

Н. С. ЗЕФИРОВ

## ОБ ЭЛЕКТРОННЫХ И КОНФОРМАЦИОННЫХ ЭФФЕКТАХ В ШЕСТИЧЛЕННЫХ ЦИКЛАХ

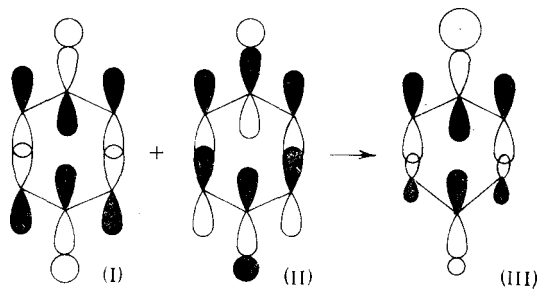
(Представлено академиком О. А. Реутовым 24 IX 1974)

Обычная трактовка электронных изменений под влиянием заместителя в молекулах соединений, не содержащих кратных связей или гетероатомов, связана с понятием индуктивного эффекта (<sup>1</sup>). Однако в литературе накоплен большой материал, показывающий, что иногда полярное влияние передается на очень большом расстоянии. Нам представляется интересным предложить новый общий подход к проблеме «дальнодействия».

В настоящее время для интерпретации химических проблем наиболее часто используется метод возмущений в сочетании с теорией «граничных орбиталей». Он является достаточно гибким, позволяет охватить широкий круг явлений и, вообще говоря, постепенно становится языком теоретической органической химии.

Ранее мы применили этот метод для интерпретации конформационных эффектов («апомерный эффект, гош-эффект» и т. д.) в этаноподобных фрагментах типа  $X_1X_2X_3Z_1Z_2X_4X_5X_6$  и сформулировали следующее правило: наличие сильного электроноакцепторного заместителя  $X_1$  в этаноподобном фрагменте приводит к уменьшению электронной плотности в транс-анти-положении к  $X_1$  (т. е. в  $X_4$ ), что в свою очередь будет стабилизировать такую поворотную конформацию, при которой  $X_4$  будет находиться наиболее электронодонорная группа или неподеленная электронная пара; в сложных случаях необходим учет взаимодействия зарядов, индуцированных за счет данного эффекта (<sup>2</sup>). Это правило позволило дать объяснение и предсказать многочисленные конформационные аномалии в шестичленных системах. В частности, учет взаимодействия зарядов позволяет объяснить аномальное конформационное поведение 1,4-дигалогенциклогексанов, что было также сделано Абрахамом и Розетти на более высоком уровне (КНДО-2 вычисления) (<sup>2, 3</sup>).

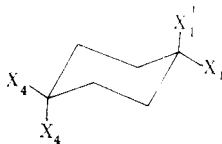
Однако конформационный вывод об 1,4-дигалогенциклогексанах можно сделать на основе другого более общего подхода.



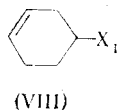
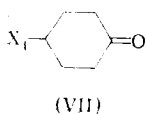
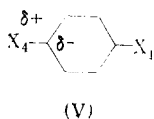
В молекуле циклогексана с симметрией  $D_{3d}$  (кресло) имеются две вырожденные в.з.м.о. типа  $E_g$ . Мы приводим упрощенный вид одной из этих орбиталей I и аналогичный н.с.м.о. II, причем а.о. положений  $X_1$  и  $X_4$  относятся к экваториальным положениям (вид этих м.о. дан по

аналогии с (4)). Эти «ленточные орбитали» (4) присутствуют и в других шестичленных системах, в том числе и в ванна-конформациях.

- IV.  $X_1 = \text{э.а.}$ -группа,  $X_1' = X_4 = X_4' = \text{H}$ .  
 VI.  $X_1 = \text{э.а.}$ -группа,  $X_4 = \text{OTs}$ ,  $X_1' = X_4' = \text{H}$ .  
 IX.  $X_1, X_4 = \text{э.а.}$ -группы,  $X_1' = X_4' = \text{H}$ .  
 X.  $X_1, X_4' = \text{э.а.}$ -группы,  $X_1' = X_4 = \text{H}$ .  
 XI.  $X_1', X_4' = \text{э.а.}$ -группы,  $X_1 = X_4 = \text{H}$ .



Рассмотрим теперь условный процесс увеличения электроотрицательности  $X_1$  (IV). Замещение атома водорода  $H_1$  электрооакцепторной (э.а.) группой  $X_1$  будем рассматривать как возмущение. Этот процесс будет приводить к смешиванию I и II (3) в направлении III (аналогичные картинки смешивания см. (5)). Учитывая симметрию м.о. и знаки коэффициентов при а.о. в I и II, такое возмущение приведет к переходу электронной плотности с экваториального  $H_4$  на  $C_4$  (V).



Изменение м.о. на аксиальном  $H_4$  несущественно в этом приближении, так как коэффициент при а.о.  $a-H_4$  равен нулю. Отсюда можно сделать следующие выводы: 1) рассмотренное смещение электронной плотности должно приводить к затруднению генерации карбениевого иона в положении 4 при наличии экваториальной э.а.-группы  $X_1$ ; 2) введение экваториальной э.а.-группы в положение  $X_1$  должно благоприятствовать введению наиболее электронодонорного заместителя (или электронной пары в предельном случае) в экваториальное  $X_4$ -положение, и наоборот.

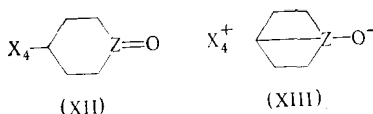
Рассмотрим экспериментальные данные по этому вопросу. Имеющиеся данные можно суммировать следующим образом.

Наличие э.а.-группы  $X_1$  резко затрудняет генерацию карбений иона (даже частичного) в положении 4. Эти данные отчетливо подтверждаются данными по сольволизу тозилатов VI (6) (э.а.-группа замедляет процесс) и восстановлению кетонов VII (7) (э.а.-группа ускоряет процесс). Интересно, что это справедливо для конформации ванна: аналогичное замедление сольволиза наблюдалось для производных норборнана и 7-оксабицикло-(2,2,1)-гептана (8). Отметим также стабильность перхлората 2,3-дикарбометокси-4-ртуть-5-метокси-7-оксабицикло-(2,2,1)-гептана (8, 9). Далее, затрудненность генерации карбениевого иона ярко проявляется в резком замедлении электрофильного присоединения к замещенным циклогексанам типа VIII \* (9, 10).

Из правила 2) очевидны следующие следствия: рассматриваемый фактор должен способствовать стабилизации цис-формы X при равновесии  $\text{IX} \rightleftharpoons \text{X}$ ; стабилизации диаксиальной формы XI при конформационном равновесии  $\text{X} \rightleftharpoons \text{XI}$ ; стабилизации аксиальной формы в кетонах VII и гетероциклах типа XII. В литературе действительно имеется довольно много экспериментальных подтверждений этих выводов (3, 12, 13). В качестве наиболее яркого примера укажем, что  $\Delta G$  ( $-65^\circ \text{C}$ ) для транс-изомера XII ( $Z = \text{S}$ ,  $X_4 = \text{Cl}$ ) как минимум равна 1; 3 ккал/мол в пользу аксиального конформера, т. е. разногласие с аддитивной схемой расчета (13) конфор-

\* Это явление трактовалось с конформационной точки зрения: замедление присоединения связывалось с аксиальной конформацией заместителя («супра-аннулярный эффект») (10). Однако позднее было показано, что стабильной является экваториальная конформация (9) и конфигурация продуктов присоединения свидетельствует о преимущественной атаке экваториальной конформации (11).

мационной энергии составляет по крайней мере 1,5 ккал/мол. На основании правила 2) легко предсказать и другие ненайденные конформационные эффекты.



Для незамещенных соединений типа XII ( $X_4=H$ ) преимущественная аксиальная конформация была экспериментально доказана<sup>(14)</sup>. Предполагается, что эта конформация появляется благодаря аттрактивному взаимодействию аксиального заместителя при Z и атомов углерода и аксиального водорода в положениях 3 и 5 (потенциальная функция типа Морзе имеет аттрактивную область при этих расстояниях)<sup>(14)</sup>. Вероятно, можно дать и альтернативное объяснение с точки зрения развиваемых представлений. В экваториальной конформации  $Z=O$  на атоме  $\delta-N_4$  (XII,  $X_4=H$ ) будет индуцироваться большой положительный заряд, отсутствующий при аксиальной конформации  $Z=O$ . Поэтому дестабилизация экваториальной конформации соединений типа XII ( $X_4=H$ ) можно связать с вкладом неблагоприятной дипольной структуры (в терминах теории резонанса структуры типа XIII).

Таким образом, предложен новый подход к объяснению электронных и конформационных эффектов в циклических системах, основанный на теории возмущений. Основная идея заключается в том, что эффект «дальней передачи» электронного влияния при пертурбационной обработке оказывается «встроенным» в форму делокализованной м.о., охватывающей молекулу циклического (полициклического) соединения.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
11 IX 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. F. Fisher, G. H. Greene, B. L. Joyner, J. Am. Chem. Soc., v. 94, 4891 (1972).  
<sup>2</sup> Н. С. Зефирова, Журн. орг. хим., т. 10, № 5, 1131 (1974). <sup>3</sup> R. I. Abraham, Z. L. Rosetti, J. Chem. Soc. Perkin Trans., Part II, 1973, 582. <sup>4</sup> R. Hoffman, P. D. Mollere, E. Heinbronner, J. Am. Chem. Soc., v. 95, 4860 (1973). <sup>5</sup> J. P. Lowe, J. Am. Chem. Soc., v. 94, 3718 (1972). <sup>6</sup> H. Kwart, T. Takeshita, J. Am. Chem. Soc., v. 86, 1161 (1964).  
<sup>7</sup> J. L. Mateos, H. Flores, H. Kwart, J. Am. Chem. Soc., v. 37, 2826 (1972). <sup>8</sup> Н. С. Зефирова, Р. С. Филагорова, Ю. К. Юрьев, ЖОХ, т. 37, № 10, 2234 (1967). <sup>9</sup> N. S. Zefirov, V. N. Chekulaeva, A. I. Belozerov, Tetrahedron, v. 25, 1977 (1969). <sup>10</sup> С. Р. Кугатова-Схемжакина, G. N. Nikolaev, N. M. Andreev, Tetrahedron, v. 23, 2987 (1967). <sup>11</sup> Н. С. Зефирова, В. Н. Чекулаева, Н. Д. Антонова, Л. Г. Гуревич, ДАН, т. 192, 567 (1970).  
<sup>12</sup> R. D. Stolow, T. W. Giants, Chem. Commun., 1971, 528. <sup>13</sup> G. Wood, C. C. Barker, A. Kligerman, Canad. J. Chem., v. 51, 3329 (1973). <sup>14</sup> J. B. Lambert, C. E. Mixan, D. H. Johnson, J. Am. Chem. Soc., v. 95, 4634 (1973).