

ПОТЕНЦИАЛЫ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ АМИНО- И ГИДРОКСИГРУПП В ЦИКЛОГЕКСЕНОНОВЫХ СИСТЕМАХ

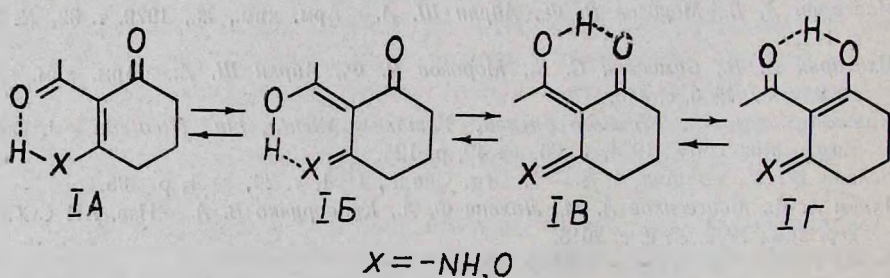
А. В. МХИТАРЯН, Н. Ш. МАИЛЯН, В. Ф. МОРОЗОВ,
Ш. А. АЙРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

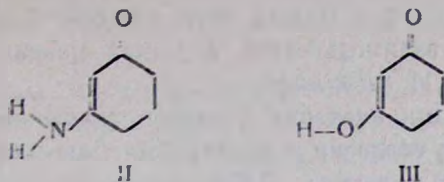
Поступило 5 XII 1988

Предложено эмпирическое описание внутреннего вращения вокруг связей С-Н и С-О в замещенных циклогексенонах. Параметры этих функций определены с учетом результатов квантовохимических расчетов 3-амино и 3-оксциклогексен-2-онов-1. Рис. 3, библиографических ссылок 4.

Теоретическое изучение прототропии в системах типа 1А-1Г требует знания не только геометрии этих структур, но и их конформационного поведения. Несмотря на то, что полуэмпирические методы квантовой химии более обоснованы, чем метод атом-атомных потенциальных функций (ААПФ), последний часто применяется при изучении конформаций больших и средних молекул. Это связано с тем, что метод относительно прост и требует значительно меньше машинного времени. Иногда целесообразно комбинировать эти методы, как, например, в случае изучения прототропных систем 1А-1Г, выявляя при этом с помощью метода ААПФ наиболее предпочтительные конформации различных таутомеров. Однако в методе ААПФ имеется трудно определяемый член, именуемый торсионным, без учета которого расчетные данные становятся ненадежными.



Ранее [1] нами было предложено эмпирическое описание внутреннего вращения вокруг связи С—С в α, β -ненасыщенных карбонильных соединениях. Неопределенность в выборе торсионных потенциалов вращения вокруг связей С—N и С—O, где атом углерода является тригональным, побудила нас предпринять попытку определения этих потенциалов в модельных соединениях II и III.



Как и ранее, подбор параметров торсионной энергии проводился по независимым данным из расчетов конформационной энергии методом ППДП/2 и вклада в конформационную энергию невалентных и электростатических взаимодействий в методе ААПФ. Метод нахождения параметров торсионных потенциалов описан в [1].

Геометрия кольца в расчетах взята из [2]. Геометрия вращающихся групп NH_2 и OH была определена в системе координат, начало которой выбрано на атоме C_3 (рис. 1). Ось z направлена по связи $\text{C}_3\text{—C}_2$, а ось y расположена в плоскости атомов $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4$ и направлена так, чтобы координаты этих атомов были бы отрицательны. Ось x выбрана по правилу правой системы координат.

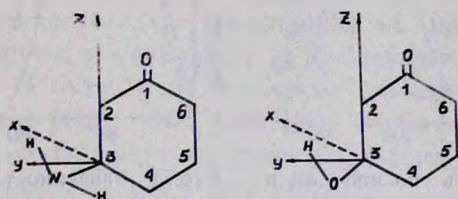


Рис. 1. Геометрия 3-амино- и 3-гидроксикиклогексен-2-он-1.

В расчетах использовалось пирамидальное строение группировки вокруг атома азота, поскольку оно оказалось выгоднее плоского на $54,1 \text{ кДж/моль}$.

Исходная конформация II определена такой конфигурацией аминогруппы, когда атомы водорода аминогруппы располагаются симметрично относительно плоскости yz . Тогда торсионный потенциал поворота аминогруппы вокруг C—N связи будет четным.

Углы с заместителями при $\text{C}=\text{C}$ двойной связи приняты равными 120° . $\angle \text{HNN} = 106^\circ$, $l(\text{N—H}) = 1,012 \text{ \AA}$, $l(\text{C}=\text{C—H}) = 1,08 \text{ \AA}$.

Варьирование длины связи C—N в интервале $1,38\text{—}1,43 \text{ \AA}$ с шагом в $0,01 \text{ \AA}$ выявило оптимальную длину этой связи, равную $1,40 \text{ \AA}$.

Оптимальная ориентация аминогруппы относительно плоскости двойных связей выявлена на основании рассмотрения потенциальной кривой в координатах полная энергия ($E_{\text{полн.}}$)—угол поворота (φ) аминогруппы вокруг связи C—N (рис. 2). Из зависимости $E_{\text{полн.}}$ от угла φ следует, что минимумам энергии соответствуют конформации при $\varphi = 0$ и 180° , причем энергии в этих точках отличаются незначительно (2 кДж/моль). Однако повороты аминогруппы по часовой стрелке и против нее энергетически неэквивалентны и при переходе из одной конформации в другую преодолевают барьеры соответственно в $30,4$ и 21 кДж/моль . Это различие в барьерах, очевидно, связано с характером изменения невалентных взаимодействий при

вращении аминогруппы в ту или иную сторону. Так, разность в энергиях невалентных взаимодействий в точках максимумов при $\varphi = 90^\circ$ и 270° составляет 7,11 кДж/моль.

Полученные нами значения барьеров вращения аминогруппы находятся в хорошем согласии с величинами барьеров вращения метиламинной группы в молекуле 3-метиламиноциклогексен-2-она-1, которые были получены методом ЧПДП/2 и равны соответственно 33,5 и 26,1 кДж/моль [2].

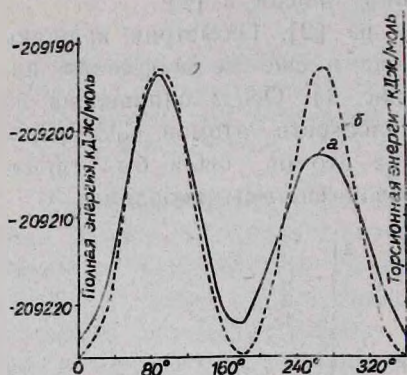


Рис. 2. Зависимость полной (а) и торсионной (б) энергий от угла вращения φ для соединения II.

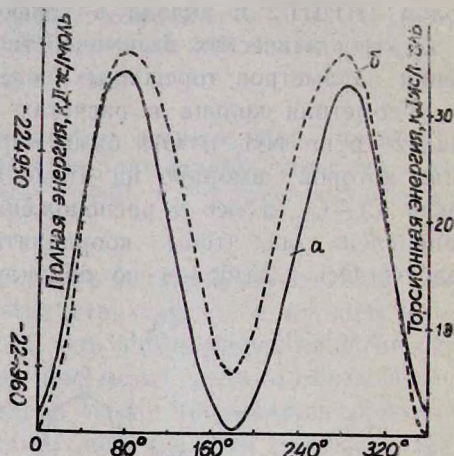


Рис. 3. Зависимость полной (а) и торсионной (б) энергий от угла вращения φ для соединения III.

Расчет торсионной энергии для вращения вокруг связи С—N в II проведен по 22 точкам и ограничен четырьмя гармониками разложения в ряд Фурье.

Параметры потенциальных кривых вида (6—12), используемые при расчетах невалентных взаимодействий, приведены в [1]. Равновесная энергия и равновесное расстояние для взаимодействий N...N равны соответственно 0,846 кДж/моль и 0,32 нм [3].

Торсионный потенциал вращения аминогруппы в II определяется выражением, в котором существенную роль играет второй член, ответственный за сопряжение [4] (значения коэффициентов указаны в кДж/моль).

$$U_{\text{торс.}}(\varphi) = 0,24(1 - \cos \varphi) + 16,47(1 - \cos 2\varphi) - 0,16(1 - \cos 3\varphi) - 1,25(1 - \cos 4\varphi).$$

График этой зависимости приведен на рис. 2. Торсионные энергии в минимумах при $\varphi = 0$ и 180° почти не отличаются (0,16 кДж/моль), а барьер, разделяющий эти конформации, равен 33 кДж/моль. Поскольку на относительную стабильность указанных конформаций, а также на величину барьера члены с иной периодичностью, чем второй, почти не влияют, то имеет смысл ограничить торсионный потенциал членом с двукратной периодичностью.

Исходная конформация для ОН-группы выбрана так, чтобы атом водорода лежал бы в плоскости yz и имел положительную проекцию на ось z .

Зависимость $E_{\text{пот.}}$ от конформационного угла φ для соединения III показала, что минимумам энергии соответствуют конформации при $\varphi = 0$ и 180° , а максимумы лежат при 80 и 285° (рис. 3). Энергетическое различие между минимумами составляет $0,8$, а между максимумами— $0,5$ кДж/моль, что сопоставимо с порядком погрешностей расчетов. Барьер, разделяющий вышеуказанные конформации, равен $15,5$ кДж/моль.

Расчет торсионной энергии для вращения вокруг связи $C—O$, в которой атом углерода является тригональным, проведен по 24 точкам. Кривая, построенная суммированием четырех гармоник ряда Фурье, показывает, что доминирующую роль в торсионном потенциале играет второе слагаемое.

$$L_{\text{торс.}}(\varphi) = 0,39(1 - \cos \varphi) + 16(1 - \cos 2\varphi) + 2,49(1 - \cos 3\varphi) + 1,98(1 - \cos 4\varphi).$$

График этой зависимости, приведенный на рис. 3, показывает, что торсионные энергии в минимумах не одинаковы. Их разность равна $5,75$ кДж/моль. В отличие от остальных случаев, максимумы кривой лежат при 80 и 280° , что является следствием существенного вклада в торсионный потенциал третьей гармоники ($2,49$ для ОН, по сравнению с $0,16$ для NH_2 и $0,4$ для SH [1]).

Как и следовало ожидать, при смещении начала отсчета вращения гидроксильной группы на 180° коэффициенты при нечетных гармониках меняют знак. При этом, естественно, меняется и положение максимумов, которые располагаются при 100 и 260° . Торсионный барьер, разделяющий предпочтительные конформации и отсчитанный от глобального минимума энергии, равен $35,55$ кДж/моль.

Из приведенных данных следует, что нечетные члены влияют как на относительную стабильность вышеуказанных конформаций, так и на величину барьера, разделяющего их. Поэтому в конформационных расчетах торсионный потенциал вращения ОН группы целесообразно использовать полностью в виде разложения по четырем гармоникам.

ԱՄԻՆՈ ԵՎ ՀԻԴՐՕՔՍԻ ԽՄՐԵՐԻ ՆԵՐՔԻՆ ՊՏՈՒՅՏՆԵՐԻ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼՆԵՐԸ ՑԻԿԼՈՇԵՔՍԵՆՈՆԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ

Ա. Վ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ, Ն. Ե. ՄԱԽԵԱՆ, Վ. Յ. ՄՈՐՈՋՈՎ, Դ. Ա. ՀԱՅՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Առաջարկված են տեղակայված ցիկլոհեքսենոններում $C-N$ և $C-O$ կապերի շուրջը ներքին պտույտները նկարագրող էմպիրիկ պոտենցիալ ֆունկցիաներ:

Այդ ֆունկցիաների բնութագրական մեծությունները հաշվված են 3-ամինո- և 3-հիդրօքսիցիկլոհեքսենոնների քվանտաքիմիական հաշվարկների միջոցով:

POTENTIALS OF INTERNAL ROTATION OF AMINO- AND HYDROXY-GROUPS IN CYCLOHEXENONE SYSTEMS

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

Empirical potential functions describing the internal rotation around C—N and C—O bonds in substituted cyclohexenones have been put forward. The parameters of those functions have been determined taking into account the results of quantum chemical calculations of 3-amino- and 3-hydroxycyclohexen-2-ones-1.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мхитарян А. В., Маилян Н. Ш., Морозов В. Ф., Айрян Ш. А., Аветисян А. А. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 9, с. 539.
2. Yamada Kazutoshi, Kohmoto Shigeo, Yamazaki Michio, Iiad Hitorada — J. Fac. Eng. Chiba Univ., 1974, vol. 26, № 49, p. 125.
3. Полозов Р. В. — Метод полуэмпирического силового поля в конформационном анализе биополимеров. М., Наука, 1981, с. 71.
4. Radom L., Hehre W. J., Popt J. A. — J. Am. Chem., Soc. 1972, v. 94, p. 2371.

Армянский химический журнал, т. 43, № 1, стр. 48—52 (1990 г.)

УДК 541.095

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПОЛИАЦЕТИЛЕНЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ДЕФОРМАЦИИ СДВИГА

А. А. МАТНИШЯН, Э. Р. АРАКЕЛОВА, А. С. ВАГАНСАРЯН,
А. Н. АВАКЯН и А. А. МХИТАРЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «РЕАХРОМ», Ереван
Ереванский зоотехническо-ветеринарный институт

Поступило 26 IV 1988

Изучено влияние высоких давлений и деформации сдвига на структурные изменения в *цис*-полиацетилене. Показано, что при комнатной температуре и давлении порядка 17 кбар происходит значительная *цис-транс*-изомеризация полиацетилена. При сочетании давления с деформацией сдвига от 5 до 100° наблюдается искажение структуры полиацетилена с появлением на дифрактограммах рефлексов, характерных для структуры графита и алмаза. При давлениях порядка 50 кбар и температурах от 150 до 1200° происходит полная графитация полиацетилена и появляются слабые рефлексы, характерные для структуры алмаза.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 12.

Одним из перспективных направлений получения новых материалов является графитация органических, в частности, углеродных волокон, которая происходит при 2000—3000°.

В настоящее время известно, что использование высокого давления в сочетании с деформацией сдвига позволяет значительно ускорять фазовые и химические превращения в твердых телах, которые протекают при относительно низкой температуре [1—3].