

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗМОЖНЫХ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ СТРУКТУР ПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2021 г. Е. В. Родионова*, О. Б. Томилин, Л. В. Фомина

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева»,
Россия, 430005 Саранск, ул. Большевикская, 68

*e-mail: rodionova_j87@mail.ru

Поступила в редакцию 10.12.2020 г.

После доработки 17.12.2020 г.

Принята к публикации 19.12.2020 г.

Исходя из свойств сопряженной системы p -электронов, предложен метод прогнозирования возможных пространственных структур переходных состояний ароматических углеводородов при их скелетной углеродной трансформации. Существование прогнозируемых пространственных структур переходных состояний обуславливается стабилизирующим эффектом π -электронного сопряжения. Проверка предложенного метода прогнозирования возможных пространственных структур переходных состояний проведена методами DFT в приближении B3LYP/6-31G*, а также методом RHF в базисе 6-31G с учетом электронной корреляции на уровне MP4-SDTQ на примере молекул бензола и гексафторбензола. Показана устойчивость полученных результатов независимо от используемых методов расчета электронной структуры молекул. Найдено, что из всех предсказанных возможных пространственных структур одна соответствует основному состоянию, остальные – переходным состояниям. С использованием метода Гонсалеса–Шлегеля нахождения потенциальных барьеров построены схемы термической изомеризации бензола и гексафторбензола, которые соответствуют экспериментальным данным.

Ключевые слова: сопряжение, молекулярные графы, основное состояние, переходное состояние, потенциальный барьер, термическая изомеризация

DOI: 10.31857/S0514749221020014

ВВЕДЕНИЕ

Решение проблем целевого синтеза органических соединений определяется прогнозированием структуры соответствующего переходного состояния взаимодействующих веществ и условий его достижения. Возможность образования необходимого переходного состояния обуславливается не только внешними воздействиями на молекулу реагента, но также и способностью молекулярного остова реагента подвергаться необходимой пространственной трансформации.

В алифатических соединениях пространственная трансформация молекулярного остова связана, как правило, с возможностью реализации

конформационных вращений вокруг связи C–C, которая определяется совокупностью стерических взаимодействий. В ароматических соединениях устойчивость ароматических моно- и полициклов к пространственной трансформации усиливается имеющимся π -электронным сопряжением. В то же время экспериментальные данные по термическому воздействию на ароматические соединения в бескислородной атмосфере или вакууме свидетельствуют о реализации пространственной трансформации молекулярного остова [1]. Это означает, что ароматические соединения имеют ресурс к пространственной трансформации молекулярного остова и образованию структур переходного состояния. Однако образование структур

переходного состояния в этом случае явно будет обуславливаться свойствами сопряженной системы p -электронов.

Концепция электронного сопряжения, описывающая феномен проявления коллективных свойств системы взаимодействующих p -электронов в определенном потенциальном поле атомного (углеродного) остова молекулы, является одним из продуктивных теоретических положений современной органической химии. Наиболее концентрированно эффект сопряжения p -электронов выражен в концепции ароматичности, относящейся к классу моно- и полициклических углеводородных молекул при условии планарности углеродного остова. Вопросам ароматичности посвящено большое количество исследований, например, [2–4].

В современной концепции ароматичности, носящей название π -электронного сопряжения, отметим следующие ключевые положения [5]. Благодаря sp^2 -гибридизации 3 валентных электрона каждого атома углерода образуют 3 гибридные локализованные σ -связи с соседними атомами, располагающиеся в плоскости атомного остова (ХОУ). Четвертый валентный электрон занимает p_z -атомную орбиталь (p_z -АО), ориентированную по оси Z перпендикулярно к плоскости атомного остова молекулы. Такая ориентация p_z -АО обеспечивает максимальное взаимодействие соседних атомов при планарном углеродном остове и приводит к образованию сопряженной системы p -электронов, ортогональной имеющейся системе σ -электронов. Сопряженная система электронов обладает своей совокупностью связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей (МО), энергии которых преимущественно располагаются в зоне энергий граничных орбиталей. Это обстоятельство дает основание связывать уникальные химические, физико-химические и физические свойства ароматических молекул только со свойствами ее сопряженной системы p_z -электронов.

Стабилизирующее влияние π -электронного сопряжения обусловлено структурой системы МО сопряженной системы. Образующаяся сопряженная электронная система благодаря ориентации p_z -АО имеет в качестве нижней связывающей МО безузловую одноэлектронную молекулярную волновую функцию. Увеличение энергии одноэлек-

тронных уровней сопряженной системы приводит к монотонному увеличению числа узлов L – числа инверсий знака в системе базисных p_z -АО, образующих МО сопряженной системы.

Таким образом, в реализации эффекта сопряжения ориентация p -атомных орбиталей в пространстве и пространственная геометрия атомного (углеродного) остова сопряженной молекулы являются взаимосвязанными. Однако, если для π -электронного сопряжения планарность углеродного остова (плоскость ХОУ) и фиксированная ориентация p -атомных орбиталей по оси Z являются необходимыми условиями для стабилизирующего эффекта сопряжения, то рассмотрение проблемы моделирования структур переходного состояния ароматических соединений предполагает исследование возможности проявления эффекта сопряжения p_z -электронов в условиях неплоского углеродного остова. Обсуждению возможности моделирования пространственных структур переходных состояний ароматических молекул, исходя из стабилизирующего эффекта сопряжения p -электронов, и посвящена настоящая статья.

МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ

Рассмотрим молекулярный граф, представляющий собой выпуклый n -многоугольник. Вершины этого графа имеют степень связанности 2. Обозначим величины связанности ребер элементами последовательности $\{a_i\}$. Если принять $a_i = 1$, то исходный молекулярный граф А (рис. 1) описывает σ -остов [N]-аннуленов общей формулы C_NH_N . При исследовании электронного строения [N]-аннуленов в рамках π -электронного приближения метода Хюккеля, имеющего топологическую природу, можно записать гамильтониан, используя два эмпирических параметра: кулоновский (α) и резонансный (β) интегралы, и вычислить одноэлектронные уровни энергии $\{\epsilon_i\}$ и соответствующие им пространственные молекулярные орбитали $\{\psi_i\}$. Одноэлектронные уровни энергии ϵ_i являются линейными функциями вида:

$$\epsilon_i = \alpha + x_i \beta,$$

где x_i – собственное значение соответствующего молекулярного графа.

Легко показать, что коэффициенты при всех степенях характеристического многочлена моле-

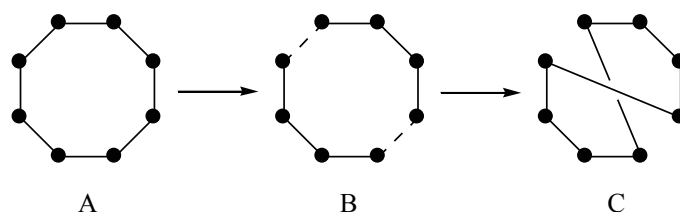


Рис. 1. Примеры изоспектральных графов

кулярного графа будут иметь величины a_i в четных степенях, а свободный член содержать произведение Πa_i . Такой вид характеристического многочлена предполагает, что создание нового молекулярного графа из исходного путем замены четного числа a_i на $-a_i$ не изменяет характеристический многочлен графа. Следовательно, исходный молекулярный граф и новый граф будут изоспектральными, то есть будут иметь тождественные последовательности собственных значений $\{x_i\}$, но различные наборы собственных функций. На рис. 1 показаны исходный молекулярный граф А и изоспектральный граф В. Соединим ребрами с положительными величинами связности образующиеся «висячие» вершины графа В, обеспечивая замкнутый изоспектральный граф С.

Отметим, что число изоспектральных графов, подобных графу С, определяется размерностью n -многоугольника, с одной стороны, и числом ребер, величина связности которых a_i заменяется на $-a_i$. Получаемые изоспектральные графы являются двухмерными сетями, поэтому соответствующие им пространственные структуры описываются σ -остовы циклических полиенов $C_N H_N$, имеющих трехмерное представление.

Так как изоспектральные графы для одного и того же $[N]$ -аннулена имеют тождественные последовательности собственных значений $\{x_i\}$, то энергетический π -электронный спектр и полная π -электронная энергия соответствующих пространственных изомеров также будут тождественны. В то же время нижние связывающие МО изомеров будут различными, причем их принципиальным отличием является наличие различного числа узлов L инверсии знака атомных волновых функций в базисном разложении МО сопряженной системы p -электронов. Число L равно числу изменений величины связности ребер молекулярного графа на отрицательную величину, поэтому в

изоспектральных графах из-за четного числа изменений величины связности ребер $L = 0, 2, 4, 6, \dots$

Отмеченное обстоятельство предполагает различную величину стабилизирующего эффекта сопряжения в соответствующих пространственных структурах при формальном сохранении ориентации p_z -атомных орбиталей.

С учетом вышеизложенного рассмотрим следующее гипотетическое утверждение. Так как пространственные структуры, порождаемые совокупностью изоспектральных графов для одного и того же $[N]$ -аннулена, не могут обладать одинаковой полной энергией, предположим, что благодаря стабилизирующему эффекту сопряжения p -электронов полная энергия построенных пространственных структур будет иметь характер стационарных точек на поверхности полной потенциальной энергии.

Проведем проверку предлагаемой гипотезы построения возможных пространственных структур на примере молекулы $[6]$ -аннулена – бензола и его гексафторзамещенного производного C_6F_6 . На рис. 2 представлены все возможные изоспектральные графы для молекулы бензола.

Расчеты электронной структуры построенных молекулярных систем проводили методом DFT в приближении B3LYP/6-31G*, а также методом RHF в базисе 6-31G с учетом электронной корреляции на уровне MP4-SDTQ из пакета прикладных программ Firefly [6]. Характер стационарных точек на поверхности потенциальной энергии определяли из анализа собственных значений оператора Гесса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование найденной поверхности потенциальной энергии (ППЭ) показывает, что для всех пространственных структур, соответствующих

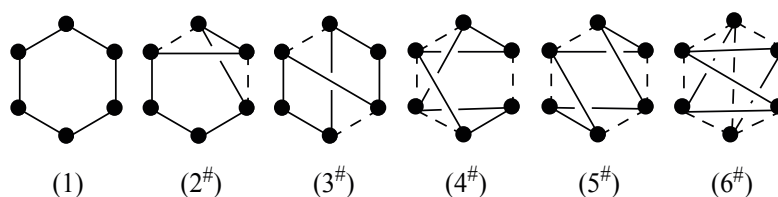


Рис. 2. Изоспектральные графы бензола

изоспектральным графам молекулы бензола, найдены стационарные точки, причем если для пространственной структуры графа (1) стационарная точка является глобальным минимумом (количество мнимых колебательных частот равно 0), то для пространственных структур графов (2[#])–(5[#]) – минимаксом (количество мнимых колебательных частот равно 1), то есть пространственные структуры, соответствующие графам (2[#])–(5[#]), являются возможными переходными состояниями. Для пространственной структуры, соответствующей графу (6[#]), стационарная точка на ППЭ не установлена. Это обстоятельство объясняется тем, что в этом случае $L = 6$, нижняя связывающая МО сопряженной системы p -электронов имеет 6 узлов инверсии знака в базисной системе p_z -АО. Собственно говоря, такая МО не является связывающей.

Исследование ППЭ гексафторбензола показывает аналогичные результаты и подтверждает возможность построения возможных пространственных структур переходных состояний ароматических молекул на основании анализа их изоспектральных графов.

Таким образом, показана справедливость утверждения о том, что в сопряженных [N]-аннуленах, удовлетворяющих правилу Хюккеля, возможно существование пространственных структур с различными уровнями эффекта сопряжения p -электронов. Число пространственных структур определяется из структуры молекулярного графа для системы с π -электронным сопряжением. Все пространственные структуры соответствуют стационарным точкам на ППЭ, причем только одна точка соответствует основному состоянию молекулы, все остальные – переходным состояниям.

Справедливость приведенного выше утверждения также подтверждается сходными результатами

ми, полученными различными методами расчета электронной структуры молекул. Количественное сравнение полученных результатов показывает следующее. Во-первых, полные энергии E_{tot} всех рассмотренных пространственных структур, найденные различными методами, сохраняют следующую иерархию величин $E_{\text{tot}}(\text{DFT}) < E_{\text{tot}}(\text{RHF})$. Во-вторых, величина $\Delta E = |E_{\text{tot}}(\text{DFT}) - E_{\text{tot}}(\text{RHF})|$ лежит в интервале 2722.69–2811.96 кДж/моль. В-третьих, средняя величина ΔR (ср.) максимальных отклонений длин С–С связей в одних и тех же пространственных структурах, но найденных различными методами, равна 0.07 Å.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, длины связей R(C–C) в бензоле Ладенбурга составляют 1.51 и 1.56 Å [7]. Сопоставление длин связей в бензоле Ладенбурга, полученных различными методами, показывает, что наилучшее соответствие структурных параметров имеющимся экспериментальным данным [7] показывает метод DFT/V3LYP/6-31G* (1.52 и 1.56 Å). Поэтому дальнейшее обсуждение скелетных трансформаций молекулы бензола и гексафторбензола будем проводить на основе результатов метода DFT/V3LYP/6-31G*.

Знание пространственной структуры переходного состояния однозначно определяет дальнейшую эволюцию молекулы при достижении конечного продукта реакции. Поэтому прямой экспериментальной проверкой предлагаемого метода построения возможных пространственных структур переходного состояния [N]-аннулена может являться исследование профилей потенциальной энергии его термической изомеризации. Из литературы известно, что для [6]-аннулена экспериментально найдены и охарактеризованы следующие изомеры: трицикло[3.1.0.0^{2,6}]гекс-3-ен (бензвален) (2) [8–10]; бицикло[2.2.0]гекса-2,5-диен (3) (бензол Дьюара) [11]; тетрацикло[2.2.0.0^{2,6}.0^{3,5}]гексан (призман) (5) [12]; 1-(циклопроп-2-енил)-

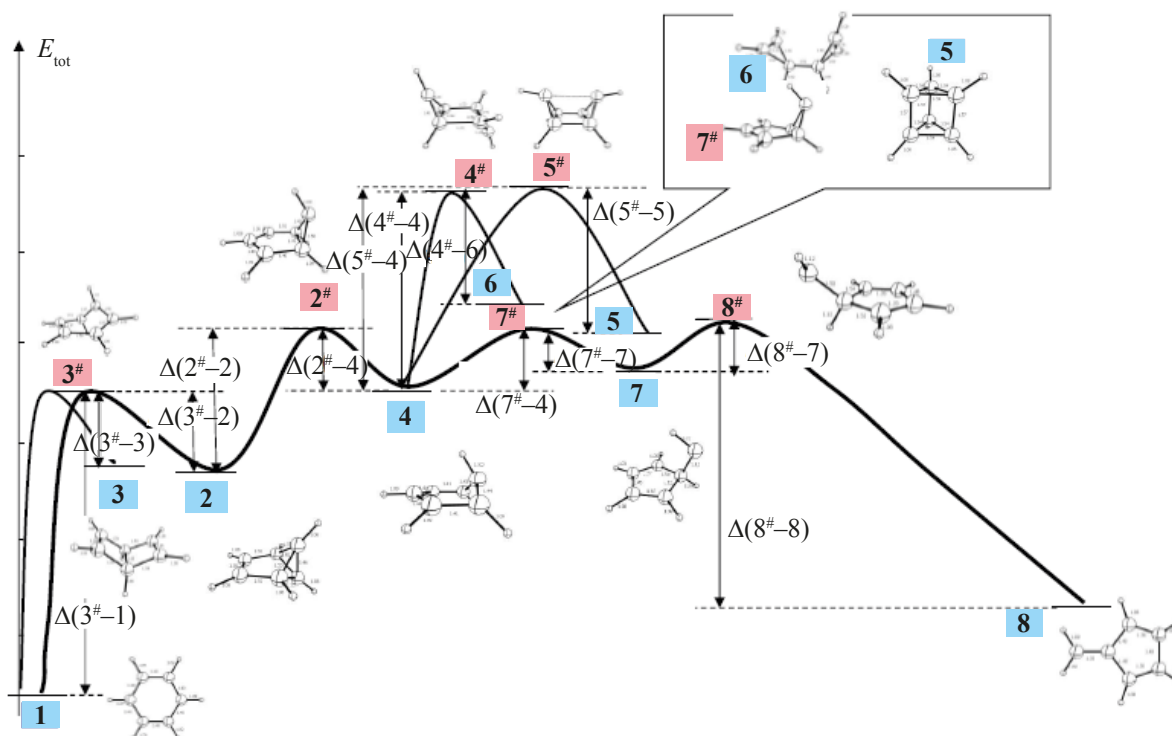


Рис. 3. Пути возможных скелетных трансформаций [6]-аннулена

циклопроп-2-ен (6) [13, 14]. Бензол Балабана – тетрацикло[2.2.0.0^{2,5}.0^{3,6}]гексан (6[#]) не синтезирован в индивидуальном виде [15, 16].

На рис. 3 на основании предлагаемого метода построения пространственных структур переходных состояний приведены пути возможных скелетных трансформаций [6]-аннулена, которые могут осуществляться под действием температуры в бескислородной атмосфере или вакууме. Пространственные структуры, обозначенные синим цветом, соответствуют локальным минимумам на ППЭ (количество мнимых колебательных частот равно 0), пространственные структуры, обозначенные розовым цветом, – точкам минимакса на ППЭ (количество мнимых колебательных частот равно 1).

Скелетные трансформации гексафторзамещенного [6]-аннулена C₆F₆ осуществляются в соответствии со схемой, установленной для молекулы бензола (рис. 3). Однако имеются некоторые отличия в величинах потенциальных барьеров соответствующих реакций $\Delta(n^{\#}-1)$.

В табл. 1 приведены найденные величины потенциальных барьеров при скелетной трансформации бензола и гексафторбензола.

Для подтверждения достоверности найденных пространственных структур переходных состояний использовали расчет внутренней координаты реакции IRC (intrinsic reaction coordinate). Поиск IRC осуществляли методом Гонсалеса–Шлегеля в рамках DFT B3LYP/6-31G* [17]. Процедура поиска IRC предполагает расчет полной энергии по координате реакции в прямом и обратном направлениях от седловой точки.

Отметим, что изменение величин $\Delta(n^{\#}-1)$ соответствует увеличению числа узлов L в нижней сопряженной МО сопряженной системы электронов [6]-аннулена: для бензола при $L = 2$ величина $\Delta(n^{\#}-1)$ принимает значения 452.38 и 527.47 кДж/моль, для $L = 4$ – 694.72 и 716.51 кДж/моль. Для гексафторбензола при $L = 2$ величина $\Delta(n^{\#}-1)$ принимает значения 395.15 и 485.99 кДж/моль, для $L = 4$ – значения 498.07 и 645.36 кДж/моль. Можно отметить, что потенциальные барьеры, не превышающие, как правило, 208.21 кДж/моль, подтверждаются методом Гонсалеса–Шлегеля. По-видимому, из-за больших значений $\Delta(n^{\#}-1)$ алгоритм процедуры поиска IRC не связывает возможные переходные состояния с бензолом.

Таблица 1. Величины потенциальных барьеров $\Delta(n^{\#}-m)$ скелетной трансформации бензола и гексафторбензола в соответствии с рис. 3 (DFT B3LYP/6-31G)

Соединение	Энергия $\Delta(n^{\#}-m)$, кДж/моль					
	$\Delta(2^{\#}-1)$	$\Delta(2^{\#}-2)^a$	$\Delta(2^{\#}-4)^a$	$\Delta(3^{\#}-1)$	$\Delta(3^{\#}-2)$	$\Delta(3^{\#}-3)$
C_6H_6	527.47	187.99	76.67	452.38	112.90	99.51
C_6F_6	485.99	101.87	132.33	395.15	11.03	114.47
	$\Delta(4^{\#}-1)$	$\Delta(4^{\#}-2)$	$\Delta(4^{\#}-4)$	$\Delta(4^{\#}-6)^a$	$\Delta(5^{\#}-1)$	$\Delta(5^{\#}-2)$
C_6H_6	694.72	355.24	243.91	156.75	716.51	377.03
C_6F_6	498.07	113.95	144.41	8.66	645.36	261.24
	$\Delta(5^{\#}-4)$	$\Delta(5^{\#}-5)^a$	$\Delta(7^{\#}-4)$	$\Delta(7^{\#}-7)^a$	$\Delta(8^{\#}-7)^a$	$\Delta(8^{\#}-8)^a$
C_6H_6	265.71	208.21	58.02	17.85	33.34	373.88
C_6F_6	291.70	96.36	123.40	56.71	47.79	363.64

^a $\Delta(n^{\#}-m)$ – пути скелетных трансформаций [6]-аннулена, подтвержденные методом Гонсалеса–Шлегеля

Представленные в табл. 1 данные демонстрируют удивительный результат, а именно свидетельствуют о том, что изомеры бензола не могут быть получены из бензола термической изомеризацией. Величины потенциальных барьеров $\Delta(n^{\#}-1)$ изомеризации бензола для всех прогнозируемых переходных состояний достаточно велики и изменяются в интервале 452.38–716.51 кДж/моль. Этот факт однозначно подтверждается экспериментальными данными [1]. Известно, что термическая изомеризация C_6H_6 не продуцирует получение известных изомеров бензола. Только при температуре 400°C вакуумный термолиз гексазамещенного бензола $C_6(C_2F_6)_6$ приводит к получению соответствующего бензола Дьюара [18]. Отметим, что величина потенциального барьера $\Delta(3^{\#}-1)$ изомеризации бензола в бензол Дьюара является минимальной среди найденных потенциальных барьеров $\Delta(n^{\#}-1)$.

Некоторое уменьшение потенциальных барьеров реакций найдено для термической изомеризации гексафторбензола (393.15–645.35 кДж/моль). Однако оно не является принципиально значимым, чтобы обеспечить условия для практической реализации указанных процессов. Тем не менее уменьшение величины потенциального барьера $\Delta(3^{\#}-1)$ для гексафторбензола по сравнению с бензолом указывает на принципиальную возможность процесса термической изомеризации гексазамещенных бензолов в бензолы Дьюара при наличии подходящих заместителей.

Предлагаемый метод прогнозирования пространственных структур переходных состояний позволяет построить совокупность реакций термической изомеризации бензола и гексафторбензола, которые соответствуют экспериментальным данным.

Полученные результаты могут иметь еще одну интересную интерпретацию. Как отмечается [1], все синтезированные изомеры бензола являются крайне нестабильными к воздействию температуры, превращаясь, в основном, в бензол, за исключением фульвена. В табл. 2 представлены величины потенциальных барьеров скелетной трансформации изомеров [6]-аннулена в бензол. Как видно из данных табл. 2, величины потенциальных барьеров скелетной трансформации изомеров [6]-аннулена в бензол относительно невелики и достигают своего максимального значения $\Delta(5^{\#}-5) = 208.21$ кДж/моль. Все гексафторзамещенные изомеры, кроме бензола Дьюара, характеризуются еще меньшей стабильностью, чем [6]-аннулен. Причем в ряду гексазамещенных бициклопропена, бензвалена, призмана и бензола Дьюара термическая устойчивость растет. Этот результат согласуется с представленными в табл. 2 данными кинетических исследований реакций ароматизации гексазамещенных бензвалена, призмана и бензола Дьюара $C_6(CF_3)_6$ [19].

В то же время замещенные изомеры бензола Дьюара $C_6(X)_6$, где $X = F, CH_3, CF_3$, термически

Таблица 2. Сопоставление величин потенциальных барьеров реакций ароматизации изомеров бензола и гексафторбензола общей формулы $C_6(CF_3)_6$

Изомер	Величина потенциального барьера реакции, ΔE , кДж/моль		Период полупревращения $\tau_{1/2}$, ч, при $t = 170^\circ C$ [19]
	C_6H_6	C_6F_6	$C_6(CF_3)_6$
Бензол Дьюара	99.51	114.47	135
Призман	208.21	96.36	$9 < \tau_{1/2} < 135$
Бензвален	112.90	11.03	9
Бициклопропенил	156.75	8.66	–

более стабильны по сравнению с незамещенным бензолом Дьюара. Известно, что период полупревращения ($\tau_{1/2}$) реакции термической ароматизации гексазамещенного бензола Дьюара $C_6(CF_3)_6$ составляет 135 ч при температуре $170^\circ C$ [19]. Реакция ароматизации гексаметилбензола Дьюара $C_6(CH_3)_6$ при температуре $120^\circ C$ характеризуется периодом полупревращения в 105 ч [1]. Тогда как в аналогичной реакции с участием незамещенного бензола Дьюара период полупревращения составляет всего 48 ч при комнатной температуре. Сопоставляя представленные выше кинетические данные реакций ароматизации гексазамещенных бензолов Дьюара $C_6(X)_6$, где $X = H, CH_3, CF_3$, можно сделать вывод о возрастании термической стабильности рассмотренных соединений в указанном ряду заместителей. Этот факт, возможно, объясняется увеличением стерических напряжений при скелетной трансформации в ароматических системах, содержащих более объемные заместители.

Отмеченная большая устойчивость замещенных бензолов Дьюара открывает возможности для их синтетического и прикладного применения. Например, фотохимическое превращение замещенного бензола Дьюара в замещенный бензол находит свое применение в фотонике и голографии [20, 21]. Кроме того, количественное превращение замещенного бензола Дьюара в замещенный бензол в мягких условиях является перспективным для получения труднодоступных в классическом органическом синтезе производных бензола [22].

Отметим, что термическая изомеризация изомеров бензола существенно связана с существованием найденного основного состояния изомера **4**.

При отсутствии изомера **4** образование изомеров **5** и **6** из бензвалена **2** было бы невозможным, так как величины $\Delta(5^\#-2) = 377.03$ кДж/моль и $\Delta(4^\#-2) = 355.24$ кДж/моль превышают потенциальный барьер $\Delta(3^\#-2) = 112.90$ кДж/моль термической изомеризации бензвалена в бензол. Существование изомера **4**, образующегося из бензвалена при величине потенциального барьера $\Delta(2^\#-2) = 187.99$ кДж/моль, обеспечивает более мягкие условия дальнейшей термической изомеризации в изомеры **5** и **6** [$\Delta(5^\#-4) = 265.71$ кДж/моль и $\Delta(4^\#-4) = 243.91$ кДж/моль].

Косвенными подтверждениями существования изомера **4** является регистрация методом ЯМР [18, 23] образования бензвалена при термической изомеризации призмана, а также трехступенчатый механизм термической изомеризации изомера **5** в бензол через образование промежуточного призмана [24]. Сходная структура показана [25] при теоретическом исследовании термической изомеризации замещенного бензола Дьюара.

Интересно отметить, что образование промежуточного изомера **4** открывает возможность термической изомеризации бензвалена в фульвен **8** через переходные состояния $7^\#$, $8^\#$ с потенциальными барьерами, величина которых не превышает $\Delta(2^\#-2) = 187.99$ кДж/моль.

Отметим, что представленные на рис. 3 пути термической изомеризации бензола и его изомеров запрещены по симметрии, однако, как отмечалось [1], имеющиеся экспериментальные данные подтверждают протекание таких процессов. На основании полученных результатов можно утверждать, что предложенный метод нахождения про-

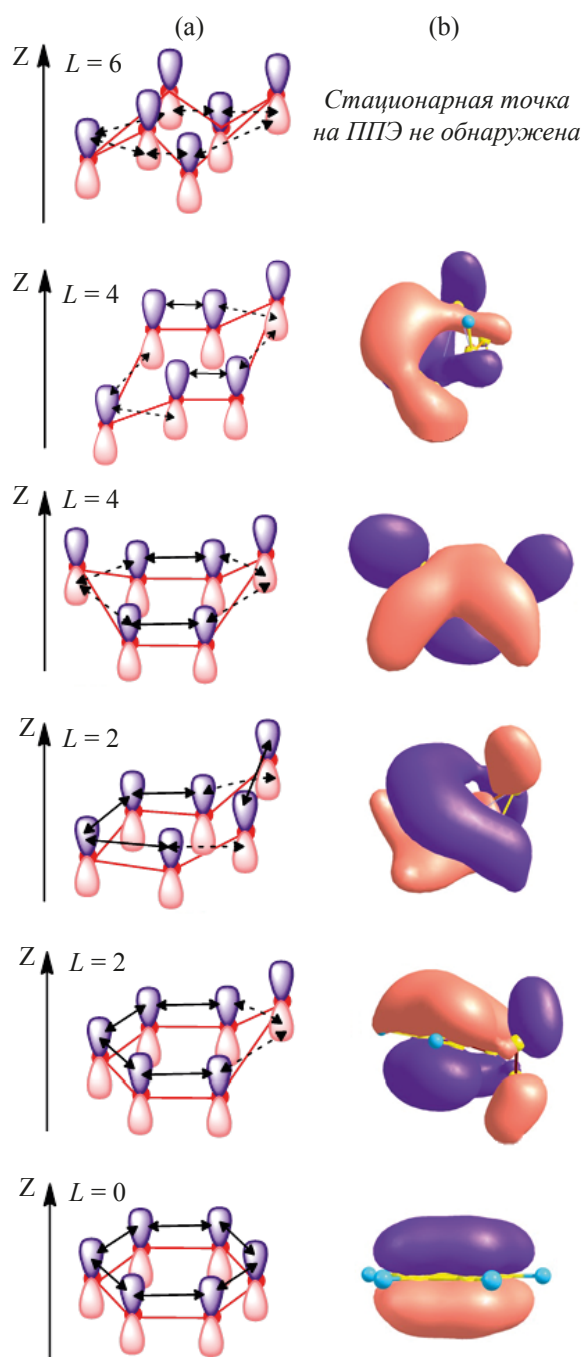


Рис. 4. Схемы трансформации исходной нижней связывающей МО сопряженной системы для пространственных структур (а) [6]-аннулена; (б) структуры нижней связывающей МО, найденные из расчетов

пространственных структур переходных состояний, исходя из свойств сопряженной системы p -электронов в [6]-аннулене, позволяет построить и обосновать схему термической изомеризации бензола и его изомеров, не противоречащую имеющимся экспериментальным данным. В связи с этим заме-

тим, что предложенный метод определения пространственных структур основного и переходных состояний [N]-аннуленов открывает новый путь прогнозирования и интерпретации продуктов термической изомеризации. Так, например, для [8]-аннулена существует 96 изоспектральных графов, поэтому спектр продуктов термической изомеризации достаточно многообразен [26].

Возвращаясь к вопросу трансформации сопряженной системы p -электронов в молекулярных системах, соответствующей изоспектральным графам, отметим, что предложенный метод прогнозирования пространственных структур возможных переходных состояний основывается на всех возможных разбиениях внутри молекулы исходной сопряженной системы электронов на подсистемы различной протяженности. Суммарный стабилизирующий эффект совокупности образовавшихся сопряженных подсистем меньше, чем стабилизирующий эффект исходной сопряженной системы. Однако он оказывается достаточным, чтобы реализовалось то или иное переходное состояние. Качественно стабилизирующий эффект при трансформации сопряженной системы p -электронов может быть охарактеризован числом узлов инверсии знака базисных атомных волновых функций в нижней связывающей МО сопряженной системы на основании предположения о сохранении ориентации p_z -АО.

На рис. 4 представлены схемы трансформации исходной нижней связывающей МО для всех найденных пространственных структур [6]-аннулена. Из рис. 4 видно, что при сохранении ориентации p_z -АО образование трехмерных пространственных структур приводит к появлению отрицательных интегралов перекрывания между соседними атомами. Это обстоятельство можно объяснить появлением узла инверсии знака базисных атомных волновых функций в нижней связывающей МО сопряженной системы p -электронов.

Установленная реальность существования изомеров [N]-аннуленов с сопряженными подсистемами p -электронов различной протяженности может существенно расширить поле поиска лигандов в металлоорганических комплексах в том случае, если имеются благоприятные электронные и геометрические факторы взаимодействия сопряжен-

ной подсистемы лиганда и центрального атома. Примером является синтез (η^6 -гексаметилбензол)-(η^4 -гексаметилбензол)рутения(0), один из лигандов которого, как следует из рентгеноструктурных данных, представляет собой, исходя из длин C–C связей гексагона, структуру, промежуточную между бензолом Дьюара и переходным состоянием $3^{\#}$ [27]. Сообщается [28] о синтезе многочисленных комплексов гексаметилбензола Дьюара с хлоридами и карбонилами переходных металлов $M(C_6H_6)$, где $M = PdCl_2, PtCl_2, Cr(CO)_4, Mo(CO)_4, W(CO)_4, Rh(CO)_4$.

ВЫВОДЫ

Предложенный метод определения пространственных структур основного и переходных состояний [N]-аннуленов, основанный на нахождении возможных разбиений исходной сопряженной системы p -электронов на сопряженные подсистемы различной протяженности с различными стабилизационными эффектами сопряжения, открывает новые подходы к молекулярному дизайну востребованных органических соединений.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scott L.T., Jones M. *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 181–203. doi 10.1021/cr60276a004
2. Minkin V.I., Glukhovtsev M.N., Simkin B.Y. *Aromaticity and Antiaromaticity: Electronic and Structural Aspects*. N.Y.: Wiley, Intersci. Publ. **1994**, 6–89.
3. Сураński М.К. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3773–3811. doi 10.1021/cr0300845
4. Горелик М.В. *Усп. хим.* **1990**, *59*, 197–228. [Gorelik M.V. *Russ. Chem. Rev.* **1990**, *59*, 197–228.] doi 10.1070/RC1990v059n02ABEH003514
5. Krygowski T.M., Szatyłowicz H., Stasyuk O.A., Dominikowska J., Palusiak M. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 6383–6422. doi 10.1021/cr400252h
6. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347–1363. doi 10.1002/jcc.540141112
7. Gleiter R., Treptow B., Irgartinger H., Oeser T. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2787–2791. doi 10.1021/jo00089a024
8. Katz T.J., Roth R.J., Acton N., Carnahan E.J. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7663–7664. doi 10.1021/jo990883g
9. Kaplan L., Willzbach K.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3291–3292. doi 10.1021/ja01014a086
10. Willzbach K.E., Ritscher J.S., Kaplan L. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1031–1032. doi 10.1021/ja00980a053
11. Tamelen E. v E., Pappas S. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3297–3288. doi 10.1021/ja00903a056
12. Katz T.J., Acton N. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2738–2739. doi 10.1021/ja00789a084
13. Billups W.E., Haley M.M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1989**, *28*, 1711–1712. doi 10.1002/ange.19891011233
14. Billups W., Haley M., Boese R., Bläser D. *Tetrahedron.* **1994**, *50*, 10693–10700. doi 10.1016/S0040-4020(01)89261-9
15. Balaban A.T., Simon Z. *Rev. Roum. Chim.* **1965**, *10*, 1059–1092.
16. Balaban A.T. *Polycyclic Arom. Comp.* **2004**, *24*, 83–89. doi 10.1080/10406630490424124
17. Gonzalez C., Schlegel H.B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523–5527. doi 10.1021/j100377a021
18. Oth J.F.M. *Recl. Trav. Chim. Payes-Bas.* **1968**, *87*, 1185–1195. doi 10.1002/recl.19680871012
19. Barlow M.J., Haszeldine R.N., Hubbard R. *J. Chem. Soc. (C)*. **1970**, 1232–1237. doi 10.1039/j39700001232
20. Breslow R., Gal P., Chang H.W., Altman L.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5139–5144. doi 10.1021/ja00950a028
21. Dracinsky M., Castano O., Kotora M., Bour P. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 576–581. doi 10.1021/jo902065n
22. Garavelli M., Bernardi F., Cembran A., Castano O., Frutos L.M., Merchan M., Olivucci M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13770–13789. doi 10.1021/ja020741v
23. Huttner G., Lange S., Fischer E.O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1971**, *10*, 556–557. doi 10.1002/anie.197105561
24. Kang J.W., Moseley K., Maitlis P.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5970–5977. doi 10.1021/ja01050a008
25. Ferrar L., Mis M., Robello D.R. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4130–4133. doi 10.1016/j.tetlet.2008.04.120
26. Gillmore J.G., Neiser J.D., McManus K.A., Roh Y., Dombrowski G.W., Brown T.G., Dinnocenzo P., Farid S., Robello D.R. *Macromolecules.* **2005**, *38*, 7684–7694. doi 10.1021/ma050348k
27. Khan A., Stucky G.D., Hawker C.J. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3937–3941. doi 10.1002/adma.200800776
28. Marsella M.J. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 944–951. doi 10.1021/ar010090s

Modeling (Prediction) the Structure of Possible Transition States of Aromatic Hydrocarbones

E. V. Rodionova*, O. B. Tomilin, and L. V. Fomina

National Research Mordovia State University, ul. Bolshevistskaya, 68, Saransk, 430005 Russia

**e-mail: rodionova_j87@mail.ru*

Received December 10, 2020; revised December 17, 2020; accepted December 19, 2020

Based on the conjugate p-electron system properties, a method is proposed for predicting possible spatial structures of aromatic hydrocarbons during their skeletal carbon transformation. The existence of the predicted spatial structures is caused by the stabilizing effect of the π -electron conjugation. The proposed method for predicting possible spatial structures was verified by DFT B3LYP/6-31G*, as well as by the RHF 6-31G basis, taking into account the electron correlation at the MR4-SDTQ on the example of benzene and hexafluorobenzene molecules. The stability of the results of the proposed method is shown regardless of the methods used for calculating the electronic structure of molecules. It is found that of all the predicted possible spatial structures, one corresponds to the ground state, and the others to transition States. Using the Gonzales-Schlegel method for finding potential barriers, schemes of thermal isomerization of benzene and hexafluorobenzene are constructed that correspond to experimental data.

Keywords: conjugation, molecular graphs, ground state, transition state, potential barrier, thermal isomerization