УДК 544.187:547.83

ОБ ЭФФЕКТЕ ДАЛЬНОДЕЙСТВИЯ В АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛАХ

Гладий Юрий Петрович
Кандидат химических наук,
доцент кафедры общей и теоретической физики
Костромской государственный университет (КГУ),
г. Кострома

АННОТАЦИЯ

С целью установления связи между направлением неподеленной электронной пары атома азота и стереоселективностью химических реакций проведен квантово-химический расчет изомеров пиперидин-4-ола и производных бицикло[3.3.1]нонана. Атом водорода аминной группы преимущественно занимает аксиальное положение по отношению к пиперидиновому циклу. Для эпимерных по C_9 спиртов отличия в энергиях для *эндо*- и *экзо*-изомеров незначительные, и структурной зависимости в расчетах не выявлено.

ABSTRACT

In order to establish the relationship between the direction of the lone electron pair of the nitrogen atom and the stereoselectivity of chemical reactions, a quantum-chemical calculation of piperidin-4-ol isomers and derivatives of bicyclo [3.3.1] nonane was carried out. The hydrogen atom of the amine group predominantly occupies an axial position with respect to the piperidine cycle. For alcohols epimeric in C_9, differences in energies for *endo*- and *exo*-isomers are insignificant, and no structural dependence was found in the calculations.

Ключевые слова: квантово-химический расчет, гетероатом, изомер, пиперидин, строение, эпимерные спирты, неподеленная электронная пара, бициклононаны.

Keywords: quantum chemical calculation, heteroatom, isomer, piperidine, structure, epimeric alcohols, lone electron pair, bicyclononanes.

Молекула 3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-она имеет в своем составе и циклогексановое кольцо, и пиперидиновый цикл. Положение средних плоскостей в этих циклах оказывает ориентационное действие на образование связей по карбонильной группе. С этой точки зрения локализация гидроксила в аксиальном положении по отношению к пиперидиновому циклу (*эндо*-изомер) и в экваториальном положении (*экзо*-изомер) равновероятна, и следует ожидать идентичного соотношения стереоизомерных спиртов (Рис. 1). Однако, для 3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-онов характерно образование преимущественно *эндо*-изомеров [1,2]. Следовательно, наблюдаемую в эксперименте аномалию стереохимических реакций необходимо связать с полярным влиянием гетероатома [3,4].

Помимо этого, данные констант основностей для *эндо*-изомеров 2,4-дифенил-3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-ола ниже, а адсорбционных способностей выше, чем для их *экзо*-изомеров. Для эпимерных аминоспиртов ряда пиперидин-4-ола эти зависимости обратные.

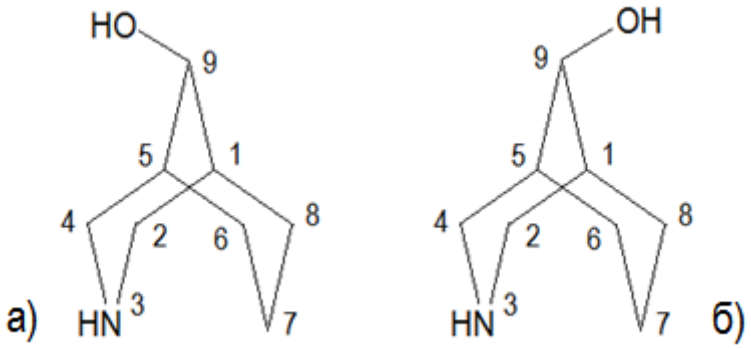


Рис.1. Эндо-изомер (а) и экзо-изомер (б) 3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-ола.

Все эти различия свойств авторы объясняют существованием необычного дальнодействия между *n*-орбиталью гетероатома и орбиталью *эндо*-гидроксила.

Целью настоящей работы является исследование влияния положения гидроксильной группы на равновесную геометрию изомеров пиперидин-4-ола и производных бицикло[3.3.1]нонана, и их характеристики.

Метод расчета

Все расчеты строения молекул и вычисления минимума полной энергии, а так же различных физико-химических характеристик молекул проведены квантово-химическими методами, в

основе которых лежит решение уравнения Шредингера для многоэлектронных систем. Для многоатомных молекул решение уравнения точным численным методом затруднено из-за очень большого расчетного времени. По этой причине в квантовой химии широко применяются полуэмпирические методы решения этого уравнения. В зависимости от аппроксимации остовных, кулоновских и обменных интегралов, входящих в матричные элементы оператора Фока этого уравнения, методы имеют разные модификации. Параметры аппроксимации в этих методах определяются из большого числа экспериментальных данных, таких как дипольные моменты, потенциалы ионизации, спектроскопические данные и т.п. В настоящей работе расчеты проведены полуэмпирическим методом PM3, специально разработанном для органических соединений, и который входит в комплекс квантово-химических программ HyperChem [5]. Возможности комплекса показаны в работе [6].

Результаты расчета

Расчеты показывают, что для исходной молекулы пиперидина более предпочтительным на 9,4 кДж/моль является аксиальное расположение атома водорода при атоме азота. Для циклогексанола экваториальное расположение гидроксильной группы на 6,8 кДж/моль предпочтительнее, чем ее аксиальное расположение. При этом атом водорода гидроксильной группы выходит из плоскости симметрии молекулы – торсионный угол H-O-C-H равен 65,8°.

Для молекулы, объединяющей эти две реакционные группы, - для пиперидин-4-ола, - эти предпочтительные ориентации сохраняются, то есть, аксиальное расположение атома водорода аминной группы и экваториальная ориентация гидроксильной группы (Рис. 2).

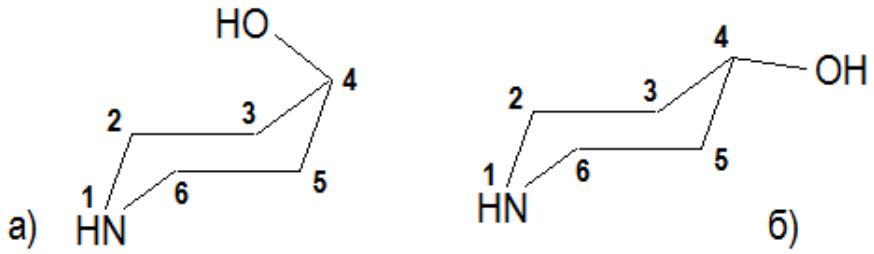
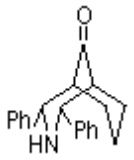
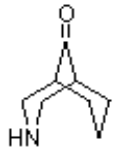


Рис. 2. Аксиальный а) и экваториальный б) изомеры пиперидин-4-ола.

В молекуле 3-азабицикло[3.3.1]нонана пиперидиновый цикл и циклогексан объединяются. Влияние геометрии на перераспределение электронной плотности в молекуле наблюдается для кетонов 3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-она (табл. 1).

Таблица 1.

Заряды на атомах производных 3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-она

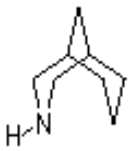
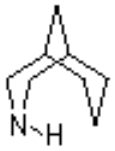
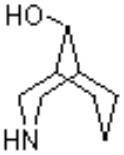
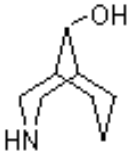
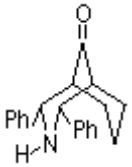
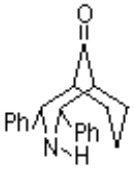
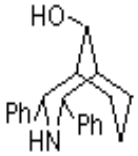
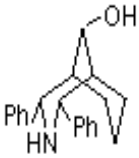
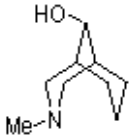
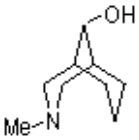
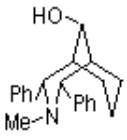
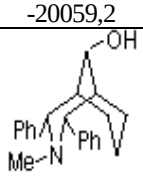
Молекула	H(N_3)	H	N_3	C_9	O_{10}	CO
	H акс.	0,070	-0,081	0,284	-0,297	-0,013
	H экв.	0,063	-0,065	0,279	-0,303	-0,024
	H акс.	0,055	-0,069	0,288	-0,298	-0,010
	H экв.	0,052	-0,064	0,283	-0,303	-0,020

При экваториальном расположении атома водорода, то есть при аксиальной ориентации неподеленной электронной пары атома азота, бóльший заряд оттягивается с атома водорода на атом азота и через систему σ-связей перераспределяется на атом кислорода карбонильной группы.

Результаты расчета энергии и геометрии производных 3-азабицикло[3.3.1]нонана приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Энергии связи производных 3-азабицикло[3.3.1]нонана

Молекула				
$E_{св}$,кДж/моль	-9547,6	-9561,7	-9982,2	-9981,8
Молекула				
$E_{св}$,кДж/моль	-19558,4	-19568,3	-20058,4	-20059,2
Молекула				
$E_{св}$,кДж/моль	-11130,4	-11131,3	-21196,5	-21198,9

В молекуле 3-азабицикло[3.3.1]нонана атом водорода при N_3 преимущественно на 14,1 кДж/моль занимает аксиальное положение относительно пиперидинового цикла по сравнению с его экваториальным положением. Соответственно, неподеленная электронная пара атома азота занимает преимущественно экваториальную ориентацию.

Аксиальное расположение атома водорода выгоднее на 9,9 кДж/моль и для 2,4-дифенил-3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-она.

Энергии связи эпимерных по C_9 спиртов 3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-ола примерно одинаковы. При аксиальной ориентации атома водорода небольшое предпочтение всего на 0,4 кДж/моль существует для аксиальной ориентации гидроксильной группы относительно пиперидинового цикла (*эндо*-изомер) по сравнению с ее экваториальной ориентацией (*экзо*-изомер). При экваториальной ориентации атома водорода, наоборот, более предпочтительным на 1,4 кДж/моль становится *экзо*-изомер (энергии связи *экзо*- и *эндо*-изомеров равны -9968,5 кДж/моль и -9967,3 кДж/моль, соответственно).

Аналогичные результаты получены и для 3-метил-3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-ола. При экваториальном расположении метильной группы при атоме азота для эпимерных по C_9 спиртов преимущественным на 0,9 кДж/моль является *экзо*-изомер. Однако, при аксиальном расположении метильной группы более устойчивым на 0,9 кДж/моль является *эндо*-изомер (-11132,9 кДж/моль и -11130,0 кДж/моль, соответственно).

Таким образом, для рассмотренных выше двух изомеров соответствие ориентации неподеленной электронной пары N_3 и направления связи гидроксильной группы можно указать только условно, поскольку разность энергий изомеров достаточно мала и находится в пределах ошибки расчета.

При фенильных заместителях в положениях 2 и 4 для молекулы 3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-ола при аксиальном атоме водорода при N_3 *экзо*-изомер является более предпочтительным на 0,8 кДж/моль по сравнению с *эндо*-изомером. Аналогичное соотношение с преимуществом в 2,4 кДж/моль выполняется и для изомеров с экваториальным метильным заместителем на атоме азота. Для изомеров, в которых метильный заместитель находится в аксиальном положении, энергия молекулы примерно на 18 кДж/моль меньше и для *экзо*-, и для *эндо*-изомеров, что является результатом взаимного отталкивания метильной и фенильных групп.

Выводы

1. Атом водорода аминной группы для всех молекул 3-азабицикло[3.3.1]нонана стремится занять аксиальное положение по отношению к пиперидиновому циклу с преимуществом 14 кДж/моль, оставляя неподеленной электронной паре азота экваториальное положение.

2. Для эпимерных по C_9 спиртов отличия в энергиях для *эндо*- и *экзо*-изомеров незначительные, на грани ошибки расчета, небольшое предпочтение существует для *экзо*-изомеров.

3. Явной структурной зависимости между ориентацией неподеленной электронной пары атома азота и образующимися эпимерными спиртами производных 3-азабицикло[3.3.1]нонана в расчетах не выявлено.

Список литературы

1. Омаров Т.Т. Конформационные эффекты азотистых гетероциклов – изд-во «Наука», Алма-Ата, 1986. – 135 с. [Omarov T.T. Konformatsionnyye effekty azotistykh geterotsiklov – izd-vo «Nauka», Alma-Ata, 1986. – 135 s. (In Russ).]

2. Буранбаев М.Ж., Гладий Ю.П., Омаров Т.Т. Конформационный эффект у 2,4-дифенил-3-аза-6,6

-диметил-7-оксабицикло[3.3.1]нонан-9-ола // Ж.Структ. Химии. 1991. Т. 32, № 5. С. 167-168. [Buranbaev M.Zh., Gladiy Yu.P., Omarov T.T. Conformational effect of 2,4-diphenyl-3-aza-6,6-dimethyl-7-oxabicyclo [3.3.1] nonan-9-ol // J. Struct. Chemistry. 1991.V. 32, No. 5. P. 167-168].

3. Гладий Ю.П., Яловенко Е.Г., Литвиненко Г.С. Рентгеноструктурное исследование 10-метил-транс-декагидрохинолинона-5 и его эпимерных по С(5) спиртов // Кристаллография. 1991. Т. 36. вып. 2, С. 399-403. [Gladiy Yu.P., Yalovenko E.G., Litvinenko G.S. X-ray diffraction study of 10-methyl-trans-decahydroquinolinone-5 and its epimeric C (5) alcohols // Crystallography. 1991.Vol. 36. issue. 2, P. 399-403].

4. Буранбаев М.Ж., Гладий Ю.П., Омаров Т.Т. Кристаллическая и молекулярная структура 2,4-дифенил-9-амин-3- азабицикло[3.3.1]нонана// Ж.Структ. Химии, 1989. Т. 30. № 6. С.168-180. [Buranbaev M.Zh., Gladiy Yu.P., Omarov T.T. Crystal and molecular structure of 2,4-diphenyl-9-amin-3-azabicyclo [3.3.1] nonane // J. Strukt. Chemistry, 1989. T. 30. No. 6. P.168-180.].

5. HyperChem for Windows. Release 8.0. Hypercube Inc. 2007.

6. Гладий Ю.П. Анализ образования структур из молекул алифатически-ароматических полиэфиров// Технологии и качество. 2019. №2 (43). С. 12 - 16. [Gladiy YU.P. Analiz obrazovaniya struktur iz molekul alifaticheski-aromaticheskikh poliefirov// Tekhnologii i kachestvo. 2019. 2 (43): 12 - 16. (In Russ).]

СИНТЕЗ И ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $PrSbSe_3$

Садыгов Фуад Микаил
д.х.н., проф., кафедры
«Общей и неорганической химии
Бакинский государственный университет,
Баку
Мамедова Гулер Велияддин
магистр кафедры
«Общей и неорганической химии
Бакинский государственный университет,
Баку
Исмаилов Закир Ислам
к.т.н.доцент, кафедр
«Общей и неорганической химии
Бакинский государственный университет,
Баку

АННОТАЦИЯ

По совокупности результатам физико-химического анализа синтезировали соединение состава $PrSbSe_3$ и его монокристаллы методом химических транспортных реакций (ХТР). На монокристаллических образцах по дифрактограмме определены параметры ромбической решетки: a=11,65 , b=11,24 , c=4,13.

По разверткам слоевых линий типа ПКЕ определена пространственная группа, которая соответствует Pnma.

ABSTRACT

Based on the results of physicochemical analysis, a compound of PrSbSe3 composition and its single crystals were synthesized by chemical transport reactions (CTP). On single-crystal samples, the rhombic lattice parameters were determined from the diffractogram: a = 11.65, b = 11.24, c = 4.13.

Based on the scans of layered lines of the PKE type, a spatial group is determined that corresponds to Pnma.

Ключевые слова: синтез, состав, анализ, монокристалл, температура

Keywords: synthesis, composition, analysis, single crystal, temperature

Введение:

Селениды сурьмы и редкоземельных элементов являются перспективными материалами для полупроводниковой техники [1-3]. Среди них сесквиселенидов висмута и Р.З.Э соединения со своеобразными термоэлектрическими и гальвано магнитными свойствами [4-8]. Получение на их основе материалов является актуальной задачей и требует фундаментальных поисков.

Цель исследования

Целью настоящей работы является, синтез и получение монокристаллов $PrSbSe_3$ и исследование их электрофизических свойств.

Материалы и методы исследования:

Исходные образцы системы синтезировали из элементов высокой степени чистоты, Sb-B4, Se-B-4.

Синтез PrSbSe3 осуществляли сплавлением эквимолярных количеств Sb2Se3 с PrCl. Sb2Se3 получали сплавлением стехиометрических количеств элементов [ ]. Sb2Se3 и PrCl3 помещали