

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНИЛИДОВ

Г. В. Абрамова, д.х.н., **Н. Н. НуРахметов**, д.х.н.,
А. К. Рыскалиева*, к.х.н.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби
Национальный центр научно-технической информации*

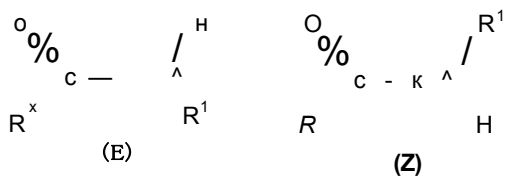
Бір аатар анилидтердің оптималандырылған молекулалардың геометриялық параметрлері анықталған, олардың өзгеру заңдылықтары орнатылған.
Түйсзді сөздер: анилидтер, квантты-химиялық зерттеулер.

The geometrical parameters of optimized molecules of a number of anilides are determined, the regularities of their change are established.
Key words: anilides, quantum and chemical investigations.

Анилиды (замещенные органических амидов) занимают особое место среди обширного класса азоторганических соединений и широко используются на практике в качестве пластификаторов бумаги, искусственной кожи, средств защиты растений, красителей, отбеливателей, противостарителей, экстрагентов, электронодонорных растворителей. Ацетанилиды и его производные, обладая широким спектром биологического действия (анестезирующее, жаропонижающее, противовоспалительное и антибактериальное), входят в состав многих лекарственных препаратов.

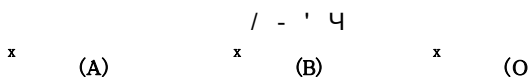
Нами проведен расчет строения и геометрических параметров молекул ряда анилидов с использованием метода РМЗ (параметрический метод З) - одного из методов валентного приближения, конечной целью которого является решение стационарного уравнения Шредингера.

У органических амидов любого строения более удобно обозначать конфигурацию по (ZЕ)-системе [1]:



(Z) и (E)-формы амидов являются по существу конформерами. Если на предпочтительную конформацию алифатических амидов в основном оказывают влияние стерические факторы [2, 3], то у амидов ароматических кислот [3] помимо (Z,E)-конформации по амидной связи возникают и конформации по связи Ar-CO, а в анилидах - и по связи Ar-N. При этом в анилидах [1, 4-7] необходимо учитывать объем заместителя и ряд пространственных и электронных факторов: взаимодействие ациламиногруппы с ароматическим ядром (стремление к копланарности свободной электронной пары атома азота с я-электронной системой ароматического ядра), стерическое взаимодействие ортозаместителей (в том числе и атомов водорода) с ациламиногруппой, биполярное отталкивание р-электронной системы бензольного кольца с карбонильной группой.

Сопряжение ароматического ядра с двойными связями, со свободными электронными парами таких атомов, как азот или кислород, нарушает неблагоприятную ориентацию электрических и магнитных моментов, создавая условия для увеличения вращательной силы электронного перехода в хромофоре (УФ-спектр). В общем, когда амидная группа соединена с радикалом, способным вступать с ней в мезомерное взаимодействие, можно предвидеть участие в мезомерии уже трех форм:



Если X - заместитель, склонный отдавать свои электроны с созданием граничной формы (B), то в результате конкуренции будет понижаться вклад формы (B) и, как следствие, уменьшаться двое-связанность по связи C-N и понижаться барьер вращения вокруг нее [1].

Большую роль при закреплении конформации играют внутримолекулярные водородные связи. Рассмотрим модель молекулы

форманилида (рис. 1). Наиболее правильное наглядное представление о пространственном строении молекул дают молекулярные модели Стьюарта - Бриггеба (полусферические модели) [1].

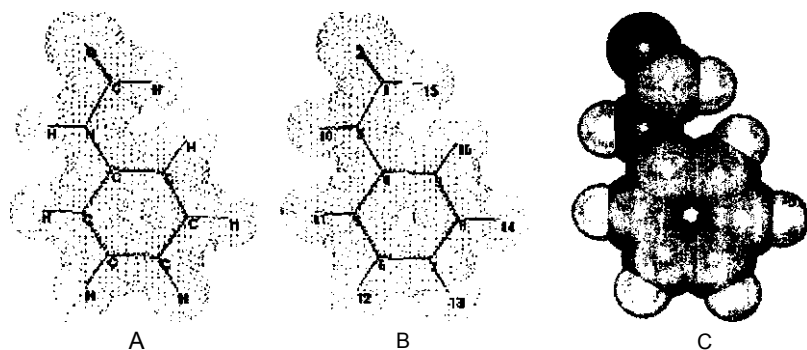


Рис. 1. Модель молекулы форманилида: А) структурная формула (геометрия соответствует оптимизированной); В) с нумерацией атомов (для рассмотрения зарядов на атомах или порядка связей); С) в виде ван-дер-ваальсовых сфер (модель Стьюарта - Бриггеба)

Согласно результатам выполненного квантовохимического исследования по оценке геометрических параметров оптимизированных молекул ряда анилидов (форманилид, ацетанилид, о-метилацетанилид, 4-аминоацетанилид, о-гидроксиацетанилид, нитроацетанилиды) можно заключить, что практически во всех исследуемых соединениях атом азота амидной группы лежит полностью или почти в плоскости бензольного кольца, т. е. наблюдается стремление к колланарности свободной электронной пары атома азота с р-электронной системой ароматического ядра. Сопряжение ароматического ядра со свободной электронной парой атома кислорода гидроксигруппы в о-гидроксиацетанилиде также приводит к тому, что указанные атомы расположены в плоскости кольца. Молекулы исследованных анилидов находятся как в (Е)- (форманилид, ацетанилид, его о-метил-, минозамещенные), так и в (7)-конформации (гидрокси- и нитроацетанилиды). Как и в молекулах большинства вторичных амидов, одна из С-Н связей метильной группы ацила ориентирована так, что заслоняет С-Н группу, что приводит к энергетически неустойчивому состоянию.

Варьирование заместителей в молекуле ацетанилида влияет на валентные углы амидной части каркаса молекулы. Нитроацетанилиды (о-, м- и п-) имеют плоское строение (как п-гидрокси- и п-метоксиацетанилиды). В случае о-гидрокси-заместителя наблюдается значительное искажение молекулы: Ph-кольцо молекулы о-гидроксиацетанилида почти плоское, диэдральные углы в кольце не превышают $0,3^\circ$. Угол $C-O-H = 108,17^\circ$, но и $(5,10,11-20) = 38,6^\circ$, т. е. протон гидроксигруппы заметно выходит из плоскости навстречу карбонилу, при этом образуется достаточно прочная H-связь. Наличие в орто-положении такого, например, объемистого заместителя как метокси-группа (рис. 2) «вынуждает» ацетильную группу повернуться перпендикулярно к плоскости бензольного кольца.



Рис. 2. Модель молекулы о-метоксиацетанилида

Указанные конформации, очевидно, стабилизируются за счет водородных связей, способствующих образованию циклических форм, что, как известно, играет большую роль в их закреплении.

Длины связей $C=O$ и $C-N$ в молекулах исследованных анилидов лежат в пределах соответственно $1,21-1,23 \text{ \AA}$ и $1,39-1,42 \text{ \AA}$. Установлено, что введение заместителей в молекулу ацетанилида практически не влияет на длину связей.

Сравнение квантовохимических расчетов геометрических параметров молекулы ацетанилида в газовой фазе с результатами РСТА его кристаллов указывает на уменьшение длины связи $C=O$ и увеличение длины связи $C-N$ в газовой фазе по сравнению с твердой вследствие присутствия в последней водородных связей.

При переходе от молекулы амида к анилиду (ацетамид - ацетанилид) длина связи $C=O$ становится несколько короче (уменьшается до $1,21-1,23 \text{ \AA}$), а связь $C-N$, наоборот, длиннее ($1,39-1,42 \text{ \AA}$) из-за

мезомерного сопряжения ароматического фрагмента с атомом азота.

Впервые определенные геометрические параметры оптимизированных молекул ряда анилидов, установленные закономерности их изменения позволяют проводить квантовохимические расчеты простейшего строения однотипных соединений без выполнения процедуры полной оптимизации геометрических параметров, что значительно сокращает затраты на их исследование.

Литература

1. *Потапов В. М.* Стереохимия. - М.: «Химия», 1988. - 464 с.
2. *Оно У., Ueda Y.* Molecular orbital interpretation of infrared absorption frequencies. 2. 6, v-unsaturated carbonyl, para - and meta-substituted aromatic carbonyl compounds, an introduction of the mutual additive substituent parameter // Chem. Pharm. Bull. - 1974. - Vol. 22, № 2. - P. 390-397.
3. *Nicholas A. Besley, Mark T., Oakley. A.* Sequential Molecular mechanics (Quantum mechanics study of the electronic spectra of amides // J. Am. Chem. Soc. - 2004. - № 126 (41). - С. 13502-13511.
4. *Iliva S., Hadjieva B.* A initio molecular orbital and infrared spectroscopic study of the conformation of secondary amides: Derivatives of formanilide, acetanilide and benzylamides // J. Mol. Struct. - 1999. - Vol.508, № 1-3. - P. 73-80.
5. *Ullrich Susanne, Muller Dethlefs Klaus.* A REMPI and ZEKE spectroscopic study of a secondary amide group in acetanilide // J. Phys. Chem. A. - 2002. - Vol. 106, № 40. - P. 9181-9187.
6. *Johnson M., Prager M., Grimm H. and oth.* Methyl group dynamics in paracetamol and acetanilide: Probing the static properties of intermolecular hydrogen bonds formed by peptide groups // Chem. Phys. - 1999. - Vol. 244, №1. -С. 49-66.
7. *Chisholm Greg, Kennedi Alan R. and oth.* Comprarision of the structural motives of acetoacetanilides and related azo pigments // J. Acta. Crystallogr. B. - 2000. - Vol. 56, № 6. - P. 1046-1053.