

УДК 541.63:541.49

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ АЗОБЕНЗОЛА И ЕГО ДИОКСИПРОИЗВОДНОГО МЕТОДОМ АТОМ — АТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Г. П. ДОРОШИНА, Л. А. ГРИБОВ

(Кафедра физики)

Различные производные азобензола, в частности оксиазобензола, образуют большой класс моноазокрасителей и широко используются в аналитической химии при создании эффективных реагентов для фотометрического определения элементов и других целей. В последние годы при изучении строения и действия этих реагентов стали широко применять различные физико-химические методы, в том числе и теоретические.

Для определения возможных конформаций в интересующих нас молекулах азобензола, его таутомерного оксипроизводного 2,2'-диоксиазобензола (ДОАБ) мы прибегли к методу теоретического конформационного анализа, основанного на приближении парных атом — атомных потенциалов (так называемой механической модели). Метод, подробно рассмотренный в монографиях [6, 9], использован в исследованиях широкого класса органических молекул, включая и биологические объекты [5], а также при изучении азореагентов [1, 12]. Экспериментальная проверка и другие независимые расчеты показали надежность результатов конформационного анализа.

В этой модели молекула рассматривается как система взаимодействующих валентно несвязанных атомов с абсолютно жесткими валентными связями и лишь относительно малоизменяемыми идеальными валентными углами. Например, для атома углерода эти углы равны 109° , 120° и 180° соответственно для sp^3 , sp^2 , sp гибридизации валентных атомных орбиталей. Конформационная энергия, или энергия напряжения ($U_{напр}$), представляется суммой энергий деформаций валентных углов (малые отклонения от идеальных), торсионных внутримолекулярных вращений, парных невалентных взаимодействий. В зависимости от особенностей исследуемых молекул в $U_{напр}$ могут быть включены энергии электростатических взаимодействий, водородных связей, сольватации. Все компоненты $U_{напр}$ выражаются через независимые геометрические параметры, и задача сводится к поиску взаимных расположений атомов, позволяющих достичь минимума значения $U_{напр}$ при определенном наборе торсионных и валентных углов. Не исключается возможность нескольких минимумов энергии, но устойчивость конформеров в том

или ином минимуме определяется его глубиной. Возможность конформационных превращений зависит от высоты и ширины барьеров между минимумами энергии. Например, если величина барьера сопоставима с RT , то возможно конформационное равновесие в жидкости.

Простота математического аппарата метода атом — атомных потенциалов способствует созданию множества специальных программ для ЭВМ, основанных на математических приемах поиска минимума функций. В нашей работе мы воспользовались программой, описанной в [8], которая при простом представлении исходных данных позволяет рассчитывать большие многоатомные молекулы на ЭВМ «Минск-32».

Расчетные параметры

В наших расчетах использована система параметров для парных атом — атом потенциалов, предложенная Дашевским [2—4, 6]. Необходимые в расчетах высоты потенциальных барьеров вращения заимствованы из [1]. При расчетах хинонгидазонной формы ДОАБ учтена смена кратностей связей $C=N$ и $N=N$ и барьеры вращения взяты равными 25 и 6 ккал/моль соответственно, исходя из данных для двойных и одинарных связей в [1]. Проведена проверка устойчивости решения к вариации этих параметров. Варьирование параметров в пределах 2 ккал/моль не меняет равновесную геометрию главного минимума и глубину всех минимумов энергии. Незначительно меняются геометрия побочного минимума и его ширина. Величину энергии внутримолекулярной водородной связи (ВМВС) типа $O-H...N$ и $NH...O$, образование которых возможно в ДОАБ, взяли равной 13 ккал/мол [11]. При расчетах вводили коррекцию стандартных длин связей, заложенных в программу, по данным рентгеноструктурного анализа транс-азобензола [13] и данным [10] для $C-O$ и $C=O$ связей. Следует отметить, что коррекция длин связей не дает существенного изменения геометрии конформеров исследуемых нами соединений ввиду небольшого расхождения между суммарными значениями стандартных ковалент-

ных радиусов атомов связей, заложенными в программу, и вводимыми длинами связей.

Исследование конформаций азобензола

В табл. 1—4 приведены основные конформеры исследуемых молекул и соответствующие им энергии напряжений, значения равновесных двугранных и валентных углов, для которых допускалось варьирование. Двугранные углы обозначены номерами четырех атомов связей, образующих эти углы. Транс-положению связей соответствует угол 180°, цис-положению — 0°. Положительным

считается угол, соответствующий повороту концевого атома по часовой стрелке, если смотреть вдоль оси вращения. В табл. 1 сопоставлены конформеры азобензола, полученные при различном наборе варьируемых геометрических параметров с целью выяснения зависимости равновесной геометрии конформаций от сочетания варьируемых параметров. Конформеры с одинаковыми номерами получены при равных начальных приближениях двугранных углов.

При расчетах конформаций азобензола рассматривалась возможность внутримолекулярных вращений вокруг связей азомостики и С—С связей. Вращения вокруг С—С связей, т. е. какого-либо изгиба плоскости

Т а б л и ц а 1

Основные цис- и транс-изомерные конформеры молекулы азобензола

Номер конформера	Энергия напряжения, ккал/мол	Двугранные углы, град							Валентные углы, град			
		6—1—2—3	1—2—3—4	2—3—4—5	3—4—5—6	4—5—6—1	2—1—7—8	1—7—8—9	7—8—9—10	7—1—8	7—8—9	
1	26,9							180	0			
2	26,9							180	0			
3	35,0							65	4	65		
1	40,7							0	180	0	120	120
2	40,7							180	180	0	120	120
3	47,8							53	5	53	124	124
1	94,2	0	0	0	0	0	0	180	0			
2	94,2	0	0	0	0	0	180	180	0			

П р и м е ч а н и е. Нумерация атомов как в оксиазопроизводном азобензола.

Т а б л и ц а 2

Основные цис- и транс-изомерные конформеры I таутомера ДОАБ

Номер конформера	Энергия напряжения, ккал/моль	Энергия ВМВС, ккал/моль	Число Н-связей типа ОН...N	Двугранные углы, град					Валентные углы, град			
				2—1—7—8	1—7—8—9	7—8—9—10	1—2—15—16	9—10—17—18	1—7—8	7—8—9	2—15—16	10—17—18
1	60,00	-25,50	2	0	180	0	0	0	119	119	109	109
2	71,40	-12,80	1	185	180	4	24	0	119	120	110	109
3	81,90	0	0	180	180	180	180	180	120	120	109	109
4	82,80	0	0	180	180	180	0	0	120	120	110	110
5	83,67	0	0	0	180	0	180	180	122	122	109	109
6	84,89	0	0	177	180	25	-6	56	120	120	110	109
7	87,25	0	0	32	180	-32	51	-51	120	120	109	109
8	87,29	0	0	37	181	37	46	46	120	120	109	109
9	88,40	0	0	61	4	61	183	183	124	124	109	109
10	88,80	0	0	125	-5	125	180	180	124	124	109	109
11	89,40	-0,6	0	115	-3	115	-13	-13	122	122	110	110

Основные конформационные изомеры таутомера II ДОАБ

Номер конформера	Энергия напряже- ния, ккал/моль	Энергия ВМВС, ккал/моль	Число Н-свя- зей типа		Двугранные углы, град				Валентные углы, град			
			OH...N	O...HN	2—1—7—8	1—7—8—9	7—8—9—10	1—2—15—16	1—7—8	1—7—18	7—8—9	2—15—16
1	40,25	-25, 17	1	1	0	180	0	0	121	121	122	109
2	51,48	-12, 83	0	1	0	180	0	180	124	119	122	109
3	52,00	-12, 80	0	1	188	179	0	40	122	120	122	109
4	52,00	-12, 57	1	0	0	180	180	0	120	119	126	109
5	65,31	0	0	0	27	182	180	53	123	117	127	109
6	66,12	0	0	0	170	-74	177	180	124	120	122	109
7	66,57	0	0	0	-4	143	-7	-180	124	118	128	109
8	67,10	0	0	0	166	217	8	-39	122	120	127	109
9	67,12	0	0	0	196	-106	183	38	122	121	119	109
10	68,25	0	0	0	30	218	7	51	123	118	128	109
11	68,45	0	0	0	25	145	-7	54	123	119	128	109
12	69,39	0	0	0	20	74	5	56	125	119	125	109

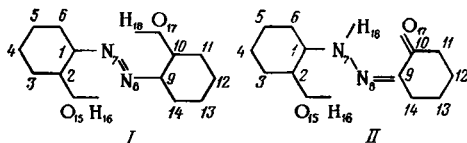
замещенного бензола, возможность которого показана в [6] на некоторых циклических соединениях, в данном случае не обнаружено. Это показано в табл. 1 на примере конформеров 1, 2. Вероятно, плоская структура фенильных колец является оптимальным вариантом для сопряжения π -электронов по всей системе молекулы азобензола. Двугранные углы C—C связей варьировались только в одном кольце, так как напряжения этих вращений локализуются в кольцах независимо друг от друга в рассматриваемом приближении. Отсутствием внутрикольцевых вращений объясняется независимость равновесных значений двугранных углов азомостика от вариации двугранных углов C—C связей. Возможность внутримолекулярных вращений вокруг связей C—N и N—N приводит к устойчивому транс-изомерному конформеру 1 с плоской геометрией и величиной валентных CNN углов по 120° и цис-изомерному конформеру 3 с неплоской структурой и величиной CNN углов по 124° .

Указанные параметры равновесной геометрии изомеров прекрасно воспроизводят экспериментальные рентгеноструктурные данные по азобензолу [13]. Мы еще раз убеждаемся в надежности теоретического конформационного анализа методом атомных потенциалов, что было также продемонстрировано в работе [1] на примере цис-изомера азобензола. Заметим, что конформер 2 эквивалентен конформеру 1. Минимумы потенциальных энергий изомеров молекулы азобензола разделены довольно высоким барьером (8 ккал/моль), следовательно, изомерные превращения возможны, например, лишь при фотовозбуждении. Допущение вариации валентных углов азомостика привело к новому значению величины угла CNN 124° в цис-изомере 3 по сравнению со стандартным углом, равным 120° . При этом изменившаяся равновесная геометрия

наилучшим образом соответствует экспериментально установленной геометрии цис-азобензола. Таким образом, в молекуле азобензола возможны вращения только вокруг связей C—N и N—N, в результате которых образуются два изомера: плоский транс-изомер 1 и неплоский цис-изомер.

Конформеры таутомера I ДОАБ

При конформационном анализе ДОАБ мы исходили из возможности существования его в виде двух таутомерных форм: азонидной (I) и хинонгидразонной (II) [7]. Приводим нумерацию атомов в таутомерах I и II, используемую во всех таблицах.



Кроме того, в ДОАБ возможно образование двух ВМВС указанного выше типа, наличие которых доказывается в [7] с помощью ИК-спектроскопии. Одной из задач, поставленных нами при анализе конформационных возможностей ДОАБ, является решение вопроса о влиянии ВМВС на равновесную геометрию конформеров и их устойчивость. Поэтому параллельно расчетам, учитывающим ВМВС в таутомерах I и II, исследовалась равновесная геометрия конформеров при условии нарушения ВМВС. Для учета вклада ВМВС в энергию напряжения молекул в табл. 2 и 3 вводится дополнительная графа «энергия ВМВС».

В таутомере I была исследована возможность внутримолекулярных вращений вокруг C—C, C—N, N—N, C—O связей. Введение

гидроксильной группы в фенильное кольцо в орто-положение относительно азозамещения не приводит к деформации его плоскости. Отсутствие вращений вокруг С—С связей позволило проводить конформационный анализ таутомера I без вариации двугранных углов бензольных остовов. Результаты, аналогичные полученным для азобензола, в табл. 2 не приводятся.

Основные конформеры I формы ДООБ, указанные в табл. 2, как результат вращения вокруг N=N связи, разделяются на две группы цис- и транс-изомерных конформеров. В обеих изомерных группировках выявляется разнообразие конформеров, обусловленное вращением вокруг одинарной связи С—N. На равновесную геометрию и положение минимумов $U_{\text{напр}}$ этих конформеров оказывает влияние вращение ОН-заместителей.

Рассмотрим равновесную геометрию транс-изомерных конформеров азоформы ДООБ. Самый выгодный по энергии конформер I имеет плоскую структуру при наличии двух ВМВС типа ОН...N. Если учесть, что таутомер I в среде растворителя подвержен действию диффундирующих молекул, процессу тепловых столкновений со всеми молекулами в растворе, энергии которых соизмеримы с величиной образования водородных связей (ВС), то допустимо явление непрерывного процесса как образования, так и разрушения ВС. При разрыве двух ВМВС таутомер I стабилизируется с наибольшей вероятностью в виде конформера 3, имеющего тоже плоскую симметричную геометрию. Однако в нем фенольные кольца и ОН-связи перевернуты вокруг своих осей вращения на 180° . Таким образом достигается максимальная удаленность заместителей друг от друга и от атомов азомостика.

Конформер 2, лишенный одной ВС, является промежуточной формой конформеров I и 3 и имеет плоскую структуру. Конформации 1, 2 выгоднее по положению минимумов энергии, чем конформационное состояние 3 примерно на величину энергии образования водородных связей. Конформер 4 отличается от 3-го только менее выгодным расположением ОН-связей, которые и в этом случае остаются в плоскости молекулы. Геометрия конформера 5, являясь самой невыгодной среди плоских структур, служит как бы ступенью к образованию неплоского транс-конформера 6. Неплоские транс-изомеры 6, 7, 8 различаются взаимным расположением плоскостей фенольных колец и плоскости азомостика: выход одного кольца из плоскости молекулы (6), расположение бензольных ядер в одной плоскости, азомостика — в другой (7), два фенольных кольца и азомостик находятся в трех непараллельных между собой плоскостях (8).

В группе цис-изомерных конформеров таутомера I образуются только неплоские симметричные относительно оси вращения 2-го порядка конформеры 9—11, геометрия которых различается поворотами фенольных колец вокруг С—N связей относительно плоскости азомостика. Максимальное отклонение валентных углов CNN от стандартных составляет 124° (величина CNN углов цис-

азобензола). Самый устойчивый цис-изомер 9 обнаруживается при рентгеноструктурном анализе. Все три цис-изомера очень близки по положению потенциальных минимумов и способны переходить друг в друга при комнатной температуре. В жидкой фазе возможно установление конформационного равновесия.

Теперь рассмотрим относительную устойчивость всех изомерных конформеров азоформы ДООБ. Самый устойчивый транс-изомер 1 и цис-изомер 9 разделяет очень высокий энергетический барьер, равный $28,4$ ккал/моль. При нарушении двух ВС в транс-изомере таутомера I (в цис-изомерных образованиях ВМВС стерически невозможно), высота барьера между минимумами энергии устойчивых транс- и цис-изомеров 3 и 9 резко снижается (до $6,5$ ккал/моль), т. е. примерно до той же величины барьера, которые разделяют изомеры азобензола. Изомерное превращение между транс-изомером 3 и цис-изомером 9 возможно только через посредство возбуждения электронно-колебательных состояний. Введение оксигрупп в орто-положение относительно азозамещения и возможность их вращения приводят, как мы уже отмечали, к появлению разнообразия конформеров и по энергии, и по пространственному строению. При нарушении ВМВС образуются две цепочки транс- и цис-изомерных конформеров, звенья в которых разделены невысокими энергетическими барьерами порядка 1 ккал/мол. Возникает возможность последовательных конформационных превращений в пределах каждой цепочки при обычных температурах и возможность установления конформационного равновесия в жидкости, если есть вероятность нарушения ВМВС. Таким образом, в транс- и цис-изомерах таутомера I ДООБ возможны внутримолекулярные вращения вокруг С—N и С—О связей. Причем в транс-изомере эти вращения могут быть при условии разрыва ВМВС. Наиболее устойчивы транс-изомерные конформеры с плоской структурой.

Конформеры таутомера II ДООБ

Исследование на изгиб плоскости кольца таутомера II, содержащего хиноидный кислород, показало, что и в этом случае вращения вокруг С—С связей отсутствуют. Конформационные исследования таутомера II, результаты которых приведены в табл. 3, проводились с допущением варьирования валентных углов и показали, что в конформерах хинонгидразонной формы ДООБ валентные углы значительно отличаются от валентных углов в азобензоле и таутомере I. Для таутомера II, как и для азоформы ДООБ, характерно многообразие конформационных форм. Его конформеры (1—5) имеют транс-форму, судя по расположению С=N и С—N связей относительно N—N связи, остальные конформеры занимают промежуточное положение между транс- и цис-формами. При наличии в таутомере II двух ВС его равновесная геометрия имеет стабильную, плоскую структуру I (табл. 3).

При нарушении одной из ВМВС устойчивая равновесная геометрия остается также плоской (конформеры 2, 4), причем энергетически выгоднее образование ВС между хиноидным кислородом и гидразонным азотом. В конформере 3, в котором образована одна ВС типа $O...HN$, фенольное кольцо перевернуто на 188° и связь OH поворачивается на 40° . Энергетически это менее выгодно, чем при плоской структуре конформера 2, где осуществляется ВС того же типа. При наличии одной ВС типа $OH...N$ конформер 4 имеет равновесную геометрию конформера 1, только связь OH разворачивается на 180° .

При нарушении обеих ВС единственная устойчивая транс-конформация 5 имеет неплоскую структуру в отличие от таутомера I. Кольцо с хиноидным кислородом разворачивается на 180° , другое фенольное кольцо делает поворот вокруг связи $C-N$ на 27° , а его OH связь — на 53° , и плоская структура молекулы нарушается. Такой равновесной геометрией достигается наибольшее расстояние между валентно-несвязанными атомами. Все остальные цис-изомеры, если их так можно назвать, тоже имеют неплоскую структуру, отличаясь в геометрии поворотами как вокруг связей $C-N$, $C=N$, так и вокруг $N-N$ связи. В отличие от таутомера I, в хинонгидразонной форме ДООБ появляется разнообразие конформеров в группе цис-изомеров за счет ставшими более свободными вращений вокруг одинарной связи $N-N$. В неплоских конформерах валентные углы значительно меняются, особенно угол $N_7N_8C_9$, максимальная величина которого 128° .

Рассматривая относительную устойчивость всех конформеров таутомера II, отмечаем, что наиболее устойчивы те конформеры, где есть ВС, причем с уменьшением числа ВС энергия потенциальных минимумов заметно увеличивается (примерно на величину энергии образования H -связи). Все остальные конформеры, лишенные ВС, от самого устойчивого (5) до наименее устойчивого (12), образуют звенья, энергетические барьеры между минимумами энергий которых не более $1,3$ ккал/моль. При нарушении ВМВС становятся возможными взаимные конформационные превращения конформационных изомеров или 1—3, или 4—6, 9, или 7, 8, 10—12 при обычных температурах и установление конформационного равновесия в жидкости.

Конформационные превращения выделенных группировок при обычных условиях, по-видимому, затруднены из-за необходимости преодоления высокого торсионного потенциала вращения вокруг связи $C=N$.

Итак, при двух ВМВС в таутомере II структура молекулы плоская. При нарушении обеих ВС появляются разнообразные поворотные конформеры, реализуемые при различных энергетических затратах, равновесная геометрия которых неплоская. Главные внутримолекулярные вращения при обычных температурах происходят вокруг связей $C-N$, $N-N$. Вращение OH связи изменяет равновесные геометрии конформеров и глубину их потенциальных минимумов.

Энергетические барьеры между минимумами энергий неплоских конформеров невелики.

Конформационные карты таутомера I ДООБ

Для выяснения вопросов о возможности конформационных переходов, в том числе изомерных превращений, о жесткости тех или иных конформаций, об энергетических возможностях вращения вокруг связей удобно рассматривать так называемые кон-

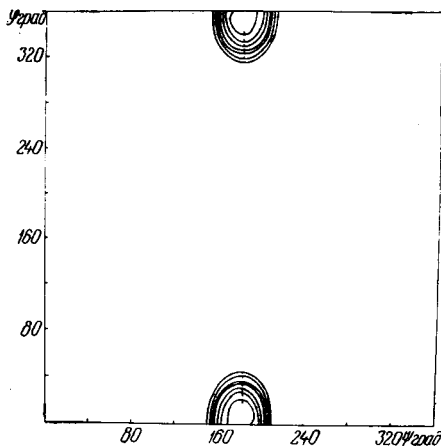


Рис. 1. Конформационная карта таутомера I ДООБ при наличии ВМВС. Вращение вокруг связей $N=N$ (ψ) и $C-N$ (ϕ).

формационные карты [6]. Энергия напряжения молекулы здесь является функцией двух углов вращения. Кратко поясним построение конформационных карт. Точки плоскости, имеющие одинаковые энергии, соединены кривыми, которые проведены эквидистантно через 1 ккал/моль, а штрихи на кривых направлены в сторону минимума энергии. Остальным точкам двумерного пространства соответствуют энергии, превышающие энергию основного минимума больше чем на 7 ккал/моль, в которых нахождение молекулы маловероятно. Так как рассматривается изменение энергии напряжения в результате изменения двух углов вращения, все остальные двугранные углы возможных вращений фиксируются при значениях, предусмотренных исследователем. В этом состоит недостаток конформационных карт, так как закрепление каких-либо вращений вносит искажение в общую конформационную картину, влияет на положения минимумов энергии и равновесную геометрию. Тем не менее для качественных оценок построение таких карт вполне оправдано.

Конформационная карта вращения вокруг связей $C-N$ и $N=N$, полученная для транс-азобензола в [1], свидетельствует о существовании единственного конформера с плоской структурой и о том, что колебания око-

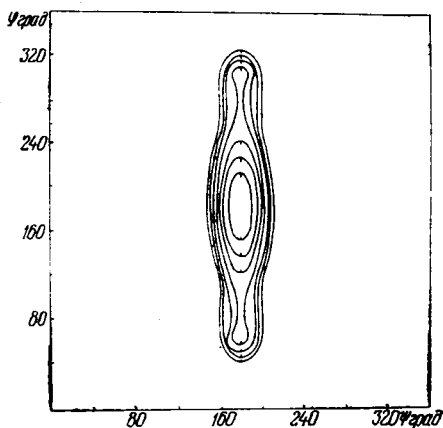


Рис. 2. Конформационная карта таутомера I ДООАБ без ВМВС. Вращение вокруг связей $N=N$ (ψ) и $C-N$ (ϕ).

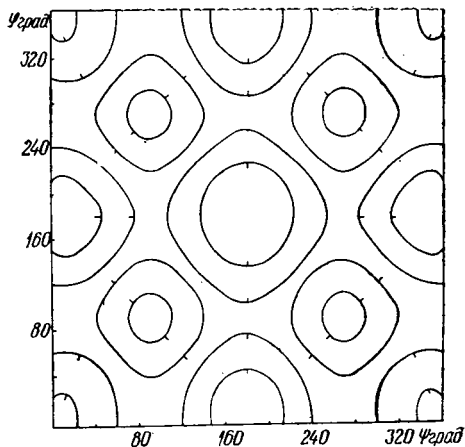


Рис. 3. Конформационная карта таутомера I ДООАБ при вращении обеих оксигрупп.

ло равновесных значений двух углов вращения возможны при комнатной температуре в пределах 20° . При этом большие энергетические затраты связаны с вращением вокруг $N=N$ связи.

На рис. 1 приведена конформационная карта таутомера I ДООАБ, построенная с учетом ВС. По осям координат отложены значения двугранных углов вращения вокруг связей $N=N$ (ψ) и $C-N$ (ϕ). Фиксированными здесь являются вращения ОН-заместителей и вращение вокруг второй связи $C-N$. На рис. 1 видно существование единственного минимума энергии таутомера при равновесных значениях углов $\psi=180^\circ$ и $\phi=360^\circ$ (или $\psi=180^\circ$, $\phi=0^\circ$), что соответствует плоской структуре транс-конформера. Потенциальный минимум достаточно широк, т. е. около положения равновесия возможны колебания. Для связи $C-N$ отклонения на 20° требуют энергетических затрат меньше 1 ккал/моль, а для связи $N=N$ такие же отклонения требуют до 4 ккал/моль, т. е. вращение вокруг $C-N$ связи гораздо свободнее. Вся конформационная картина сконцентрирована около минимума в малой области пространства. Остальные области являются запретными для молекулы. Все это объясняется ограниченным вращением фенольных колец, удерживаемым водородными связями и энергетически затрудненным вращением вокруг двойной $N=N$ связи. Данная конформационная картина очень напоминает конформационную карту азобензола [1] даже в количественном отношении.

На рис. 2 при тех же параметрах вращения приведена конформационная карта таутомера I при нарушенных ВМВС. Здесь мы видим тоже один, но более широкий минимум, соответствующий другим значениям равновесных углов вращения: $\psi=180^\circ$, $\phi=180^\circ$. Структура конформера остается плоской. Возможности колебания около равновесного угла ψ остаются прежними с теми же энергетическими затратами. Колебания около равновесного значения угла ϕ (вращение вокруг связи $C-N$) становятся

намного свободнее и в пределах обычных температур при энергетических затратах 4 ккал/моль достигают 60° . Структура этого конформера очень мягкая и при образовании комплекса с катионом какого-либо металла конформер легко может изменить свою форму. Из рис. 2 следует, что с увеличением отклонения угла ϕ от равновесного положения возможность колебаний вокруг $N=N$ связи еще более ограничивается. Здесь мы не обнаруживаем минимум цис-конформации. Это связано с высоким энергетическим барьером, разделяющим цис- и транс-изомеры, и фиксированным положением заместителей и другого фенольного кольца.

Для иллюстрации влияния вращения заместителей на глубину минимума конформера и равновесную геометрию приводим на рис. 3 карту конформаций при вращении обеих ОН-групп ортозамещенного ДООАБ. Исходная геометрия молекулы плоская, как показано на схеме с нумерацией атомов. Из рис. 3 видно, что на всей плоскости карты для молекулы нет практически запрещенных зон, что означает свободное вращение ОН-заместителей при малых энергетических затратах (максимальное значение 4 ккал/моль). Большое число равных по глубине минимумов объясняется симметрией молекулы и легкостью вращений $O-N$ связей. Наиболее выгодным является расположение $O-N$ связей в плоскости молекулы, а наименее выгодным — перпендикулярно к ней. Колебания около равновесных значений углов $\psi=180^\circ$, $\phi=180^\circ$ или $\psi=0^\circ$, $\phi=180^\circ$ составляют 40° при затратах энергии всего в 1 ккал/моль. В 2 раза меньше колебание (при тех же энергетических расходах) вокруг равновесных углов $\psi=0^\circ$ и $\phi=0^\circ$, величина которых является оптимальной для образования ВМВС. При увеличении энергетических затрат до 2 ккал/моль амплитуды колебаний около положения всех минимумов становятся одинаковыми и равными 60° . При этом максимальное увеличение энергии минимумов составит также 2 ккал/моль. В таких пределах колеблется

устойчивость конформера при выходе O—N связи из плоскости.

Все полученные результаты согласуются с расчетами конформаций, приведенными в табл. 1 и 2.

Конформационные карты таутомера II ДОАБ

В хинонгидразонной форме ДОАБ интересно рассмотреть конформационную картину двумерных вращений вокруг связей C=N (ψ), N—N (φ) и другую комбинацию вращений вокруг связей C—N (ψ), N—N (φ).

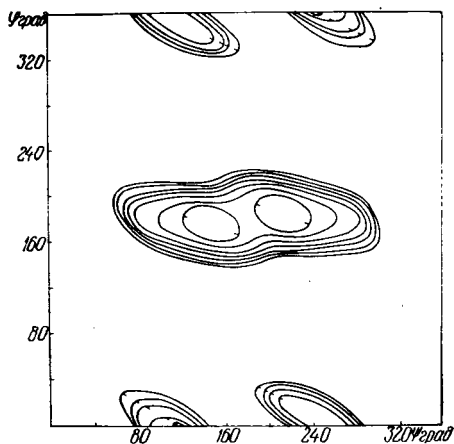


Рис. 4. Конформационная карта таутомера II ДОАБ без VMBC. Вращение вокруг связей N—N (φ) и C=N (ψ).

Построение карт проводили исходя из плоской структуры молекулы с учетом и без учета VMBC. Для вращения вокруг связей C=N и N—N при наличии VMBC получилась практически та же конформационная картина, что и в случае таутомера I, поэтому мы ее не приводим. При нарушении ВС конформационная картина меняется (рис. 4).

Главному минимуму энергии соответствуют два эквивалентных конформера с неплоской геометрией: $\varphi=150^\circ$, $\psi=180^\circ$ и $\varphi=210^\circ$, $\psi=180^\circ$. Минимум энергии достаточно широк, довольно свободны колебания около равновесных значений углов. При затрате энергии немногим больше 1 ккал/моль может происходить взаимное превращение этих конформаций. Другому, побочному, минимуму энергии соответствуют тоже два эквивалентных конформера с равновесными значениями углов вращения $\varphi=120^\circ$, $\psi=5^\circ$ и $\varphi=240^\circ$, $\psi=355^\circ$. Эти конформеры вряд ли могут превращаться друг в друга в обычных температурных условиях, но довольно свободно могут переходить в основные конформеры: барьер между основным и побочным минимумом ≈ 4 ккал/моль. Колебания около равновесных значений углов φ и ψ несимметричны, что связано с атомным взаимодействием. Отметим, что все указанные конформеры имеют неплоскую структуру.

Конформационную карту двумерного вращения вокруг одинарных связей N—N (φ) и C—N (ψ) при наличии VMBC, показанную на рис. 5, отличает от других рассмотренных выше случаев вращения при наличии VMBC существование неплоских эквивалентных конформаций. Их равновесная геометрия $\varphi=140^\circ$, $\psi=0^\circ$ и $\varphi=220^\circ$ и $\psi=0^\circ$ возможна при нарушении ВС типа NH...O. При энергетических затратах ≈ 1 ккал/моль угол φ (вращение вокруг N—N связи) легко отклоняется от равновесного положения и одна эквивалентная конформация переходит в другую. При тех же затратах энергии отклонения от равновесного угла ψ со-

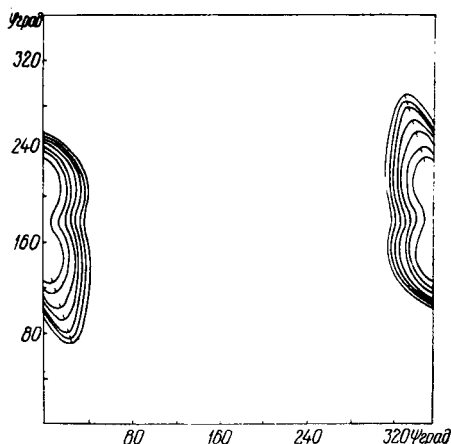


Рис. 5. Конформационная карта таутомера II ДОАБ при наличии VMBC. Вращение вокруг связей N—N (φ) и C—N (ψ).

ставляют 20° .

В случае нарушения VMBC конформационная картина становится трехминимумной (рис. 6). Каждому минимуму энергии соответствуют пары эквивалентных неплоских конформеров. Перечислим значения равновесных двугранных углов вращения. Глав-

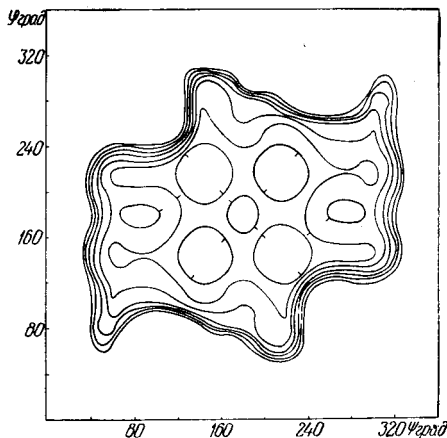


Рис. 6. Конформационная карта таутомера II ДОАБ без VMBC. Вращение вокруг связей N—N (φ) и C—N (ψ).

ный минимум $\varphi=220^\circ$, $\psi=140^\circ$ и $\varphi=140^\circ$, $\psi=220^\circ$; первый побочный минимум (разделяющий барьер 0,248 ккал/моль) $\varphi=140^\circ$, $\psi=140^\circ$, и $\varphi=220^\circ$, $\psi=220^\circ$; второй побочный минимум (от главного минимума отделяет барьер 1,8 ккал/моль) $\varphi=140^\circ$, $\psi=70^\circ$ и $\varphi=220^\circ$, $\psi=290^\circ$. Колебания около равновесных углов φ и ψ двух первых минимумов с энергетическими затратами 1 ккал/моль равны 30° , симметричны. Симметричные от-

клонения от равновесных значений углов φ и ψ для третьего минимума энергии при тех же затратах составляют $\approx 10^\circ$. Между всеми названными конформерами возможны взаимные превращения при обычных температурах.

Полученные результаты согласуются с конформационными расчетами в многомерном пространстве варьируемых координат.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грибов Л. А., Саввин С. Б., Райхштат М. М. Конформационный анализ органических реагентов. Расчет пространственного строения органических реагентов группы арсеназо III методом атом — атомных потенциалов. «Журн. аналит. химии», 1976, т. 31, с. 1504—1512. — 2. Дашевский В. Г. Некоторые вопросы конформационного анализа ароматических соединений. «Журн. структур. химии», 1965, т. 6, с. 888—897. — 3. Дашевский В. Г. Конформационный анализ нафталина, аценафтена и некоторых их производных. «Журн. структур. химии», 1966, т. 7, с. 93—102. — 4. Дашевский В. Г., Китайгородский А. И. Расчеты конформаций перегруженных ароматических молекул. «Теор. и эксперим. химия», 1967, т. 3, с. 43—57. — 5. Дашевский В. Г., Мурзина И. О. Высокмолекулярные соединения 1969. М., ВИНТИ, 1970. — 6. Дашевский В. Г. Конформация органических молекул. М., «Химия», 1974. — 7. Дедков Ю. М., Котов А. В. О таутомерии 2,2'-диоксиазобензола. «Изв. АН СССР», сер. химия, 1973, т. 6, с. 1334—1336. — 8. Жоров Б. С. Моделирование

на ЭВМ пространственной структуры органических соединений. «Автометрия», 1975, № 1, с. 23—29. — 9. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М., «Наука», 1971. — 10. Котов А. В. Об электронном строении оксиазосоединений в ионизованном состоянии. «Изв. ТСХА», 1974, вып. 6, с. 205—209. — 11. Петрова Т. В. и др. Влияние растворителей на азо-хинонгидазонное равновесие в растворах 2,7-бисазозамещенных хромotropовой кислоты. «Журн. аналит. химии», 1977, т. 32, с. 250—258. — 12. Саввин С. Б., Грибов Л. А., Райхштат М. М. Конформационный анализ органических реагентов. Конформационные возможности реагентов группы арсеназо III с различными функционально-аналитическими группировками. «Журн. аналит. химии», 1976, т. 31, с. 1869—1878. — 13. Beiley M. L. "Theoret. Chim. Acta (Berl.)", 1969, vol. 13, p. 56—64. — 14. Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions. Spec. Publications. N 2, L. Soc., 1958, p. 11.

Статья поступила 9 октября 1978 г.

SUMMARY

Conformation potentialities of an azobenzene molecule and of dioxiazobenzene (DAOB) tautomers have been studied. In theoretical conformation calculations the atom-atom method of potentials has been used.

In azobenzene square trans-conformation and non-square zis-isomeric conformation have been obtained. All conformation calculations of DAOB were done both with regard for intramolecular hydrogen bonds (IMHB) and under conditions of breaking them. Diversity of conformation states of trans- and zis-isomers of DAOB tautomers has been revealed. Trans-isomers with square structure in the presence of IMHB correspond to conformations that are lower in energy conformations. For DAOB tautomers conformation maps of two-dimensional rotations showing relative ease of oscillation of molecules about equilibrium positions of angles of rotation have been made.