S. // Ibid. 1978. V. 100. P. 1487.
11. Harris J.M., Shafer S.G., Smith M.R. et al. // Tetrahedron Lett. 1979. N 23. P. 2089.
12. Engler E.M., Andose J.D., v. Schleyer P.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 8005.
13. Olah G.A., Liang G., v. Schleyer P.R. et al. // Ibid. 1973. V. 95. P. 6829.
14. Allinger N.L. // Ibid. 1973. V. 99. P. 8127.
15. Muller P.M., Mareda J. // Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 1703.
16. Muller P.M., Blanc J., Mareda J. // Helv. chim. acta. 1986. V. 69. P. 635.
17. Muller P.M., Mareda J. // Ibid. 1987. V. 70. P. 1017.
18. Muller P.M., Blanc J., Mareda J. // Chimia. 1985. V. 39. P. 234.
19. v. Schleyer P.R., Chandrasekhar J. // J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 227.
20. Farcasiu D. // Ibid. 1981. V. 46. P. 223.
21. Laube T. // Angew. Chem. Intern. Ed. 1987. V. 26. P. 560.
22. Laube T. // Angew. Chem. 1986. B. 98. S. 368.
23. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. С. 186.
24. Nickon A., Weglein R.C. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 1271.
25. Takaishi N., Inamoto Y., Aigami K. et al. // J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 2041.
26. Гатилова В.П., Корчагина Д.В., Багрянская И.Ю. и др. // Журн. орг. химии. 1985. Т. 21. С. 7.
27. Половинка М.П., Маматюк В.И., Корчагина Д.В. и др. // Там же. 1991. Т. 27. С. 999.
28. Гатилова В.П., Корчагина Д.В., Рыбалова Т.В. и др. // Там же. 1989. Т. 25. С. 320.
29. Гатилов Ю.В., Рыбалова Т.В., Бархаш В.А. и др. // Там же. 1991. Т. 27. С. 1129.
30. Бушмелев В.А., Шакиров М.М., Браувер Д.М. и др. // Там же. 1979. Т. 15. С. 1579.
31. Sorensen T.S. // Accounts Chem. Res. 1976. V. 9. P. 257.
32. Haseltine R., Ranganayakulu K., Wang N. et al. // Canad. J. Chem. 1975. V. 53. P. 1901.
33. Bently T.W., Goer B., Kirmse W. // J. Org. Chem. 1988. V. 53. P. 3066.
34. Морозов С.В., Шубин В.Г., Контюг В.А. // Журн. орг. химии. 1989. Т. 25. С. 889.
35. Aue D.H., Bowers M.T. Gas phase ion chemistry. N.Y.: Acad. Press., 1979. V. 2. P. 346.
36. Heseltine R., Huang E., Ranganayakulu K. et al. // Canad. J. Chem. 1975. V. 53. P. 1876.
37. Kohler H.-J., Lischka H. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 3479.
38. Гатилова В.П., Корчагина Д.В., Гатилов Ю.В. и др. // Журн. орг. химии. 1991. Т. 27. С. 3001.
39. Татарова Л.Е., Нигматова В.Б., Корчагина Д.В. и др. // Там же. 1989. Т. 25. С. 2321.
40. Осадчий С.А., Половинка М.П., Корчагина Д.В. и др. // Там же. 1981. Т. 17. С. 1211.
41. Нигматова В.Б., Татарова Л.Е., Гатилов Ю.В. и др. // Там же. 1992. Т. 28. С. 1.
42. Влад П.Ф., Унгур Н.Д., Барба А.Н. и др. // Журн. орг. химии. 1986. Т. 22. С. 2519.
43. Гаврилюк О.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1987. 150 с.

44. Половинка М.П., Осадчий С.А., Корчагина Д.В. и др. // Журн. орг. химии. 1981. Т. 17. С. 1629.
45. Хоменко Т.М., Корчагина Д.В., Гатилов Ю.В. и др. // Там же. 190. Т. 26. С. 2129.
46. Хоменко Т.М., Корчагина Д.В., Гатилов Ю.В. и др. // Там же. 1991. Т. 2. С. 599.
47. Farcasiu D., Wiskott E., Osawa E. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 4669.

Новосибирский институт органической химии.  
СО РАН

Дата поступления  
22.04.1992 г.

# INVESTIGATION OF MOLECULAR CARBOCATION REGROUP BY MEANS OF MOLECULAR MECHANICS

*Gatilov Yu.V., Barkhash V.A.*

Molecular mechanics questions are hereby considered when applied to the prediction of conversion paths of hydrocarbon carbocations with localized charge. Methods for the evaluation of migrant 1,2-shifts, activation heights and possibilities of molecular mechanics for the prediction of transannular cyclisation of carbenium ions as well as some examples of media acidity effects are discussed.

The bibliography includes 46 references.