

SUMMARY. Interaction equimolecular quantity dichlorangidrid 2,3-dichlormalein acid and primary arilaminams in presence piridin sintesising correspondent N-arilisoimids. Facility termitive isomerisation "isoimid—imid" fall with increase electronoacception properties and volume substitutes by C=N group isoimids. Reaction isoimids and primary aminams and tetrametilenimin received N,N-substitution diamids.

1. Ганин Э. В., Мусиенко Г. С., Глинская Л. Я. // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 1. -С. 108—109.
2. Общая органическая химия // Под ред. Н. К. Кочеткова. -М.: Химия, 1983. -Т. 4. -С. 388—535.
3. Curtin D. Y., Miller L. L. // J. Amer. Chem. Soc. -1967. -89, № 3. -P. 637—645.
4. Ганин Э. В., Макаров В. Ф., Никитин В. И. // Укр. хим. журн. -1987. -53, № 9. -С. 964—967.
5. Ганин Э. В., Макаров В. Ф., Никитин В. И. // Химия гетероцикл. соединений. -1985. -№ 8. -С. 1114.
6. Ганин Э. В., Макаров В. Ф., Никитин В. И. // Журн. орган. химии. -1985. -21, № 11. -С. 2415.
7. Relles H. M., Schuenz R. W. // J. Org. Chem. -1972. -37, № 11. -P. 1742—1745.
8. Симонов Ю. А., Дворкин А. А. // Химия гетероцикл. соединений. -1992. -№ 3. -С. 394—398.

Физико-химический институт защиты окружающей среды  
и человека, Одесса

Поступила 17.12.96

УДК 547. 27. 541. 63: 546. 22

В. М. Бжезовский, Н. Н. Ильченко, Н. И. Кулик, Л. М. Ягупольский

## ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ MNDO-PM3 ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ МЕТИЛ- И ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФИДОВ\*

Квантовохимическим методом ССП МО ЛКАО в полуэмпирическом валентном приближении MNDO-PM3 с полной оптимизацией геометрии изучены серии соединений:  $p$ -RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCH<sub>3</sub> и  $p$ -RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCF<sub>3</sub>, R=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H, F, Cl, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>. Получены зависимости потенциальной энергии внутреннего вращения по связям C<sub>sp</sub><sup>2</sup>—S—C<sub>sp</sub><sup>3</sup> от торсионного угла  $\varphi$  (0°—90°, с шагом 10°). Оценены барьеры вращения и установлены наиболее выгодные конформации.

В предыдущем сообщении [1] нами были изучены соединения C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>XY (X= S, SO, SO<sub>2</sub>; Y = CH<sub>3</sub> или CF<sub>3</sub>). В настоящей работе рассматривается пространственное строение молекул  $p$ -RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCH<sub>3</sub> (серия 1) и  $p$ -RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCF<sub>3</sub> (серия 2),  $p$ -R=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (a), NH<sub>2</sub> (b), OCH<sub>3</sub> (c), CH<sub>3</sub> (d), H (e), F (f), Cl (g), CF<sub>3</sub> (h), NO<sub>2</sub> (i) и SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (j). Исследование выполнено квантовохимическим методом ССП МО ЛКАО в полуэмпирическом валентном приближении MNDO с параметризацией PM3 [2]. Проводилась полная оптимизация геометрии молекул. Для расчетов использовался комплекс полуэмпирических квантовохимических программ MORAC 6.0. Получены зависимости потенциальной энергии внутреннего вращения от торсионного угла  $\varphi$  (0°—90°, шаг 10°) между плоскостями бензольного кольца и C<sub>sp</sub><sup>2</sup>—S—C<sub>sp</sub><sup>3</sup> связей.

Причинами заторможенного вращения групп —SCH<sub>3</sub> и —SCF<sub>3</sub> по связи C<sub>sp</sub><sup>2</sup>—S являются способствующий реализации плоской формы ( $\varphi = 0^\circ$ ) эффект 3p,  $\pi$ -сопряжения атома серы с кольцом (электронный фактор) и препятствующие реализации этой конформации пространственные параметры групп SCH<sub>3</sub> и SCF<sub>3</sub> (стерический фактор). Согласно полученным

\* Работа финансирована Международным научным фондом Дж. Сороса (грант UBE 000) и Международным научным фондом "Украина" (грант UBE 200).

Т а б л и ц а 1

Энтальпии образования ( $\Delta H$ , кДж/моль) пара-замещенных метиларилсульфидов и трифторметиларилсульфидов при изменениях торсионного угла  $\varphi$  от 0 до 90°

$\varphi$ , град	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	F	Cl	CF <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
<i>p</i> -RC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>										
0	82.4	87.9	-63.3	56.4	95.9	-84.5	68.2	-565.0	59.0	-725.1
10	82.4	88.0	-63.4	56.2	95.7	-84.4	68.0	-564.8	59.0	-724.7
20	82.7	88.4	-63.2	56.7	95.9	-83.9	68.4	-564.1	59.8	-723.8
30	83.1	88.9	-62.3	58.0	97.5	-83.2	69.8	-562.9	61.5	-722.2
40	85.5	89.3	-60.2	60.3	99.9	-82.5	72.3	-561.6	64.6	-720.4
50	83.7	89.6	-59.9	61.1	100.7	-81.9	72.9	-560.4	66.5	-718.5
60	84.0	89.8	-59.5	61.6	101.4	-81.3	73.7	-559.2	68.3	-716.6
70	84.5	89.9	-59.1	62.3	102.2	-80.5	74.5	-557.8	70.1	-714.7
80	84.9	90.3	-59.0	62.6	102.7	-79.9	75.2	-556.8	71.5	-713.4
90	85.0	90.5	-58.8	62.9	102.9	-79.6	75.4	-556.5	71.7	-712.8
<i>p</i> -RC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SCF <sub>3</sub>										
0	-466.1	-460.3	-609.0	-489.2	-449.2	-628.8	-475.3	-1106.0	-477.5	-1261.5
10	-466.3	-460.5	-609.0	-489.2	-449.2	-628.9	-475.4	-1106.0	-477.5	-1261.4
20	-467.0	-461.0	-609.0	-489.6	-449.5	-629.4	-475.6	-1106.1	-477.4	-1261.2
30	-467.9	-461.7	-610.6	-490.1	-449.8	-629.9	-476.1	-1106.2	-476.1	-1260.8
40	-469.0	-462.7	-611.5	-490.6	-450.2	-630.6	-476.4	-1106.2	-476.7	-1260.1
50	-470.5	-464.2	-612.1	-491.6	-451.0	-631.5	-477.2	-1106.3	-476.5	-1259.6
60	-472.0	-465.7	-614.5	-492.5	-451.9	-632.5	-477.5	-1106.7	-476.4	-1259.3
70	-473.1	-466.7	-615.5	-493.1	-452.4	-633.2	-478.6	-1106.8	-476.1	-1258.8
80	-473.6	-467.1	-615.7	-493.3	-452.5	-633.3	-478.7	-1106.5	-475.6	-1258.2
90	-473.7	-467.8	-616.6	-493.4	-452.5	-633.3	-478.6	-1106.3	-475.4	-1257.9

результатам (табл. 1), для всех соединений серии 1 характерна конформация, близкая к плоской. Минимумы на потенциальной кривой внутреннего вращения соответствуют значению угла  $\varphi = 0^\circ - 10^\circ$ . Следовательно, при определении энергетически выгодной конформации в соединениях 1 *a*—*j* электронный фактор преобладает над стерическим. В серии 1 *a*—*j* наблюдается тенденция к увеличению барьеров внутреннего вращения по связи C<sub>sp</sub><sup>2</sup>—S с ростом акцепторных (уменьшением донорных) свойств заместителей *p*-R (кДж/моль): 2.6 (1*a*), 2.6 (1*b*), 4.5 (1*c*), 6.6 (1*d*), 7.2 (1*e*), 4.9 (1*f*), 7.4 (1*g*), 8.5 (1*h*), 12.7 (1*i*) и 12.3 (1*j*). Акцепторные заместители *p*-R увеличивают эффективность 3*p*,  $\pi$ -сопряжения серы с кольцом и, тем самым, увеличивают стабильность плоского и близких к нему конформеров.

По пространственным параметрам группа CF<sub>3</sub> создаст более жесткие препятствия для реализации плоских конформаций, чем группа CH<sub>3</sub>. Поэтому для соединений 2 *a*—*h* энергетически более выгодной является конформация, близкая к ортогональной ( $\varphi = 70^\circ - 90^\circ$ ). С уменьшением донорных свойств заместителей *p*-R барьер внутреннего вращения по связи C<sub>sp</sub><sup>2</sup>—S у этих соединений уменьшается (кДж/моль): 7.6 (2*a*), 7.5 (2*b*), 7.6 (2*c*), 4.2 (2*d*), 3.3 (2*e*), 4.5 (2*f*), 3.4 (2*g*), 0.8 (2*h*). То есть, увеличение эффективности 3*p*,  $\pi$ -сопряжения серы с кольцом с уменьшением донорных (ростом акцепторных) свойств *p*-R в плоской и близких к ней конформациях "облегчает" переход молекул 2 *a*—*h* из ортогональной формы в плоскую. При сильных акцепторных *p*-R в 2*i* и 2*j* энергетически более выгодной

становится плоская конформация. В этом случае, как и в серии 1, барьер вращения увеличивается с ростом акцепторных свойств  $p$ -R (кДж/моль), 2.1 (2i), 3.6 (2j).

При комнатной температуре барьеры вращения примерно в 2.5 кДж/моль соответствуют свободному внутреннему вращению фрагментов в молекуле [3]. Поэтому в 1a, b и 2h, i следует ожидать практически свободное вращение по связи  $C_{sp^2}-S$  в условиях обычного эксперимента. В остальных молекулах при этих условиях будет происходить торсионное внутримолекулярное колебание групп  $-SCH_3$  и  $-SCF_3$  по связи  $C_{sp^2}-S$  в потенциальном минимуме с широким дном в диапазоне примерно следующих значений угла  $\varphi$  (приводится в скобках): 1g, h, i, j ( $0^\circ-30^\circ$ ), 1c, d, e ( $0^\circ-40^\circ$ ), 1f ( $0^\circ-50^\circ$ ); 2j ( $0^\circ-60^\circ$ ), 2e, g ( $30^\circ-90^\circ$ ), 2d, f ( $40^\circ-90^\circ$ ), 2a, b, c ( $60^\circ-90^\circ$ ). Для 1e это хорошо совпадает с результатами электронографии в газовой фазе ( $\varphi = 45^\circ \pm 10^\circ$ ) [4] и анализом констант Керра ( $\varphi = 23^\circ \pm 5^\circ$ ) [5].

При исследовании соединений серии 1 методами констант Керра и дипольных моментов [5], а также методом спектроскопии ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  [6] был сделан вывод, что при вариации заместителей  $p$ -R от акцепторов до доноров значения углов  $\varphi$  увеличиваются. Основываясь на результатах наших расчетов можно прийти к заключению, что на "эффективную" конформацию молекул (гипотетическая пространственная структура, усредненная по всем возможным конформациям с учетом их статистических весов) в указанных выше экспериментах влияют изменения в характере (форме) энергетического минимума, который при комнатной температуре находится в достаточно широком диапазоне торсионных углов  $\varphi$  и зависит от электронных свойств заместителей  $p$ -R. Оптимизированные геометрические параметры соединений 1a-j и 2a-j приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Значения углов (градусы) и длины связей (Å) в метил- и трифторметиларилсульфидах в энергетически выгодных конформациях

R	$\langle \varphi \rangle$	$\langle CSC \rangle$	$l(C_{sp^2}-S)$	$l(C_S-C_{sp^3})$	$l(C-H)$ средняя	$\langle \varphi \rangle$	$\langle CSC \rangle$	$l(C_{sp^2}-S)$	$l(C_S-C_{sp^3})$	$l(C-F)$ средняя
	$p$ -RC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>					$p$ -RC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SCF <sub>3</sub>				
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	105.7	1.761	1.801	1.096	90	102.6	1.748	1.928	1.351
NH <sub>2</sub>	0	105.8	1.761	1.801	1.096	90	102.4	1.750	1.929	1.351
OCH <sub>3</sub>	10	105.1	1.762	1.804	1.097	90	102.3	1.751	1.929	1.351
CH <sub>3</sub>	10	105.0	1.762	1.804	1.097	90	102.2	1.756	1.929	1.350
H	10	105.0	1.762	1.804	1.097	90	102.2	1.758	1.929	1.350
F	0	105.8	1.760	1.801	1.096	90	102.4	1.756	1.929	1.350
Cl	10	105.1	1.760	1.805	1.097	80	102.1	1.757	1.929	1.350
CF <sub>3</sub>	0	105.9	1.756	1.801	1.097	70	102.6	1.761	1.929	1.350
NO <sub>2</sub>	0	105.8	1.754	1.805	1.097	0	106.9	1.756	1.927	1.350
SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	0	106.0	1.751	1.801	1.096	0	106.8	1.755	1.928	1.350

П р и м е ч а н и е. Согласно электронографии в газовой фазе молекула C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SCH<sub>3</sub> при  $\varphi = 45^\circ$  имеет следующие молекулярные параметры [4]:  $\langle CSC \rangle = 105.6 \pm 2^\circ$ ,  $l(C_{sp^2}-S) = 1.749 \pm 0.012$  Å,  $l(S-C_{sp^3}) = 1.803 \pm 0.013$  Å; метод РМЗ при  $\varphi = 45^\circ$ :  $\langle CSC \rangle = 104.5^\circ$ ,  $l(C_{sp^2}-S) = 1.760$  Å;  $l(S-C_{sp^3}) = 1.929$  Å.

Таким образом, электронные свойства заместителей  $p$ -R в соединениях  $Ia-j$  и  $2a-j$  оказывают существенное влияние на относительную роль электронных ( $3p$ ,  $\pi$ -сопряжение серы с кольцом) и стерических факторов при определении энергетически выгодной конформации молекулы на величину барьера вращения.

**РЕЗЮМЕ.** Квантовохімічним методом СУП МО ЛКАО в напівемпіричному наближенні MNDO—PM3 з повною оптимізацією геометрії вивчено серії сполук:  $p$ -RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCH<sub>3</sub> та  $p$ -RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCF<sub>3</sub>, R=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H, F, Cl, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> та SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>. Одержано залежності потенціальної енергії внутрішнього обертання за зв'язками C<sub>sp</sub><sup>2</sup>—S—C<sub>sp</sub><sup>3</sup> від торсійного кута  $\varphi$  (0°—90°, з кроком 10°). Оцінено бар'єри внутрішнього обертання та встановлено найбільш вигідні конформації.

**SUMMARY.** Series of compounds:  $p$ -RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCH<sub>3</sub> and  $p$ -RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCF<sub>3</sub>, R=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H, F, Cl, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> were studied by quantum chemical method SCF MO LCAO in semiempirical valent approximation MNDO—PM3 with the full optimization of geometry. Dependencies of potential energy of internal rotation along bonds C<sub>sp</sub><sup>2</sup>—S—C<sub>sp</sub><sup>3</sup> on torsion corner  $\varphi$  (0°—90° with the step 10°). Rotation barriers were estimated and energetically the most favorable conformations were determined.

1. *Bzhezovsky V. M., Penkovsky V. V., Rozhenko A. B., et al.* // J. Fluor. Chem. -1994. -69, -P. 41—49.
2. *Stewart J. J. P.* // J. Comput. Chem/ -1989. -10, № 2. -P. 209—263.
3. *Внутреннее вращение молекул* / Ред. В. Дж. Орвилл-Томас. -М., 1977.
4. *Зарипов Н. М.* // Журн. структур. химии. -1976. -17, № 4. -С. 741—743.
5. *Aroney M. J., LeFevre R. J. W., Pierens P. K., The M. G. N.* // J. Chem. Soc. (B). -1971. -№ 6. -P. 1132—1135.
6. *Калабин Г. А., Бжезовский В. М., Кушнарев Д. Ф. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1980. -№ 5. -С. 1002—1006.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 12.02.97

УДК 547.455.623'233.1

А. Е. Земляков, В. О. Курьянов, Е. А. Аксенова, В. Я. Чирва

## СИНТЕЗ ЛИПОФИЛЬНЫХ $\beta$ -ГЛИКОЗИДОВ N-АЦЕТИЛГЛЮКОЗАМИНА

Гликозилированием алифатических, алициклических и ароматических спиртов перацетатом  $\alpha$ -глюкозаминилхлорида в присутствии иодида ртути (II) получены ацетилованные  $\beta$ -гликозиды N-ацетилглюкозамина (NAG). Удаление O-ацетильных групп по Земплену дало липофильные гликозиды NAG с агликонами различного строения.

В синтезе липофильных гликозидных производных N-ацетилмурамоил-L-аланил-D-изоглутамина (MDP) [1—3] одной из ключевых стадий является получение липофильных гликозидов N-ацетилглюкозамина (NAG). Такие гликозиды NAG интересны сами по себе в качестве неионогенных ПАВ (по аналогии с гликозидами нейтральных сахаров [4]) и как синтоны для получения различных углеводов-липидных комплексов. Обычно гликозиды NAG получают или оксазолиновым синтезом [1,2,5] или с использованием различных вариантов метода Кеннигса-Кнорра [5—7].

Нами предложен новый катализатор — иодид ртути (II) для реакции гликозилирования по Кенигсу-Кнорру [8], позволяющий быстро и с хорошими выходами получать  $\beta$ -гликозиды перацетата NAG на основе самого легкодоступного гликозил-донора —  $\alpha$ -хлорида (I) [9]. Цель данной

© А. Е. Земляков, В. О. Курьянов, Е. А. Аксенова, В. Я. Чирва, 1997