

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ**
**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №1, 1998 Химический журнал Армении

УДК 541.636 + 547.323

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ РАСЧЕТЫ 3-ФОРМИЛ- И 3-ЦИАНО-2-
МЕТОКСИКАРБОНИЛ-2-БУТЕН-4-ОЛИДОВ**

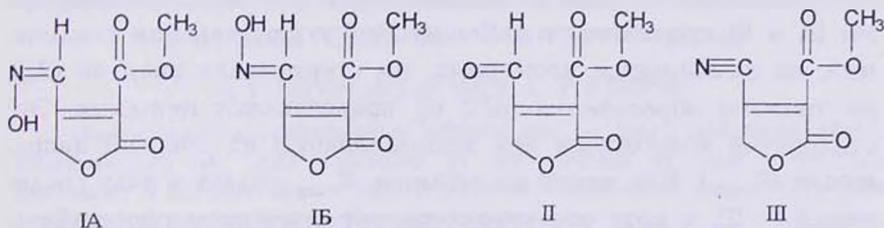
А. В. МХИТАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 XI 1996

Конформационный анализ оксима 3-формил-2-метоксикарбонил-2-бутен-4-олида I показал, что содержание s-транс-форм анти-IA и син-IB изомеров в равновесной смеси составляет 94,32% [1].

В настоящей работе методом ММР2 [2] проведены конформационные расчеты 3-формил-(II) и 3-циано-(III)-2-метоксикарбонил-2-бутен-4-олидов с целью сравнения их физических и химических свойств со свойствами оксима I.



Расчет соединения II выявил лишь s-транс-форму. Содержание s-цис-формы в равновесной смеси пренебрежимо мало. s-Транс-форма существует в виде двух ротамеров, которые возникают при вращении сложноэфирной группы вокруг связи С-С и находятся в динамическом равновесии. Те же ротамеры появляются и для соединения III, однако углы в минимумах несколько меньше, чем для соединения II.

Для оценки степени сопряжения сложноэфирной группы с π -системой молекулы нами был вычислен средний угол ориентации φ в ротамерах соединений II и III.

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi e^{-\frac{\Delta E(\varphi)}{RT}} d\varphi}{\int_0^{2\pi} e^{-\frac{\Delta E(\varphi)}{RT}} d\varphi}$$

где ΔE — разность энергий двух конформеров, относящихся к минимуму; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Из расчета следует, что этот угол равен $34,7$ и $28,6^\circ$, соответственно. Энергия сопряжения медленно убывает при малых значениях межплоскостного угла, а затем это уменьшение происходит очень резко. Следовательно, в отличие от оксима I ($\varphi = 47,7^\circ\text{C}$) [1], ИК спектр которого содержит карбональную полосу при 1740 см^{-1} , в спектрах соединений II и III следует ожидать понижения частоты этой группы. Действительно, соединения II и III поглощают при 1730 и 1725 см^{-1} , соответственно [3]. С другой стороны, значение карбонильной частоты формильной группы соединения II при 1690 см^{-1} свидетельствует о большой степени сопряжения этой группы с π -системой молекулы [4]. Это подтверждается расчетными данными, которые показали, что формильная группа ориентирована вблизи 180° .

Расчитанные энергии соединений II и III вместе с энергиями IA и IB приведены в таблице. При сопоставлении соединений, не являющихся изомерами, ни стерические энергии ($E_{\text{ст}}$), ни теплоты образования (ΔH) не представляют ценности. Это становится возможным при использовании их энергий напряжения ($E_{\text{напр}}$). Как видно из таблицы, $E_{\text{напр}}$ падает в ряду соединений I—III, и хотя она характеризует относительную стабильность молекул, их реакционная способность будет зависеть от энергий активации тех реакций, которые ведут к менее напряженным молекулам [5]. Скорости реакций конформеров I—III или геометрических изомеров, как в случае оксима I, зависят от разности энергий реагентов и переходного состояния. Если же переходные состояния различаются мало, то о скоростях можно судить только по напряжениям в исходных молекулах.

Энергетические характеристики I–III, кДж/моль

Соединение	$E_{ст}$	$E_{нагр}$	ΔH
IA	214,17	196,43	-438,19
IB	207	189	-443,97
II	94,02	72,10	-658,04
III	92,21	70,28	-399,20

Как указывалось выше, оксим I существует в основном в s-транс-формах IA и IB. Реакция соединения II с гидроксиламином могла бы контролироваться как термодинамическим, так и кинетическим фактором. Однако данная реакция идет под конформационным контролем, т.е. определяющим является кинетический фактор, т.к. отношения концентраций s-транс- и s-цис-форм продукта I и исходного соединения II почти не меняются. Следовательно, скорость этой реакции существенно больше скорости перехода между конформерами соединения II.

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

3-ՖՈՐՄԻԼ- ԵՎ 3-ՑԻԱՆ-2-ՄԵԹՕԲՄԻԿԱՐԲՈՆԻԼ-2-ԲՈՒՏԵՆ-4-ՕԼԻԳՆԵՐԻ ԿՈՆՖՈՐՄԱՑԻՈՆ ՆԱՇՎԱՐԿՆԵՐ

Ա. Վ. ՄԽԻՏԻԱՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Մոլեկուլային մեխանիկայի MMP2 եղանակով կատարված են 3-ֆորմիլ- և 3-ցիան-2-մեթօքսիկարբոնիլ-2-բուտեն-4-օլիգների կոնֆորմացիոն ճաշվարկներ: Ցույց է տրված, որ այդ միացությունների ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները կախված են նրանց կոնֆորմացիոն առանձնահատկություններից:

CONFORMATIONAL CALCULATION OF 3-FORMYL AND -3-CYANO-2-METHOXYCARBONYL-2-BUTENE-4-OLIDES

A. V. MKHITARYAN and A. A. AVETISYAN

The conformational calculation of 3-formyl- and -3-cyano-2-methoxycarbonyl-2-butene-4-olides has been performed by the methods of MMP2 molecular mechanics. It has been shown, that the physical and chemical properties of these compounds depend on their conformational features.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мхитарян А.В., Аветисян А.А. // Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №3-4, с.144.
- [2] Allinger N.L. // L. Am. Chem. Soc., 1977, vol.99, №25, p.8127.
- [3] Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г., Давтян А.Б., Аветисян И.Г. // Арм. хим. ж., 1991, т.44, №9-10, с.539.
- [4] Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963, с.261.
- [5] Буркерт У., Элинджер Н. Молекулярная механика. М., 1986, с.215.