

УДК 547.84

Сафиуллина А.Г., Котб Омар Гамаль Рамадан
**ПРИРОДА БАРЬЕРА КОНФОРМАЦИОННОГО ВРАЩЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЕ
ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРОВ ЯМР В РЯДУ НЕКОТОРЫХ 2-МЕТОКСИ-1,3-
ДИГЕТЕРОЦИКЛОАЛКАНОВ**

Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа

Изучены геометрические, энергетические характеристики и спектры ЯМР соединений замещенных 2-метокси-1,3-дигетероциклоалканов. Проведен орбитальный анализ соединений (1)-(6). Показано применение квантовохимических методов для отнесения диастереомеров и результатов спектроскопии для оценки орбитального вклада.

Ключевые слова: квантовохимические расчеты; орбитальные взаимодействия; орбитальный анализ; спектры ЯМР; 1,3-дигетероциклоалканы.

В настоящее время одной из главных задач страны является создание новых отечественных лекарственных средств, предназначенных для лечения и профилактики различных заболеваний. Важно синтезировать и конструировать биологически активные соединения, обладающие высокой активностью и низкой токсичностью (в том числе на основе диазациклоалканов).

Важнейшей задачей народного хозяйства является изучение дигетероциклоалканов, к примеру, диоксациклоалканов, так как они обладают ценными свойствами и являются основой не только растворителей, добавок, но и лечебных препаратов.

Известно, что сочетание квантовохимических методов с экспериментальными оказывается эффективным для установления качественного и количественного соотношения диастереомеров гетероциклов [1]. Поэтому полезно знать конформационные свойства [2,3] и некоторые другие, в том числе энергетические, параметры квантовохимического расчета, спектроскопии ЯМР, соответствие их изменений при смене заместителей при С (5) и т.д. для выявления и объяснения различных стабилизирующих эффектов, например, стереоэлектронного.

Материал и методы исследования

С этой точки зрения представляет большой интерес замещенные 1,3-дигетероцикланы (1)-(6) (рис. 1).

Методами квантовой химии – полуэмпирическими и неэмпирическими (AM1, PM3, STO-3G, 3-21G) - были рассчитаны длина связи, валентные и двугранные углы циклов, теплота образования конформеров [4,5], а также энергии пар атомов: электростатический-стерический и орбитальный вклады [6,7].

Были сняты спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{17}O [8,9] и изучены по результатам структурно-химической базы данных Reaxys [10].

Результаты и их обсуждение

Результаты расчета показали интересную тенденцию в изменении свойств: при

изменении заместителя в пятом положении увеличиваются в определенном порядке орбитальные свойства соединений, как то: орбитальный вклад в двухцентровую энергию несвязанных пар атомов и приведенный коэффициент орбитальных взаимодействий. При изменении разности теплот образования конформеров менялись соответственно величины орбитального вклада и химических сдвигов спектров ЯМР.

По всей видимости, атомы в разных частях цикла взаимодействуют орбиталями и происходит передача энергии через НЭП на гетероатомах, что приводит к стабилизации аксиального конформера а.

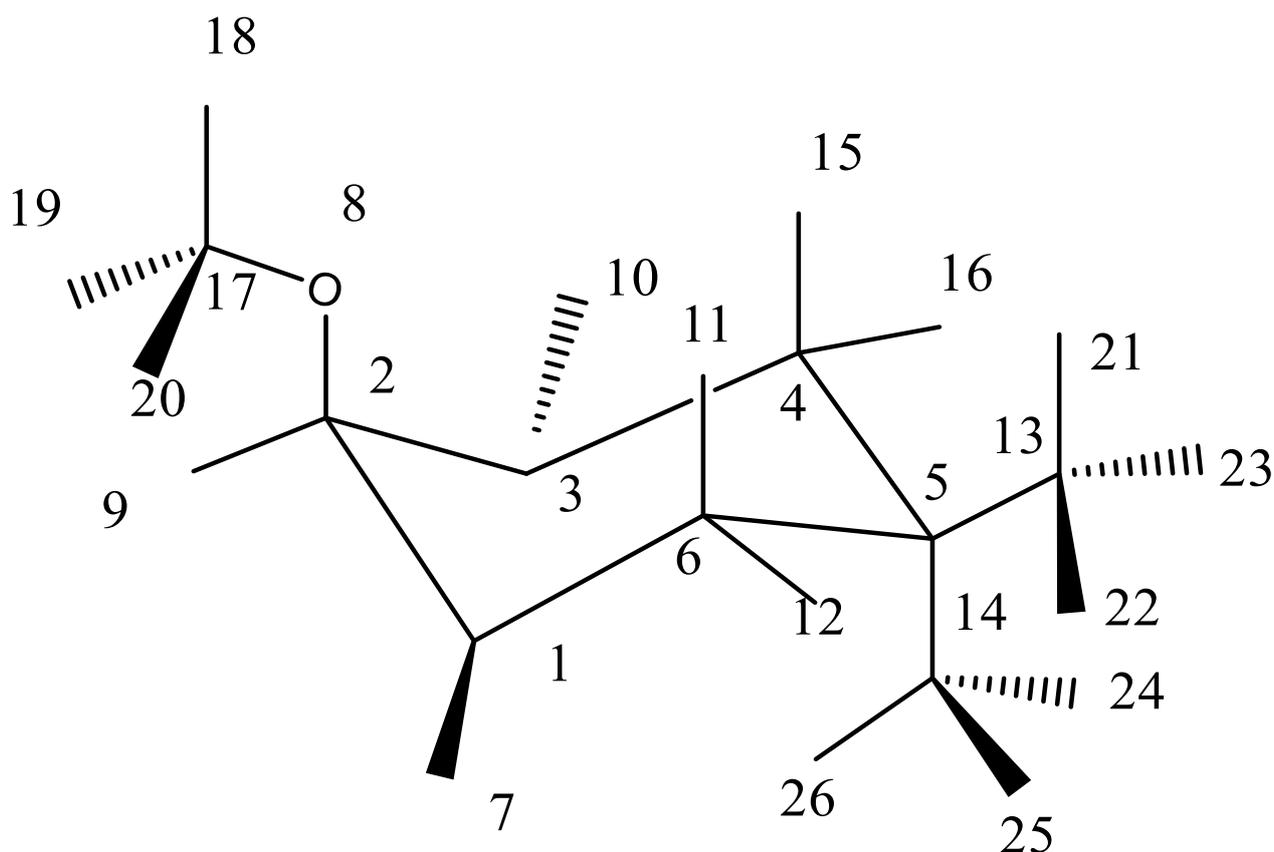


Рис. 1. Модель замещенных 2-метокси-1,3-дигетероциклоалканов

- (1) 1,3=O, 12-Me,13,14=H, 7, 10, 21-26 отсутствуют
- (2) 1,3=O, 12-Me,13,14=C, 21-26=H, 7 и 10 отсутствуют
- (3) 1,3=O, 12-Me,13,14=C,23,25=Hal,21,22,24,26=H, 7и 10 отсутствуют
- (4) 1,3=N, 12-Me,13,14=H, 21-26 отсутствуют
- (5) 1,3=N, 12-Me,13,14=C, 21-26=H
- (6) 1,3=N, 13,14=C, 23,25=Hal, 21,22,24,26=H

Влияние заместителей при пятом атоме углерода цикла на орбиталь аксиальной связи С–О не происходит по связям, так как после исследования свойств связи С–О (Total – это полная двухцентровая энергия взаимодействия; R – кинетический (резонансный) вклад в Total

энергию выбранной пары атомов, r_e – длина связи C (2)-O, q – заряд на O и W – порядок данной связи) не было обнаружены “чувствительных” сдвигов во всех молекулах (1)-(6).

Был выполнен орбитальный анализ [11] в 1,3-дигетероцикланах (1)-(6), который показал, что механизм передачи орбитальных взаимодействий в (1),(4) и (3),(6) аналогичен, но по абсолютному значению выше в диазациклогексанах. В (2) и (5) механизм орбитальных взаимодействий иной и характеризуется, в основном, орбиталями экваториальных связей у атомов цикла.

После квантовохимического исследования было выявлено соответствие изменения параметров квантовохимического расчета изменению химического сдвига в исследуемых спектрах в ряду (1)-(6).

Заключение и выводы

Таким образом, зная результаты спектроскопии и предпочтительную конформацию какого-либо соединения, можно выяснить вероятное как качественное, так и количественное соотношение диастереомеров самых разных молекул, а также предсказать орбитальный вклад в несвязанные взаимодействия атомов, причину стабилизации того или иного конформера, сделать попытку объяснить стереоэлектронные эффекты взаимодействиями атомов ацетальной, аминовой, алифатической частей цикла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сафиуллина, А. Г. Применимость квантовохимических расчетов для ЯМР-спектроскопии / А. Г. Сафиуллина, Л. В. Спирихин // Реактив-2004: Материалы 17-ой Международной научно-технической конференции, Уфа, 12–14 октября 2004 года / Редактор: Рахманкулов Д.Л. Том 1. – Уфа: Издательство "Реактив", 2004. – С. 157. – EDN MХOAIT.
2. Сафиуллина, А. Г. Изменение конформационных характеристик 1,3-диоксана в зависимости от числа метильных заместителей / А. Г. Сафиуллина, А. А. Попенов, М. А. Хусаинов // Материалы 49-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 50-летию Уфимского государственного нефтяного технического университета, Уфа, 07 апреля 1998 года. – Уфа: Уфимский государственный нефтяной технический университет, 1998. – С. 22-23. – EDN JNDSJV.
3. Сафиуллина, А. Г. К вопросу о конформационном равновесии шестичленных гетероциклов / А. Г. Сафиуллина, М. А. Хусаинов // Студент и научно-технический прогресс: Материалы XXXVI Международной научной студенческой конференции, Новосибирск, 01 января – 31 1998 года. – Новосибирск: Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 1998. – С. 6. – EDN SOHNYC.
4. Сафиуллина, А. Г. Геометрическое строение замещенного 2-метокси- 1,3-диазациклогексана / А. Г. Сафиуллина, А. Р. Кагарманов // Материалы 74-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ, Уфа, 17–28 апреля 2023 года. – Уфа: УНПЦ «Издательство УГНТУ», 2023. – С. 342-343. – EDN EOHRJU.

5. Сафиуллина, А. Г. Применимость эмпирического и полуэмпирических методов к расчетам структурных и энергетических характеристик 1, 3-диоксанов / А. Г. Сафиуллина, В. В. Кузнецов, Е. А. Кантор // Нефтепереработка и нефтехимия - проблемы и перспективы : III Конгресс нефтегазопромышленников России, Уфа, 22–25 мая 2001 года / Институт проблем нефтехимпереработки (ИП НХП - БашНИИ НП). – Уфа: ООО "Стерх", 2001. – С. 280-282. – EDN L BKZZA.
6. Сафиуллина, А. Г. Взаимодействия “через пространство” в замещенных 2-алкил-1,3-диоксанах / А. Г. Сафиуллина // Башкирский химический журнал. – 2002. – Т. 9, № 4. – С. 20-22. – EDN AAJBTI.
7. Сафиуллина, А. Г. Оценка взаимодействий "через пространство" в 5, 5-дихлорметилзамещенном 2-метокси-1, 3-диазаацетоксигексане/ А. Г. Сафиуллина //Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии : Материалы XXVII Международной научно-технической конференции, посвященной памяти академика АН РБ, доктора химических наук, профессора Дилюса Лутфуллича Рахманкулова (РЕАКТИВ-2013). – Уфа: Издательство "Реактив", 2013. – С. 89.
8. Сафиуллина, А. Г. Спектры ЯМР ^{17}O некоторых 5,5-дизамещенных 1,3-диоксанов / А. Г. Сафиуллина, Л. В. Спирихин, Е. А. Кантор // III Конгресс нефтегазопромышленников России: Научные труды, Уфа, 23–25 мая 2001 года. – Уфа: Издательство "Реактив", 2001. – С. 279. – EDN YUWJZR.
9. Сафиуллина, А. Г. Применимость квантовохимических расчетов для ЯМР-спектроскопии в ряду некоторых 1,3-диазаацетоксигексанов / А. Г. Сафиуллина, Н. Д. Алферов // Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук : Материалы Международной научно-технической конференции, посвященные 75-летию УГНТУ, Уфа, 26 октября – 26 2023 года. Том Выпуск 16. – Уфа: УНПЦ «Издательство УГНТУ», 2023. – С. 376-378. – EDN AAZGOC.
10. <https://www.reaxys.com>
11. Сафиуллина, А. Г. Исследование конформационного состояния и диастереомерного состава 2- и 2,5,5-замещенных 1,3-диоксанов / А. Г. Сафиуллина. – Уфа: Издательство "Реактив", 2009. – 170 с. – ISBN 978-5-88333-140-3. – EDN QKCLMN.