

УГЛЕРОД С ПЛЮСОМ



Ключевые слова: карбокатион, перегруппировка, изомеризация, ЯМР.
Key words: carbocation, rearrangement, isomerization, NMR

Создание современных, экономически эффективных и экологически безопасных методов переработки природного сырья невозможно без разработки структурно-кинетической теории химических реакций. Воистину глубоко прав был выдающийся австрийский физик Л. Больцман: «Нет ничего практичнее теории». Эта теория важна и для изучения сложнейших биохимических процессов, лежащих в основе функционирования живых систем. Выдающийся вклад в развитие структурно-кинетической теории органических реакций внесла школа академика В. А. Коптюга. Им разработан подход к количественному описанию реакций изомеризации, в основу которого были положены структурно-кинетические закономерности перегруппировок карбокатионов

*Carbocations can be found everywhere,
from interstellar space to your glass of wine
P. Vogel*

Все хорошо знакомы с неорганическими катионами – частицами, несущими положительный заряд: каждый из нас ежедневно с пищей потребляет катионы натрия в составе поваренной соли – хлористого натрия. Но далеко не каждый знает, что существуют и органические катионы – *карбокатионы*, которые в общем случае могут быть представлены структурой с положительным зарядом на атоме углерода (отсюда и название «карбокатион»), связанном с тремя другими молекулярными фрагментами.

Карбокатионы не являются экзотикой. Например, действующим началом знаменитой «зеленки», следы которой иногда «украшают» наших малышей, является карбокатион. Другой пример – благородные красные вина, цвет которых обусловлен наличием в них карбокатионов. И «зеленка», и красное вино – существенные элементы нашей жизни, однако гораздо важнее роль

«Химия карбокатионов – один из важных и увлекательных разделов органической химии. Важных – поскольку карбокатионы являются промежуточными частицами большого числа ключевых „синтетических“ и „промышленных“ реакций. Увлекательных – поскольку еще два-три десятилетия назад в химии карбокатионов было слишком много непонятных, интригующих исследований, отсутствие ответа на которые сказывалось не только на уровне теоретического описания, но и на возможностях прикладного использования соответствующих процессов»

В. А. Коптюг. Из выступления в Институте органической химии АН СССР на общественном обсуждении работы, выдвинутой на соискание Ленинской премии



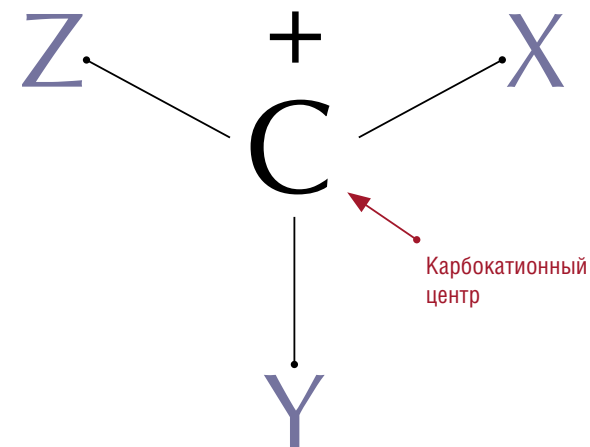
ШУБИН Вячеслав Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией изучения механизмов органических реакций Новосибирского института органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН (НИОХ). Лауреат Ленинской премии (1990). Автор и соавтор более 300 научных работ



ШТЕЙНГАРЦ Виталий Давидович – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций Новосибирского института органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН (НИОХ). Лауреат Ленинской премии (1990). Автор и соавтор более 300 научных работ



Большой цикл работ В. А. Коптюга с сотрудниками в области карбокатионной химии в 1990 г. был удостоен высшей научной награды страны – Ленинской премии.
На фото – В. Д. Штейнгарц, В. А. Бархаш, В. А. Коптюг, В. Г. Шубин



Карбокатион состоит из положительно заряженного атома углерода и трех одно- или многоатомных фрагментов. Положительно заряженный атом углерода находится в sp^2 -гибридном состоянии. Он имеет вакантную p-орбиталь, а три его σ -связи располагаются в одной плоскости

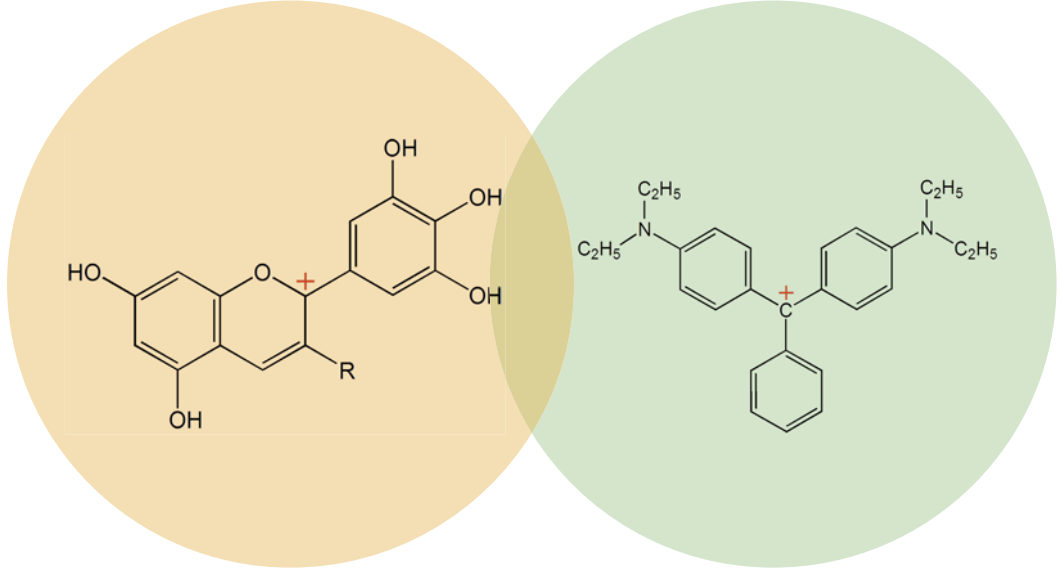
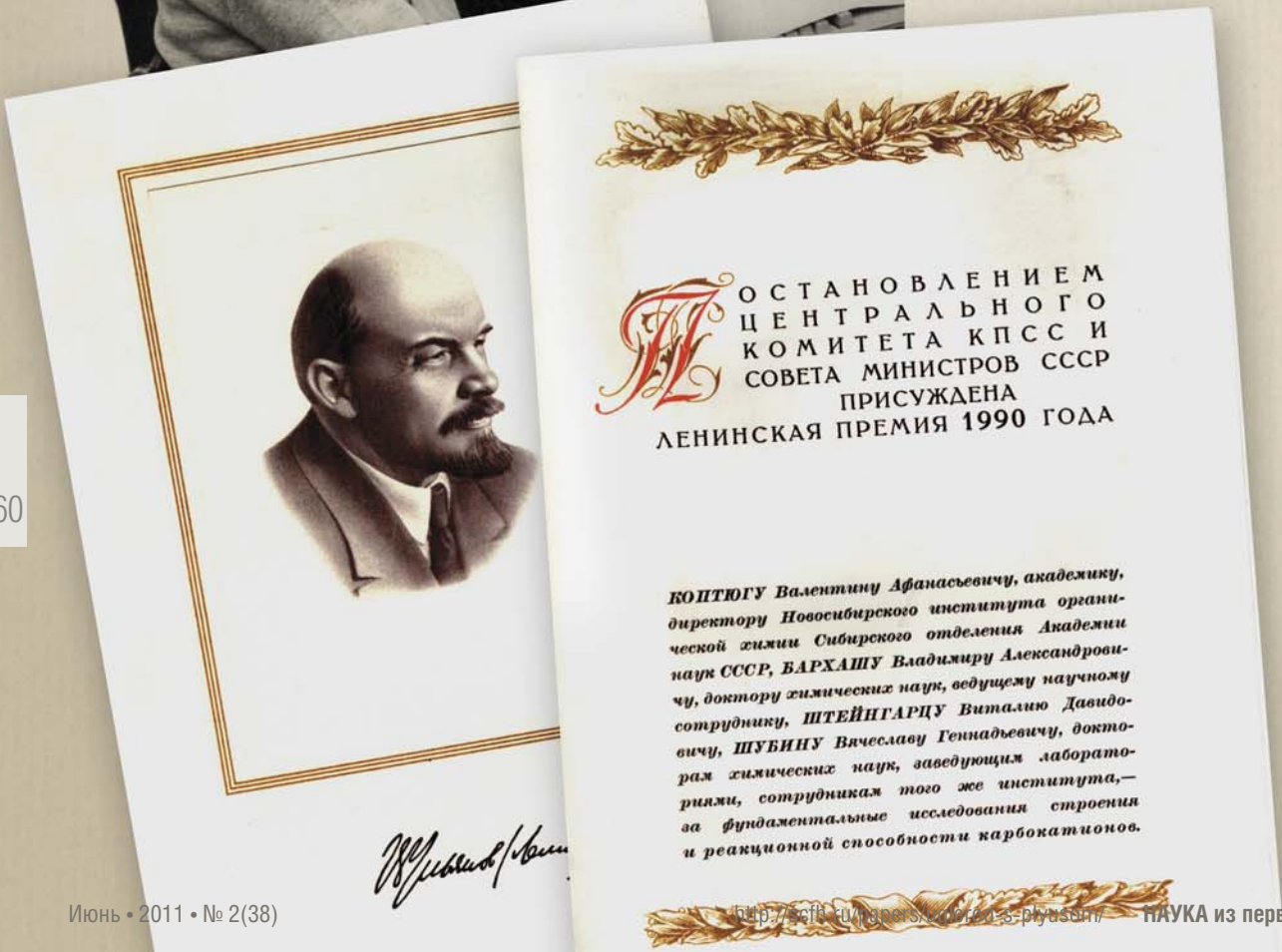
«Нехимические» превращения...

карбокатионов в других областях – от тонких биохимических процессов до многотоннажных промышленных процессов переработки нефти.

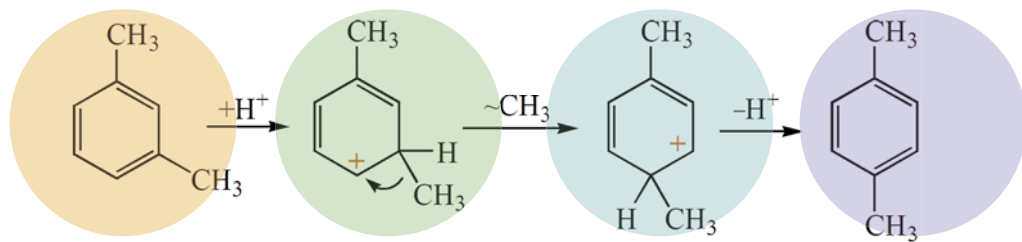
В последнем случае именно способность карбокатионов изменять свою структуру путем перестройки системы связей (претерпевать *перегруппировки*) обеспечивает превращение углеводородов с прямой углеродной цепью, не пригодных к применению в качестве моторного топлива из-за низкого октанового числа, в углеводороды с разветвленной структурой, имеющие высокое октановое число. Не случайно профессор Южно-Калифорнийского университета в г. Лос-Анджелесе Дж. Э. Ола, внесший выдающийся вклад в становление и развитие химии карбокатионов, в 1994 г. был удостоен высшей научной награды – Нобелевской премии.

Склонность карбокатионов к перегруппировкам – одно из наиболее характерных свойств этих электронодефицитных частиц, их «визитная карточка». Сосуществование в одной и той же молекуле карбокатионного центра (атома углерода с незаполненной электронной оболочкой) и находящихся по соседству с ним фрагментов, насыщенных электронами, приводит к неустойчивости структуры, что и проявляется в карбокатионной перегруппировке, в результате которой один из фрагментов перемещается к атому углерода – карбокатионному центру.

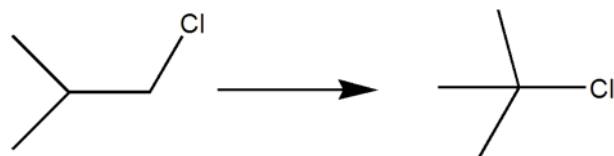
«Домашние» карбокатионы, о которых шла речь выше, чрезвычайно устойчивы: и «зеленка», и красное вино не теряют свой цвет при очень длительном хранении. Однако это приятное исключение. Обычно карбокатионы, возникая в ходе реакции, «живут»



Карбокатионы нередко встречаются в повседневной жизни: краситель, отвечающий за цвет красного вина (слева); действующее начало «зеленки» (справа)



Типичным примером карбокатионной перегруппировки является катализируемая кислотами изомеризация мета-ксилола в пара-ксилол – ценное сырье для производства полиэфирных волокон. В ходе этого превращения происходит перегруппировка первично возникающего карбокатиона



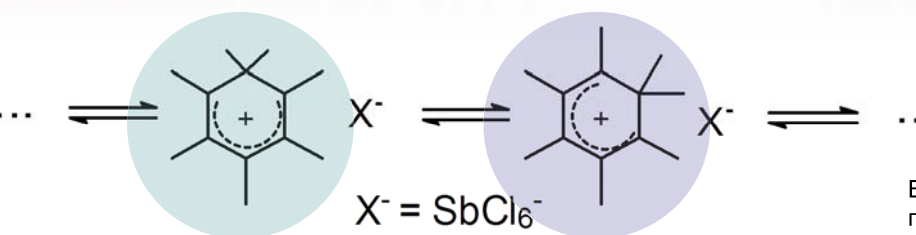
В результате карбокатионной перегруппировки происходит нежелательная для синтеза ибупрофена реакция (изобутилхлорид превращается в изомерный трет-бутилхлорид)

Склонность карбокатионов к перегруппировкам может сыграть злую шутку с теми, кто недостаточно знаком с их химическим поведением. Вспоминается случай, когда была поставлена задача разработать технологию производства изобутилбензола – исходного соединения в синтезе ибупрофена (эффективного анальгетика, не обладающего наркотическим действием). Казалось бы, чего проще: взять бензол и проалкилировать его по Фриделю-Крафтсу. Эта классическая реакция хорошо известна каждому химику-органику. Сотрудники одного из солидных московских НИИ так и сделали: ввели бензол в реакцию с изобутилхлоридом, катализируемую хлористым алюминием. Но когда полученное соединение использовали в дальнейших превращениях, в итоге получили не целевой продукт – ибупрофен, а очень похожее на него, но неактивное соединение, в котором вместо изобутильной группы была изомерная ей трет-бутильная. Как говорится: «Федот, да не тот!» В чем же была причина неудачи? Разработчики не учли склонность карбокатионов к перегруппировкам: изобутилхлорид под действием хлористого алюминия претерпевал карбокатионную перегруппировку в изомерный трет-бутилхлорид. Вступая в реакцию Фриделя-Крафтса, последний приводил к образованию не ожидаемого изобутилбензола, а изомерного трет-бутилбензола

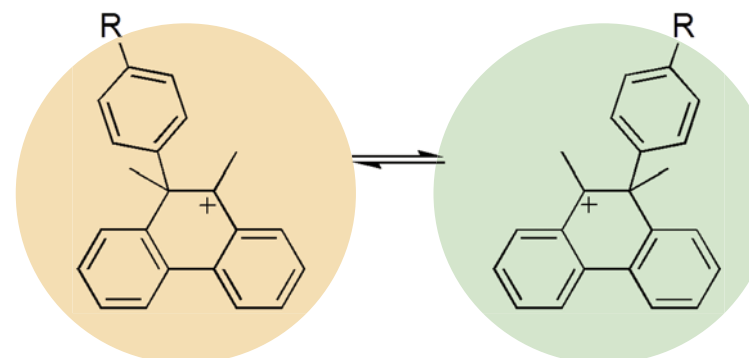
в реакционной среде ничтожные доли секунды. Каким же образом можно изучать их? На помощь приходит метод моделирования, широко использующийся в науке. Суть его состоит в том, что вместо неустойчивого реального объекта изучается его модель – достаточно стабильный аналог, отражающий существенные свойства объекта. Для определения зависимости скоростей перегруппировок карбокатионов от их строения весьма плодотворной моделью являются такие карбокатионы, время жизни которых достаточно для их изучения современными физическими методами.

Исследования школы В. А. Коптюга были основаны на подходе, заключающемся в экспериментальном определении скоростей так называемых *вырожденных перегруппировок* долгоживущих карбокатионов различных типов («туда-сюда», «карусельный» и «маятниковый»). Вырожденные перегруппировки примечательны тем, что молекула превращается в точно такую же молекулу, то есть вещество превращается не в какое-то другое, а само в себя! Эти «нехимические» процессы имеют исключительное значение, так как именно их закономерности лежат в основе современной структурно-кинетической теории. Не случайно ее автор, американский физикохимик Р. А. Маркус был удостоен Нобелевской премии.

Полученная уникальная информация о строении и реакционной способности карбокатионов не только послужила основой для предсказания скоростей органических реакций, протекающих с промежуточным образованием подобных частиц, но и открыла новые возможности для разработки эффективных подходов к управлению катионоидными органическими реакциями.



Вырожденные перегруппировки далеко не всегда следуют нашим представлениям об их поведении. Зададимся вопросом: как изменится скорость перегруппировки, если карбокатион будет находиться не в растворе, а в кристалле? Казалось бы, в кристалле молекулярные движения затруднены, и скорость перегруппировки должна быть значительно ниже, чем в растворе. Можно даже предположить, что ее вообще не будет. Однако установлено, что шестикратно вырожденная перегруппировка гексахлорантимоната гептаметилбензолония в кристалле реализуется, причем с большей скоростью, чем в растворе!



В НИОХ СО РАН под руководством В. А. Коптюга удалось сделать то, что не удавалось многим зарубежным исследователям из-за чрезвычайно высоких скоростей миграции арильных групп и из-за их склонности к образованию более устойчивых, циклических структур (так называемых фенониевых ионов). Использование для мигрирующих групп фенантренового остова обеспечило перевод реагирующей системы в область скоростей, доступных для измерения методом динамического ЯМР. Скорость перегруппировки весьма чувствительна к природе фрагментов R, присутствующих в мигрирующем фенильном кольце. При переходе от электроноакцепторной группы (R = CF₃) к электронодонорной группе (R = OCH₃) она возрастает в миллион раз!



В. А. Коптюг приложил большие усилия к тому, чтобы в НИОХ появился спектрометр ЯМР. В результате одна из московских организаций изготовила спектрометр с рабочей частотой 40 МГц. Однако этот прибор работал очень нестабильно, и в 1967 г. В. А. Коптюгу и Н. Н. Ворожцову удалось приобрести с местной выставки два замечательных спектрометра американской фирмы Varian с рабочей частотой 60 и 100 МГц (справа)



В. А. Коптюг с сотрудниками отдела физической органической химии НИОХ

...и «химическое» фото

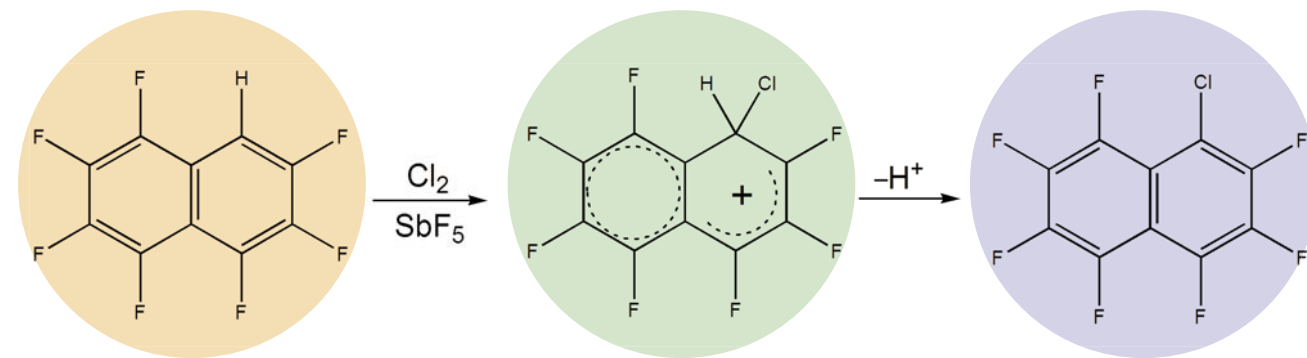
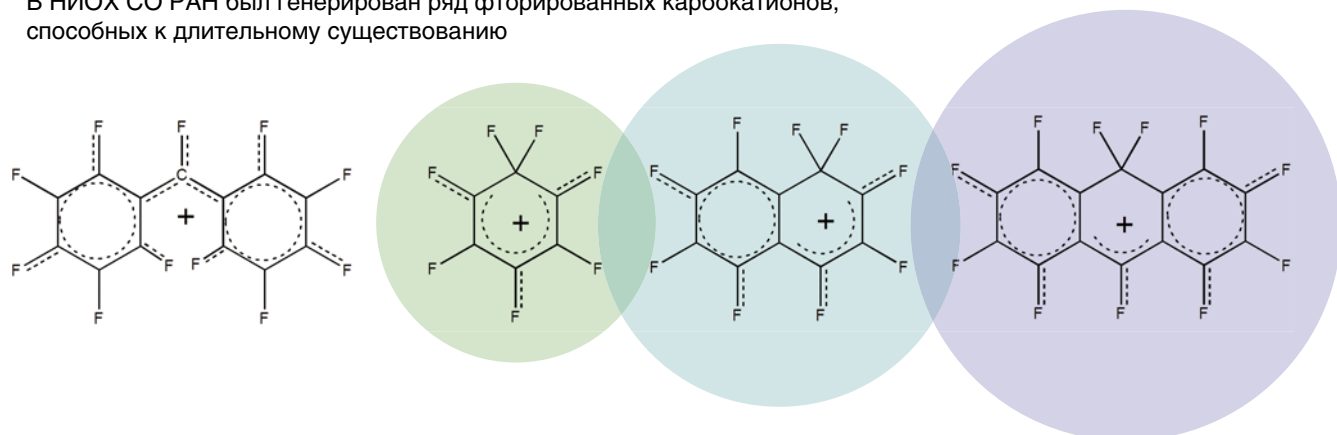
Основным методом изучения вырожденных карбокатионных перегруппировок являлся метод динамического ядерного магнитного резонанса, в котором в качестве своеобразной метки выступали ядра атомов водорода или углерода, имеющие различное окружение в молекуле и потому по-разному откликающиеся на внешнее воздействие магнитного поля.

Возможно, суть этого метода станет яснее читателю из следующего примера. Однажды в популярной телепередаче «Что? Где? Когда?» знатокам был задан такой вопрос. На фотографии, сделанной в начале XX в., изображена одна из площадей московского Кремля, на ней

хорошо видны здания, деревья, мостовая, но не видно ни души. Почему? Знатоки не смогли дать правильный ответ, они предположили, что, в отличие от наших дней, территория Кремля была закрыта для жителей города и приезжих. Однако, напротив, хорошо известно, что в те годы кремлевские площади были наиболее оживленными местами Москвы!

В чем же дело? Ответ очень прост: в те времена чувствительность фотоматериалов была столь низкой, что приходилось делать снимки с большой выдержкой, в результате чего все движущиеся объекты (люди, повозки и т. д.) сливались в «серую массу», не отличимую от мостовой!

В НИОХ СО РАН был генерирован ряд фторированных карбокатионов, способных к длительному существованию



При изучении взаимодействия 1-Н-гептафторнафталина с хлором в присутствии пентафторида сурьмы произошло крайне редкое событие – удалось наблюдать долгоживущий карбокатион, являющийся истинным интермедиатом реакции электрофильного замещения водорода

Спектрометр ядерного магнитного резонанса действует подобно такому фотоаппарату, в результате чего резонансные сигналы меняющихся местами атомов сливаются в один «усредненный» сигнал. Анализ динамики процесса слияния сигналов дает сведения о скорости обменного процесса.

Нестандартные карбокатионы

Природа атомов или молекулярных фрагментов, окружающих карбокатионный центр, оказывает сильное влияние на электронное строение и свойства карбокатиона. Какова природа этого влияния? Чем более делокализован («размазан») положительный заряд, тем меньше электростатическая энергия заряженной частицы. То есть чем больше атомов вовлечено в делокализацию заряда, тем стабильнее карбокатион.

Для каждого конкретного атома увеличение достигаемой ему доли положительного заряда эквивалентно уходу от него некоторой электронной плотности. Из школьного курса химии известно, что атомы различных элементов в разной степени склонны к тому, чтобы расстаться с электронами, а мерой этой склонности является электроотрицательность (чем она больше, тем труднее атом расстается с электронами).

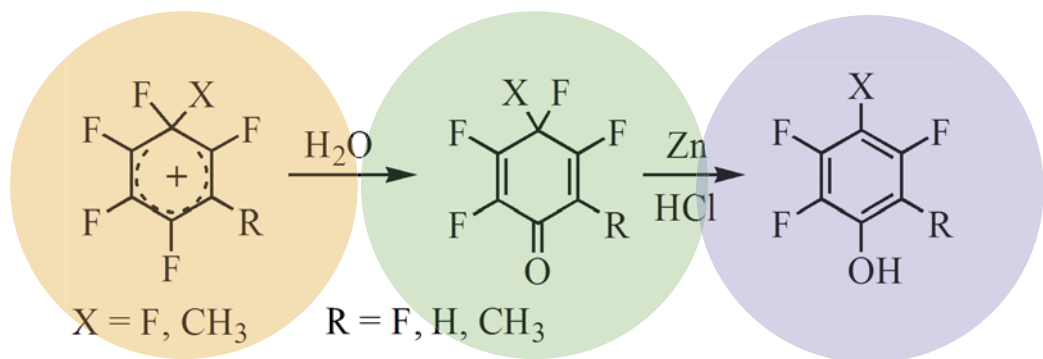
В свою очередь это означает, что чем больше электроотрицательность атомов во фрагментах, тем менее стабильным должен быть карбокатион. «Чемпионом» в шкале электроотрицательностей является атом фтора, и можно ожидать, что карбокатионы с атомами фтора, окружающими карбокатионный центр, не будут долгоживущими.

Тем не менее в цикле работ, выполненных на стыке химии карбокатионов с другим научным направлением – химией полифторароматических соединений, был генерирован целый набор долгоживущих фторированных карбокатионов. Сам факт существования поли-

перфторированных карбокатионов имеет важное значение для развития представлений о механизме многих реакций полифтораренов, позволяя трактовать их как катионоидные реакции. При этом долгоживущие полифторированные карбокатионы являются моделями, изучение которых дает возможность судить о строении и свойствах образующихся в ходе этих реакций короткоживущих карбокатионов.

Большое внимание В. А. Коптюг уделил становлению и развитию исследований в области химии карбокатионов, генерируемых из природных соединений – терпенов и их аналогов. Это было обусловлено особой ролью возобновляемого природного сырья как источника базовых соединений для тонкого органического синтеза и перспективностью использования терпеновых соединений в качестве объектов для развития структурно-кинетической теории молекулярных перегруппировок. Именно в этой области наиболее ярко проявляется роль так называемых «неклассических» карбокатионов, которые в течение многих лет изучались в НИОХ группой профессора В. А. Бархаша.

Суммируем основные достижения В. А. Коптюга и его школы в области химии карбокатионов: современными физическими методами (ЯМР, ИК-спектроскопия, РСА и др.) получена уникальная информация о строении карбокатионов, моделирующих интермедиаты практически важных органических реакций. На основе оригинальной методологии, основанной на изучении вырожденных процессов, выявлены структурно-кинетические закономерности карбокатионных перегруппировок. Заложены основы количественной теории молекулярных перегруппировок, протекающих с промежуточным образованием карбокатионов, и продемонстрирована возможность предсказания основных путей протекания перегруппировок природных соединений терпенового

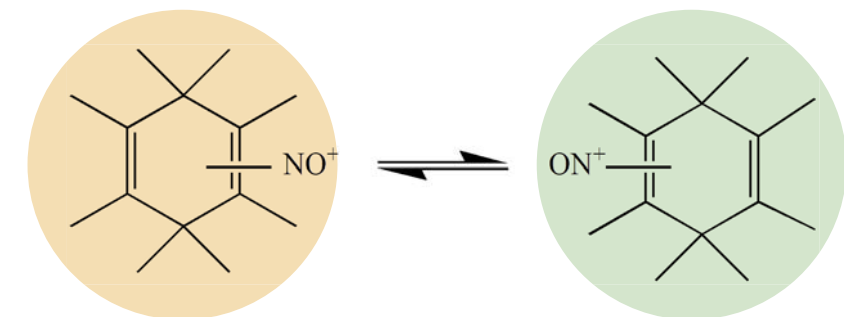


Долгоживущие полифторированные карбокатионы имеют важное значение для развития представлений о механизме катионоидных реакций полифтораренов и являются ценными реагентами в синтезе новых полифтораренов с различными функциональными группами. Изучение механизмов реакций и органический синтез неразрывно связаны и взаимно обогащают друг друга

ряда. Получена обширная информация о способности карбокатионов различных типов к химическим превращениям, что открыло новые возможности для органического синтеза.

Наряду с карбокатионами, то есть σ -комплексами, в которых мигрирующий атом или группа «привязаны» только к одному атому остова иона (своеобразная химическая «моногамия»), значительный интерес вызывают катионные π -комплексы, для которых также можно ожидать структурную жесткость, несмотря на то, что, в отличие от σ -комплексов, π -комплексы характеризуются «полигамией».

Такие катионные комплексы органических соединений играют важную роль в тонких биохимических процессах, обеспечивая высокую степень их эффективности и селективности. Известно, что так называемые «слабые» взаимодействия, в том числе приводящие к образованию π -комплексов, зачастую определяют строение и реакционную способность сложных биологических молекул. Особый интерес представляют нитрозониевые комплексы, так как молекула NO играет уникальную роль в биологических процессах.



Для π -комплекса катиона нитрозония с алкеном характерно динамическое поведение, обусловленное его вырожденной перегруппировкой. Скорость внутримолекулярного перескока группы NO от одной двойной связи к другой настолько велика, что в спектрах ЯМР наблюдаются усредненные сигналы даже при температуре -100°C !

Литература

Коптюг В.А. Избранные труды. Т. 1, кн. 1. М.: Наука, 2001, 419 с.; Т. 1, Кн. 2. М.: Наука, 2002, 460 с.; Т. 2. М.: Наука, 2003, 245 с.; Т. 3. М.: Наука, 2006, 526 с.

Borodkin G.I. and Shubin V.G. // Recent Developments in Carbocation and Onium Ion Chemistry / Ed. K.K. Laali. Washington, DC: ACS, 2007. P. 118.

Shteingarts V.D. // Synthetic Fluorine Chemistry / Eds. G.A. Olah et al. New York: John Wiley & Sons. 1992. P. 259.

Shteingarts V.D. // Carbocation Chemistry / Eds. G.A. Olah and G.K.S. Prakash. Hoboken: John Wiley & Sons. 2004. P. 159.

Shubin V.G. and Borodkin G.I. // Stable Carbocation Chemistry / Eds. G.K.S. Prakash and P.v.R. Schleyer. New York: John Wiley & Sons. 1997. P. 231.

Shubin V.G. and Borodkin G.I. // Carbocation Chemistry / Eds. G.A. Olah and G.K.S. Prakash. Hoboken: John Wiley & Sons. 2004. P. 125.

