

УДК 547-39:541.572

ХИМИЯ

Академик АН УССР Р. В. КУЧЕР, А. А. ТУРОВСКИЙ,
Н. А. ТУРОВСКИЙ, Н. В. ДЗУМЕДЗЕЙ, А. Ф. ДМИТРУК

О КОНФОРМАЦИЯХ НЕКОТОРЫХ НЕСИММЕТРИЧНЫХ АЛКИЛЬНЫХ ПЕРЕКИСЕЙ

В связи с большим количеством синтезированных органических перекисей и их практическим применением исследования конформаций их молекул, установление пространственной структуры, влияющей на их реакционную способность в различных химических реакциях, представляет значительный научный интерес. В настоящее время известны лишь после-

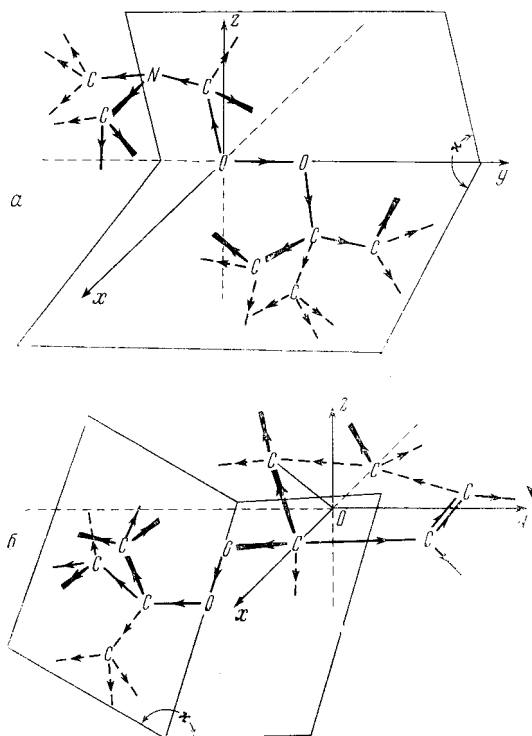


Рис. 1. Модель структуры трет.-бутилпероксиметилдиметиламина (а) и трет.-бутилпероксициклопентана-2 (б)

дования пространственной структуры перекиси водорода ⁽¹⁾ и некоторых перэфиров ^(2, 3).

Целью настоящей работы было исследование особенностей пространственной структуры несимметричных алкильных перекисей, термическая устойчивость которых изучена ранее ^(4, 5). Конформационный анализ проводили на основе квантовомеханических расчетов кулоновской энергии E и дипольных моментов μ молекул в сопоставлении с экспериментальными значениями диполей. Расчеты проводились по разработанной нами программе «Диполь — Электростатика — Ротор», при разработке которой использованы программы «Сигма» и «Кулон» ⁽⁶⁾, и реализовалась на ЭВМ

«Минск-22». Предлагаемое сочетание результатов расчетов с экспериментальными значениями μ позволяет сравнительно просто оценить значение диэдрального угла — параметра, определение которого представляет значительную трудность при выяснении пространственной структуры молекул (⁷).

Объектами исследования были избраны трет.-бутилпероксиметилдиметиламин $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{OOC}(\text{CH}_3)_3]$ (I), трет.-бутилпероксиметилдиэтиламин $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{OOC}(\text{CH}_3)_3]$ (II), трет.-амилпероксиметилдиизопропиламин $[(\text{изо-C}_3\text{H}_7)_2\text{NCH}_2\text{OOC}_5\text{H}_{11}]$ (III) и трет.-бутилпероксипицклопентен-2: $[\text{цис-C}_5\text{H}_7\text{OOC}(\text{CH}_3)_3]$ (IV). При расчетах использовались элементы структуры изобутана (⁸), перекиси водорода, диметиламина (⁹), пицклопентена (¹⁰). В качестве модели перекисного мостика принята каплапарная система с длиной связи O—O, равной 1,49 Å. Длина связи C—O принималась равной 0,41 Å и $\angle\text{COC} = 100^\circ$ (¹¹).

Модели структуры перекисей I и IV показаны на рис. 1. В этих моделях изменения электростатической энергии и величин дипольных моментов при вращении вокруг связи O—O позволяют оценить величины диэдральных углов и количество поворотных конформеров.

На рис. 2 приведены результаты расчетов зависимостей кулоновской энергии, дипольного момента от угла вращения групп вокруг связи O—O (χ). В зависимости от χ значения E и μ для перекиси I изменяются в диапазонах 20, 30—22, 30 ккал/моль, 0,85—2,1 ± 0,1 D соответственно. Минимумы E (1, 3, 5, 7) отвечают более вероятным конформерам. Для решения вопроса о наиболее выгодной конформации молекулы необходимо сравнить рассчитанные значения дипольных моментов, соответствующие минимумам E , с экспериментально найденными μ . Для наиболее выгодного конформера должно наблюдаться совпадение рассчитанного μ с экспериментальным его значением.

Экспериментальные значения дипольных моментов, определены вторым методом Дебая (¹²) в бензоле при температуре 25° С, для перекисей I, II, III, IV оказались соответственно равны 0,95; 1,02; 1,28; 2,63 с точностью ±0,1 D. Таким образом, для перекиси I экспериментально найденному значению диполя (0,95 D) наиболее близкий энергетический минимум 5, соответствующий рассчитанному $\mu = 0,85$ D. Для этого конформера диэдральный угол равен 175°, а рассчитанное значение $E = 22,20$ ккал/моль.

В табл. 1 приведены значения кулоновских энергий, дипольных моментов, диэдральных углов и условных потенциальных барьеров взаимного перехода конформеров по отношению к наиболее выгодному, для которого значение величины ΔE условно принято равной нулю. Как видно, незначительным изменениям электростатических энергий соответствуют довольно большие изменения дипольных моментов. Наиболее близкими к экспериментальным значениям μ для перекиси II и III являются рассчитанные величины 0,97 и 1,17 D. В энергетическом отношении для перекиси IV выгодны как псевдоаксиальная ($E = 20,30$ ккал/моль), так и псевдоэкваториальная ($E = 20,20$ ккал/моль) формы конформеров. Численное значение экспериментально найденного дипольного момента для IV равна 2,63 D.

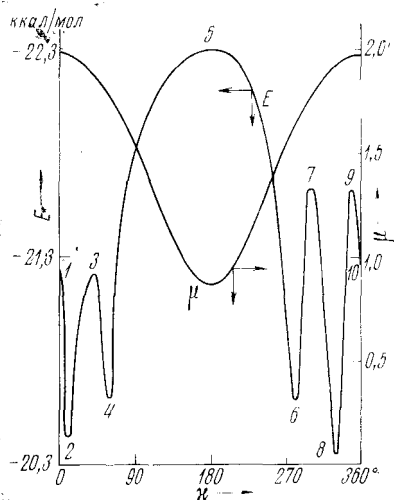


Рис. 2: Зависимость значений кулоновской энергии и дипольных моментов (μ) от величины диэдрального угла для молекулы трет.-бутилпероксиметилдиметиламина (см. примечание к табл. 1)

Значения величин электростатических энергий (E , ккал/моль), относительных потенциальных барьеров (ΔE^* , ккал/моль), диэдрального угла (χ , градусы) и дипольных моментов (μ , D) для перекисей II — IV

	II				III				IV (псевдоаксиальная форма)				IV (псевдоэкваториальная форма)			
	$-E$	ΔE^*	χ	μ	$-E$	ΔE^*	χ	μ	$-E$	ΔE^*	χ	μ	$-E$	ΔE^*	χ	μ
1									20,34	0	135	0,25	19,14	0,8	0	3,05
3	25,35	1,18	35	2,2	20,28	1,13	40	3,2	19,66	0,7	240	1,89	20,02	0,18	175	0,50
5	26,53	0	175	0,97	21,01	0,40	95	2,47	19,98	0,38	275	2,14	20,20	0	310	2,67
7	25,77	0,76	300	2,04	21,41	0	175	1,17	20,14	0,22	325	2,49				
9	25,72	0,81	350	2,32	20,41	1,00	295	2,96								
11					20,69	0,72	350	3,42								
2	24,54	1,99	5	2,32	19,42	1,99	5	3,42	16,92	3,44	0	2,50	11,40	8,20	35	2,95
4	24,76	1,77	55	2,05	19,74	1,67	55	3,03	19,24	1,12	215	1,60	19,60	0,60	280	2,23
6	24,80	1,73	280	1,84	20,59	0,82	115	2,09	19,22	1,14	260	2,05	10,82	9,38	335	2,96
8	24,47	2,06	330	2,26	19,71	1,70	280	2,73	18,02	2,34	300	2,27				
10					19,37	2,04	325	3,29								

Примечание. Здесь и на рис. 1 1, 3, 5, 7, 9, 11 — номера минимумов кулоновской энергии для перекисей II — IV; 2, 4, 6, 8, 10 — номера максимумов кулоновской энергии.

Методом и.-к. спектроскопии нами было показано, что для перекиси IV в области валентных колебаний связи C—O (1049; 962 см^{-1}) и O—O (876; 854 см^{-1}) наблюдается по две полосы поглощения. Это позволило сделать предположение о существовании для перекиси IV двух конформаций (псевдоаксиальной и псевдоэкваториальной) и оценить их соотношение (1:4). С учетом этого рассчитанный дипольный момент $\mu_{\text{вкл}} = \sqrt{0,2(0,25)^2 + 0,8(2,67)^2} = 2,4$ D удовлетворительно согласуется с экспериментальным.

Следует отметить, что в основе метода лежит чисто электростатическая модель. Естественно, схематичность последней не может отобразить все аспекты структуры молекулы. В то же время в пользу возможности применения подобного рода расчетов свидетельствует удовлетворительное согласие результатов с экспериментом.

В случае органических перекисей, для которых подобные исследования не проводились, полученная информация может быть полезна при интерпретации и.-к. спектров и изучения эффектов влияния поворотной изомерии на реакционную способность перекисных соединений в реакциях их различных превращений.

Донецкое отделение института физической химии
Академии наук СССР

Поступило
27 XII 1972

Донецкий государственный университет

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 I. Amako, R. A. Giguero, *Canad. J. Chem.*, **40**, 765 (1962).
- 2 W. Lobuncz, J. R. Rittenhouse, J. E. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3505 (1958).
- 3 M. T. Rogers, T. W. Esampbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4742 (1952).
- 4 Р. В. Кучер, А. А. Туровский и др., *Журн. орг. хим.*, **7**, 2503 (1971).
- 5 А. А. Туровский, Р. В. Кучер и др., *Докл. АН УССР*, сер. Б, 254 (1972).
- 6 Ю. А. Кругляк, Г. Г. Дядюша и др., *Методы расчета электронной структуры и спектров молекул*, Киев, 1969.
- 7 Э. Илсес, *Конформационный анализ*, М., 1969.
- 8 D. R. Lide, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1519 (1960).
- 9 D. R. Lide, *J. Chem. Phys.*, **27**, 343 (1957).
- 10 M. J. Davis, T. W. Muecke, *J. Phys. Chem.*, **5**, 1104 (1970).
- 11 T. Jonezawa, O. Kato, O. Jonezawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 307 (1967).
- 12 О. А. Осипов, В. И. Минкин, *Справочник по дипольным моментам*, 1971.