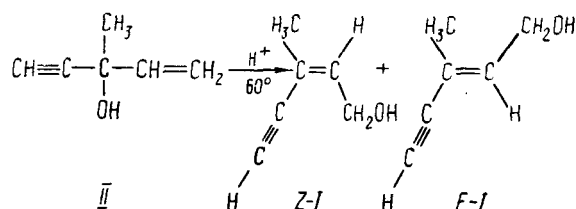


УДК 541.14

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ИЗОМЕРНЫХ ЕНИНОЛОВ

Л. А. Слета, О. М. Цыгулева, М. Г. Островский, В. М. Староверов

В промышленном синтезе витамина А одним из важных полупродуктов является 3-метил-2-пентен-4-ин-1-ол (I), который получается из 3-метил-1-пентен-4-ин-3-ола (II), в виде Z, E-изомеров (Z-I, E-I).



E-I образуется как примесь (10 %) [1], но в дальнейшем в схеме синтеза витамина А используется только Z-I. В связи с этим представляет интерес исследование механизмов аллильной перегруппировки II и реакции *транс-цис*-изомеризации I.

Цель такого исследования — свести к минимуму выход побочного продукта E-I или определить условия, при которых E-I полностью изомеризуется в Z-I.

Результаты квантово-химического расчета электронной структуры изомерных енинолов и соответствующих им карбониевых ионов [2] легли в основу обсуждения механизма аллильной перегруппировки II. Согласно правилам отбора [3], реакция аллильной перегруппировки II в I может быть отнесена к разрешенным фотохимическим  $[1_s+3_s]$ -процессам, в то время как разрешенный термический  $[1_s+3_a]$ -процесс (или  $[1_a+3_s]$ -) нельзя реализовать из-за стерических затруднений в трехкомпонентной перициклической реакции. Это обстоятельство поставило перед нами задачу провести квантово-химическое исследование возбужденных состояний изомерных енинолов и обсудить возможность их фотохимических превращений.

Для расчета электронной структуры молекул в основном и возбужденном состоянии был использован полуэмпирический метод ССП МО ЛКАО в приближении полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием с различными параметризациями — ППДП/2, ППДП/БВ, ППДП/С. Выбор соответствующей параметризации определялся целями расчета [4].

Для анализа возбужденных состояний применяли метод чисел локализации возбуждения [5], развитый на основе представлений о переходной матрице плотности. Каждому атому  $a$  ставилось в соответствие число локализации  $L_a$ , представляющее собой диагональный элемент квадрата переходной матрицы плотности  $D$ . Локализация возбуждения на фрагменте молекулы А определялась как сумма чисел локализации на атомах данного фрагмента,  $L_A = \sum_a L_a$ . Значение  $L_A = 1$  соответствует полной локализации возбуждения на фрагменте,  $L_A = 0$  — отсутствию возбуждения. Переходная матрица плотности  $D$  может быть построена из коэффициентов  $d$  при конфигурациях и коэффициентов  $C$  при АО в

соответствующих разложениях занятых и свободных МО:

$$D_{\mu\nu} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{i,j} (C_{\mu i} C_{j\nu} + C_{i\mu} C_{j\nu}) d_{pi}.$$

Метод чисел локализации уже применяли для анализа процесса фотоизомеризации производных стильбена в  $\pi$ -электронной модели [6], в настоящей работе он используется в валентном приближении ППДП.

Для оптимизации координаты реакции *транс-цис*-изомеризации I была составлена программа, реализующая алгоритм, предложенный в [7] и основанный на вычислении градиента и матрицы гессiana по конечно-разностной схеме.

Рассчитанные и экспериментальные спектры поглощения изомерных енинолов

Молекула	Переход	$\lambda_{\text{расч}}, \text{нм}$	$f$	$\lambda_{\text{эксп}}, \text{нм}$	$\epsilon$	$L_A$	
						$\text{>C=C<}$	$\text{—C}\equiv\text{H}$
Z-I	$S_0 \rightarrow S_1$	173	1,17	223	11000	0,449	0,304
	$S_0 \rightarrow T_1$	250	1,39	—	—	0,591	0,209
E-I	$S_0 \rightarrow S_1$	167	1,44	224	13200	0,517	0,251
	$S_0 \rightarrow T_1$	244	1,37	—	—	0,609	0,199
II	$S_0 \rightarrow S_1$	151	0,11	211	—	0,619	0,050
	$S_0 \rightarrow T_1$	183	1,23	—	—	0,872	0,003

Результаты расчета синглетных и триплетных электронных переходов изомерных енинолов, а также числа локализации, соответствующие синглетному и триплетному возбужденным состояниям, представлены в таблице. Для анализа выделены только два фрагмента молекулы — двойная и тройная связи, другие фрагменты не обсуждались, поскольку для них получены несущественные значения  $L_A$ . Как следует из таблицы, рассчитанные энергии переходов  $S_0 \rightarrow S_1$  для Z-I, E-I отличаются от экспериментальных данных, но качественно метод ППДП правильно воспроизводит малое различие в  $\lambda_{\text{макс}}$  для обоих изомеров в синглетном и триплетном состояниях и предсказывает более высокое значение интенсивности перехода  $S_0 \rightarrow S_1$  в E-I. При этом максимальное число локализации, полученное для двойной связи триплетного состояния II, позволяет предположить возможность аллильной перегруппировки II в этом состоянии.

Реакция *транс-цис*-изомеризации I сопровождается поворотом  $\text{CH}_2\text{OH}$ -группы вокруг двойной связи, и естественно, что  $L_A$  электронного возбуждения на этой связи может быть использовано для теоретического предсказания возможности изомеризации. Действительно, электронное возбуждение в обоих изомерах локализуется преимущественно на двойной, а не на тройной связи, причем  $L_A > 0,4$ , а локализация возбуждения на двойной связи в триплетном состоянии больше, чем в синглетном (см. таблицу). Поэтому, как и в [6], сравнение чисел локализации позволяет предположить, что фотоизомеризация I предпочтительна через триплетное состояние.

На соотношение различных каналов диссипации возбуждения существенное влияние оказывают характеристики промежуточной «скрученной» формы. В связи с этим мы провели исследование координаты реакции *транс-цис*-изомеризации I и определили структуру переходного состояния. Кривая потенциальной энергии *транс-цис*-изомеризации, согласно расчету ППДП/БВ, имеет два максимума при углах поворота вокруг двойной связи  $\Theta = 60$  и  $120^\circ$ , разделенных неглубоким минимумом при  $\Theta = 90^\circ$ . Однако по аналогии с реакциями *транс-цис*-изомеризации вокруг двойной связи [8] на потенциальной кривой следовало бы ожидать только один максимум. Полученную «аномалию» мож-

но объяснить тем, что в процессе построения потенциальной кривой варьировался лишь угол  $\Theta$ , в то время как реакция изомеризации может сопровождаться существенным изменением геометрии всей молекулы. В связи с этим мы провели оптимизацию координаты реакции: поворачивали группу  $\text{CH}_2\text{OH}$  на угол  $\Theta$  и варьировали геометрию этой группы. Геометрия остальных фрагментов молекулы оставалась постоянной и ее численные значения были выбраны в соответствии с рекомендациями для ППДП [9]. Потенциальная кривая изомеризации (рис. 1) в основном синглетном состоянии имеет один максимум при

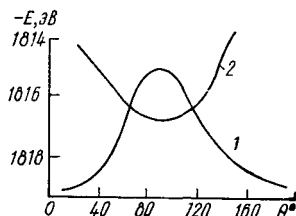


Рис. 1. Потенциальные кривые транс-цис-изомеризации I в основном синглетном (1) и триплетном (2) состояниях: 1 —  $S_0$ ; 2 —  $T_1$ .

$\Theta=90^\circ$ , что указывает на образование единственного переходного состояния. В этой точке двойная связь разрывается, и последующий поворот сопровождается понижением энергии. Энергетический барьер на

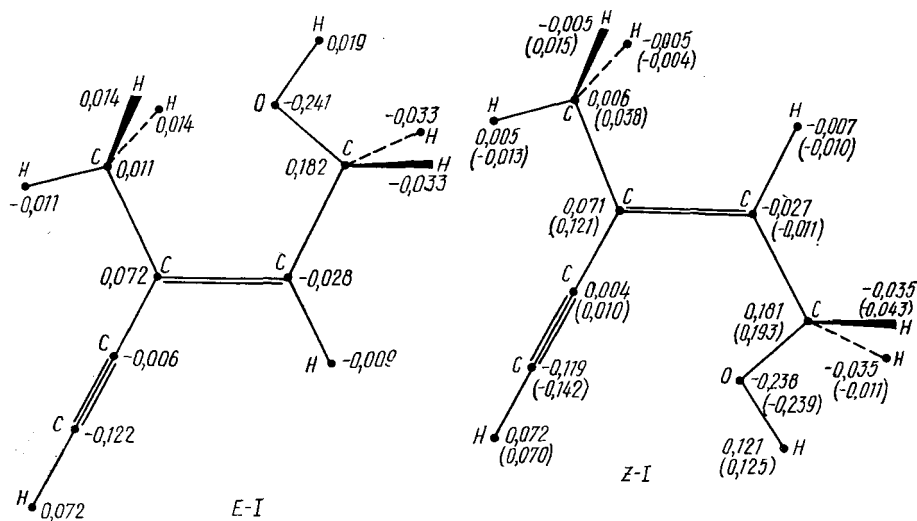


Рис. 2. Оптимизированная геометрия и зарядовое распределение в изомерах I (в скобках приведено зарядовое распределение для переходного состояния).

пути транс-цис-изомеризации I в основном синглетном состоянии составляет  $\sim 5$  эВ и является термически непреодолимым. Молекулярные диаграммы изомеров I с оптимизированной геометрией группы  $\text{CH}_2\text{OH}$  показаны на рис. 2.

Кривая потенциальной энергии изомеризации в триплетном состоянии рассчитана в предположении, что оптимальные геометрические параметры триплета мало отличаются от соответствующих параметров основного синглетного состояния, кривая имеет один минимум при  $\Theta=90^\circ$  и пересекается с потенциальной кривой 1 (рис. 1). Это обстоятельство может привести к интеркомбинационным переходам между основным и триплетным электронным термом в точках пересечения кривых 1 и 2, что обуславливает очень короткое время жизни триплетов. В этом случае изомеризация относительно двойной связи может протекать с более низкой энергией активации, чем при адиабатическом процессе [10].

Таким образом, квантово-химическое исследование возбужденных состояний изомеров I показало, что E-I в длинноволновой области

должен поглощать сильнее, чем Z-I. Поэтому при действии длинноволнового излучения изомеризация E-I в Z-I должна идти быстрее, чем обратный процесс, и в результате может быть достигнуто фотостационарное состояние, с преобладающим содержанием *цис*-изомера [10]. Анализ квантово-химических характеристик изомеров и соответствующих переходных состояний позволяет сделать предположение, что *транс-цис*-фотопереходная изомеризация I предпочтительнее через триплетное состояние. В этом случае энергия активации должна быть меньше, чем для термической изомеризации.

1. Синтез 11Z и 11Z, 13Z-изомеров витамина А и 11Z-ретиная / В. Л. Христофоров, Е. Н. Звонкова, В. П. Варланов и др.—Журн. орган. химии, 1973, 9, вып. 9, с. 1844—1849.
2. Механизм аллильной перегруппировки 3-метил-1-пентен-4-ин-3-ола / В. М. Старовров, Л. А. Слета, Т. Г. Друшляк, Г. П. Черныш.—Хим.-фармац. журн., 1981, № 9, с. 69—73.
3. Джилкрист Т., Сторр Р. Органические реакции и орбитальная симметрия.—М.: Мир, 1976.—352 с.
4. Губанов В. А., Жуков В. П., Литинский А. О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии.—М.: Наука, 1976.—219 с.
5. Лузанов А. В. Структура электронного возбуждения молекул в квантово-химических моделях.—Успехи химии, 1980, 49, № 11, с. 2086—2117.
6. Исследование прямой фотохимической *транс-цис*-изомеризации монофункциональных замещенных стильбена / Л. А. Слета, Ю. А. Ершов, Г. Г. Кононенко, Л. Я. Малкес.—Теорет. и эксперим. химия, 1978, 14, № 3, с. 331—336.
7. Phayne Ph. W. A new algorithm for molecular geometry optimization with illustrative application to methyl amine.—J. Chem. Phys., 1976, 65, N 5, p. 1920—1929.
8. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния.—М.: Мир, 1972.—448 с.
9. Niemeyer H. M. Optimal geometrical parameters for the CNDO/2 approximation.—Tetrahedron, 1977, 33, N 6, p. 1369—1370.
10. Турро Н. Молекулярная фотохимия.—М.: Мир, 1967.—328 с.

Харьковский  
государственный университет

Поступила  
21 апреля 1982 г.

УДК 539.196:541.124.2

## ЭЛЕКТРОФИЛЬНОСТЬ И НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ С $P=O$ - И $P=N$ -ГРУППАМИ ПРИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ

И. Ф. Цымбал, Е. В. Рыльцев

В данном сообщении изложены результаты сравнительного изучения межмолекулярных взаимодействий (ММВ) с участием фосфазо- ( $R_3P=NY$ ) и фосфорильных соединений. Обладая близким электронным строением групп  $P=X$  ( $X=O$  или  $NY$ ), они способны играть роль и доноров, и акцепторов электронов в ММВ в зависимости от электронных свойств  $R$  и  $Y$ , а также от свойств партнеров в ММВ. Цель исследования — выявить наряду со сходством те характерные различия в электронных структурах фосфорильных и фосфазосоединений, которые приводят при определенных условиях к димеризации последних в отличие от их кислородных аналогов.

При изучении электронодонорной способности указанных соединений общим для них партнером был избран дейтерохлороформ, являющийся донором протона в  $H$ -связи. Таким образом, электронодонорную способность соединений оценивали по их протоноакцепторной способности (ПАС) в  $H$ -связи с  $CDCl_3$ . Оценку силы ММВ в этом случае проводили ИК-спектроскопически по величине смещения частоты  $\Delta\nu$  валентного колебания группы  $C-D$  при образовании  $H$ -комплекса [1].