

УДК 599.193+541.63:547.12

ХИМИЯ

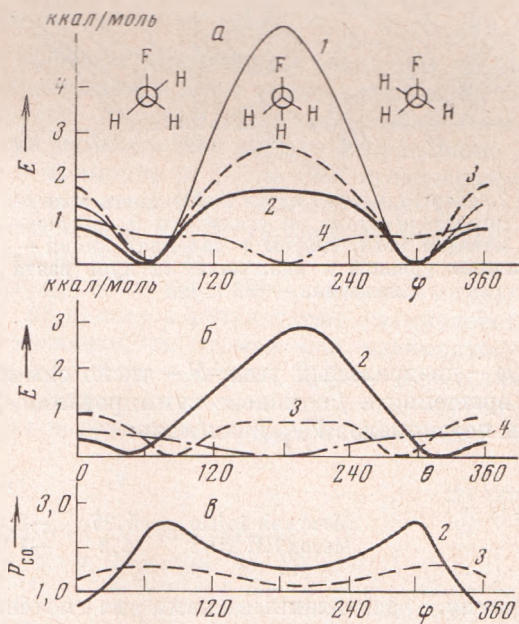
Член-корреспондент АН СССР Ю. А. ЖДАНОВ, Р. М. МИНЯЕВ, В. И. МИНКИН

ПРИРОДА АНОМЕРНОГО ЭФФЕКТА

Одной из важных задач теории стереохимии является интерпретация и выявление природы структурных эффектов, обуславливающих геометрическое строение молекулы. К числу таких эффектов относятся барьеры внутреннего вращения в молекулах и аномерный эффект (¹⁻³). В ряде работ (^{4, 5}) показано, что корреляционная энергия слабо зависит от внутреннего вращения, это определяет попытки квантовохимического описания барьеров вращения. Проведенный в (⁶) анализ свидетельствует о том, что данный вывод можно распространить на полуэмпирические методы расчета.

Барьеры внутреннего вращения вокруг ординарной связи, образуемой атомами с неподеленными электронными парами, определяются взаимодействием атомов, участвующих в связи (^{7, 8}). Ситуация усложняется, когда примыкающий заместитель соединен с осью вращения атомом с неподеленными электронными парами. В этом случае проявляется аномерный эффект, т. е. стабилизация гош-конфигурации по сравнению с антиперипланарной. Распространено объяснение природы аномерного эффекта

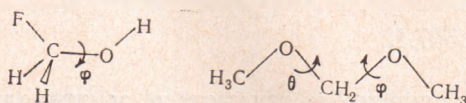
Рис. 1. а — расчет полной энергии фторметанола методом *ab initio* (1) и методом ППДП/2 (2), энергии взаимодействия E_{CO} (3), E_{FO} (4) в зависимости от угла φ ; за нуль приняты соответственно величины: -213,6083; -55,5455; -1,0709, и 0,0209 ат.ед. б — расчет полной энергии диметоксиметана методом ППДП/2 (2), E_{CO} (3) и E_{OO} (4); за нуль приняты величины: -1745,99; -29,12 и 0,8163 эв. в — зависимость полного порядка связи C—O во фторметаноле (2) и в диметоксиметале (3) от угла φ , полученная методом ППДП/2



с помощью концепции «кроличьих ушей» (^{2, 9}), т. е. фактически электростатического взаимодействия неподеленных электронных пар заместителя и гетероатома на оси вращения. Этот взгляд был подвергнут критике после получения результатов анализа квантовохимических расчетов простейшей аномерной системы фторметанола (^{3, 10, 11}).

Цель данной работы — отразить аномерный эффект в членах разложения полной энергии молекулы, полученной полуэмпирическими методами ППДП/2 и РМХ. Расчеты энергий конформаций фторметанола и диме-

токсиметана по методу ППДП / 2 представлены на рис. 1. Расчеты проведены при варьировании углов φ во фторметаноле и φ, θ в диметоксиметане при постоянных валентных углах и расстояниях (^{3, 12}).



Можно видеть, что энергия взаимодействия атомов С — О, образующих ось вращения, полностью коррелирует с кривой полной энергии молекулы как функции угла вращения. Наоборот, энергия, взаимодействия гетеро-

атом — атом заместителя (E_{O-F} во фторметаноле и E_{O-O} в диметоксиметане) не отражает поведения полной энергии молекулы. Анализ угловой зависимости членов разложения полной энергии молекулы по Фишеру — Коллмару (¹³) показывает также, что ни один из этих членов не коррелирует с полной энергией. Из рис. 1в следует, что наиболее стабильна конформация, соответствующая наибольшей заселенности связи, вдоль которой осуществляется вращение.

Разложение теоретической функции внутреннего вращения по связи С — О во фторметаноле (рис. 1) в ряд Фурье

$$V(\varphi) = \sum_j \frac{1}{2} V_{Nj} (1 - \cos N_j \varphi), \quad (1)$$

Рис. 2. Энергетическая карта внутреннего вращения диметоксиметана по углам φ и θ , полученная методом РМХ. Цифры в разрывах линий — величины уровней в ккал/моль. За нуль взята величина — 643,72 эв

где φ — диэдральный угол, N — число симметрии молекулы относительно оси вращения и j — индекс суммирования, приводит к следующим значениям потенциалов V_{Nj} , ккал/моль:

	V_1	V_2	V_3
Метод ab initio	5,25	-2,20	-0,96
Метод ППДП/2	1,8	-1,0	-0,8

Значения, рассчитанные нами из потенциальной функции ППДП / 2, сравнены с данными (¹⁴), полученными методом ab initio. Учитывая физический смысл, вкладываемый в потенциалы V_1 , V_2 (^{14, 15}), можно оценить относительную роль вкладов взаимодействия полярных связей (V_1) и доминирования электронов с неподеленной пары кислорода на p -орбиталь углеродного атома.

На рис. 2 показана рассчитанная по методу РМХ энергетическая карта различных конформаций диметоксиметана. Полученные стабильные конформации не полностью совпадают с найденной экспериментально методом электронной дифракции (¹²) или рассчитанной методом ab initio для

метандиола (¹⁵). Однако наличие глубоких минимумов при $\theta = 60$ и 300° по разрезу $\varphi = 180^\circ$ означает стабильность гош-структуры, т. е. проявление аномерного эффекта. Ранее возможность качественного описания аномерного эффекта с помощью соответствующим образом параметризованного РМХ была показана нами на примерах гетероалифатических систем (¹⁶). В расчетах, показанных графически на рис. 2, использована та же система параметров (¹⁶), однако расчет внедиагональных элементов проведен по формуле Хоффмана (¹⁷).

На рис. 3 показаны результаты расчета методами ППДП/2 и РМХ 2-фтортетрагидропирана в различных конформациях, определяемых углом

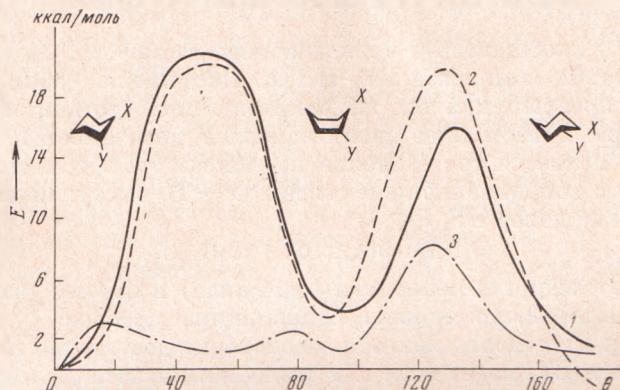


Рис. 3. Расчет потенциальной кривой псевдовращения 2-фтортетрагидропирана методом ППДП/2 (1) и РМХ (2) и энергии взаимодействия E_{CO} (3). За нуль взяты величины: $-2416,62$; $-830,45$ и $-27,766$ эв

псевдовращения θ по (¹⁸). На эффекты внутреннего вращения по связи С—О накладываются при этом сравнимые и даже превосходящие по величине эффекты деформации кольца. Выбирая путь псевдовращения по оптимизованному в рамках метода механической модели направлению (¹⁸), можно заметить, что в области θ примерно от 90 до 180° псевдовращение почти точно определяется вращением связи С—F относительно С—О. Как видно из рис. 3, энергия взаимодействия С—О хорошо коррелирует на этом участке с кривой полной энергии молекулы.

Таким образом, результаты проведенных расчетов свидетельствуют о том, что аномерный эффект: а) не является результатом взаимодействия стерического или электронного несвязанных атомов или взаимодействия полярных связей (атомных диполей); б) аномерный эффект определяется барьерами вращения относительно связи углерод — гетероатом; в) полуэмпирические методы с учетом всех валентных электронов описывают аномерный эффект.

Ростовский
государственный университет

Поступило
16 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Зефирова, Н. М. Шехтман, Усп. хим., **40**, 593 (1971). ² R. U. Lemieux, Pure Appl. Chem., **47**, 527 (1971). ³ S. Wolf, A. Rauk et al., J. Chem. Soc. B, **1971**, 136. ⁴ E. Clementi, D. R. Davis, J. Chem. Phys., **45**, 2593 (1966). ⁵ B. Levy, M. C. Moireau, J. Chem. Phys., **54**, 3316 (1971). ⁶ L. C. Allen, J. Arents, J. Chem. Phys., **57**, 1818 (1972). ⁷ M. S. Gordon, W. England, J. Am. Chem. Soc., **93**, 4649 (1971). ⁸ Р. М. Миняев, В. И. Минкин и др., ТЭХ, **9**, 723 (1973). ⁹ E. L. Eliel, Angew. Chem., **84**, 779 (1972). ¹⁰ L. Radom, W. J. Hehre, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc., **94**, 2370 (1972). ¹¹ Yu. A. Zdanov, R. M. Minyaev, V. I. Minkin, J. Molecular Structure, **15**, 444 (1973). ¹² E. E. Astrup, Acta chem. scand., **25**, 1494 (1971). ¹³ H. Fisher, H. Kollmar, Theor. chim. acta, **16**, 163 (1970). ¹⁴ L. Radom, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc., **92**, 4786 (1970). ¹⁵ L. Radom, W. A. Latham et al., Austral. J. Chem., **25**, 1621 (1972). ¹⁶ Ю. А. Жданов, В. И. Минкин и др., Журн. орг. хим., **9**, 1823 (1973). ¹⁷ K. Hoffmann, J. Chem. Phys., **39**, 1397 (1963). ¹⁸ H. M. Pickett, H. L. Strauss, J. Am. Chem. Soc., **92**, 7281 (1970).