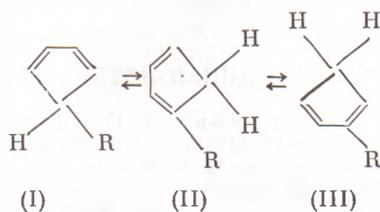


Г. А. ЩЕМБЕЛОВ, Ю. А. УСТЫНЮК, И. П. ГЛОРИОЗОВ

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ВЫРОЖДЕННЫХ
ПЕРЕГРУППИРОВОК ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА
И МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНА**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 24 VII 1973)

Характерным свойством циклопентадиена и его органических производных является способность претерпевать внутримолекулярную прототропную перегруппировку, протекающую путем 1,2-сдвига атома водорода с энергиями активации 24–27 ккал/моль⁽¹⁾. Этот процесс, открытый и исследованный В. А. Мироновым⁽²⁾, приводит к образованию равновесных смесей изомеров для замещенных циклопентадиенов.



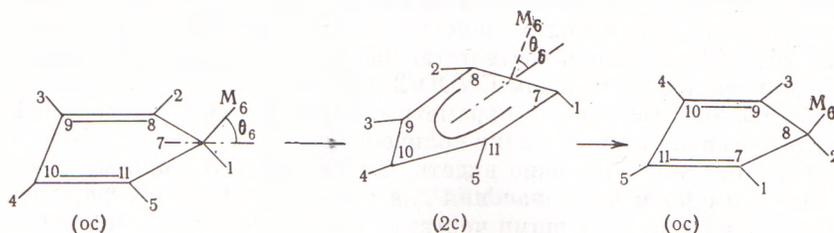
Для циклопентадиена этот процесс является вырожденным и все указанные изомеры структурно одинаковы. Миграция алкильных групп в циклопентадиенильных соединениях происходит со значительно большей энергией активации, около 40 ккал/моль⁽³⁾.

Развитие методов квантовой химии и быстрое усовершенствование ЭВМ в последние годы открыло широкие возможности для теоретического расчета механизмов химических реакций достаточно сложных молекулярных систем. Для такого расчета необходимо, чтобы квантовохимический метод удовлетворял, по крайней мере, следующим условиям: 1) рассчитанная геометрия основного состояния должна быть близкой к экспериментальной (ошибка в расчете длин связей и углов не должна превышать нескольких процентов); 2) должна получаться качественно правильная энергетика для различных каналов реакций данной молекулярной системы; 3) время счета на ЭВМ должно быть столь мало, чтобы расчет был реально выполним. В настоящее время всем этим условиям лучше всего удовлетворяет метод MINDO/2⁽⁴⁾.

Расчет химической реакции включает полную оптимизацию геометрии молекулярной системы; при этом наряду с параметрами, наблюдаемыми экспериментально, может быть получена информация о «геометрии» переходных состояний или малоустойчивых промежуточных комплексов. Расчет возможен лишь для изолированной системы молекул, для которой механизм обмена энергией со средой не специализируется. Этому приближению лучше всего удовлетворяют некоторые внутримолекулярные, в частности, вырожденные перегруппировки, которые и стали основными первоначальными объектами детальных расчетов^(5, 6).

Для вырожденных перегруппировок σ -циклопентадиенильных соединений доказано, что они совершаются путем 1,2-сдвига⁽⁷⁾. С помощью метода CNDO/2⁽⁸⁾ мы показали⁽⁶⁾, что в случае циклопентадиена перегруппи-

шировка осуществляется через переходное состояние типа 2с (M=H).



Рассчитанная энергия активации оказалась в два раза меньше экспериментальной (1). При расчете энтальпии активации миграции CH_3 -группы в 5-метилциклопентадиене было установлено — состояние 2с, имеет энергию на 7 ккал/моль ниже чем основное состояние (о.с.), что явно противоречит эксперименту (3).

Известно, что вариант метода CNDO/2, параметризованный для расчета геометрии молекул (8), приводит в целом ряде случаев к неверной относительной энергетике реакций (9, 10). В связи с этим мы провели расчет вырожденных перегруппировок циклопентадиена и 5-метилциклопентадиена с помощью метода MINDO/2 (4), специально параметризованного для расчета геометрии и энергий связи молекул.

Таблица 1

Вычисленные значения параметров для молекул C_5H_6 и $\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_3$

Параметр	C_5H_6		$\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_3$	
	о.с.	2с	о.с.	2с
$R(1,7)$	1,107	1,097	1,106	1,097
$R(2,8)$	1,097	1,094	1,097	1,094
$R(3,9)$	1,101	1,100	1,101	1,106
$R(7,8)$	1,479	1,471	1,492	1,456
$R(8,9)$	1,338	1,386	1,337	1,385
$R(9,10)$	1,443	1,401	1,446	1,418
$R(6,7)$	1,107	1,297	1,506	1,671
$\Phi(11,7,8)$	102,8	106,6	101,1	106,7
$\Phi(7,8,9)$	109,6	106,6	110,7	106,7
$\Phi(8,9,10)$	109,0	108,4	108,7	108,3
$\Phi(1,7,6)$	102,1	126,2	111,1	126,2
$\Phi(2,8,7)$	122,5	125,6	122,5	126,2
$\Phi(3,9,10)$	123,7	124,4	123,8	124,0
$\theta(1,7)$	-51,1	-12,4	-55,2	-21,4
$\theta(2,8)$	0,2	-12,4	0,0	-21,4
θ_6	51,1	72,6	55,9	68,4
Ψ_0	-0,2	-2,8	-0,9	0,0
$E(\text{эв})$	-736,0	-735,2	-896,2	-895,0
$\rho\pi(7,8)$	0,410	0,488	0,365	0,526
$\rho\pi(8,9)$	1,831	1,187	1,868	1,130
$\rho\pi(9,10)$	0,658	1,390	0,620	1,352

Результаты расчета даны в табл. 1, а нумерация атомов на приведенной выше схеме. В табл. 1 R — межъядерные расстояния в Å, Φ — плоские углы, θ — углы выхода связи из плоскости $\text{C}_7\text{C}_8\text{C}_{11}$, Ψ_0 — двугранный угол между плоскостями $\text{C}_7\text{C}_8\text{C}_{11}$ и $\text{C}_9\text{C}_{10}\text{C}_{11}$ для о.с., а для 2с между — $\text{C}_7\text{C}_8\text{C}_9\text{C}_{11}$ и $\text{C}_9\text{C}_{10}\text{C}_{11}$. Приведены также полные энергии в эв и π -порядки связей. Для циклопентадиена атом № 6 есть атом Н, а для метилциклопентадиена — атом С мигрирующей CH_3 -группы (ее геометрические параметры не приведены в табл. 1, хотя они оптимизировались). С учетом симметрии C_2 для циклопентадиена оптимизировалось 15 геометрических параметров, а для метилциклопентадиена — 20.

Рассчитанные энергии активации, найденные как разность энергий состояний о.с. и 2с, составляют 18,4 ккал/моль для циклопентадиена и 27,6 ккал/моль для метилциклопентадиена; экспериментальные значения равны 24 и 43 ккал/моль соответственно (¹, ³). Различие результатов расчета, полученных по методам CNDO/2 и MINDO/2, состоит только в энергиях активации. Остальные параметры, определенные при помощи обоих методов, совпадают практически количественно.

Из данных табл. 1 можно видеть, что большинство параметров имеют практически одинаковые значения для обеих молекул, соответственно, за исключением углов θ . Общими чертами при переходе из состояния о.с. в 2с являются: выравнивание длин связей и углов в кольце; изменение валентных углов атомов водорода в сторону значения, которое они имеют в C_5H_6 -фрагменте с симметрией C_{5v} (126°); увеличение расстояния мигрирующего атома H_6 (или атома С в CH_3 -группе) до атома C_7 приблизительно на 0,2 Å; уменьшение абсолютного значения угла наклона связи С—Н к плоскости кольца для метилового водорода; выход из плоскости кольца связей С—Н, наиболее близких к мигрирующему атому; увеличение угла θ_6 ; сохранение копланарности углеродного остова кольца; симбатность изменения π -порядков связей с длинами связей.

Таблица 2
Результаты обработки волновых функций по методу соответствующих орбиталей

	W	W ²	Q	Корни матрицы D			
				(p_z/π)	($p_x p_y / f$)	(s/f)	(π)
C_5H_6	0,76	0,57	0,48	—	—	0,71	0,84
$C_5H_5CH_3$	0,65	0,42	0,77	0,80	0,89	0,67	0,92

Обработка результатов расчета по методу соответствующих орбиталей (¹¹, ¹²) позволила установить типы электронных взаимодействий, определяющих возможность перегруппировки и различие в изменении углов θ для обеих молекул. Критерием «разрешенности» перехода (W) в этом методе является матрица $D_{ik} = \langle \psi_i^A | \psi_k^B \rangle$, где ψ_i^A — i -я занятая м.о. в геометрической конфигурации A. В нашем случае A=(о.с.), B=(2с). Диагонализировав матрицу D^+D , получим набор корней d_i . В табл. 2 приведены те корни, значения которых меньше 0,98. Там же приведена величина W, равная корню квадратному из произведения всех величин d_i , и величина $Q = N - S_p(D)$, где N — число занятых орбиталей. Из табл. 2 можно видеть, что основной вклад в возможность перегруппировки вносит взаимодействие 1s-орбиталей атомов водорода с орбиталями f, лежащими в плоскости кольца, что обусловлено изменением углов θ . Для молекулы $C_5H_5CH_3$, кроме того, изменение угла $\theta(6, C_p)$ приводит к уменьшению взаимодействия p_x, p_y -орбиталей мигрирующего углерода с f-орбиталями кольца и к увеличению взаимодействия p_x -орбитали с π -орбиталями кольца. Изменение геометрии углеродного остова кольца выражается в изменении π -орбитали. Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. McLean, P. Haynes, Tetrahedron, 21, 27 (1965). ² В. А. Миронов, Е. В. Соболев, А. Н. Елизарова, ДАН, 143, № 5, 1112 (1962). ³ S. McLean, D. M. Findlay, Canad. J. Chem., 48, 3107 (1970). ⁴ N. Bodor, M. J. S. Dewar et al., J. Am. Chem. Soc., 92, 3854 (1970). ⁵ D. T. Clark, H. Simonetta, M. J. S. Dewar, XIII Intern. Congress of Pure and Applied Chemistry, 1, Special Lectures Presented at Boston, U.S.A., 1971. ⁶ G. A. Shchembelov, Yu. A. Ustynyuk, Theoret. chim. acta, 24, 389 (1972). ⁷ N. M. Sergeyev, G. I. Avramenko et al., J. Organomet. Chem., 32, 55 (1971). ⁸ J. A. Pople, G. A. Segal, J. Chem. Phys., 44, 3289 (1966). ⁹ O. Kikuchi, Tetrahedron, 27, 2791 (1971). ¹⁰ R. Sustmann, J. E. Williams et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 5350 (1969). ¹¹ C. Trindle, J. Am. Chem. Soc., 92, 3251 (1970). ¹² H. F. King, R. E. Stanton et al., J. Chem. Phys., 47, 1936 (1967).