

УДК 535.33/34

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ α -, β -НЕНАСЫЩЕННЫХ ОКСИМОВ

С. А. СТЕПАНЯН, М. М. РАЙХШТАТ, Л. А. ГРИБОВ

(Кафедра физики)

В работе методом МИПДП/3 рассчитаны геометрические параметры ряда α -, β -ненасыщенных оксимов. Данные получены для 4 возможных изомеров. Для этих соединений рассчитаны также электронные спектры, результаты сопоставлены с экспериментом. Выявлено влияние различных видов изомерии на геометрические параметры и электронные спектры соединений.

Повышение эффективности сельского хозяйства связано с расширением производства и применения химических средств защиты растений. Среди выпускаемых в настоящее время пестицидов особый интерес представляют эфиры карбаминовой кислоты с различными оксимами. Знание строения и механизмов биологического воздействия этих веществ исключительно важно для улучшения их свойств и синтеза новых высокоэффективных препаратов. Синтез и свойства изучаемых оксимов описаны в [1—3].

Настоящая работа посвящена исследованию пространственного и электронного строения α , β -ненасыщенных оксимов и их производных. Поскольку данные соединения имеют низкую температуру плавления, экспериментальное изучение их геометрии затруднено, и в литературе нет сведений о геометрических параметрах этих соединений. Нами была предпринята попытка теоретически рассчитать геометрические параметры следующих оксимов: метакроленового (№ 1), третбутилпропальдегидоксима (№ 2), метилвинилкеток-

Таблица 1

Геометрические параметры оксимов для анти-s-трансизомера*

| Номер атомов | Длина связей, Å, по номерам соединения | | | | Номер атомов | Валентные углы, град., по номерам соединения | | | |
|--------------|--|------|------|------|--------------|--|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1—2 | 0,95 | 0,99 | 0,95 | 0,95 | 1—2—3 | 116,1 | 116,1 | 118,6 | 115,8 |
| 2—3 | 1,37 | 1,35 | 1,35 | 1,35 | 2—3—4 | 123,4 | 123,9 | 128,3 | 126,7 |
| 3—4 | 1,29 | 1,27 | 1,28 | 1,29 | 3—4—5 | 120,5 | 125,2 | 105,8 | 111,1 |
| 4—5 | 1,5 | 1,5 | 1,49 | 1,51 | 4—5—6 | 118,1 | 110,2 | 122,4 | 118,5 |
| 5—6 | 1,36 | 1,36 | 1,34 | 1,36 | 4—5—7 | 121,9 | 129,9 | — | 123,4 |
| 5—7 | 1,51 | 1,56 | — | 1,51 | 4—5—13 | — | — | 121,1 | — |
| 4—7 | — | — | 1,5 | — | 5—7—8 | 115,9 | 116,7 | — | — |
| 6—11 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | — | 5—7—9 | 109,9 | 107,2 | — | — |
| 6—12 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | — | 5—7—10 | 109,9 | 107,2 | — | — |
| 6—15 | — | — | — | 1,1 | 5—7—12 | — | — | — | 116,1 |
| 6—16 | — | — | — | 1,1 | 5—7—12 | — | — | — | 109,5 |
| 4—13 | 1,11 | 1,12 | — | — | 5—7—12 | — | — | — | 109,5 |
| 5—13 | — | — | 1,1 | — | 5—6—11 | 126,1 | 128,1 | 126,3 | — |
| 4—8 | — | — | — | 1,51 | 5—6—12 | 125,8 | 126,8 | 124,3 | — |
| 7—8 | 1,1 | 1,56 | 1,1 | — | 5—6—15 | — | — | — | 127,6 |
| 7—9 | 1,1 | 1,57 | 1,1 | — | 5—6—16 | — | — | — | 125,6 |
| 7—10 | 1,1 | 1,57 | 1,1 | — | 3—4—13 | 125,9 | 122,6 | — | — |
| 8—9 | — | — | — | 1,1 | 3—4—7 | — | — | 129,5 | — |
| 8—10 | — | — | — | 1,1 | 3—4—8 | — | — | — | 126,3 |
| 8—11 | — | — | — | 1,1 | 4—7—8 | — | — | 115 | — |
| 7—12 | — | — | — | 1,1 | 4—7—9 | — | — | 114,8 | — |
| 7—13 | — | — | — | 1,1 | 4—7—10 | — | — | 111,7 | — |
| 7—14 | — | — | — | 1,1 | 4—8—9 | — | — | — | 117,8 |
| | | | | | 5—7—12 | — | — | — | 116,1 |

* Нумерация атомов приведена на рис. 3.

сима (№ 3) и метилизопропенилкетоксима (№ 4). Кроме того, рассчитаны их электронная структура и электронные спектры, проведена интерпретация экспериментальных электронных спектров.

Для установления пространственной структуры указанных соединений использован метод МИПДП/3 Дьюара [4]. При этом оптимизировались следующие геометрические параметры: длины связей, валентные углы и двугранные углы между плоскостями, образованными различными связями. Не варьировались лишь углы в боковых радикалах, так как они не влияют на остальную геометрию.

Расчет электронных спектров выполнен методом ШПДП/S [4], использовались полученные геометрические параметры изомерных форм изучаемых оксимов.

Геометрические параметры изучаемых молекул. Известно, что оксимы могут иметь изомеры по отношению к C—N связи (син- и антиизомеры). Кроме того, существует s-цис и s-трансизомерия по отношению к C—C связи, что обуславливает наличие возможных структур (рис. 1). При расчете геометрических параметров эти структуры служили исходными, отправными.

В табл. 1 представлены полученные значения длин связей и валентных углов, в табл. 2 — двугранных углов. Данные приведены для случая анти-s-трансизомера как наиболее устойчивого. Геометрические параметры (длины связей, валентные углы) других изомеров, как показывает расчет, различаются мало, особенности строения этих изомеров будут рассмотрены ниже.

Как видно из табл. 1, длины связей в ряду молекул сохраняются при максимальном различии 0,05 А. Значения валентных углов нередко сильно варьируют, в пределах 10—15°. Эти различия объясняются стерическими затруднениями, которые возникают при увеличении бокового радикала при C=C связи или C=N. Так, например, заметно уменьшаются углы N=C(=C) и соответственно увеличиваются углы O=N=C и N=C—CH₃ в молекулах № 3 и 4, у которых имеется объемный радикал при C=N связи, что и приводит к изменению валентных углов. В остальных случаях разница в соответствующих углах не превышает 2—3°. Для синизомеров характерно увеличение валентных углов O=N=C, N=C—C (до 20°) и уменьшение

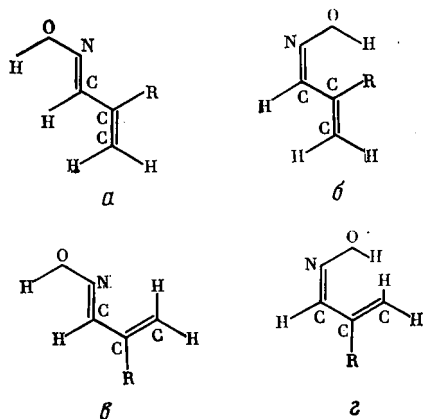


Рис. 1. Теоретически возможные структуры изомеров оксимов.

a — анти-s-транс; *б* — син-s-транс; *в* — анти-s-цис; *г* — син-s-цис.

угла N=C—R от 10 до 20° в зависимости от природы бокового радикала. В случае R=H изменения максимальны. Угол O=N=C увеличивается на 5—7° в синизомерах всех молекул, за исключением молекулы № 4, где боковые радикалы при двойных связях одинаковы и соответственно одинаковы и углы. Деформации углов объясняются взаимным отталкиванием водородов гидроксила и бокового радикала при C=C связи. Заметим, что антиизомеры являются плоскими структурами для всех молекул, поэтому в табл. 2 приведены значения двугранных углов только для синизомеров. Наличие бокового радикала при C=C связи в трансизомерах не приводит к большому выходу двойных связей из плоскости, т. е. сопряжение нарушается незначительно. В син-Б-цисизомерах существенно неплоские структуры: двугранный угол, образованный двойными связями, меняется от 45 до 70° во всех молекулах, за исключением молекулы № 2, где выход из цисположения невелик (20°). Сопоставляя соответствующие геометрические параметры разных изомеров изучаемых соединений, можно сделать следующие выводы:

- 1) валентные углы зависят от боковых радикалов, а также от вида изомерии;
- 2) длины связей мало зависят как от вида изомерии, так и от природы боково-

Таблица 2

Значения двугранных углов (градусы) для неплюских структур *

| Номер атома | № 1 | | № 2 | | № 3, син-s-цис | № 4 | |
|-------------|-------------|-----------|-------------|-----------|----------------|-------------|-----------|
| | син-s-транс | син-s-цис | син-s-транс | син-s-цис | | син-э-транс | син s-цис |
| 1—2—3—4 | —8,4 | 9,8 | 0 | 0 | 24,4 | 30,0 | 21,6 |
| 2—3—4—5 | —9,1 | 0,9 | —24 | —11 | —3,1 | 2,8 | 3,5 |
| 3—4—5—6 | 151,8 | 50,9 | 175,2 | —16,2 | 70,5 | 247,2 | 44,3 |
| 3—4—5—7 | —29,1 | 228,7 | —5,7 | 162,5 | 246,3 | 70,0 | 224,1 |

* Отсчет углов проводился от цисположения (0°). Трансположению соответствует угол 180°.

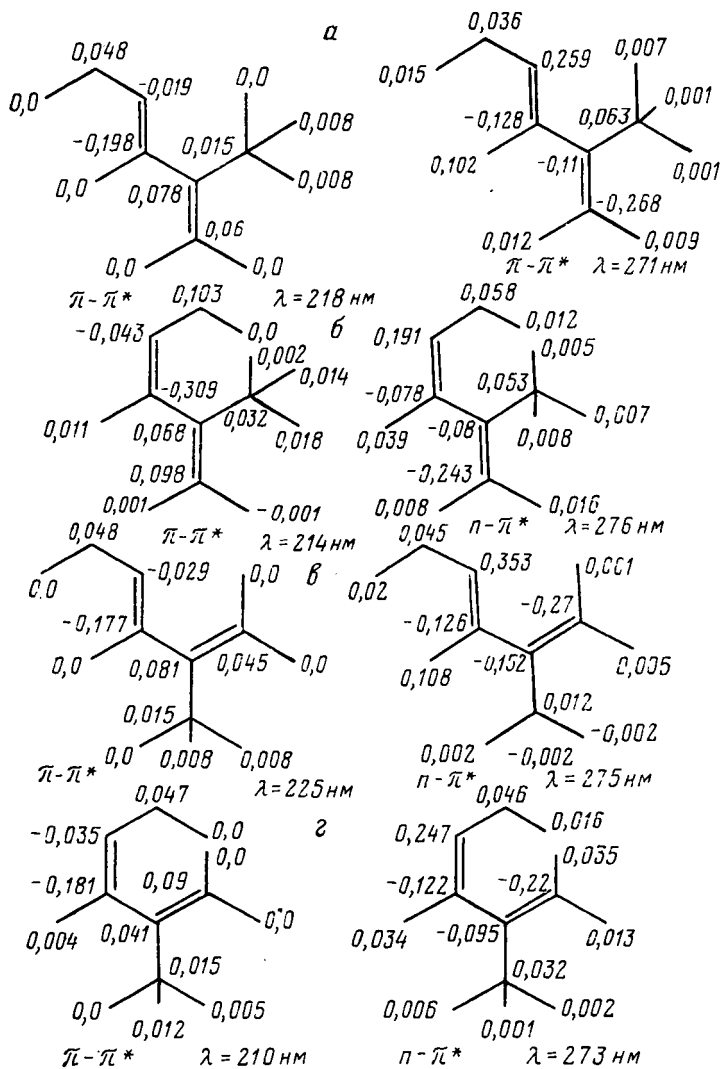


Рис. 2. Перераспределение зарядов на атомах при электронных переходах для различных изомеров молекулы № 1.

Обозначения те же, что на рис. 1.

го радикала и сохраняются в разных структурах (с точностью до 0,05 Å);

3) двугранные углы меняются в зависимости как от цис- и трансизомерии, так и от анти- и синизомерии;

4) анти-э-изомеры — плоские структуры;

5) син-э-изомеры — свернутые структуры.

Электронные спектры молекул. Полученные нами геометрические параметры изучаемых молекул позволили теоретически рассчитать электронные спектры и установить влияние на них геометрии различных изомеров. Дана также интерпретация полос поглощения. Кроме того, получены данные о распределении зарядов на атомах и его изменении при электронных переходах. На рис. 2 показано изменение зарядов на атомах во всех четырех изомерах молекулы № 1 для наблюдаемых в эксперименте $\pi-\pi^*$ и $\pi-\pi^*$ переходов. Для остальных молекул

получены аналогичные данные. В $\pi-\pi^*$ переходе (рис. 2) принимают участие в основном атомы углерода при двойных связях и практически не участвуют водороды, незначительно меняется заряд на кислороде; $\pi-\pi^*$ переход характеризуется увеличением заряда на азоте, а также на углероде бокового радикала, присоединенного к C = N связи.

В работе [5] приведены экспериментальные данные по УФ-спектрам большого ряда оксимов, а также обсуждено влияние замещения по оксимной группе и по атомам углерода двойной C = C связи на электронные спектры по методу ППДП/S в модификации Дел Бене и Джаффе [6], но при этом в основу расчета положена геометрия, усредненная для всех оксимов. Наши результаты не подтверждают вывод авторов о том, что син-антиизомерия мало влияет на все переходы и что батохромный сдвиг сильнее сказывается при переходе от транс- к цисформе. Согласно на-

Расчетные и экспериментальные электронные спектры оксимов

| Тип изомера | Расчет | | | Эксперимент | | |
|--------------|----------------|-------|----------|----------------|---------------|----------|
| | λ , нм | F | θ | λ , нм | ε | θ |
| № 1 | | | | | | |
| Анти-s-транс | 218 | 0,57 | 180 | 227 | 21700 | 180 |
| | 271 | 0,005 | — | — | — | — |
| Син-s-транс | 214 | 0,44 | 152 | 228 | 13100 | 141 |
| | 276 | 0,005 | — | — | — | — |
| Анти-s-цис | 225 | 0,31 | 0 | — | — | — |
| | 275 | 0,006 | — | — | — | — |
| Син-s-цис | 210 | 0,21 | 51 | — | — | — |
| | 273 | 0,003 | — | — | — | — |
| № 2 | | | | | | |
| Анти-s-транс | 221 | 0,54 | 180 | 227 | 11000 | 137 |
| | 267 | 0,004 | — | — | — | — |
| Син-s-транс | 218 | 0,5 | 175 | — | — | — |
| | 282 | 0,02 | — | — | — | — |
| Анти-s-цис | 229 | 0,29 | 0 | — | — | — |
| | 285 | 0,005 | — | — | — | — |
| Син-s-транс | 220 | 0,29 | 184 | 225 | 5000 | 119 |
| | 250 | 0,003 | — | — | — | — |
| № 3 | | | | | | |
| Анти-s-транс | 209 | 0,62 | 180 | 226 | 20000 | 180 |
| | 282 | 0,002 | — | — | — | — |
| Анти-s-транс | 215 | 0,54 | 180 | 226 | 16000 | 150 |
| | 286 | 0,003 | — | — | — | — |
| Син-s-транс | 206 | 0,08 | 113 | 218 | 4400 | 115 |
| | 274 | 0,005 | — | — | — | — |
| Анти-s-цис | 230 | 0,24 | 0 | — | — | — |
| | 286 | 0,003 | — | — | — | — |
| Син-s-цис | 215 | 0,21 | 44,3 | — | — | — |
| | 279 | 0,003 | — | — | — | — |

П р и м е ч а н и е . В числителе — переход $\pi-\pi^*$, в знаменателе — $\pi-\pi^*$.

шим данным (табл. 3), частота $\pi-\pi^*$ перехода для антиизомеров больше, чем для синизомеров, при этом для анти-в-цис больше, чем для анти-s-транс; частота перехода зависит не только от конформации, но и от бокового радикала; в пределах одной конформации частота перехода изменяется менее значительно, чем в пределах одной молекулы, следовательно, зависимость от бокового радикала меньше. Нами получено лучшее совпадение экспериментальных и рассчитанных частот, чем в работе [5], что обусловлено, вероятно, более точной геометрией изучаемых молекул.

Для $\pi-\pi^*$ перехода четко прослеживается зависимость между частотой и боковым радикалом (табл. 3), а конформационная зависимость не наблюдается. Ощутимая разница в частотах различных изомеров наблюдается только для молекулы № 2, в которой значительно меняются заряды на атомах углерода третбутильной группы.

В табл. 3 приведены рассчитанные и экспериментальные частоты и интенсивности переходов, а также результаты сопоставления двугранных углов θ между двойными связями, рассчитанных методом МИПДП/3 и вычисленных из экспериментальных спектров [3]. Значения углов θ на основании спектральных данных рассчиты-

таны по формуле $\cos^2\theta = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$, где ε

и ε_0 — интенсивность полос поглощения для данной молекулы и интенсивность, принятая за нулевую ($\varepsilon_0 = 21700$). В целом можно считать, что совпадение частот и интенсивностей удовлетворительное, вместе с тем в некоторых случаях значения двугранных углов сильно различаются. Такое расхождение объясняется многим причинами. В частности, экспериментальные спектры в УФ-области зарегистрированы в полярном растворителе, что сказывается на частоте и интенсивности полос поглощения [5]. Изомеры неустойчивы, лег-

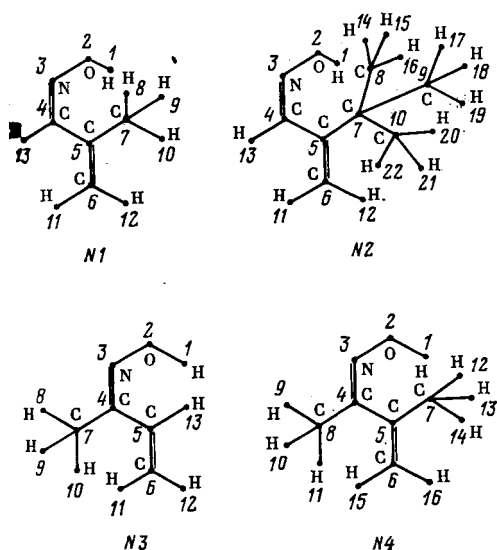


Рис. 3. Нумерация атомов в различных молекулах.

ко переходят один в другой, поэтому в экспериментальном спектре скорее всего наблюдается смесь изомеров.

Заключение

Геометрия молекул зависит от типа изомерии, а частота электронного κ - γ^* перехода — не только от конформации, но и от бокового радикала при двойных связях.

В заключение авторы выражают благодарность Ю. Г. Пуцкину и В. П. Тащи за участие в обсуждении результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пуцкин Ю. Г., Тащи В. П., Рукасов А. Ф. и др. Синтез син-(анти)-с-цис-, α , β -ненасыщенных оксимов из димерных нитрозохлоридов олефинов алициклического ряда. — ЖВХО, 1979, т. 24, с. 652—654. — 2. Тащи В. П., Рукасов А. Ф., Баскаков Ю. А. и др. Синтез син-а, β -ненасыщенных оксимов из димерных нитрозохлоридов олефинов алифатического ряда. — ЖВХО, 1979, т. 24, с. 654—656. — 3. Тащи В. П., Рукасов А. Ф., Орлов
4. в Т. И. и др. К механизму карбамоилирования оксимов. — ЖОХ, 1984, т. 20, вып. 5, с. 88—97. — 4. Квантово-химические методы расчета молекул/Под ред. Ю. А. Устынюка. М.: Химия, 1980. — 5. Собеаи В., Sauvaitre H. — J. Mol. Struct., 1972, vol. 14, N 2, p. 235—254. — 6. Del Bene J., Jaffe H. H. — J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, p. 1807.

Статья поступила 24 июня 1986 г.

SUMMARY

Geometric parameters of α -, β -nonsaturated oxym series are saturated by MINDO/3 technique. The data are obtained for 4 possible isomers. For these compounds electronic spectra have also been calculated and compared with the experiment. Satisfactory coincidence of the results has been obtained, it has been found that different kinds of isomery influence geometry and electronic spectra.