

Хімія карбокатионів: β-метильний зсув – новий тип перегрупування катионів місткових аліциклічних вуглеводнів

Є.Г. Багрій

Інститут нафтохімічного синтезу ім. А.В. Топчієва РАН,
Російська Федерація, 119991 ГСП-1, Москва, Ленінський проспект, 29;
факс: (7-495) 633-85-20

Результати попередніх досліджень автора з вивчення кінетики й механізму ізомеризації алкіладамантанів за наявності каталізаторів кислотного типу вперше розглядаються як відкриття нового внутрішньомолекулярного перегрупування карбокатионів аліциклічних місткових вуглеводнів – 2,4-зсув метильної групи (β-метильний зсув). Доказом реалізації такого перегрупування карбокатионів є пряме й переважне утворення 1,4-диметиладамантану з 1,2-диметиладамантану без стадії утворення термодинамічно набагато стійкішого 1,3-диметиладамантану; пряме й безпосереднє утворення 1,3,6-триметиладамантану з 1,3,4-триметиладамантану з виключенням стадії утворення 1,3,5-триметиладамантану, а також інших ізомерів, виникнення яких неможливо пояснити лише вже відомими 1,2-метильними зсувами (α-метильними-зсувами). Перегрупування β-метильних зсувів реалізуються переважно у тих ситуаціях, коли виникають стеричні або електронні перешкоди для 1,2-зсуву метильної групи. Цілком можливо очікувати реалізацію перегрупування β-метильних зсувів при проведенні ізомерних перетворень вищих алкілдіамондоїдів (метилдіамантанів, метилтриамантанів тощо), які також містяться в нафтах й газоконденсатах, що можна використати як спосіб одержання їх термодинамічно малостійких ізомерів.

Структурні перетворення вуглеводнів під дією каталізаторів кислотного типу покладено в основу багатьох промислових процесів переробки нафти і газу, таких, як ізомеризація, каталітичний крекінг, гідрокрекінг, алкілування тощо. З метою розуміння та оптимізації цих процесів протягом багатьох років досліджують механізми відповідних реакцій, проводять ідентифікацію проміжних продуктів, досліджують напрями та особливості їх подальших перетворень. Одним із найважливіших досягнень таких досліджень, безумовно, слід вважати виявлення ролі карбокатионів у каталітичних перетвореннях вуглеводнів і їх похідних.

Зазначимо однак, що роботи з вивчення механізмів структурних перетворень циклічних вуглеводнів та їхніх похідних започатковано ще до відкриття карбокатионів. Серед робіт такого типу можна назвати дослідження з хімії терпенів, які інтенсивно проводились наприкінці XIX і у першій половині XX ст. Так, взаємні перетворення ізоборнеолу на камфен і навпаки, що супроводжувались рацемізацією вихідного оптично активного субстрату, привели до відкриття перегрупування Вагнера–Меєрвейна (перегрупування I-го роду) [1, 2] і перегрупування Намьоткіна (перегрупування II-го роду) [3,4], які дали змогу пояснити явище рацемізації.

Згодом, після відкриття карбокатионів, стало зрозумілим, що в основі перегрупування Вагнера–

Меєрвейна лежить реалізація внутрішньомолекулярного 1,2-алкільного зсуву (α-алкільний зсув) у виникаючому карбокатионі (схема 1, а), а перегрупування Намьоткіна передбачає реалізацію 1,2-метильного переміщення до електронodefіцитного атома вуглецю, тобто 1,2-метильний зсув у катионі (α-метильний-зсув) (схема 1, б).

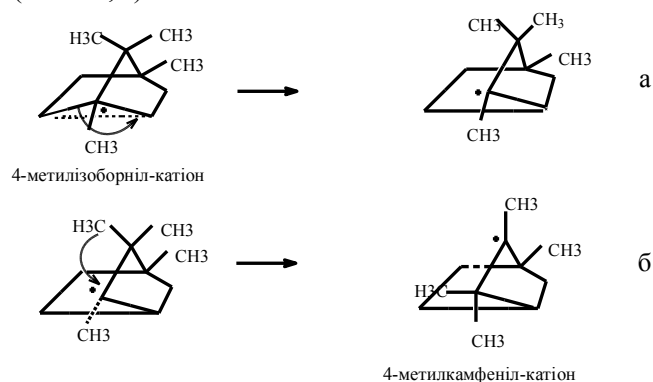


Схема 1.

З розвитком концепції гіперкоординованого атома вуглецю [5, 6], що дало змогу пояснити утворення карбокатионів безпосередньо з насичених вуглеводнів, а не лише з олефінів і функціональних похідних вуглеводнів (спиртів, галоїдоалкілів), взаємні перетворення карбокатионів широко використовували для з'ясування шляхів і напрямів перетворень в каталітичних процесах. До них належать вуглеводневі перетворення під

дією таких кислотних каталітичних систем, як комплекси на основі галогенідів алюмінію, фторсульфоокислоти, а також твердих каталізаторів – активованого оксиду алюмінію, аморфних алюмосилікатів, цеолітних каталізаторів. У результаті взаємних перетворень карбокатионів кінцевими продуктами стають термодинамічно найстійкіші структури: трициклічні насичені вуглеводні різної будови перетворюються на вуглеводні ряду адамантану, а вуглеводні вищого ступеня циклічності – на вищі діамантоїди або близькі до них термодинамічно стійкі поліциклічні структури.

З використанням механізму 1,2-гідридних і алкільних зсувів можна було прослідкувати шляхи перетворення багатьох, у тому числі й достатньо складних вуглеводневих структур. Наприклад, шлях перетворення тетрагідродициклопентадієну (2) до адамантану (3) над галогенідами алюмінію П. Шлеєр і М. Дональдсон [7], Р. Форт [8] описали схемою:

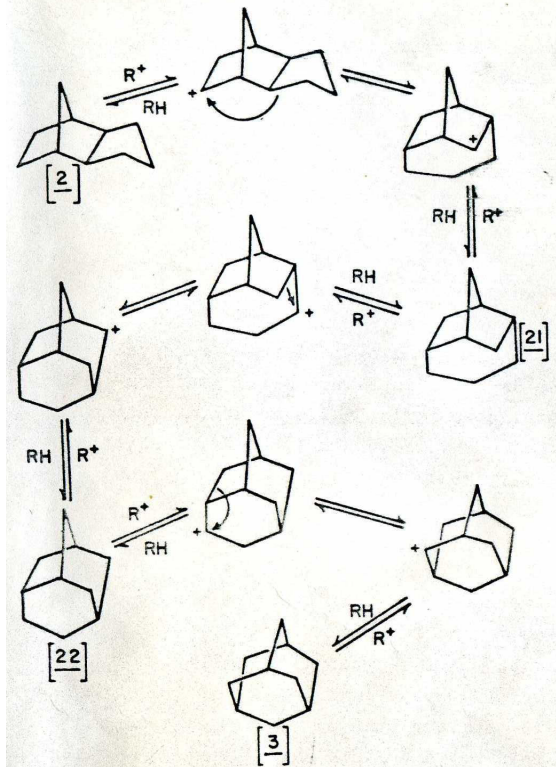


Схема 2.

Водночас при дослідженні кінетики й механізму взаємних перетворень алкіладамантанів виявилось, що концепції 1,2-гідридних та алкільних зсувів, у тому числі й 1,2-метильних, недостатньо для пояснення складу отримуваних продуктів. Ці дослідження виконано з використанням індивідуальних алкіладамантанів складу C_{12} – C_{14} , які містили метильні та інші алкільні групи, і твердих каталізаторів кислотного типу, переважно, гамма-оксиду алюмінію, активованого розбавленою сірчаною кислотою. Вивчення здійснювали із застосуванням імпульсного мікрокаталітичного методу (мікрореактор, вмонтований у газову лінію капілярного хроматографа), що дало змогу спостерігати пере-

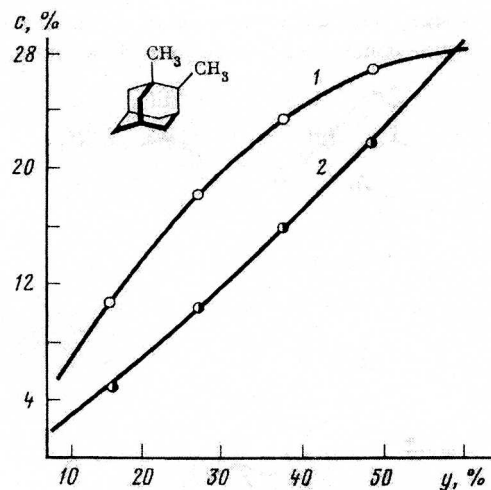


Рис. 1. Залежність концентрації ізомерів (с) у продуктах реакції від конверсії вихідного вуглеводня (у) при ізомеризації 1,2-диметиладамантану: 1 – 1,4-ДМА (цис + транс), 2 – 1,3-ДМА

творення та аналізувати склад продуктів при дуже низьких (менш за 1 %) конверсіях в температурному діапазоні 190–220 °С. Високий ступінь розбавлення реакційного середовища воднем або гелієм, що використовували як газ-носіє (величина проби, яку вводили мікрошприцом не перевищувала 10 мкмоль), виключав можливість перебігу бімолекулярних реакцій, а відносно невисока температура – утворення продуктів деструкції. Експериментальні результати цих досліджень викладено в докторській дисертації та монографії автора [9, 10] а також у працях [11–13]. Нижче наведено деякі з цих результатів.

Так, при ізомеризації 1,2-диметиладамантану (1,2-ДМА) замість очікуваного, виходячи з можливості реалізації відомого 1,2-метильного зсуву, 1,3-диметиладамантану (1,3-ДМА) у продуктах реакції серед ізомерів переважав, особливо на ранніх етапах процесу, 1,4-диметиладамантан (1,4-ДМА), при цьому його концентрація в декілька разів перевищувала рівноважну. Далі, в процесі перетворення вихідного 1,2-ДМА в інтервалі конверсій від нуля до 50 % і вище вміст 1,4-ДМА у продуктах реакції постійно перевищував вміст 1,3-ДМА і наприкінці цього інтервалу становив майже 28 % (рис. 1).

Якщо врахувати, що 1,3-ДМА – термодинамічно набагато стійкіший ізомер (його рівноважна концентрація становить понад 90 % від суми концентрацій усіх ізомерних алкіладамантанів складу $C_{12}H_{20}$, тоді як рівноважна концентрація суми ізомерів (цис + транс) 1,4-ДМА не перевищує 7 %) [10], то, абсолютно очевидно, що шлях від 1,2-ДМА до 1,4-ізомеру не може проходити через проміжне утворення 1,3-ДМА, тобто через два послідовних 1,2-метильних зсуви (термодинамічно набагато стійкіший ізомер 1,3-ДМА є свого роду пасткою на цьому шляху) (схема 3).

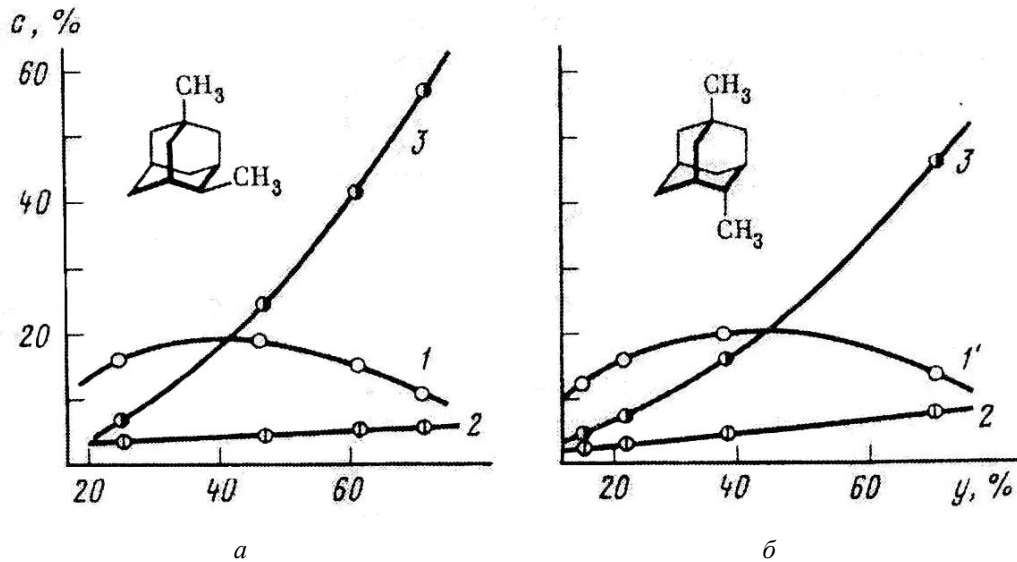
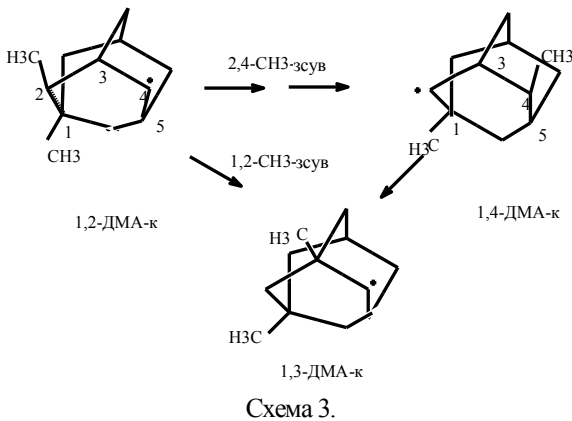
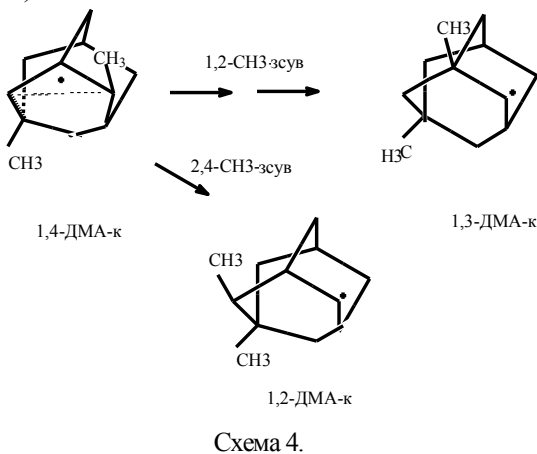


Рис. 2. Залежність концентрації ізомерів (с) у продуктах реакції від конверсії вихідного вуглеводня (у) при ізомеризації *цис* (а) і *транс* (б) 1,4-ДМА: 1 – *транс*-1,4-ДМА; 1' – *цис*-1,4-ДМА; 2 – 1,2-ДМА; 3 – 1,3-ДМА



Таким чином, тут ми спостерігаємо пряме утворення 1,4-ДМА з 1,2-ДМА, обминаючи стадію проміжного утворення термодинамічно стійкішого 1,3-ізомеру, який мав би утворитись в результаті відомого 1,2-метильного зсуву у відповідному 1,2-ДМА-карбокатионі.

Аналогічний результат отримано в процесі ізомеризації 1,4-ДМА – як *цис*-, так і *транс*-ізомерів (рис. 2, схема 4).



Як і можна було очікувати, найшвидше проходила

епімеризація (взаємне перетворення один на одного геометричних ізомерів – *цис*- і *транс*-ізомерів 1,4-ДМА) і достатньо швидко утворювався стійкий 1,3-ДМА у результаті 1,2-алкільного зсуву. Тим не менш, незважаючи на термодинамічне утруднення (1,4-ізомер відносно стабільніший, ніж 1,2-ізомер), спостерігали утворення до 5% 1,2-ДМА, що також перевищує його вміст у стані термодинамічної рівноваги. Більш того, екстраполяція до нульового ступеня перетворення показала, що 1,2-ДМА утворюється майже одночасно з 1,3-ДМА. Цікаво, що в тому випадку, коли вихідним є *цис*-ізомер 1,4-ДМА, 1,2-ДМА утворюється раніше, ніж тоді, коли виходити з *транс*-ізомеру 1,4-ДМА, і навіть раніше, ніж утворюється 1,3-ДМА (рис. 2). Це стає зрозумілим, якщо врахувати, що CH_3 -група в положенні "4" *цис*-1,4-ізомера просторово розміщена ближче до положення "2", ніж метильна група *транс*-1,4-ізомера. Висока чутливість апаратури та ефективність використаного методу дозволили спостерігати в експерименті навіть таку деталь.

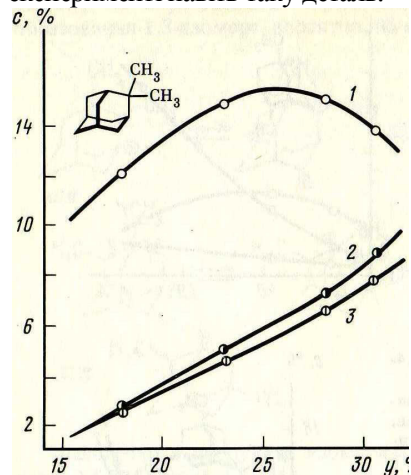


Рис. 3. Залежність концентрації ізомерів (с) у продуктах реакції від конверсії вихідного вуглеводня (у) при ізомеризації 2,2-диметиладмантану: 1 – 1,2-ДМА; 2 – 1,4-ДМА (*цис* + *транс*); 3 – 1,3-ДМА

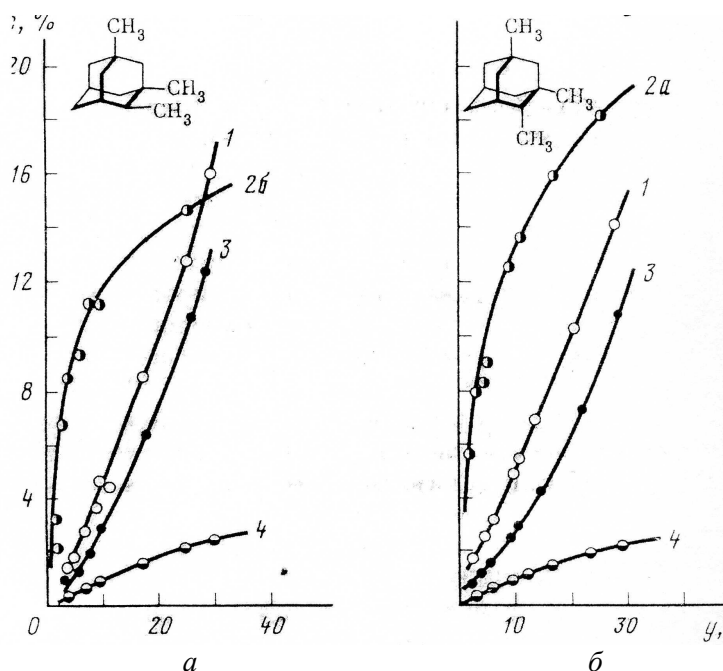


Рис. 4. Залежність концентрації ізомерів (*c*) у продуктах реакції від конверсії вихідного вуглеводня (*y*) при ізомеризації 1,3,4-диметиладамантану: 1 – 1,3,6-ТМА; 2а – *цис*-1,3,4-ТМА; 2б – *транс*-1,3,4-ТМА; 3 – 1,3,5-ТМА; 4 – 1-метил-3-етиладамантан

При ізомеризації 2,2-диметиладамантану (2,2-ДМА) (рис. 3, схема 5) на початку реакції спостерігали, як і очікувалось, утворення 1,2-ДМА (для цього достатньо одного 1,2-метильного зсуву); при конверсії 2,2-ДМА до 20 % вміст 1,2-ізомера у понад три рази перевищував вміст 1,3-ДМА і 1,4-ДМА. Водночас спостерігали вищу концентрацію 1,4-ДМА, ніж 1,3-ДМА, особливо в тому інтервалі, де початково утворений 1,2-ДМА, як видно з характеру кривої на рис. 3, почав зазнавати подальшого перетворення (приблизно після 25%-ї конверсії 2,2-ДМА). Цей експериментальний факт також чітко підтверджує пряме й переважаче перетворення 1,2-ДМА до 1,4-ДМА, тобто реалізацію β -метильного зсуву. Внаслідок надзвичайно низької термодинамічної стабільності диметиладамантани, які утримують обидві метильні групи біля вторинних атомів вуглецю, такі, як 2,4-ДМА, в ізомеризаті не з'являлись, хоча місце можливої їх появи на хроматограмі автору було відоме.

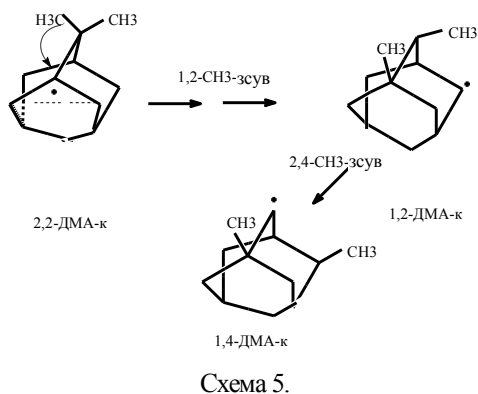


Схема 5.

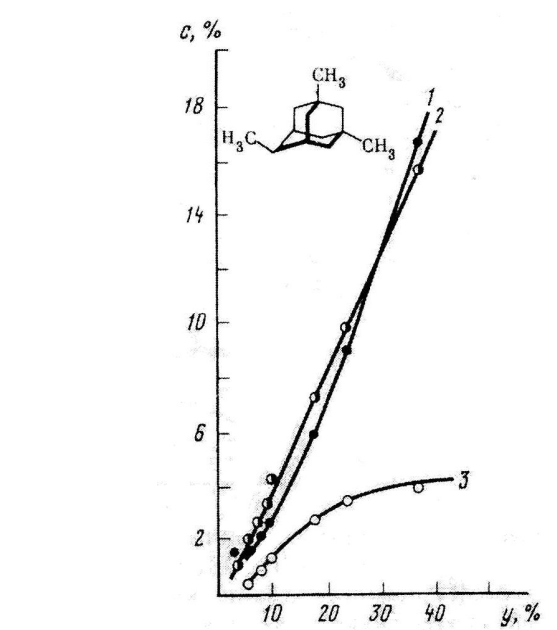


Рис. 5. Залежність концентрації ізомерів (*c*) у продуктах реакції від конверсії вихідного вуглеводня (*y*) при ізомеризації 1,3,6-триметиладамантану: 1 – 1,3,5-ТМА; 2 – 1,3,4-ТМА (*цис* + *транс*); 3 – 1-метил-3-етиладамантан

Ізомеризація 1,3,4-триметиладамантану (1,3,4-ТМА) (рис. 4, схема 6) також підтвердила описані вище особливості структурної перебудови катіонів метиладамантанів. Як *цис*-, так і *транс*-1,3,4-ТМА після епімеризації утворюють переважно 1,3,6-триметиладамантан (1,3,6-ТМА), а не термодинамічно найстабільніший (серед алкіладамантанів складу $C_{13}H_{22}$) 1,3,5-ТМА-ізомер, який міг би виникнути в результаті лише одного 1,2-метильного зсуву, виходячи з катіона 1,3,4-ДМА.

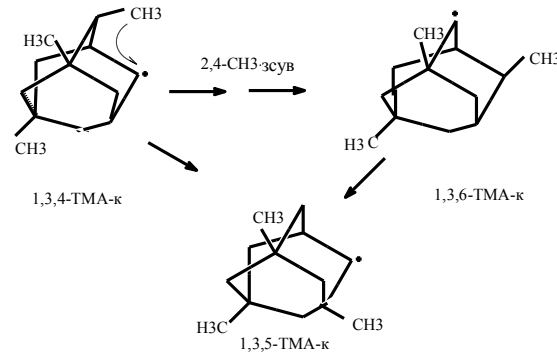
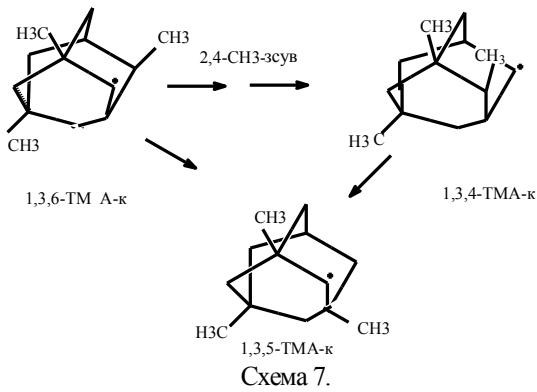


Схема 6.

У процесі ізомеризації 1,3,6-ДМА (рис. 5, схема 7) спочатку також спостерігали переважне утворення 1,3,4-ТМА, незважаючи на те, що останній термодинамічно менш стійкий, ніж вихідний вуглеводень та значно менш стійкий, ніж 1,3,5-ТМА (варто звернути увагу на те, що за значної різниці в їх термодинамічній стійкості обидва останні ізомери містяться у продуктах реакції приблизно в однакових концентраціях, принаймні до 35 % ізомеризації вихідного 1,3,6-ДМА).



Вивчено також кінетику ізомеризації термодинамічно найстійкіших алкіладамантанів складу C_{12} і C_{13} , а саме 1,3-ДМА та 1,3,5-ТМА. У цих експериментах умови проведення реакції були найжорсткішими: 220-240 °С і найбільша тривалість контакту. Проте, незважаючи на це, максимальна конверсія даних вуглеводнів не перевищувала 7 і 4% відповідно, тобто, як і слід було очікувати, їх залишкова концентрація не зменшувалась нижче того значення, яке допускалось станом термодинамічної рівноваги (рис. 6).

Отже, всі отримані результати однозначно підтверджують, що за структурних перетворень місткових циклічних вуглеводнів, що проходять під дією каталізаторів кислотного типу, через карбокатиони, поряд з уже відомими перегрупуваннями, а саме 1,2-гідридними, метильними та алкільними зсувами (α -зсувами) реалізуються також не спостережені раніше 2,4-переміщення метильної групи (β -метильні зсуви).

Очевидно, що нове внутрішньомолекулярне перегрупування властиве, передусім катіонам з жорсткою структурою вуглецевого каркасу, таким, наприклад, як катіони вуглеводнів ряду адамантану, однак, імовірно, може мати місце також в інших структурах, якщо 1,2-зсуви з тих чи інших причин утруднені. Щодо алкіла-

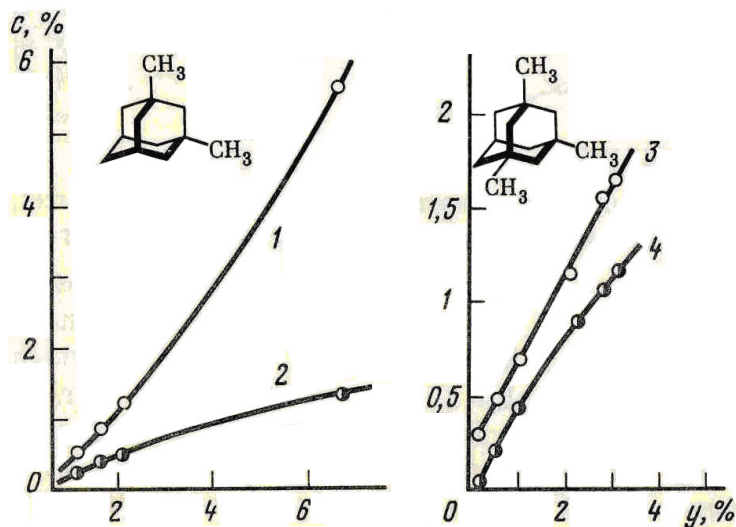
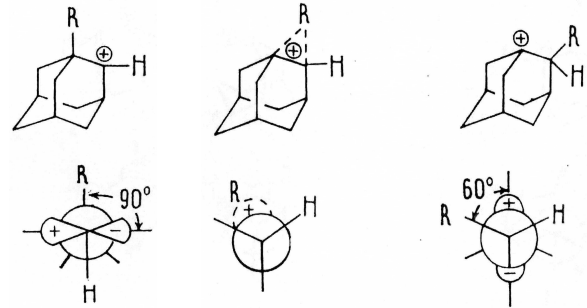


Рис. 6. Залежність концентрації ізомерів (c) у продуктах реакції від конверсії вихідного вуглеводня (y) при ізомеризації 1,3-диметиладамантану (а) і 1,3,5-триметиладамантану (б): 1 – 1,4-ДМА (цис+транс); 2 – 1,2-ДМА; 3 – 1,3,6-ТМА; 4 – 1,3,4-ТМА

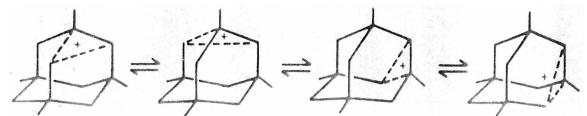
дамантил-катіонів, то, як показали Majersky Z. та співавт. [14], 1,2-гідридний і метильний зсуви утруднені внаслідок несприятливого просторового розміщення вільної орбіталі карбокатионного центру та сусідньої мігруючої алкільної групи або атома водню (кут між ними відповідно 60 і 90 градусів) (схема 8), що, ймовірно, сприяє активнішому здійсненню β -метильного зсуву.



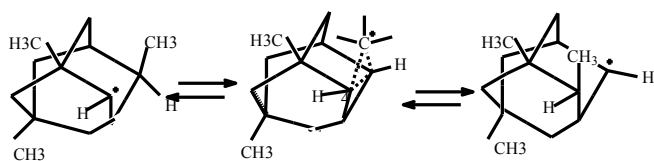
Немає, наприклад, сумніву в тому, що β -метильний зсув буде мати місце в разі каталітичних перетворень алкілпохідних вищих діамантоїдів – метилдіамантанів, метилтриамантанів та інших, що також містяться в нафтах і газоконденсатах.

Механізм реалізації перегрупування β -метильних зсувів на сьогодні остаточно не з'ясовано. Енергію активації процесу було експериментально знайдено рівною $62,7 \pm 2,1$ кДж/моль [10]. Однак отримана чітка кореляція між константою швидкості реакції та числом вільних (незаміщених) третинних атомів вуглецю в молекулі метиладамантанів свідчить про те, що лімітуючою стадією процесу є утворення третинних метиладамантилкатіонів, і відповідно, отримане значення величини енергії активації характеризує скоріш за все саме початкову стадію процесу ізомеризації – утворення карбокатионів на поверхні каталізатора.

Реалізація 2,4-алкільного переміщення в адамантил-катіонах узгоджується з результатами вивчення ЯМР¹H-спектрів 1,3,5,7-тетраметил-2-адамантильного катіона, які показали, що останній існує в вигляді ряду неklasичних іонів [15, 16], що взаємно переходять один в одного (схема 9).



Ці катіони, безумовно, беруть активну участь у реалізації β -зсувів, передусім β -гідридних зсувів. Разом з тим очевидно, що для реалізації β -метильного зсуву необхідне утворення неklasичного карбокатиона типу В із включенням у сферу делокалізації заряду метильної групи (схема 10).



В
Схема 10.

Про те, що такий процес має місце, свідчить, зокрема, експериментальний факт утворення 1-метил-3-етиладамантану при ізомеризації 1,3,4- і 1,3,6-ТМА (рис. 4 і 5), що підтверджує наявність активації та подальшої участі в процесі метильної групи.

Остаточного невирішеною залишається також питання можливої скелетної перебудови самого адамантильного каркаса, як це проходить при рідиннофазовій ізомеризації над комплексами галогенідів алюмінію (через стадію утворення протоадамантил-катиона) [7, 16]. На думку автора, за умов гетерогенного процесу ізомеризації така перебудова малоймовірна внаслідок незначної тривалості контакту та газофазного стану речовини. Підтверджує цю думку, мабуть, відсутність інших продуктів, особливо продуктів деструкції, які обов'язково в такому випадку повинні були б виникати і їх піки можна було б бачити на хроматограмах. Водночас, не ясно, чи беруть участь у процесі перегрупування активні центри поверхні каталізатора; скоріше – ні через значні стеричні перешкоди. Ці та інші питання необхідно з'ясувати в подальших дослідженнях.

1. Вагнер Е.Е., *Журн. Рус. физ.-хим. о-ва*, 1899, **31**, 680.

2. Meerwein H., *Lieb. Ann.*, 1910, **376**, 152.

3. Наметкин С.С., Брюсова Л.Я., *Журн. Рус. физ.-хим. о-ва, ч. хим.*, 1928, **60**, 265.

4. Наметкин С.С., *Исследования в области органической химии и химии нефти*, под редакцией акад. Н.М. Эмануэля, Москва, Наука, 1979, 60–86.

5. Olah G.A., Halpern Y., Shen J, Mo Y.K., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93** (5), 1256.

6. Ола Г.А., *Успехи химии*, 1975, **44** (5), 793–867.

7. Schleyer P.v.R., Donaldson M.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 4645.

8. Fort R.C., *Adamantane. The Chemistry of diamond molecules*, New York, Dekker, 1976.

9. Багрий Е.И., *Исследование углеводородов ряда адамантана Дис. ... д-ра хим. наук*, Москва, 1977.

10. Багрий Е.И., *Адамантаны: получение, свойства, применение*, Москва, Наука, 1989.

11. Багрий Е.И., Амосова Е.И., Санин П.И., *Нефтехимия*, 1971, **11** (5), 639–647.

12. Багрий Е.И., Долгополова Т.Н., Санин П.И., Там же, 1973, **13** (4), 482–486.

13. Багрий Е.И., Фрид Т.Ю., Санин П.И., Там же, 1972, **12** (6), 797–805.

14. Majersky Z., Schleyer P.R., Wolf A.P., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, (19), 5731.

15. Lenoir D., Mison P., Hyson E., Schleyer P.v.R., Saunders M., Vogel P., Telkowski A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 2157.

16. Ола Дж., Пракаш Г.К.С., Уильямс Р.Е., *Химия гиперкоординированного углерода.*, пер. с англ., Москва, Мир, 1990.

Надійшла до редакції 02.11.2011 р.

Химия карбокатионов: β -метильный сдвиг – новый тип перегруппировки карбокатионов мостиковых алициклических углеводородов

Е.И. Багрий

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Российская Федерация, 119991 ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29;
факс: (7-495) 633-85-20*

Результаты более ранних исследований автора по изучению кинетики и механизма изомеризации алкиладамантанов в присутствии катализаторов кислотного типа впервые рассмотрены как обнаружение новой внутримолекулярной перегруппировки карбокатионов алициклических мостиковых углеводородов – 2,4-перемещение метильной группы (β -метильный сдвиг). Доказательством реализации такой перегруппировки карбокатионов является прямое и преимущественное образование 1,4-диметиладамантана из 1,2-диметиладамантана, минуя стадию образования термодинамически намного более устойчивого 1,3-диметиладамантана; прямое образование 1,3,6-триметиладамантана из 1,3,4-триметиладамантана, исключая стадию образования 1,3,5-триметиладамантана, а также других изомеров, образование которых невозможно объяснить с помощью известных 1,2-метильных сдвигов (α -метильных-сдвигов). Перегруппировка β -метильный сдвига реализуется, главным образом, в тех случаях, когда возникают стерические или электронные затруднения для 1,2-перемещений метильной группы. Вполне ожидаемым является реализация перегруппировки β -метильных сдвигов при изомерных превращениях высших алкилдиамондоидов (метилдиамантанов, метилтриамантанов и др.), также содержащихся в нефтях и газоконденсатах, что может быть использовано как метод получения их термодинамически малоустойчивых изомеров.

Carbocation Chemistry: β -methyl shift – a new type of rearrangement of carbocations of bridged alicyclic hydrocarbons

E.I. Bagrii

*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr.29, Moscow, 119991 Russia, Fax:(7-495) 633-85-20*

Author's earlier research results on kinetics and mechanism of alkyladamantanes isomerization in the presence of catalysts of acid types for the first time are considered as detection of a new intramolecular rearrangement of carbocations of alicyclic bridged hydrocarbons – 2,4 – motion of methyl group (β -methyl shift, BMS). The proof of realization of such carbocations rearrangement is direct and predominant formation of 1,4-dimethyladamantane from 1,2-dimethyladamantane, without passing through the stage of formation of 1,3-dimethyladamantane, the much more thermodynamically stable isomer ; direct formation of 1,3,6-threemethyladamantane from 1,3,4-threemethyladamantane, without passing through the stage of formation of 1,3,5-threemethyladamantane and other isomers, formation of which is impossible to explain by means of known 1,2-methyl shifts (α -methyl shifts). Mainly, this rearrangement is realized in case of a steric or electronic hindrance for 1,2-motions of methyl group. Realization of BMS-rearrangement is quite expected in cases of isomeric transformations of higher alkylidiamantoids (methylidiamantanes, methylthre-amantanes, etc.), contained in petroleum and gas-condensate. This can be applied as a method of preparation of thermodynamically unstable isomers of higher alkylidiamantoids.