

ВОЗМОЖНЫЕ СКЕЛЕТНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ЦИКЛООКТАТЕТРАЕНА ПРИ ЕГО ТЕРМИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

© 2022 г. О. Б. Томилин, Л. В. Фомина, Е. В. Родионова*

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 02.09.2021 г.

После доработки 18.11.2021 г.

Принята к публикации 22.11.2021 г.

Исходя из свойств сопряженной системы р-электронов в циклических полиенах, найдены все возможные пространственные структуры переходных состояний при скелетной трансформации циклооктатетраена под действием температуры в бескислородной атмосфере. Существование переходных состояний обуславливается различными уровнями стабилизационного эффекта сопряжения р-электронов. Методом DFT в приближении B3LYP с использованием базисного набора 6-31G* подтверждено существование 30 переходных состояний путем исследования фрагментов поверхности потенциальной энергии и характера установленных стационарных точек. Используя метод Гонсалеса–Шлегеля нахождения потенциальных барьеров реакций, построена схема термической изомеризации циклооктатетраена, состоящая из 47 протекающих прямых и обратных реакций. Найдены их кинетические характеристики в виде величин потенциальных барьеров. Полученные результаты соответствуют имеющимся в литературе экспериментальным данным.

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

DOI: 10.31857/S0514749222040048, **EDN:** OAUFP0

ВВЕДЕНИЕ

Теоретическое построение механизма реакции органических соединений, как правило, основывается на характеристиках электронного строения молекул субстрата и реагента. Реализация взаимодействия, исходя из тех или иных сочетаний этих характеристик, часто оговаривается специальными правилами, подтверждаемыми экспериментально. Так как нахождение электронных характеристик молекул субстрата и реагента осуществляется, в основном, в приближении изолированной молекулы, то сформулированные правила взаимодействия оказываются в сильной зависимости от внешних условий реализации процесса, меняя подчас принципиально продукты взаимодействия реагирующих молекул. Причиной этого обстоя-

тельства является пространственная структура и энергия переходного состояния, которое достигается в тех или иных внешних условиях. Таким образом, в теории реакционной способности органических соединений проблема моделирования *всех возможных* переходных состояний исходных молекул в значительной степени сдерживает в настоящее время масштабный молекулярный дизайн целевых продуктов.

Обсуждая эту задачу, следует выделить значимые физико-химические взаимодействия, вызывающие структурную трансформацию исходных молекул. Естественно, что уровень значимости тех или иных физико-химических взаимодействий определяется классом рассматриваемых молекул. В качестве таких классов выделим, во-первых,

насыщенные молекулы, имеющие изолированные функциональные группы в составе как углеродного каркаса, так и каркаса с гетероатомами, во-вторых, молекулы с сопряженной системой p -электронов.

Для первого класса молекул основное значимое физико-химическое взаимодействие представляет собой трансаннулярное взаимодействие – стерическое взаимодействие. Переходные состояния, порождаемые этим взаимодействием, образуются преимущественно вращением радикальных фрагментов вокруг имеющихся простых связей. Классическим примером таких переходных состояний являются заслоненные конформации молекулы этана по отношению к заторможенным конформациям.

Можно отметить различные подходы к описанию стерических взаимодействий, а именно: модели пересекающихся парабол и пересекающихся кривых Морзе [1], модель конусных углов Толмана [2], стереоатомная модель строения кристаллических веществ, опирающейся на характеристики полиэдров Вороного–Дирихле [3], модель стерических сфер [4]. Заметим, что учет стерических взаимодействий на реакционную способность молекул распространяется и на второй класс выделяемых молекул в том случае, если вращающиеся функциональные группы, не входящие в сопряженную систему p -электронов, играют ключевую роль в протекающей химической реакции.

Для второго класса молекул основное значимое физико-химическое взаимодействие представляет собой состояние сопряженной системы p -электронов. Однако, если переходные состояния ациклических молекул полиенового типа, в основном, определяются закономерностями молекул первого класса, благодаря вращению радикальных фрагментов вокруг имеющихся простых связей, то образование переходных состояний сопряженных циклических молекул требует скелетной трансформации.

В [5] на примере планарных аннуленов продемонстрирован метод построения всех возможных пространственных изомеров, в которых достигается в той или иной степени стабилизирующий эффект сопряжения p -электронов при сохранении

их перпендикулярной ориентации относительно углеродного остова. Показано, что в молекуле бензола, удовлетворяющей правилу Хюккеля, из всех возможных пространственных изомеров один является основным состоянием, все остальные – переходными состояниями. Убедительное соответствие полученных теоретических результатов и экспериментальных данных стимулирует проверку предложенного метода на других [N]-аннуленах, например, циклооктатетраене (ЦОТ). Более того, выбор ЦОТ мотивируется тем обстоятельством, что [8]-аннулен не подчиняется правилу Хюккеля, с одной стороны, и, с другой, имеет значительную теоретическую и экспериментальную библиографию о своей скелетной трансформации, проходящей в бескислородной атмосфере. По этому поводу следует отметить теоретические работы О. Костаньо и др. по последовательному и системному исследованию термической изомеризации циклооктатетраена [6–8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

А. МЕТОДЫ И МОДЕЛИ

В соответствии с методом определения структуры переходных состояний в планарных аннуленах [5] построим все возможные изоспектральные молекулярные графы плоского ЦОТ с различным четным числом L инверсии знака в системе базисных атомных орбиталей ($L = 0, 2, 4, 6, 8$), образующих нижнюю связывающую молекулярную орбиталь сопряженной системы p -электронов. Такие изоспектральные графы существуют при условии, если число возникающих в исходном графе ребер L с величиной связанности -1 будет четным $L = 0, 2, 4, 6, \dots$ (рис. 1).

Для значений $L \geq 2$ возможно построение нескольких базовых изоспектральных графов с различным распределением величины связывания -1 по связям углеродного кольца для фиксированного L . Каждый базовый изоспектральный граф может породить 1 или несколько молекулярных изоспектральных графов, отражающих пространственную структуру переходного состояния (рис. 2). Построенные молекулярные изоспектральные графы могут быть как хиральными, так и ахиральными.

Для молекулы циклооктатетраена (ЦОТ) с различными возможными значениями L можно по-

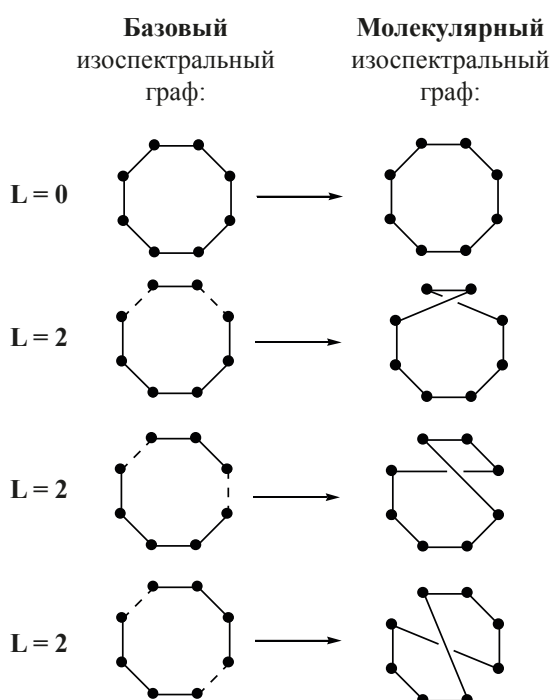


Рис. 1. Примеры изоспектральных графов для [8]-аннуленов

строить 96 различных изоспектральных молекулярных графов, которые представлены в табл. 1.

Так как образующиеся изоспектральные молекулярные графы [8]-аннулена представляют собой двумерные сети, то реальные переходные состояния, соответствующие таким графам, будут иметь неплоскую структуру с сохраняющейся ориентацией p_z -АО. Различная структура молекулярных орбиталей сопряженной системы, занятых электронами, обуславливает существование пространственных структур с различными уровнями эффекта сопряжения p -электронов.

Таблица 1. Количество изоспектральных графов ЦОТ для различных значений L

L	Общее количество изоспектральных графов	Число хиральных изоспектральных графов	Число ахиральных изоспектральных графов
0	1	1	0
2	3	3	0
4	20	8	12
6	53	10	43
8	19	10	9
Итого	96	31	65

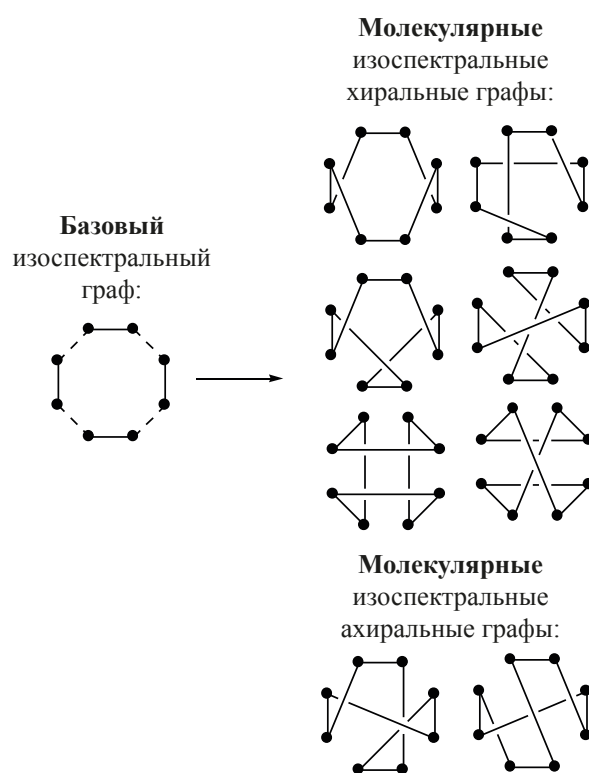


Рис. 2. Пример соотнесения между собой базовых и молекулярных изоспектральных графов для $L = 4$

Учитывая, что количество возможных молекулярных графов для ЦОТ велико (96), ограничимся исследованием молекулярных графов, которым соответствуют следующие значения L : $L = 0$ (1 граф), $L = 2$ (3 графа), $L = 4$ (20 графов). Для $L = 6, 8$ рассмотрим только некоторые из возможных: $L = 6$ (5 графов). Всего исследованы пространственные структуры, соответствующие 30 графам. Таким образом, для $L = 0, 2, 4$ исследовано существование всех возможных пространственных переходных состояний термической изомеризации циклооктатетраена.

Б. ЭНЕРГИИ ПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ

Исследование ППЭ в рамках используемого метода показывает, что для всех рассмотренных пространственных изомеров, соответствующих изоспектральным графам молекулы ЦОТ, найдены стационарные точки, причем все найденные стационарные точки соответствуют переходным состояниям (количество мнимых колебательных частот равно 1).

Для $L = 0$ молекулярному графу соответствуют два плоских переходных состояния, имеющих выровненные (D_{8h}) и альтернирующие (D_{4h}) длины C–C связей, что соответствует результатам [6]. Некоторое различие в характере сопряжения p -электронов обуславливает различие в полной энергии данных изомеров: полная энергия изомера симметрии D_{4h} меньше, чем полная энергия изомера симметрии D_{8h} . Такое соотношение величин полных энергий в данных изомерах может быть обусловлено эффектом Яна–Теллера.

На рис. 3 представлены полные энергии TS x (x – номер переходного состояния) ЦОТ. Как видно из представленных данных, исследованные переходные состояния циклооктатетраена по величине полной энергии распадаются на несколько групп, каждая из которых соответствует определенному значению L : TS1(a), – $L = 0$; TS2–TS4 – $L = 2$; TS5–TS24 – $L = 4$; TS25–TS31 – $L = 6$. Соотнесение переходных состояний найденным изоспектральным графам проводилось на основе анализа пространственных структур TS x .

Из данных рис. 3 следует, что полная энергия переходных состояний монотонно увеличивается как внутри группы с фиксированным значением L , так и с ростом величины L . Интервалы изменения энергии TS x внутри группы не превышает 10.1 кДж/моль для $L = 2, 4, 6$. При переходе из группы с $L = 2$ в группу с $L = 4$ полная энергия увеличивается на 15,7 кДж/моль, из с $L = 4$ в группу с $L = 6$ – на 18.0 кДж/моль. Этот результат обуславливает возможность реализации различных путей термической трансформации ЦОТ при относительно равных температурах.

В. ТЕРМИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛООКТАТЕТРАЕНА ПРИ $L = 0$

Экспериментальные исследования C_8H_8 показывают, что реально существующий циклооктате-

раен имеет неплоскую форму углеродного остова в конфигурации *ванна* [6], которая способна к автоизомеризации через плоские изомеры симметрии D_{4h} или D_{8h} . Стабильность такой геометрической структуры циклооктатетраена, имеющего 8 p_z -электронов, определяется следствием правила Хюккеля, установленного для π -электронного сопряжения.

Проведенные расчеты также показывают, что наиболее устойчивой геометрической структурой ЦОТ является конформация *ванна*, которая является основным состоянием. Плоская конформация [8]-аннулена является антиароматической с точки зрения правила Хюккеля и, таким образом, представляет собой переходное состояние. Однако, отсутствие узлов в нижней молекулярной π -орбитали делает его наиболее устойчивым среди других возможных переходных состояний. Молекулярный граф с $L = 0$ имеет две плоских пространственных реализации в виде переходного состояния TS1(a) симметрии D_{4h} (аннулен с чередующимися двойными связями) и переходного состояния TS1(б) симметрии D_{8h} (аннулен с выровненными связями). Разница в энергиях переходных состояний $\Delta E[TS1(a)–TS1(б)]$ равна 15.12 ккал/моль.

Известно, что для циклооктатетраена в конформации «ванна» характерны процессы инверсии цикла и миграции двойных связей, энергии активации которых, согласно литературным данным, составляют 10–12 [6, 9–12] и 13–15 [6, 9, 12] ккал/моль, соответственно. Сопоставление имеющихся экспериментальных данных с результатами исследования ППЭ циклооктатетраена, представленных на рис. 4, позволяет

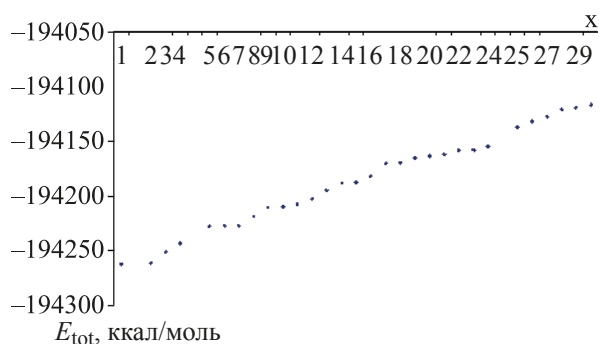
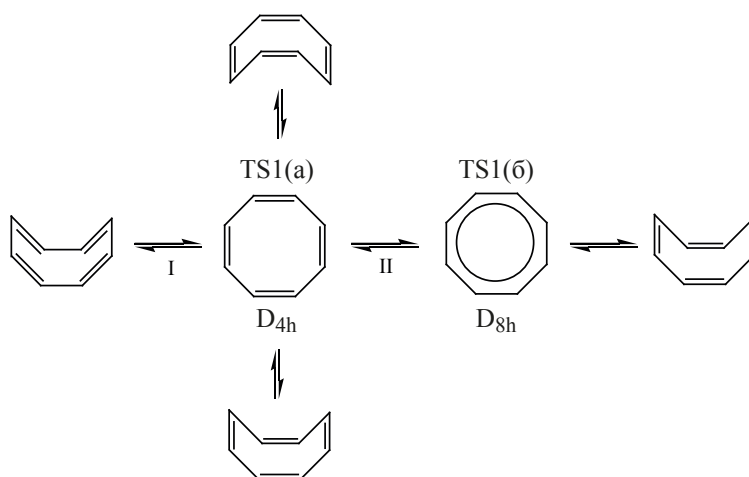


Рис. 3. Величины полной энергии переходных состояний (TS x) циклооктатетраена

Схема 1



описать механизмы процессов структурной изомеризации ЦОТ «самого в себя» следующей схемой 1.

Как видно из представленной схемы 1, инверсия цикла ЦОТ осуществляется через образование переходного состояния TS1(a) симметрии D_{4h} с потенциальным барьером $\Delta E[\text{TS1(a)}-\mathbf{M1}]$, равным 9.85 ккал/моль, что соответствует экспериментальному значению.

Миграцию двойных связей в молекуле ЦОТ можно представить в виде двухстадийного процесса, показанного на схеме 1. На первой стадии (I) образуется переходное состояние с альтернирующими связями TS1(a). Вторая стадия (II) представляет собой валентную таутомеризацию переходного состояния TS1(a) в конформацию «ванна» через образование плоского переходного состояния TS1(б) с полностью делокализованными π -электронами.

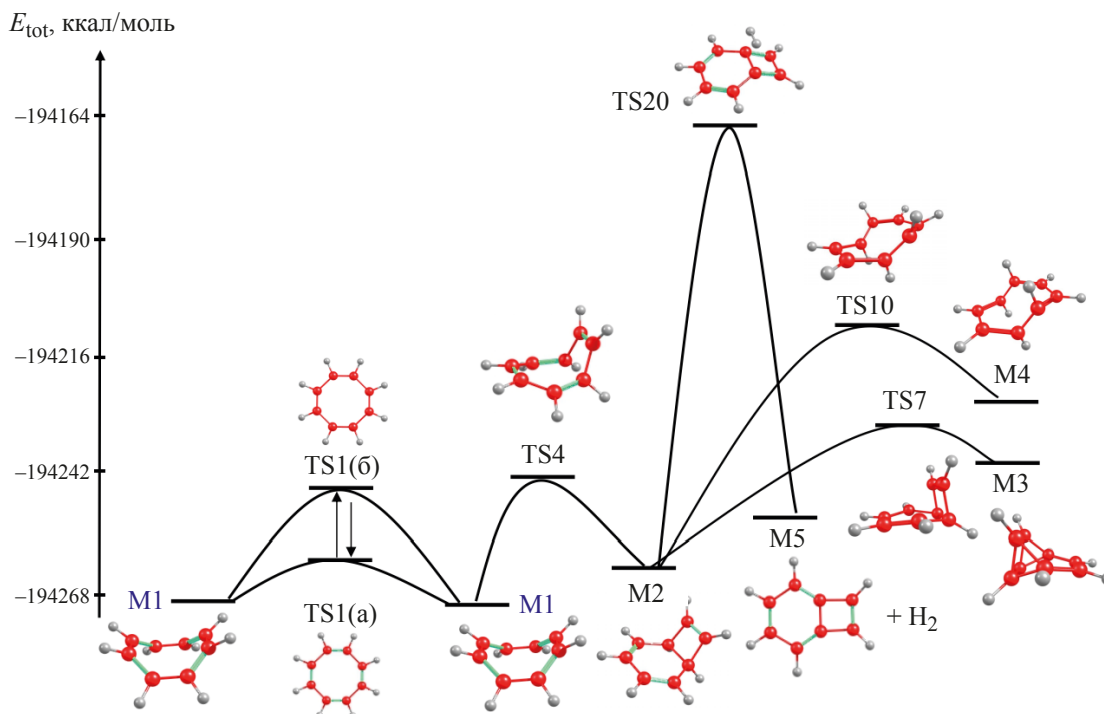


Рис. 4. Пути термической изомеризации циклооктатетраена в продукты **M2**, **M3**, **M4**, **M5**

Скорость процесса миграции двойных связей определяется лимитирующей второй стадией. Как видно из представленной схемы 1 и рис. 4, величина барьера активации лимитирующей стадии $\Delta E[\text{TS1(б)}-\text{TS1(а)}]$ составляет 15.12 ккал/моль, что соответствует экспериментальным данным [6, 9, 12].

Г. ТЕРМИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛООКТАТЕТРАЕНА ПРИ $L \geq 2$

Как отмечалось в ряде экспериментальных исследований [6, 10, 13–17], циклооктатетраен способен к термическим скелетным трансформациям в бескислородной атмосфере, образуя новые изомерные стабильные продукты. Например, сообщается о реакции валентной изомеризации циклооктатетраена (**M1**) в бицикло[4.2.0]окта-2,4,7-триен (**M2**) [10], в тетрацикло[4.2.0^{2.8}.0^{5.7}]октен (**M3**) [13], в семибульвален (**M6**) [6, 14] и бицикло[2.2.2]окта-2,5,7-триен (баррелен) (**M7**) [6].

Используя полученные данные о возможных переходных состояниях, можно построить следующие непротиворечивые пути термической изомеризации ЦОТ (**M1**) в идентифицированные продукты:



представленные на рис. 4 и подтвержденные процедурой IRC. В табл. 2 представлены величины потенциальных барьеров для процессов, показанных на рис. 4.

Таблица 2. Величины потенциальных барьеров ΔE процессов TSx-My термической изомеризации циклооктатетраена^a

Процесс TSx-My	ΔE , ккал/моль	Процесс TSx-My	ΔE , ккал/моль
$\text{TS1(а)}-\mathbf{M1}$	9.85	$\text{TS7}-\mathbf{M3}$	11.48
$\text{TS1(б)}-\mathbf{M1}$	24.98	$\text{TS10}-\mathbf{M2}$	53.21
$\text{TS1(б)}-\text{TS1(а)}$	15.12	$\text{TS10}-\mathbf{M4}$	6.40
$\text{TS4}-\mathbf{M1}$	28.93	$\text{TS20}-\mathbf{M2}$	98.83
$\text{TS4}-\mathbf{M2}$	19.45	$\text{TS20}-\mathbf{M5}$	78.38
$\text{TS7}-\mathbf{M2}$	35.77		

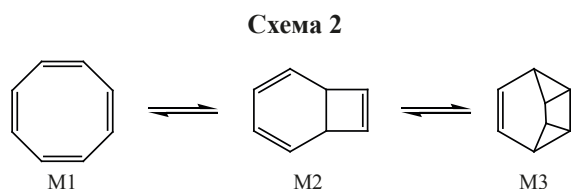
^a x – номер переходного состояния, y – номер молекулы в основном состоянии

Проведенные расчеты подтвердили возможность скелетной трансформации ЦОТ (**M1**) в бицикло[4.2.0]окта-2,4,7-триен (**M2**). Величина потенциального барьера указанного процесса $\Delta E(\text{TS4}-\mathbf{M1})$, составляющая 28.93 ккал/моль [6, 10] соответствует имеющимся экспериментальным данным (28.10 ккал/моль) [6, 10]. Как видно из рис. 4 и табл. 2, обратный процесс изомеризации **M2** в ЦОТ характеризуется меньшим значением энергии активации, что обеспечивает условия протекания указанной реакции даже при низких температурах [6]. Полученный результат подтверждается литературными данными. Значение энергии активации, полученной по результатам кинетических исследований реакции превращения бицикло[4.2.0]окта-2,4,7-триена в ЦОТ в температурном интервале от -20 до 0°C (18.7 ± 0.8 ккал/моль) [6, 13], совпадает с рассчитанной нами величиной потенциального барьера $\Delta E(\text{TS4}-\mathbf{M2})$, равной 19.45 ккал/моль.

Как видно из рис. 4, бицикло[4.2.0]окта-2,4,7-триен (**M2**) может подвергаться дальнейшей скелетной трансформации, приводящей к образованию тетрацикло[4.2.0^{2.8}.0^{5.7}]октена (**M3**) через образование переходного состояния TS7 .

В [13] представлены кинетические характеристики процесса термической изомеризации циклооктатетраена **M1** в **M3** в температурном интервале $100-400^\circ\text{C}$. Отмечено, однако, что в указанных условиях продукт **M3** не был выделен в устойчивом состоянии. Авторы [13] предположили следующую двух стадийную схему процесса (схема 2).

Согласно [13], образование тетрацикло[4.2.0^{2.8}.0^{5.7}]октена (**M3**) осуществляется по меха-



низму внутримолекулярного циклоприсоединения Дильса–Альдера бицикло[4.2.0]окта-2,4,7-триена (**M2**) с энергией активации 37 ± 3 ккал/моль. Рассчитанный нами путь термической изомеризации **M1** в **M3** ($\text{M1} \rightarrow \text{TS4} \rightarrow \text{M2} \rightarrow \text{TS7} \rightarrow \text{M3}$) полностью подтверждает предложенной в [13] механизм. Экспериментальное значение энергии активации реакции образования бицикло[4.2.0]окта-2,4,7-триена (37 ± 3 ккал/моль) совпадает с рассчитанным значением потенциального барьера лимитирующей стадии $\text{M2} \rightarrow \text{TS7} \rightarrow \text{M3}$ (35.77 ккал/моль).

Обратный процесс термической изомеризации **M3** в **M1** характеризуется существенно меньшим значением потенциального барьера активации ($\Delta E[\text{TS7} - \text{M3}]$ 11.48 ккал/моль). Таким образом, неудивительно, что тетрацикло[4.2.0^{2,8}.0^{5,7}]октен нестабилен к воздействию температуры, и не был выделен в условиях проведения реакции, описанных в [13].

В настоящей работе также рассмотрены два других направления скелетной трансформации ЦОТ с участием бицикло[4.2.0]окта-2,4,7-триена (**M2**), протекающих параллельно процессам образования **M3**. Первый путь включает термическую изомеризацию **M2** в конформацию *кресло* **M4** через переходное состояние TS10:



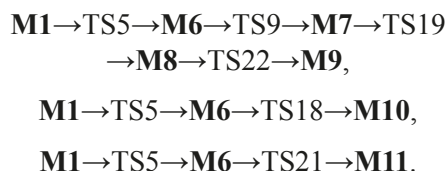
Второй – реакцию дегидрирования **M2** с образованием бицикло[4.2.0]окта-1,3,5,7-тетраена (**M5**):



Как видно из табл. 2 и рис. 4 реакция скелетной трансформации **M2** в **M4** имеет худшие кинетические (большее значение энергии активации) и термодинамические (менее устойчивый продукт) по сравнению с параллельной реакцией образования **M3**, рассмотренной выше. Таким образом, образование продукта **M4** не обеспечивается ни кинетическими, ни термодинамическими факторами.

Реакция дегидрирования бицикло[4.2.0]окта-2,4,7-триена характеризуется довольно высокой энергией активации: $\Delta E(\text{TS20} - \text{M4})$ 98.83 ккал/моль. Однако, продукт **M5** отличается большей термодинамической устойчивостью, по сравнению с **M3**. Этот факт может способствовать образованию **M5** в условиях термодинамического контроля, то есть при высоких температурах.

На рис. 5 показаны пути термической изомеризации ЦОТ (**M1**), протекающих с участием семибульвалена (**M6**):



В табл. 3 представлены вычисленные величины потенциальных барьеров ΔE процессов $\text{TSx} - \text{My}$, представленных выше.

Как известно, реакция термической изомеризации циклооктатетраена в семибульвален протекает при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$ [8]. Причем экспериментальное значение энергии активации, равное 42.2 ± 0.2 ккал/моль [8, 13], близко к величине рассчитанного потенциального барьера $\Delta E(\text{TS5} - \text{M1})$ 45.12 ккал/моль.

Электронная структура семибульвалена, в которой σ -связи сочленены с двумя сопряженными системами π -связей указывает на возможность протекания в соединении сигматропной перегруппировки – перегруппировки Коупа. Формально эта перегруппировка включает разрыв трехчленного цикла семибульвалена с последующей миграцией π -связей и замыканием нового трехчленного цикла. Полученные результаты явно указывают на описанный механизм перегруппировки. Как видно из рис. 4, семибульвален способен к автоизомеризации через переходное состояние TS2, которое образуется в результате разрыва связи C–C в трехчленном цикле семибульвалена.

Из литературных данных известно, что в семибульвалене перегруппировка Коупа может осуществляться даже при температурах ниже 100°C . Легкость протекания перегруппировки Коупа в семибульвалене подтверждается низким барьером активации $\Delta E(\text{TS2} - \text{M6})$ указанного процесса, со-

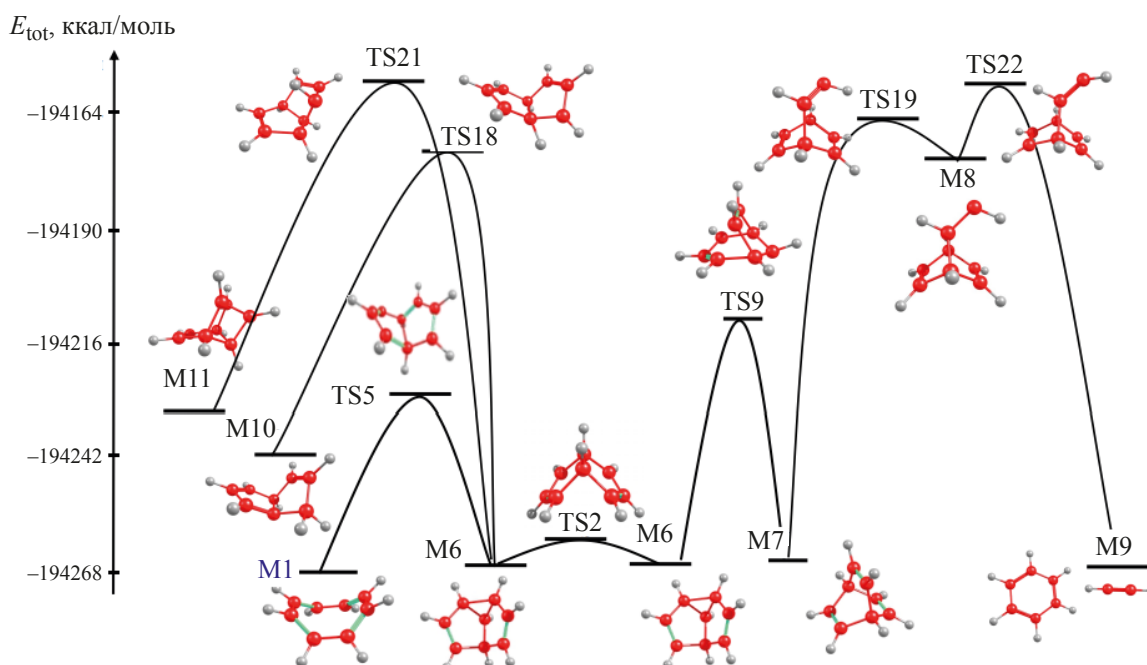


Рис. 5. Пути термической изомеризации циклооктатетраена в продукты **M6**, **M7**, **M8**, **M9**, **M10**, **M11**

ставляющем всего 5.58 ккал/моль (табл. 5). По разным литературным данным эта величина меняется в интервале 4.8–6.4 ккал/моль [6, 14]. Хотя структура TS2 относится к переходным состояниям, малое число узлов в структуре нижней связывающей МО допускает некоторый стабилизирующий эффект сопряжения в такой системе, который, при наложении дополнительных условий может способствовать переходу TS2 в основное состояние. Следует отметить, что предположение о возможности стабилизации рассмотренного переходного состояния высказывалось Гофманом, Дьюаром, Шлейером и др. [14]. Например, Шлейером с со-

трудниками расчетными методами предсказано стабильное состояние комплексов TS2 с ионами Li^+ . Отметим, что экспериментально показано существование металлоценов с лигандами TS1(б) [14].

Известно, что семибульвален (**M6**) может изомеризоваться в баррелен (бицикло[2.2.2]окта-2,5,7-триен) (**M7**) фотохимическим путем [6]. Данные, представленные на рис. 5 и табл. 5, указывают на возможность осуществления этой реакции в условиях термического синтеза через образование переходного состояния TS9. Как видно из

Таблица 3. Величины потенциальных барьеров ΔE процессов TSx–My термической изомеризации циклооктатетраена^a

Процесс TSx–My	ΔE , ккал/моль	Процесс TSx–My	ΔE , ккал/моль
TS5–M1	45,12	TS9–M6	56,48
TS5–M6	39,66	TS9–M7	52,46
TS2–M6	5,58	TS19–M7	98,58
TS18–M6	96,6	TS19–M8	7,66
TS18–M10	75,55	TS22–M8	14,81
TS21–M6	104,36	TS22–M9	108,87
TS21–M11	75,43		

^a x – номер переходного состояния, y – номер молекулы в основном состоянии

табл. 3 барьер активации указанной реакции $\Delta E(\text{TS9-M6})$ составляет 56.48 ккал/моль. Обратная реакция характеризуется приблизительно таким же значением барьера активации $\Delta E(\text{M7-TS9})$ 52.46 ккал/моль. Сопоставление с барьером активации процесса ЦОТ \rightarrow семибульвален (45.11 ккал/моль), протекающей при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$ [8], позволяет предположить возможность термической изомеризации семибульвалена в баррелен и обратно при температурах выше 300°C .

В [13] отмечалось, что в результате пиролиза баррелена (M7) при высоких температурах образуются бензол и ацетилен (M9) в равных количествах. Как показали расчеты, реакция протекает в две стадии. Активационный барьер лимитирующей стадии реакции $\Delta E(\text{TS19-M7})$ 98.58 ккал/моль существенно превышает активационный барьер конкурирующей реакции изомеризации баррелена в семибульвален. Однако, бензола и ацетилена отличаются высокой стабильностью и их образование может осуществляться в условиях термодинамического контроля.

На рис. 5 также представлены пути термической изомеризации семибульвалена (M6) в 1,3а-дигидропентален (M10) и тетрацикло[3.3.0^{2,4}.0^{3,6}]-окта-7-ен (M11). Однако, высокие барьеры активации (96.60 и 104.36 ккал/моль), а также относительно низкая термодинамическая стабильность продуктов этих реакций по сравнению с конкурирующей реакцией скелетной трансформации семибульвалена в баррелен, не обеспечивают необходимые условия для практической реализации указанных процессов.

Таким образом, предварительное резюме полученных результатов показывает: во-первых, моделирование возможных переходных состояний удовлетворительно описывает экспериментальные процессы термической изомеризации циклооктатетраена в идентифицируемые продукты, во-вторых, моделирование возможных переходных состояний с трансформированной сопряженной системой *p*-электронов могут существенно расширить класс лигандов для металлоорганических комплексов, в том случае, если имеются благоприятные электронные и геометрические факторы сочетания лигандов и центрального атома.

Как показывает проведенное обсуждение, рассмотренные процессы термической изомеризации ЦОТ имеют сопоставимые энергии потенциальных барьеров прямых и обратных реакций. Это обстоятельство обуславливает экспериментальную идентификацию всех образующихся изомеров ЦОТ. Однако, могут существовать переходные состояния, приводящие к изомерам ЦОТ, которые очень легко превращаются в исходное соединение. Если такие соединения выступают в роли интермедиатов, то они не обеспечивают дальнейшего развития процессов термической изомеризации. Примером такого интермедиата является молекула циклооктатетраена в конформации *полукресло* (M12), структура которой показана на рис. 6. Молекула M12 образуется из ЦОТ (рис. 6) с энергией активации $\Delta E(\text{M1-TS3})$ 21.15 ккал/моль. Для обратной реакции $\Delta E(\text{M12-TS3})$ 0.69 ккал/моль.

Представления о подобных неустойчивых интермедиатах открывают возможность построения схемы процессов термической изомеризации синтезированных изомеров ЦОТ в исходный циклооктатетраен. На рисунке 6 приведены пути термической изомеризации в ЦОТ (M1) через образование интермедиата M12 для синтезированных изомеров циклооктатетраена: пентацикло[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]-октана (M16), трицикло[5.1.0.0^{2,8}]-окта-3,5-диена, (октавалена) (M18), трицикло[3.3.0.0^{2,6}]-окта-3,7-диена (M20) и тетрацикло[4.2.0.0^{2,4}.0^{3,5}]-окта-7-ена (M21). Кроме того, описаны возможные схемы изомеризации неидентифицированных экспериментально изомеров M14, M16 (октабисвален) и M17. Следует отметить, что октабисвален (M16) получен в виде замещенного производного (*Z*)-3,7-бис(фенилсульфонил)пентацикло[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]-октана [15].

Приведенные на рисунке продукты M18 и M21 имеют структурное сходство с бензваленом. Октавален (M18), гомолог бензвалена, был синтезирован из гомобульвалена [13, 16]. При температуре 60°C октавален легко изомеризуется в циклооктатетраен с периодом полураспада $\tau_{1/2}$ 5 ч [16].

Процесс термической изомеризации октавалена (M18) в циклооктатетраен (M1) осуществляется в две стадии (рис. 6):



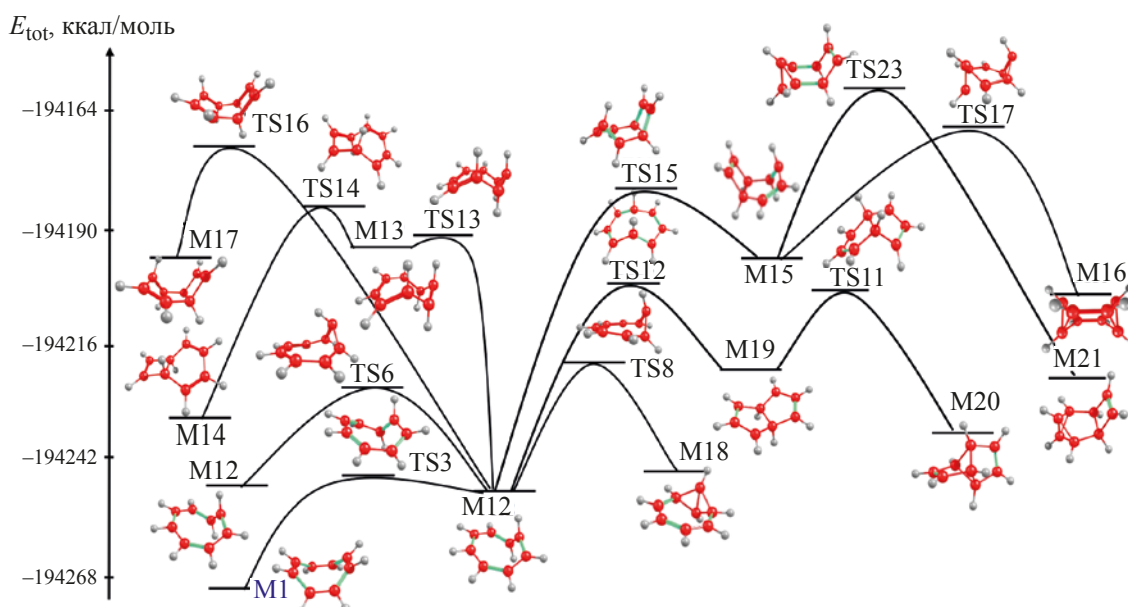


Рис. 6. Пути термической изомеризации циклооктатетраена в продукты **M12**, **M13**, **M14**, **M15**, **M16**, **M17**, **M18**, **M19**, **M20**, **M21**

Величины барьеров активации на первой и второй стадиях невелики и составляют 27.86 и 0.69 ккал/моль, соответственно. Таким образом, реакция термического превращения октавалена (**M18**) в циклооктатетраен (**M1**) является достаточно легко осуществимой, что и подтверждается экспериментальными данными [16].

Тетрацикло[4.2.0.0^{2,4}.0^{3,5}]окта-7-ен (**M21**) синтезируют из бензвалена [17]. Известно, что **M21** может подвергаться изомеризации в циклооктатетраен путем фотолиза, термолиза, а также в присутствии ионов серебра в качестве катализатора. Согласно представленным данным процесс термической изомеризации тетрацикло[4.2.0.0^{2,4}.0^{3,5}]окта-7-ена (**M21**) в ЦОТ (**M1**) включает три стадии (рис. 6), а именно: скелетную трансформацию **M21** в **M15** через переходное состояние TS23, далее превращение **M15** в **M12** через переходное состояние TS15 и скелетную трансформацию **M12** в циклооктатетраен **M1** через переходное состояние TS3 (**M21**→TS23→**M15**→TS15→**M12**→TS3→**M1**). Величины барьеров активации на второй (10.67 ккал/моль) и третьей стадиях (0.69 ккал/моль) невелики, поэтому лимитирующей является первая стадия, величина барьера активации которой $\Delta E(\text{TS23}-\mathbf{M21})$ равна 70.91 ккал/моль (табл. 4). Указанное значение $\Delta E(\text{TS23}-\mathbf{M21})$ предполагает возможность терми-

ческой изомеризации тетрацикло[4.2.0.0^{2,4}.0^{3,5}]окта-7-ена (**M21**) в ЦОТ при более высоких температурах, по сравнению с реакцией изомеризации октавалена, как отмечается в [13].

Реакционный путь термической изомеризации трицикло[3.3.0.0^{2,6}]окта-3,7-диена (**M20**) можно схематично представить схемой:



Как видно из представленной схемы и рис. 6 изомеризация продукта **M20** осуществляется в 3 последовательные стадии: скелетная трансформация **M20** в **M19** через переходное состояние TS11, превращение **M19** в **M12** через переходное состояние TS12 и скелетная трансформация **M12** в циклооктатетраен **M1** через переходное состояние TS3. Наибольшая величина барьера активации соответствует стадии термической изомеризации трицикло[3.3.0.0^{2,6}]окта-3,7-диена (**M20**) в бирадикал дигиропенталена (**M19**) и составляет 31.00 ккал/моль. Таким образом, согласно расчетам реакция должна осуществляться в условиях термолиза. Однако, литературные данные, описывающие процесс термической изомеризации трицикло[3.3.0.0^{2,6}]окта-3,7-диена (**M20**) в ЦОТ, отсутствуют. Описывается только реакция фотохимической трансформации **M20** в семибульвален и циклооктатетраен, причем механизм реакции не известен [6].

Таблица 4. Величины потенциальных барьеров ΔE процессов TSx–My термической изомеризации циклооктатерена^a

Процесс TSx–My	ΔE , ккал/моль	Процесс TSx–My	ΔE , ккал/моль
TS3–M1	21.15	TS13–M13	0.13
TS3–M12	0.69	TS14–M13	6.46
TS6–M12	24.16	TS14–M14	50.89
TS8–M12	33.45	TS15–M12	63.94
TS8–M18	27.86	TS15–M15	10.67
TS12–M12	49.57	TS23–M15	40.22
TS12–M19	19.83	TS23–M21	70.91
TS11–M19	14.75	TS17–M15	28.05
TS11–M20	31.00	TS17–M16	41.17
TS13–M12	56.54	TS16–M12	69.59
TS16–M17	19.45		

^a x – номер переходного состояния, y – номер молекулы в основном состоянии

Октабисвален (**M16**) представляет собой высоконапряженное полициклическое соединение. Хотя оксабисвален к настоящему времени не получен, синтезирован его замещенный изомер $C_8H_8X_2$, где $X = SO_2C_6H_5$. Рассчитанный путь термической изомеризации **M16** можно схематично представить следующим образом (рис. 6):



Лимитирующей является первая стадия скелетной трансформации октабисвалена в **M15** через переходное состояние TS17, величина барьера активации которой составляет 41.17 ккал/моль (табл. 4). Так как реакции термической изомеризации ЦОТ в семибульвален с барьером активации 45.12 ккал/моль, осуществляется при температуре $\sim 300^\circ C$, можно предположить, что скелетная трансформация октабисвалена с барьером активации 41.17 ккал/моль требует сходного температурного режима.

Пути термической изомеризации соединений **M14** и **M17** можно представить следующим образом:



Как видно из данных табл. 2, величины потенциальных барьеров скелетной трансформации

изомеров **M14** и **M17** в **M1** относительно невелики и достигают своего максимального значения $\Delta E(TS14-M14)$ 50.89 ккал/моль. Таким образом, существование неустойчивого интермедиата **M12** открывает возможности термической изомеризации указанных изомеров в циклооктатетраен.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расчеты электронной структуры исследуемых молекулярных систем проводились неэмпирическим методом DFT в приближении B3LYP с использованием базисного набора 6-31G* из пакета прикладных программ Firefly [18]. Характер экстремальных точек на поверхности потенциальной энергии определялся из анализа собственных значений оператора Гесса. Выбор расчетного метода обусловлен хорошим соответствием результатов расчета структурных и энергетических характеристик молекул экспериментальным данным.

Для подтверждения достоверности предполагаемых путей использовался расчет так называемой внутренней координаты реакции IRC (intrinsic reaction coordinate). Поиск IRC осуществлялся методом Гонсалеса–Шлегеля [19] (в рамках B3LYP/6-31G) из программного комплекса Firefly.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из сопряженной системы *p*-электронов [8]-аннулена при условии сохранения ориентации

p_z -АО в непланарном углеродном остове, найдены пространственные структуры возможных переходных состояний, стабилизированных различными уровнями эффекта сопряжения. Реальность предлагаемых переходных состояний при скелетной трансформации циклооктатетраена подтверждена исследованием характера соответствующих стационарных точек на поверхности потенциальной энергии.

Используя 24 найденных переходных состояния с возможной наименьшей полной энергией, построены схемы прямых и обратных реакций, протекающих при термической изомеризации циклооктатетраена в интервале температур примерно до 400°C. Достоверность предполагаемых путей подтверждена методом внутренней координаты реакции IRC (метод Гонсалеса–Шлегеля). Имеющиеся в литературе экспериментальные данные подтверждают часть найденных реакций, протекающих при термической изомеризации циклооктатетраена и отдельных стабильных его изомеров. Это соответствие носит как качественный, так количественный (оценка величин потенциальных барьеров) характер.

Естественно, что в настоящей работе не рассмотрены все возможные переходные состояния скелетной трансформации циклооктатетраена, а только те, полная энергия которых значительно не отклоняется от основного состояния ЦОТ. Это обстоятельство позволяет ожидать дальнейшей экспериментальной проверки полученных теоретических прогнозов в интервале температур, не приводящих к термической деструкции циклооктатетраена.

Представленный метод моделирования пространственной структуры переходных состояний циклических карбополиенов позволяет не только оценить все возможные энергетические характеристики переходных состояний, а, следовательно, и все возможные продукты протекающей термической изомеризации, но может служить новым теоретическим инструментом эффективного прогнозирования целевого препаративного синтеза.

Установленное соответствие теоретических результатов и экспериментальных данных позволяет предположить возможность применения предло-

женного метода моделирования переходных состояний для описания термической изомеризации полициклических сопряженных углеводородов.

Кроме того, знание пространственной структуры всех возможных переходных состояний с трансформированной сопряженной системой p -электронов может существенно расширить класс лигандов в металлоорганических комплексах, в том случае, если имеются благоприятные электронные и геометрические факторы сочетания лигандов и центрального атома. Примером реализации такого подхода могут служить металлоорганические соединения, использующие в качестве лиганда циклооктатетраен, который имеет плоскую структуру только в переходном состоянии [20].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Томилин Олег Борисович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1570-230X>

Фомина Людмила Владиславовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3971-6714>

Родионова Евгения Валерьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7921-2732>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов Е.Т. *Усп. хим.* **2000**, *69*, 166–177. [Denisov E.T. *Russ. Chem. Rev.* **2000**, *69*, 166–177.] doi 10.1070/RC2000v069n02ABEH000560
2. Müller T., Mingos D. *Transit. Met. Chem.* **1995**, *20*, 533–539. doi 10.1007/BF00136415
3. Сerezкин В.Н., Пушкин Д.В., Сerezкина Л.Б., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. *ЖНХ.* **2005**, *50*, 2019–2028. [Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B., Sevast'yanov V.G., Kuznecov N.T. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2005**, *50*, 2019–2028.]
4. Томилин О.Б., Танасейчук Б.С., Бояркина О.В. *ЖОрХ.* **2016**, *52*, 1576–1586. [Tomilin O.B., Tanaseichuk B.S., Boyarkina O.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 1576–1586.] doi 10.1134/S1070428016110051
5. Родионова Е.В., Томилин О.Б., Фомина Л.В. *ЖОрХ.* **2021**, *57*, 135–142. [Rodionova E.V., Tomilin O.B., Fomina L.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, *57*, 135–142.] doi 10.1134/S1070428021020019

6. Scott L.T., Jones M. *Chem. Rev.* **1972**, 72, 181–203. doi 10.1021/cr60276a004
7. Andrés J.L., Castaño O., Morreale A., Palmeiro R., Gomperts R. *Chem. Phys.* **1998**, 108, 203–207. doi 10.1063/1.475388
8. 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
9. Klärner F.G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3977–3981. doi 10.1002/1521-3773
10. Deslongchamps G., Deslongchamps P. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 5751–5755. doi 10.1021/acs.joc.8b00809
11. Wu J.I., Fernandez I., Mo Y., Schleyer P.v.R. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, 8, 1280–1287. doi 10.1021/ja00953a045
12. Nishinaga T., Ohmae T., Iyoda M. *Symmetry.* **2010**, 2, 76–79. doi 10.3390/sym20100076
13. Hassenrück K., Martin H-D., Walsh R. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1125–1146. doi 10.1002/chin.198951355
14. Jiao H.J., Nagelkerke R., Kurtz H.A., Williams R.V., Borden W.T., Schleyer P.v.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5921–5929. doi 10.1002/chin.199741033
15. Rücker C., Prinzbach H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, 24, 411–412. doi 10.1002/anie.198504111
16. Christl M., Lang R., Herzog C. *Tetrahedron.* **1986**, 42, 1585–1596. doi 10.1016/S0040-4020(01)87575-X
17. Leverett R.S., George E.G., Jearrold M. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 927–936. doi 10.1021/jo00426a001
18. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert, S.T., Gordon, M.S., Jensen, J.H., 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
19. Gonzalez C., Schlegel H.B. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5523–5527. doi 10.1021/j100377a021
20. Seyferth D. *Organometallics.* **2004**, 23, 3562–3583. doi 10.1021/om0400705

Possible Skeletal Transformations of Cyclooctatetraene during its Thermal Isomerization

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

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

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

Received September 2, 2021; revised November 18, 2021; accepted November 22, 2021

Based on the properties of the *p*-electrons conjugated system in cyclic polyenes, all possible spatial structures of transition states during the skeletal transformation of cyclooctatetraene under the action of temperature in an oxygen-free atmosphere have been found. The existence of transition states is due to different levels of the stabilization effect of *p*-electrons conjugation. The DFT method in the B3LYP approximation using the 6-31G* basis set confirmed the existence of 30 transition states by studying fragments of the potential energy surface and the nature of the established stationary points. Using the Gonzalez-Schlegel method for finding potential barriers to reactions, a scheme for the thermal isomerization of cyclooctatetraene was constructed, consisting of 47 direct and reverse reactions. Their kinetic characteristics are found in the form of the values of potential barriers. The results obtained correspond to the experimental data available in the literature.

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