

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.571.3.+541.636.+547.592.2.

ТОРСИОННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ВРАЩЕНИЯ ФОРМИЛЬНОЙ И ТИОЛЬНОЙ ГРУПП В ЦИКЛОГЕКСЕНОВЫХ СИСТЕМАХ

А. В. МХИТАРЯН, Н. Ш. МАИЛЯН, В. Ф. МОРОЗОВ,
Ш. А. АИРЯН и А. А. АВETИСЯН

Ереванский государственный университет
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 VII 1985

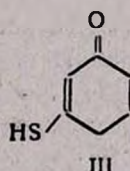
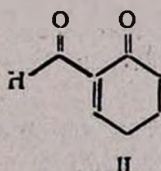
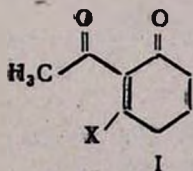
Предложено эмпирическое описание энергии внутреннего вращения вокруг связей C—C и C—S в замещенных циклогексенонах. Параметры этих функций определены разложением в ряд Фурье до четвертой гармоники разности результатов квантовохимических расчетов энергий и расчетов конформационных энергий в рамках метода атом-атомных потенциалов 2-формилциклогексен-2-она-1 и 3-меркаптоциклогексен-2-она-1.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 11.

Для сравнительных оценок свойств многих молекул, в том числе их геометрии и конформационного поведения, наряду с полуэмпирическими методами квантовой химии широко используется метод атом-атомных потенциальных функций. Последний менее трудоемок, и его применение во многих случаях предпочтительнее. Торсионный потенциал вводится в схему конформационных расчетов с целью получения точных данных по конформационным энергиям. Обычно для сопряженных систем торсионный потенциал поворота вокруг одинарной связи представляют с помощью выражения $U_{пов.} = (U_0/2) \cdot (1 - \cos 2\varphi)$, а о величине барьера U_0 судят по каким-либо косвенным и не всегда надежным данным.

В интересующих нас системах I учет энергии сопряжения в рамках метода атом-атомных потенциалов связан с определенными трудностями и неоднозначностями, а в известной литературе по данному вопросу имеются разногласия [1—5].

В настоящей работе нашей задачей является подбор параметров торсионной энергии для вращения формильной и тиольной групп в соединениях II и III, соответственно.



X = SR, NR₂, OR, H, Cl, F

Подбор параметров торсионной энергии проводился по независимым данным из расчетов конформационной энергии квантовохими-

ческим методом и вклада в конформационную энергию невалентных и электростатических взаимодействий в методе атом-атомных потенциалов.

Соединение II было выбрано в качестве модельного для того, чтобы свести к минимуму ван-дер-ваальсовы взаимодействия между вращающейся группой и атомом водорода цикла. Расстояние Н...Н в *транс*-конформации формильной группы составляет 2,47 Å и близко к равновесному [6].

Опишем суть метода нахождения параметров торсионного потенциала. Пусть даны зависимости от конформационного угла φ полной энергии, полученной из квантовохимических расчетов $U_{\text{кхх}}$ и энергий невалентных $U_{\text{нев}}$ и электростатических $U_{\text{элс}}$ взаимодействий, тогда

$$U_{\text{кхх}}(\varphi) = U_{\text{нев}}(\varphi) + U_{\text{элс}}(\varphi) + \Delta U(\varphi), \quad (1)$$

где $\Delta U(\varphi)$ — разностная энергия, включающая в себя торсионную энергию $U_{\text{торс}}(\varphi)$.

$$\Delta U(\varphi) = U_{\text{кхх}}(\varphi) - U_{\text{нев}}(\varphi) - U_{\text{элс}}(\varphi) \quad (2)$$

Поскольку предполагается, что $U_{\text{торс}}(\varphi)$ — четная и периодическая функция, то разложение $\Delta U(\varphi)$ в ряд Фурье дает:

$$\Delta U(\varphi) = A_0 + \sum_{m=1}^n A_m \cos m\varphi \quad (3)$$

Параметры Фурье-разложения находили из условия минимума функционала невязок F [7]:

$$F = \sum_{i=1}^N A_0 + \sum_{m=1}^n A_m \cos m\varphi_i - U_{\text{кхх}}(\varphi_i) + U_{\text{нев}}(\varphi_i) + U_{\text{элс}}(\varphi_i) \quad (4)$$

где N — число расчетных точек, а $U_{\text{кхх}}(\varphi_i)$, $U_{\text{нев}}(\varphi_i)$, $U_{\text{элс}}(\varphi_i)$ — вычисленные нами значения соответствующих энергий в точках φ_i .

Минимизацию функционала F проводили методом линеаризации при помощи программы FUMILI [8].

Учитывая, что $U(0) = A_0 + \sum_{m=1}^n A_m$, исключим постоянный член A_0 , не зависящий от конформации, из (3). Тогда получим:

$$U_{\text{торс}}(\varphi) = \Delta U(\varphi) - U(0) = \sum_{m=1}^n A_m (\cos m\varphi - 1) \quad (5)$$

Геометрические параметры кольца взяты из [9]. Углы с заместителями приняты равными 120°, $\angle \text{CSH} = 100^\circ$, $l(\text{C} - \text{S}) = 1,72 \text{ Å}$, $l(\text{S} - \text{H}) = 1,33 \text{ Å}$.

Расчет торсионной энергии для вращений вокруг связей С—С в II и С—S в III проведен по 22 и 26 точкам, соответственно, и ограничен четырьмя гармониками разложения в ряд Фурье. Расчеты с включением большего числа членов разложений показали на незначительность вклада остальных гармоник.

Невалентные взаимодействия рассматривались при помощи потенциала 6—12 в виде $U_{\text{нев}} = e[(r_0/r)^{12} - 2(r_0/r)^6]$ с параметризацией, приведенной в таблице и со следующими комбинационными правилами [6, 10, 11]:

$$(r_0)_{ik} = [(r_0)_{il} + (r_0)_{ik}] / 2 \quad \epsilon_{ik} = (\epsilon_{il} \cdot \epsilon_{ik})^{1/2}, \quad (6)$$

где r , e , r_0 —межатомное расстояние, равновесная энергия и равновесное расстояние, соответственно.

Таблица

Параметры потенциальных кривых вида (6—12) для взаимодействия атомов

Взаимодействие атомов	r_0 , н.м.	ϵ , кДж/моль
C...C	0,372	0,419
H...H	0,245	0,427
O...O	0,300	1,256
S...S	0,390	1,633

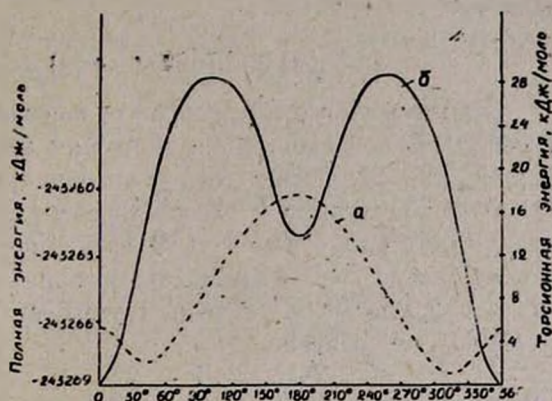


Рис. 1. Зависимости полной (а) и торсионной (б) энергий от угла вращения φ для соединения II.

Электростатическая энергия определялась кулоновским членом с эффективной диэлектрической проницаемостью, равной 4. Заряды на атомах взяты из наших квантовохимических расчетов.

Расчеты, проведенные методом ППДП/2, показали, что в соединении II две конформации с углами 45 и 320° (рис. 1) разделены барьером 7,62 кДж/моль, причем максимуму энергии соответствует s-цис-ориентация. Отсчет угла φ проводился от s-транс-конформации.

Торсионный потенциал вращения формильной группы вокруг связи C—C в соединении II определяется выражением, в котором существенную роль играют первые два члена (значения всех коэффициентов указаны в кДж/моль).

$$U_{\text{торс}}(\varphi) = 6.07(1 - \cos \varphi) + 10.6(1 - \cos 2\varphi) + 0.69(1 - \cos 3\varphi) + 1.95(1 - \cos 4\varphi) \quad (7)$$

Из графика этой зависимости, приведенного на рис. 1, следует, что минимумы энергии соответствуют плоским формам. Причем энергетическая разность между s-транс и s-цис-формами составляет 13,52 кДж/моль, а барьер, разделяющий эти формы, равен 27,96 кДж/моль.

Для сравнения приведем данные по бутадieniu-1,3, торсионная энергия которого записывается в виде:

$$U_{\text{торс}}(\varphi) = 3.6(1 - \cos \varphi) + 11.85(1 - \cos 2\varphi) + 1.6(1 - \cos 3\varphi) \quad (8)$$

При этом s-транс-форма стабильнее s-цис-формы на 10,4 кДж/моль, а барьер s-транс/s-цис-перехода составляет 30,3 кДж/моль [1] (по другим данным, 9,5 и 20,0 кДж/моль, соответственно [2]).

Различие в стабильности *s-цис*- и *s-транс*- форм для соединения II и бутадиена-1,3, очевидно, связано с природой групп, участвующих в сопряжении. Тем не менее, функциональный вид и величины барьеров для обоих соединений сравнимы, что говорит в пользу переносимости полученного нами торсионного потенциала на широкий класс соединений типа I (табл.).

Поскольку в полученном нами выражении (7) существенный вклад вносят первые два члена, то для дальнейших расчетов будем использовать его в виде:

$$U_{\text{торс}}(\varphi) = 6.76(1 - \cos \varphi) + 10.6(1 - \cos 2\varphi) \quad (9)$$

Зависимость полной энергии от конформационного угла φ для соединения III показала, что минимумам энергии соответствуют плоские формы (рис. 2). Отсчет угла φ проводился от конформации, в которой SH-группа находится в плоскости сопряженной системы и атом H направлен в сторону атома O. Энергии при $\varphi=0$ и $\varphi=180^\circ$ отличаются незначительно (1,6 кДж/моль), а барьер, разделяющий эти формы, равен 15,2 кДж/моль (величина барьеров отсчитывалась от глобального минимума энергии).

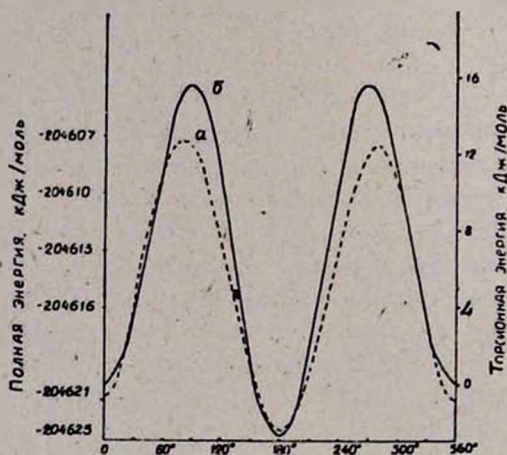


Рис. 2. Зависимость полной (а) и торсионной (б) энергий от угла вращения для соединения III.

Торсионный потенциал вращения группы SH в соединении III записывается в виде:

$$U_{\text{торс}}(\varphi) = -0.98(1 - \cos \varphi) + 8.52(1 - \cos 2\varphi) - 0.4(1 - \cos 3\varphi) - 0.34(1 - \cos 4\varphi) \quad (10)$$

График этой зависимости приведен на рис. 2. Разница в торсионных энергиях при $\varphi=0$ и $\varphi=180^\circ$ составляет 2,76 кДж/моль, а барьер, разделяющий эти конформации—15,78 кДж/моль. Как видно, основную роль играет второй член, а остальные члены влияют на относительную стабильность вышеуказанных конформаций и совсем незначительно на

величину барьера. Поэтому торсионный потенциал вращения группы SH можно ограничить двумя членами в виде:

$$U_{\text{торс}}(\varphi) = -1.38(1 - \cos \varphi) + 8.58(1 - \cos 2\varphi) \quad (11)$$

Полученные торсионные потенциалы в дальнейшем будут использованы нами в конформационных расчетах широкого класса структур типа 1, а также других соединений.

ՀԱՐՄԱՐԿԱՅԻՆ ԵՎ ԹԻՈՒԱՅԻՆ ԽՄԲԵՐԻ ՊՏՏՄԱՆ ՏՈՐՍԻՈՆ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼՆԵՐԸ ՑԻԿԼՈՀԵԿՍԵՆՈՆԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ

Ա. Վ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ, Ն. Շ. ՄԱՅԻՍՅԱՆ, Վ. Ֆ. ՄՈՐՈԶՈՎ, Շ. Ա. ՀԱՅՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Առաջարկված են տեղակալված ցիկլոհեքսենոններում C—C և C—S կապերի շուրջը ներքին պտույտները նկարագրող էմպիրիկ պոտենցիալ ֆունկցիաներ:

Այդ ֆունկցիաների բնութագրական մեծությունները հաշվված են 2-ֆորմիլցիկլոհեքսեն-2-ոն-1-ի և 3-մերկապտոցիկլոհեքսեն-2-ոն-1-ի էներգիաների քվանտաքիմիական հաշվարկների և կոնֆորմացիոն էներգիաների ատոմ-ատոմ պոտենցիալներով հաշվարկների տարբերությունների վերլուծությամբ Ֆուրյեի շարքի (մինչև չորրորդ հարմոնիկա):

TORSION POTENTIALS OF ROTATION OF FORMYL AND THYOL GROUPS IN CYCLOHEXANE SYSTEMS

A. V. MKHITARIAN, N. Sh. MAILIAN, V. F. MOROZOV, Sh. A. HAYRIAN
and A. A. AVETISSIAN

Empirical potential functions describing the internal rotation around C—C and C—S bonds in substituted cyclohexenones have been proposed. The parameters of these functions have been determined by expansion in Fourier series up to the fourth harmonic of the difference in the results of quantum chemical energy calculations and those of conformational energies in the frame of 2-formylcyclohexene-2-one-1 and 3-mercaptocyclohexene-2-one-1 atom-atom potentials.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Correia L. A. — J. Chem. Phys., 1975, vol. 62, № 2, p. 3851.
2. Дашевский В. Г. — Конформационный анализ органических молекул. М., Химия, 1982, с. 50.
3. Miller F. A., Fateley W. G., Witkowski R. E. — Spectrochim. Acta, 1967, vol. 23A, № 4, p. 891.
4. Zuccarello F., Millefiori S. — Can. J. Chem., 1876, vol. 54, № 2, p. 226.
5. Zahradnik P., Hzncllar P. — Coll., 1983, vol. 48, № 4, p. 1042.
6. Полозов Р. В. — Метод полуэмпирического силового поля в конформационном анализе биополимеров. М., Наука, 1981, с. 71.
7. Ильичева И. А., Дашевский В. Г. — Биофизика, 1976, т. 20, № 6, с. 961.

8. Соколов С. Н., Силин И. Н. — Нахождение минимумов функционалов невязок методом линеаризации. Препринт ОИЯИ, Д-810, Дубна, 1961.
9. Yamada Kazutoshi, Kohmoto Shigeo, Yamazaki Michio, Iiad Hitorada — J. Fac. Eng. Chiba Univ., 1974, vol. 26, № 49, p. 125.
10. Розина К. А., Шендерович М. Д., Никифорович Г. В., Шерман С. А., Галактионов С. Г. — Сб. «Исследование плазмохимических процессов и плазменных устройств». ИТМО АН БССР, Минск, 1975, с. 118.
11. Mirskaya K. V. — Tetrah., 1973, vol. 29, № 5, p. 679.

Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 544—553 (1986 г.)

УДК 543.422.4+543.424.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ АЛЛИЛФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Т. С. КУРТИҚЯН, Г. А. ПЕТРОСЯН, А. С. АЗИЗЯН и Э. С. АГАВЕЛЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

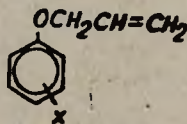
Поступило 30 IV 1985

Измерены спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света аллилфенилового эфира и ряда его монозамещенных производных. Проведено отнесение спектральных полос к нормальным колебаниям молекул. Обнаружен новый спектральный критерий выявления изомерной формы дизамещенных бензолов.

Рис. 3, табл. 4, библиограф. ссылки 14.

В литературе отсутствуют работы, посвященные полному анализу колебательного спектра аллилфенилового эфира и его монозамещенных производных. Для некоторых арилэфиров обсуждалось влияние положения заместителя на частоту антисимметричных валентных колебаний эфирных связей и был обнаружен [1] некоторый ее рост для мета-замещенных изомеров. Поскольку аллиловые эфиры фенолов находят широкое применение в качестве различного рода пестицидов [2, 3], а также являются удобными исходными соединениями для синтеза разнообразных органических реактивов [4, 5], представлялось интересным детальное рассмотрение их колебательных спектров, полезное как в аналитических целях, так и в возможности обнаружения новых спектральных признаков идентификации изомерных форм.

Исследованные соединения являются бесцветными жидкостями



X = H, 2-Cl, 3-Cl, 4-Cl, 2-Br, 3-Br, 4-Br, 2-CH₃, 3-CH₃, 4-CH₃,
2-OCH₃, 3-OCH₃, 4-OCH₃

с содержанием основного вещества, определенном хроматографически, не менее 98%. ИК спектры измерялись на спектрофотометре UR-20 в виде раздавленной капли между пластинами из КВг. Коэффициенты экстинкции определялись из спектров, полученных в растворе CCl₄ в