

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ
ЭНЕРГИЙ КОНФОРМЕРОВ АНТИ- И СИН-ИЗОМЕРОВ ОКСИМА
2-МЕТОКСИКАРБОНИЛ-3-ФОРМИЛ-2-БУТЕН-4-ОЛИДА

А. В. МХИТАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 XI 1996

Ранее [1] проведенный методом молекулярной механики конформационный анализ анти- и син-изомеров оксима 2-метоксикарбонил-3-формил-2-бутен-4-олида (I) выявил наиболее предпочтительные конформеры этого соединения.

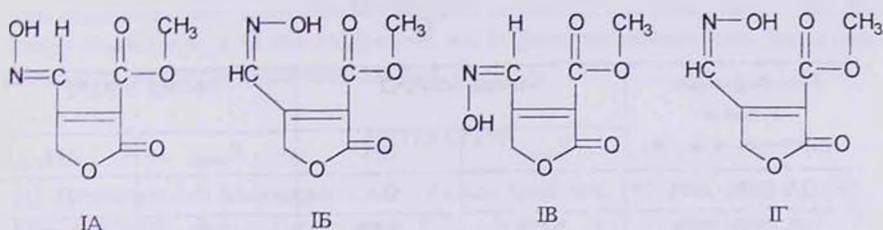
Для изучения и предсказания поведения оксима I в химических реакциях, в частности, при исследовании структуры переходного состояния, использование квантовохимических методов представляется очевидным. Поскольку точность квантовохимических методов расчета геометрического строения молекул значительно уступает результатам молекулярной механики, то рассчитывались конформеры, полученные из данных конформационного анализа анти- и син- изомеров оксима I.

Для исследования механизмов реакций соединения I, в частности, процесса дегидратации в рамках метода MNDO, прежде всего необходимо убедиться в том, что выбранный метод расчета правильно отражает энергетику самих конформеров.

Экспериментально было показано [2], что оксим 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида в присутствии $POCl_3$ превращается в 3-цианпроизводное с выходом 47,8%, что

свидетельствует об участии в данной реакции лишь одного из его изомеров. Известно также [3], что дегидратация альдоксимов идет наиболее успешно, если атом Н и группа ОН находятся в транс-положении относительно друг друга. Однако анти-элиминирование не является универсальным процессом. Пространственные факторы могут повышать энергию переходного состояния анти-элиминирования до такой степени, что син-элиминирование становится предпочтительным [4]. Следовательно, для исследования механизма этой реакции, а также оценки реакционной способности соединения I необходимо, как указывалось выше, сравнить относительные энергии его конформеров, полученные с помощью двух независимых методов расчета.

Методом MMP2 [5] найдены конформеры IA-IG [1]. Показано, что содержание s-транс форм IA и IB в равновесной смеси является подавляющим.



Расчет этих же конформеров методом MNDO [6] показывает, что син-изомер стабильнее анти-изомера. Разность полных энергий ($E_{\text{полн}}$) между их s-транс формами IA и IB равна 2,81 кДж/моль, а s-цис формы IB и IG менее выгодны соответствующих s-транс форм (табл.). Эти результаты хорошо согласуются с энергиями напряжений ($E_{\text{напр.}}$) IA и IG, полученных методом MMP2.

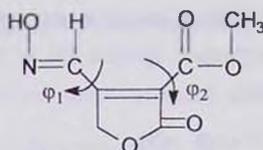
Относительная устойчивость конформеров IA-IG подтверждается также сравнением их теплот образования (ΔH). Хотя метод молекулярной механики MMP2 находится вне конкуренции с любым методом расчета теплот образования [7], тенденция в изменении их величин, рассчитанных методом MNDO, правильно передается расчетом.

Способностью к внутримолекулярной циклизации обладает лишь анти-изомер соединения I. Легкость циклизации зависит от возможности контакта реагирующих центров. В s-транс

форме IV межатомное расстояние между кислородом оксимной группы и углеродом метаксикарбонила равно 0,535 нм, а в s-дис форме II, концентрация которого на пять порядков меньше по сравнению с IV [1], это расстояние равно 0,318 нм. Межатомные расстояния в анти-изомере значительно превышают равновесное, и поэтому даже в наиболее благоприятном для циклизации конформере II необходимо вращение заместителей лактонового кольца вокруг связей C-C, что требует дополнительной затраты энергии.

Таблица

Относительные энергии конформеров IA-II, рассчитанные методами MNDO и MMP2, кДЖ/моль



Конформеры, углы в минимумах ϕ_1, ϕ_2	Метод MNDO		Метод MMP2	
	$E_{\text{полн.}}$	ΔH	$E_{\text{напр.}}$	ΔH
IA (180, 310)	0	0	0	0
IB (350, 300)	3,03	3,52	7,54	8,15
IV (180, 50)	2,81	3,26	7,00	5,68
II (40, 55)	9,48	9,92	14,56	19,83

Таким образом, результаты расчетов относительных энергий конформеров IA—II, полученные двумя независимыми методами, хорошо согласуются друг с другом и, следовательно, метод MNDO может успешно применяться для исследования механизмов реакций и оценки реакционной способности подобных систем.

Работа осуществлена в рамках темы 607-93, финансируемой из централизованных государственных источников РА.

**2-ՄԵԹՕԻԿԱՐԲՈՆԻԼ-3-ՖՈՐՄԻԼ-2-ԲՈՒՏԵՆ-4-ՕԼԻԴԻ ՕՔՍԻՄԻ ԱՆՏԻ-
ԵՎ ՍԻՆ-ԻԶՈՄԵՐՆԵՐԻ ԿՈՆՖՈՐՄԵՐՆԵՐԻ ՀԱՐԱԲԵՐԱԿԱՆ
ԷՆԵՐԳԻԱՆԵՐԻ ՔՎԱՆՏԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՇՎԱՐԿՆԵՐ**

Ա.Վ. ՄՆԻԹԱՐՅԱՆ և Ա.Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

MNDO եղանակով կատարված են 2-մեթօքսիկարբոնիլ-3-ֆորմիլ-2-բուտեն-4-օլիդի օքսիմի անտի- և սին-իզոմերների կոնֆորմերների հարաբերական էներգիաների քվանտաքիմիական հաշվարկները: Ցույց է տրված, որ այդ միացության կոնֆորմերների էներգետիկական լավ համաձայնության մեջ է գտնվում մոլեկուլային մեխանիկայի համապատասխան արդյունքների հետ:

**QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS OF THE RELATIVE
ENERGIES FOR CONFORMERS OF ANTI- AND SYN- ISOMERS
OF 2-METHOXYCARBONYL-3-FORMYL-2-BUTENE-4-OLIDE OXIME**

A. V. MKHITARYAN and A. A. AVETISYAN

Calculation of relative energies of 2-methoxycarbonyl-3-formyl-2-butene-4-olide oxime has been carried out by MNDO method. It has been shown, that the energy characteristics of the conformers are in good accordance with the results obtained by molecular calculation method.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мхитарян А.В., Аветисян А.А. // Хим.ж.Армении, 1997, т.50, №3-4, с.144.
- [2] Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г., Давтян А.Б., Аветисян И.Г. // Арм.хим.ж., 1991, т.44, №9-10, с.539.
- [3] Марч Дж. Органическая химия. М., Мир, 1988, т.4, с.77.
- [4] Джилкрист Т., Сторр Р. Органические реакции и орбитальная симметрия. М., Мир, 1976, с.339.
- [5] Allinger N.L. // J.Am.Chem.Soc., 1977, v.99, №25, p.8127.
- [6] Dewar N.J.S., Thiel W. // J.Am.Chem.Soc., 1977, v.99, №15, p.4899.
- [7] Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. М., Мир, 1986, с.218.