

6. *Селективность* растворения углеводов в системе вода—серная кислота / Е. С. Рудаков, А. И. Луцкык, Н. А. Тищенко и др.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1982, № 6, с. 46—48.
7. *Исследование* кинетики окисления и растворимости алканов в серной кислоте / А. И. Луцкык, Е. С. Рудаков, В. П. Третьяков и др.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1978, № 6, с. 528—531.
8. *Рудаков Е. С., Тищенко Н. А., Луцкык А. И.* Кинетика, изотопные эффекты и селективность окисления алканов растворами CrO_3 —серная кислота.— Докл. АН СССР, 1980, 252, № 4, с. 893—896.
9. *Рудаков Е. С., Луцкык А. И.* Окислительная активация насыщенных углеводородов в сернокислотных средах под действием металлокомплексов и окислителей.— Нефтехимия, 1980, 20, № 2, с. 163—179.
10. *Рудаков Е. С., Лобачев В. Л.* Качественные отличия механизмов активации C—H связей аренов и алканов в растворах PdSO_4 — H_2SO_4 .— Докл. АН СССР, 1981, 261, № 3, с. 641—644.
11. *Рудаков Е. С.* Первая стадия окисления насыщенных углеводородов металлокомплексами и окислителями в растворах.— Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1980, вып. 3, с. 161—171.
12. *Рудаков Е. С.* Циклические переходные состояния в реакциях расщепления C—H связей алканов металлокомплексами и окислителями в растворах.— Сообщ. по кинетике и катализу, 1983, 22, № 3-4.
13. *Рудаков Е. С.* Общий механизм и характеристики селективности активации алканов окислителями и металлокомплексами.— Докл. СССР, 1979, 249, № 1, с. 874—878.
14. *Рудаков Е. С., Замашников В. В., Луцкык А. И.* Кинетика окисления алканов нитроний-ионами. Экстремальная зависимость скорости от концентрации серной кислоты.— Реакц. способн. орган. соединений, 1980, 17, № 1, с. 32—37.
15. *Olah G. A., Chi-Hung Lin H.* Electrophilic reactions at single bonds. V. Nitration and nitrolysis of alkanes and cycloalkanes with nitronium salts.— J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, N 5, p. 1259—1261.
16. *Рудаков Е. С.* Оценка энтальпий гидратации многоатомных анионов и катионов на основе простой координационной модели.— Докл. АН СССР, 1981, 260, № 3, с. 676—679.
17. *Рудаков Е. С., Тищенко Н. А.* Стерические препятствия в реакциях насыщенных углеводородов с металлокомплексами, окислителями и радикалами.— Журн. орган. химии, 1982, 18, № 4, с. 700—705.
18. *Рудаков Е. С., Рудакова Р. И.* Механизм сопряженного восстановления палладия (II) и серной кислоты при взаимодействии растворов PdSO_4 — H_2SO_4 с циклогексаном и другими восстановителями.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1979, № 1, с. 46—49.

Институт физико-органической химии
и углехимии АН УССР, Донецк

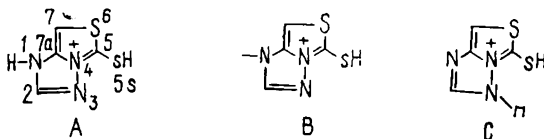
Поступила 22.12.82

УДК 547.859

π -ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ МЕЗОИОННЫХ ТИАЗОЛО[3,4-*b*][1,2,4]-ТРИАЗОЛОВ

А. Д. Качковский, Е. К. Микитенко, Н. Н. Романов

Ранее [1] была изучена природа полос поглощения и π -электронное строение некоторых тиазоло[3,2-*a*]азиний-оксидов. Представляло интерес также провести анализ π -электронного строения мезоионных соединений иного типа — с локализацией зарядов только на гетероатомах конденсированной системы:



В настоящей работе проведено квантовохимическое исследование модельной молекулы мезоионного соединения такого типа (В), а также изомерных модельных катионов А [2] и С для сравнения положений энергетических уровней и распределения электронной плотности с целью выяснить причины появления окраски при переходе от катионов типа А, С к незаряженным мезоионным соединениям В.

Для расчета электронной структуры использован стандартный метод самосогласованного поля в приближении Паризера — Парра —

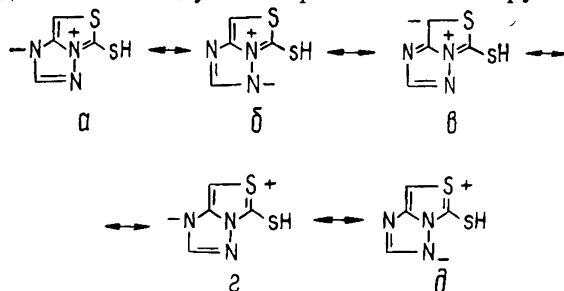
Попла (ППП) [3]. При расчете энергии и матрицы плотности возбужденного состояния учитывали однократно возбужденные конфигурации. В случае модельных соединений А, В, С учитывали все 15 конфигураций, а в случае их 7-фенилзамещенных аналогов использовали 20 конфигураций, соответствующих переходам одного электрона с пяти верхних заполненных МО на четыре нижних вакантных МО. Параметры атомов и связей принимали такими же, как и в работе [1], предполагая, что молекулы планарны.

π-Электронные заряды на атомах и порядки связей для соединения В в основном и первом возбужденном состояниях

Номер атома	Положение в молекуле	Заряды ¹		Номера связей	Порядки связей	
		q_i^0	q_i^*		p_{ij}^0	p_{ij}^*
1	1	-0,3750	-0,0972	1—2	0,6655	0,6096
2	2	+0,1129	+0,0695	1—5	0,4996	0,5018
3	3	-0,4238	-0,1673	2—3	0,6833	0,7143
4	4	+0,5654	+0,4731	3—4	0,3853	0,3730
5	7a	-0,0277	-0,0417	4—5	0,4319	0,4613
6	5	-0,0822	-0,3169	4—6	0,5964	0,4043
7	5s	+0,0855	+0,1308	5—9	0,6930	0,6459
8	6	+0,2622	+0,1385	6—7	0,2791	0,2707
9	7	-0,1173	-0,1889	6—8	0,4420	0,2139
				8—9	0,4087	0,2321

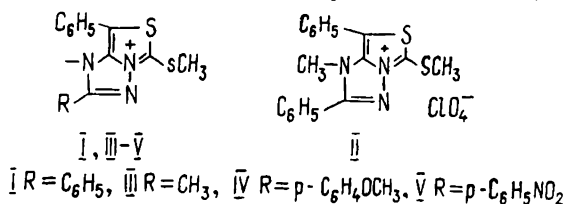
¹ q_i^0 — π-Заряд в основном состоянии; q_i^* — π-заряд в первом возбужденном состоянии; p_{ij} — порядок π-связи.

Величины зарядов на атомах и порядки связей для модельного соединения В приведены в таблице. В основном состоянии отрицательный π-заряд главным образом локализован на атомах азота в положениях 1 и 3 (с конфигурацией $tr^2trt\pi$), в меньшей мере на атоме углерода в положении 7. Положительный заряд сосредоточен на четвертичном атоме азота в положении 4 ($trtrt\pi^2$) и на атоме серы в положении 6. На языке теории валентных связей это означает, что наибольший вклад вносят следующие резонансные структуры:



Связи N^1-C^2 и C^2-N^3 имеют порядок, близкий к порядку связей в молекуле бензола (для бензола $p_{1,2}=0,6667$), и приблизительно равны между собой, что свидетельствует о почти равном вкладе структур а и б.

Как показывают расчеты в приближении ППП, атом азота в положении 3 несет несколько больший отрицательный заряд.



Однако на примере соединения I показано, что метилирование приводит к перхлорату 1-метил-5-метилтио-2,7-дифенилтиазоло [3,4-*b*] [1, 2, 4] триазолия (II), полученному ранее другим методом [4]. Это свидетельствует о том, что реакционная способность не может быть объяснена только распределением π -электронной плотности. Для более строгого анализа необходимо также учитывать кроме полных (σ и π) зарядов и пространственное строение реакционных центров.

Первое возбужденное состояние в молекулах соединений А, В, С реализуется при переходе π -электрона с верхней занятой $|\varphi_6\rangle$ на нижнюю вакантную МО $|\varphi_7\rangle$. Энергии π -орбиталей соединений А и С мало

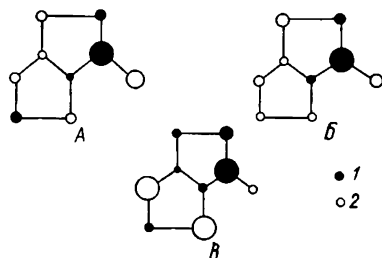
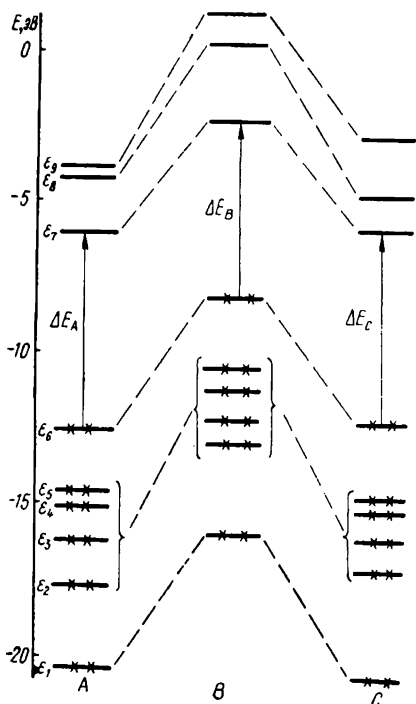


Рис. 2. Перераспределение электронной плотности при возбуждении для молекул модельных соединений А, В, С: 1 — увеличение; 2 — уменьшение. (Радиусы кружков пропорциональны изменению электронной плотности.)

Рис. 1. Положение энергетических π -уровней для молекул модельных соединений А, В, С.

отличаются между собой, однако энергетические π -уровни в молекуле соединения В значительно смещены вверх. Расположение уровней для π -изоэлектронных соединений А, В, С представлены на рис. 1. Во всех случаях четвертичный атом азота вносит наибольший вклад в электронную функцию $|\varphi_1\rangle$, соответствующую нижнему уровню.

При разложении молекулярных орбиталей $|\varphi_i\rangle$ по набору ортонормированных атомных орбиталей $|\chi_p\rangle$: $|\varphi_i\rangle = \sum_p C_p |\chi_p\rangle$ коэффициенты разложения $C_{1,4}$ первой МО на атоме азота для соединений А, В, С соответственно равны 0,6293; 0,6688; 0,6804.

Второй положительно заряженный трехкоординированный атом азота (в положении 1 соединения А и в положении 3 соединения С) (рис. 1) принимает наибольшее участие во второй нижней МО. В молекуле соединения В МО оказываются более делокализованными, поскольку π -орбитальная электроотрицательность двухкоординированного атома азота ($tr^2tr\pi$) в положении 1 (эквивалентный по электронному строению атому азота в положении 3) меньше, чем π -орбитальная электроотрицательность трехкоординированного атома азота, и приводит к меньшей асимметрии во вкладах атомных орбиталей. Однако атомы азота в положениях 1 и 3 вносят в ВЗМО $|\varphi_6\rangle$ значительно больший вклад, чем в НВМО $|\varphi_7\rangle$:

$$|\varphi_6\rangle = -0,4768|\chi_1\rangle - 0,0691|\chi_2\rangle - 0,4348|\chi_3\rangle + \sum_{p>3} C_{6,p}|\chi_p\rangle;$$

$$|\varphi_7\rangle = -0,1319|\chi_1\rangle + 0,2259|\chi_2\rangle + 0,0269|\chi_3\rangle + \sum_{p>3} C_{7,p}|\chi_p\rangle.$$

При переходе от катиона А к мезоионному соединению В верхняя занятая π -орбиталь смещена больше, чем нижняя вакантная, что является причиной более глубокой окраски мезоионных соединений типа В. Теоретические значения длинноволновых максимумов поглощения приведены ниже:

Соединение	А	В	С	I	III
$\lambda_{\text{макс}}$, нм	331,0	370,9	331,4	529,0	540,1

Экспериментальные значения максимумов длинноволновых полос поглощения тиазолотриазолов I—V следующие:

Соединение	I	III	IV	V	II
$\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ)	407 (4,24)	392 (4,23)	405 (4,25)	420 (4,09)	364 (4,12)

Как видно из приведенных данных, переход от катиона II к мезоионным соединениям I сопровождается углублением окраски. Однако следует отметить, что квантовохимический расчет предсказывает более высокую энергию первого $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода для модельной незамещенной молекулы В и заниженную для фенилзамещенных производных.

Завышенное значение длины волны, по-видимому, объясняется тем, что в расчетах предполагалось планарное строение всех фенилзамещенных производных В. Анализ изменения порядков связей показывает, что в первом приближении теории возмущений [5] поворот фенильного кольца по связи C_6H_5-C7 должен приводить к гипсохромному сдвигу при возбуждении (увеличение порядка этой связи $\Delta\rho=0,0571$).

Диаграммы электронного перераспределения на атомах при возбуждении представлены на рис. 2. В молекуле соединения В происходит сильное изменение заряда на двухкоординированных атомах азота и перенос электронной плотности с триазольного цикла на тиазольный, в особенности на атом углерода в положении 5, который окружен тремя гетероатомами. Изменение электронной плотности на атоме углерода в положении 2 значительно меньше по величине, вследствие чего возмущения, вносимые заместителями, не должны приводить к значительным эффектам в спектрах поглощения (это справедливо для сравнительно небольших энергетических изменений, когда применима теория возмущений [5]). В случае 2-фенилзамещенных производных В изменение электронной плотности при возбуждении в паразоложении фенильного кольца еще меньше ($\Delta q=+0,0020$). Это объясняет тот факт, что экспериментальные значения максимумов поглощения соединений I, IV, V не намного отличаются между собой.

Таким образом, квантовохимический анализ электронного строения и положения энергетических уровней конденсированных тиазолотриазолов А, В, С позволяет объяснить более глубокую окраску мезоионных соединений типа В по сравнению с соответствующими катионами.

Квантовохимические расчеты выполнены по [1], электронные спектры получены на спектрофотометре СФ-8 в метаноле.

Перхлорат 1-метил-5-метилтио-2,7-дифенил-1Н-тиазоло[3,4-*b*] [1,2,4] триазолия (II). Смесь 0,32 г (1 ммоль) соединения I и 0,4 г (2 ммоль) метилового эфира *n*-толуолсульфокислоты нагревали 2 ч при 120°. Плав растирали с эфиром, растворяли в 3 мл спирта и добавляли 0,5 мл 72 %-ной хлорной кислоты. Продукт отфильтровывали и кристаллизовали из спирта. Выход 0,3 г (70 %); т. пл. 187—188°.

Найдено, %: Cl 8,3; S 14,6. $C_{18}H_{16}ClN_3O_4S_2$. Вычислено, %: Cl 8,1; S 14,6.

1. Мезоионные соединения с мостиковым атомом азота. 5. π -Электронное строение производных тиазоло[3,2-*a*]пиридиний-3-оксида / Г. Г. Дядюша, Н. Н. Романов, А. Д. Качковский, А. И. Толмачев.—Химия гстероцикл. соединений, 1980, № 12, с. 1618—1623.
2. Микитенко Е. К., Качковский А. Д., Романов Н. Н. Синтез и реакции производных 3-аминотиазолидин-2-тион-4-она. 6. Тиазоло[4,3-*b*] [1,3,4]тиадиазолы.—Там же, 1982, № 4, с. 484—487.
3. Дьюар М. Теория МО для химиков органиков.—М.: Мир, 1972.—590 с.

4. Микитенко Е. К., Романов Н. Н. Синтез и реакции производных 3-аминотиазолидин-2-тион-4-она. 5. Полиметиновые красители ряда тиазоло[3,4-*b*] [1,2,4] триазола.— Химия гетероцикл. соединений, 1982, № 4, с. 480—483.
5. Дядюша Г. Г. Электронные спектры и строение симметричных органических соединений. 3. Замещение в хромофоре симметричных полиметиновых красителей.— Укр. хим. журн., 1965, 31, № 11, с. 1171—1177.

Институт органической химии
АН УССР, Киев

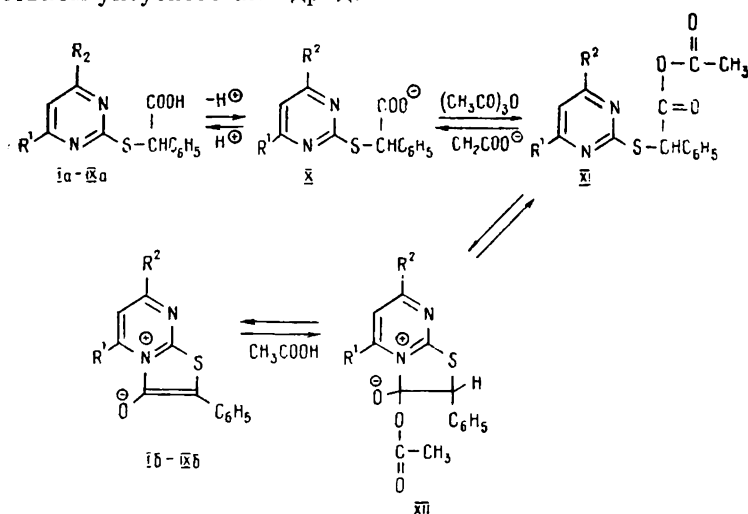
Поступила 26.01.83

УДК 547.124 547.33

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ЦИКЛИЗАЦИИ (2-ПИРИМИДИНИЛТИО)ФЕНИЛУКСУСНЫХ КИСЛОТ

Г. А. Стецюк, Г. Г. Дядюша, А. И. Толмачев, К. В. Федотов, Н. Н. Романов

Ранее [1] была изучена циклизация (2-пиримидинилтио)фенилуксусных кислот Ia—IXa в мезоионные тиазоло[3,2-*a*]пиримидины Ib—IXb под действием уксусного ангидрида:



Установлено, что во всех случаях при разных заместителях R^1 и R^2 образуется только один из двух возможных изомерных тиазолопиримидинов, причем направление циклизации определяется в основном размером заместителя. Интересно было изучить данные реакции кинетическими методами с целью установить закономерности образования этих мезоионных соединений. Поскольку предполагаемый механизм циклизации [2, 3] включает в себя ряд промежуточных стадий (см. схему), прежде всего следовало определить кинетическое уравнение этой реакции. На примере незамещенной в пиримидиновом ядре кислоты Va изучена зависимость начальной скорости реакции от концентрации пиримидинилтиофенилуксусной кислоты Va и уксусного ангидрида. Концентрацию кислоты изменяли в пределах $1,0 \cdot 10^{-2}$ — $1,56 \cdot 10^{-4}$, а уксусного ангидрида — от 5,29 до $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Согласно логарифмической зависимости (рис. 1, кривая 1) начальной скорости реакции от концентрации кислоты Va порядок реакции по пиримидинилтиофенилуксусной кислоте равен 0,93. Эта величина, меньшая единицы, по-видимому, объясняется влиянием образующейся в результате реакции уксусной кислоты. Действительно, при добавлении в растворитель уксусной кислоты в количестве 0,01 моль/л заметно снижается не только скорость циклизации, но и порядок реакции по кислоте Va.