

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.194+542.92

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ ЕНОЛЬНЫХ
 ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ β-ТРИКЕТОНОВ

А. В. МХИТАРЯН

Ереванский государственный университет

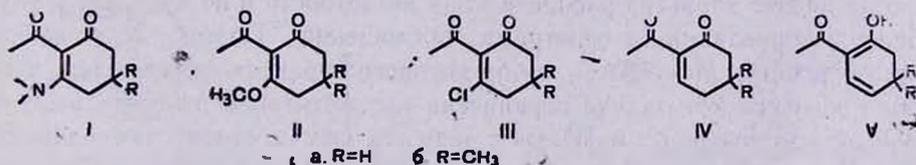
Поступило 17 II 1976

Произведен расчет изомерных структур (VI) и (VII) в π-электронном приближении методом Хюккеля. Обнаружена симбатность между экспериментальными и расчетными данными, в частности объяснена относительная устойчивость изомеров в ряду X=N,O,Cl,H, откуда следует, что основные особенности реакционной способности молекул (I—V) определяются свойствами их π-электронных систем.

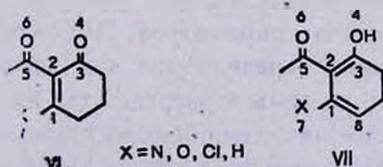
Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 15.

В последнее время наблюдается все возрастающее применение квантовомеханических расчетов к органическим молекулам. Особенно широкую известность приобрел метод молекулярных орбит в его простейшем приближении для π-электронных систем (метод Хюккеля).

Недавно в ИОХ АН СССР были синтезированы и изучены физико-химические и химические свойства соединений I—V, которые могли бы иметь изомерные структуры VI или VII.



При их исследовании выяснилось, что в ряду X=N,O,Cl,H лишь в одном случае (при X=H) преимущественно образуется VII.



Оказалось также, что реакционная способность рассматриваемых молекул находится в сильной зависимости от природы заместителя при

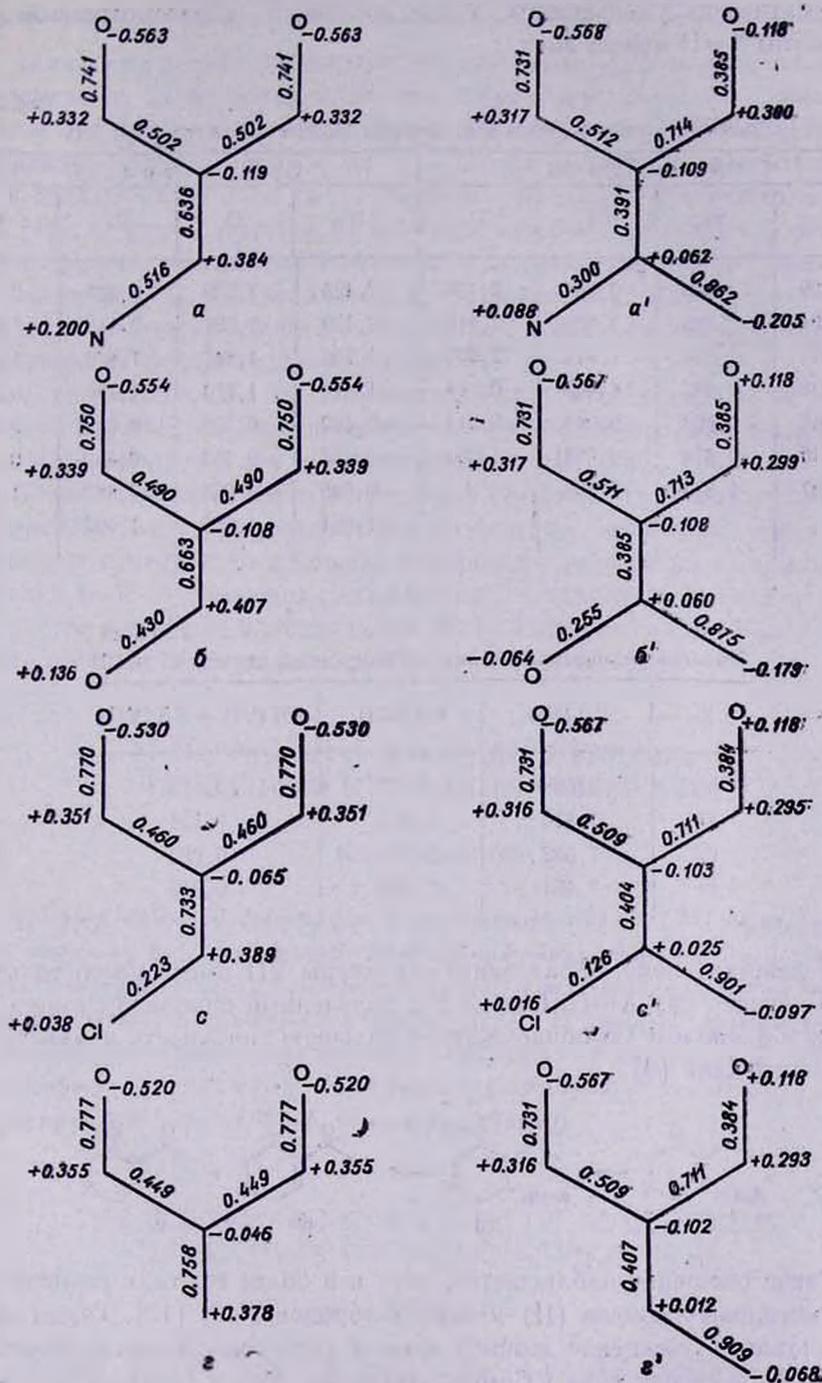


Рис. Молекулярные диаграммы для π -электронных систем структур VIa, б, в, г и VIIa, б, в, г при X=N, O, Cl, H, соответственно.

систематически уменьшается, а для последней в рассмотренном ряду молекулы $X=N$ меняет знак.

Таблица 1

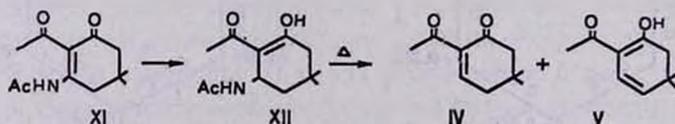
Структура VI				Структура VII			
N	O	Cl	H	N	O	Cl	H
2,209	2,403	2,195	2,114	2,425	2,509	2,407	2,394
1,784	2,000	2,000	1,618	2,120	2,301	2,143	1,936
1,618	1,618	1,618	1,000	1,756	1,847	1,876	1,355
0,838	0,887	0,963	-0,254	1,078	1,179	1,296	0,555
-0,445	-0,408	-0,293	-0,618	0,482	0,505	0,543	-0,451
-0,618	-0,618	-0,618	-1,860	-0,453	-0,453	-0,452	-0,871
-1,887	-1,883	-1,866		-0,948	-0,935	-0,887	-1,919
				-1,961	-1,955	-1,927	

Таблица 2

Энергии делокализации для π -электронных систем VI и VII

X	ЕД (VI)	ЕД (VII)	ЕД (VI) — ЕД (VII)
N	7,898	7,722	0,176
O	7,816	7,682	0,134
Cl	7,552	7,530	0,022
H	7,464	7,480	-0,016

И действительно, образование структуры VII имеет место только в одном случае—при $X=N$. Ендрион IV, полученный пиролизом амида XII, наряду с диенолом Vб обнаруживает большую склонность к изомеризации в последний [6].



Такое смешение наблюдается, хотя и в более жестких условиях, в ряду метиловых эфиров (II) и дикетохлоридов (III) [13]. Таким образом, алтильное смещение двойной связи в циклогексановых кросс-сопряженных β -дикетонах типа VI имеет, очевидно, общий характер и определяется разностью энергий делокализации для изомерных форм VI и VII.

В свете полученных расчетных данных становятся понятными и другие особенности реакционной способности изученных соединений. Сильная делокализация неподеленной пары в енаминодикетонах Ia,б делает

их химически весьма инертными соединениями. На сильное включение p -электронов атома азота в систему сопряжения молекулы указывают также колебательные спектры. Так, в ИК спектре имида XI имеется карбонильная частота при 1730 см^{-1} , которая для соединения XII смещена в область $1640\text{--}1660 \text{ см}^{-1}$, характерную для монозамещенных амидов [14]. С другой стороны, в случае кислородного заместителя особенно велик заряд в положении 1—самом нуклеофильном центре соединений со структурой VI, что находится в соответствии с тем, что метиловые эфиры IIa,b реагируют по механизму нуклеофильного замещения даже с реагентами на карбонильную группу (рис.).

Следует отметить, что полученные результаты не зависят от выбора системы параметров. Расчет наших молекул в системе параметров Пюльман [15] приводит к тем же качественным выводам.

Таким образом, наблюдается явная симбатность между результатами расчета и экспериментальными свойствами изученных систем. Это позволяет считать, что основные особенности реакционной способности молекул I—V обусловлены свойствами их π -электронных систем.

Автор выражает благодарность Н. П. Гамбарян за помощь в проведении расчетов и обсуждении полученных результатов.

ՑԻԿԼԻԿ β -ՏՐԻԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ԵՆՈԼԱՅԻՆ ԱՌԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

Ա. Վ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ

Հյուսիսի մեթոդով կատարված է իզոմերային (VI) և (VII) կառուցվածքների հաշվարկ β -էլեկտրոնային մոտավորությամբ: Փորձնական և հաշվարկային տվյալների միջև գտնված է բացահայտ համապատասխանություն, մասնավորապես, բացատրված է $X=N, O, Cl, H$ շարքում իզոմերների հարաբերական կայունությունը, որտեղից հետևում է, որ մոլեկուլների ռեակցիոն ընդունակության հիմնական առանձնահատկությունները որոշվում են նրանց π -էլեկտրոնային սիստեմների հատկություններով:

THE ELECTRONIC STRUCTURE OF SOME ENOLIC DERIVATIVES OF CYCLIC β -TRIKETONES

A. V. MKHITARIAN

In the present report a calculation of isomeric structures (VI) and (VII) to a π -electronic approximation was performed by the Huckel's method. An evident correlation was discovered between experimental and calculated data. In the series $X=N, O, Cl, H$ the relative stability of isomers has been explained, from which it follows that the principal peculiarities of molecules (I—V) are determined by properties of their π -electronic systems.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, Ф. А. Лахвич, М. Б. Андабурская, А. В. Мхитарян, Т. Н. Седлецкая, В. А. Петухов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 594.
2. А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, Ф. А. Лахвич, В. А. Криворучко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2013.
3. А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, Ф. А. Лахвич, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2786.
4. А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, Ф. А. Лахвич, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1800.
5. А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, Ф. А. Лахвич, М. Б. Андабурская, А. В. Мхитарян, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1196.
6. А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, Ф. А. Лахвич, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 407.
7. Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, Изд. «Мир», М., 1965.
8. J. Dabrowski, K. Kamelnska-Treba, A. Sadley, J. Molec. Struct., 12, 185 (1972).
9. M. Klessinger, Theoret. chim. Acta, 5, 251 (1966).
10. Я. Ф. Фрейманис, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1970, 157.
11. N. Sadley, A. Sadley, Bull. Pol. Acad. Sci., 13, 624 (1965).
12. А. Е. Швец, Я. Ф. Фрейманис, Я. Я. Блейделис, ЖСХ, 16, 271 (1975).
13. А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, Ф. А. Лахвич, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2625.
14. R. E. Richards, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., 1947, 1248.
15. Б. Пюльман, А. Пюльман, Квантовая биохимия, Изд. «Мир», М., 1965.