

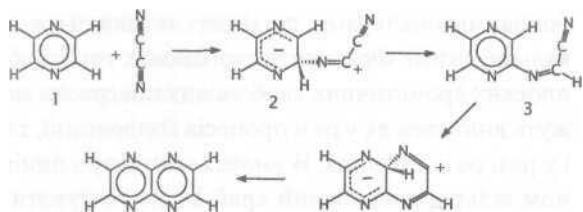
МОДЕЛЮВАННЯ ДЕЯКИХ РЕАКЦІЙ ДИЦІАНУ

Розглянуто можливість протікання взаємодії між диціаном та піразином або іншими сполуками, що містять піразиновий фрагмент. Результати квантово-механічних розрахунків ab initio HF MP2 (6-31G) свідчать про екзотермічний характер процесу приєднання реагенту із наступним 1,3-гідридним переміщенням. Якщо на другому етапі таким чином здійсниться циклізація, утворюється додатковий піразиновий цикл, здатний до подальшої взаємодії з диціаном. Прогнозовано вірогідність протікання і деяких інших реакцій диціану.*

Диціан [1], який легко отримати з ціанідів меркурію та калію, відомий давно, і раніше йому було відведено цілий розділ у підручниках з органічної хімії [2, 3]. Його реакційна здатність пов'язана із приєднанням реагентів до ціан-групи та розщепленням молекули. Нашу увагу привернула полімеризація диціану під час нагрівання до параціану (з невідомою структурою), який деполімеризується за більш високих температур. Не виключено, що такий процес супроводжу-

ється циклізацією, і відповідні фрагменти, наприклад із структурою піразину, є складовою частиною параціану.

Можливість протікання таких перетворень диціану ми вирішили перевірити за допомогою розрахунків енергії проміжних і кінцевих продуктів деяких перетворень. Як показує розрахунок *ab initio* HF MP2 (6-31G*), виконаний за допомогою програми GAMESS [4], кінцеві атоми нітрогену диціану мають заряд $-0,38$, тобто можуть атакувати електроннедефіцитні центри субстрату. Якщо шукати субстрат, який має два таких електроннедефіцитних центри, щоб забезпечити поетапну взаємодію з обома кінцями молекули диціану для циклізації, варто звернути увагу на піразин. Власне за аналогію реакційної здатності беремо реакцію Чичибабіна, яка відбувається з піразином так, як і з піридином [5, 6]. Розрахунок розподілу зарядів у молекулі піразину (MP2, 6-31G*) показує відносно невеликий дефіцит електронів на атомах карбону ($+0,015$), однак це відбувається за рахунок відтягнення електронів від сусідніх атомів гідрогену, де заряд становить $+0,215$. Прийнятний механізм реакції Чичибабіна виходить із первинної атаки NH_2 з утворенням аддукту з sp^3 -гібризованим α -карбоним атомом піразину (4). Якщо спертися на цей механізм і аналогічно підійти до моделювання взаємодії піразину з диціаном (1), кожен з двох стадій (1 \rightarrow 3 та 3 \rightarrow 5) можна поділити на два етапи, що включають проміжні стани (2 та 4). Розрахунок енергій складових цієї схеми здатен оцінити енергетичний ефект стадій. Якщо запропоновані структури проміжних станів є правильними, то їхні енергії допоможуть оцінити й активаційні бар'єри.



Квантово-хімічні розрахунки *ab initio* HF MP2 з базисом 6-31G* показали, що екзотермічними є як перша стадія процесу (1 \rightarrow 3), так і друга (3 \rightarrow 5), однак виділення енергії під час циклізації вдвічі більше (табл.). Формально розрахунок демонструє, що проміжний продукт першої стадії (2) утворюється практично без витрат енергії, однак, як це видно з його структури (рис. 1), дійсно ковалентного зв'язку нітрогену

Таблиця. Розраховані величини змін вільної енергії для окремих етапів взаємодії піразину (1) з диціаном до піразіно[2,3-й] піразину (5)

№	Стадія	ΔO , ккал/моль	
		HF MP2 (GAMESS), 6-31G*	Напівемпірично, PM3
1	1- \rightarrow 2	3,3	0,1
2	1- \rightarrow 3	-9,6	-20,0
3	3- \rightarrow 4	68,4	42,2
4	3- \rightarrow 5	-19,6	-20,2

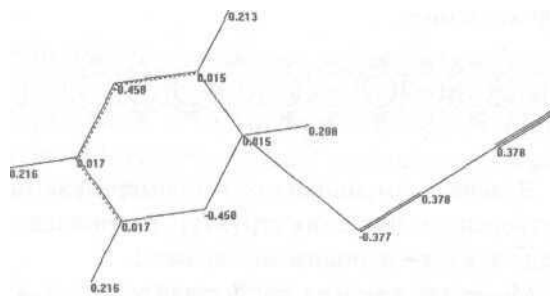


Рис. 1. Оптимізована структура проміжного продукту 2

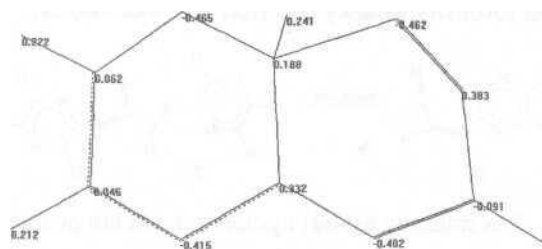
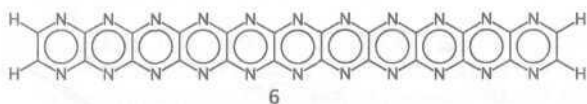


Рис. 2. Оптимізована структура проміжного продукту 4

диціану з піразином у цьому продукті ще не утворюється, тому для оцінки енергії активації отримана величина непридатна. Водночас проміжний продукт другої стадії (4) має енергію майже на 70 ккал/моль більшу за вихідну речовину (3). Структура продукту 4 (рис. 2) дійсно відображає кілька причин напруженості, починаючи з втрати ароматичності. Чи може насправді активаційний бар'єр бути меншим? Вважаємо, що так, якщо міграція гідрогену почнеться раніше, синхронізувавшись із процесом утворення зв'язку N—C.

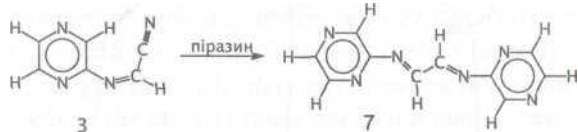
Для з'ясування можливості використання для квантово-хімічних розрахунків більш складних молекул спрощеного напівемпіричного методу ми порівняли результати обчислення AG за допомогою PM3 (табл.). Відсутність суттєвих розбіжностей у розрахунках спрощеним методом дає змогу використовувати його для об'єктів, що складаються з більшої кількості атомів.

Якщо реакція піразину (1) з диціаном протікає згідно з прогнозованою нами схемою 1—>6, то структура кінцевого піразино[2,3-о]піразину (5) дає змогу продовження процесу взаємодії з надлишком диціану. При цьому утворюватимуться сполуки, які не відомі з літературних джерел - конденсовані піразини, що містять три, тетра і більше циклів. Поступово утворюються структури, що за формою нагадують стрічки. Розрахунок утворення фрагменту такої стрічки (6) з піразину (1) та 10 молекул диціану показав, що при цьому має виділитись більше ніж 300 ккал/моль.

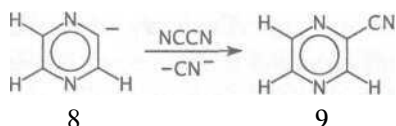


Власне, і сам диціан може полімеризуватись з утворенням подібних структур, наприклад кілець, але вже за іншим механізмом.

Ми прогнозували на другій стадії реакції (3—>5) циклізацію, але за наявності вільного піразину (1) можлива взаємодія з ним. При цьому утвориться кон'югована молекула 7 (AG —15 ккал/моль).



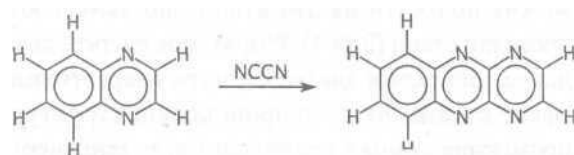
Для диціану відомі процеси, коли він розщеплюється навпіл, наприклад, у разі взаємодії з карбаніонами утворюються нітрили [7]. Зваживши на потенційну можливість депротонування піразину, аніон 8 здатен реагувати з диціаном з утворенням ціанопіразину 9 (AG —22 ккал/моль). Але за нашими розрахунками ані сам піразин (1), ані диціан як основи не здатні ефективно сприяти такому процесу, в той же час присутність додаткових потужних депротонувачів, безумовно, допомагатиме реакції ціанування.



Для піразино[2,3-б]піразину (5) за подальшого перетворення у стрічкові структури пропонувався продовження циклізації типу 1 > 3, і це відповідає рівності величин позитивних зарядів CN-фрагментів у сполук 3 і 5. Однак той факт, що на центральних карбонних атомах сполуки 5 дефіцит електронів значно більший (0,464), при-

муше розглядати інші альтернативні шляхи реакцій піразино[2,3-б]піразину. Приєднання диціану відповідно до цих позицій не є можливим, оскільки ці атоми карбону не мають гідридних атомів, здатних до переміщення на новий цикл. Водночас ми не можемо виключити приєднання до цієї пари карбонних атомів двох CN-груп (хоча б і як радикалів). Однак розрахунки свідчать, що такий процес повинен мати ендотермічний характер (AG +20 ккал/моль), що є доказом його низької вірогідності.

Піразин (1) під час реакції з диціаном може реагувати обома СНСН-бічними фрагментами. Це правило симетрії реакційної здатності зберігається й в усіх подальших продуктах зростання стрічки типу 6. Дезактивація однієї зі сторін субстрату можлива заміщенням піразином. Одним із варіантів досягнення мети є застосування як первісного субстрату хіноксаліну (10). Останній за літературними даними у реакціях нуклеofilного заміщення ще активніший за піразин [8], однак за нашими розрахунками суттєвого зменшення електронного заряду у хіноксаліну на СН-фрагментах порівняно з піразином не спостерігається. Зрозуміло, що і тепловий ефект екзотермічного процесу нарощування піразинового циклу на молекулу хіноксаліну (10) з утворенням трициклічного продукту 11 близький за значенням до обчисленого для реакції з піразином (34 ккал/моль, РМЗ).



Ще одна можливість диціану реагувати з карбонними кластерами, що мають активний (радикальний) край. Фрагменти карбонних трубок або плоских ароматичних карбонних поверхонь можуть виникати як у разі процесів конденсації, так і у разі розщеплення. В умовах контакту з диціаном вільнорадикальний край може реагувати з ним, перетворюючись на стрічку конденсованих піридинів. Розрахунок свідчить, що диціан тут не може конкурувати з малими карбонними кластерами, але у їх відсутності такий процес «нітрогенування» краю є цілком можливим.

Проведені розрахунки свідчать про високу вірогідність невідомого раніше напрямку реакційної здатності диціану, хоча й не дають змоги визначити конкретний характер продуктів, наприклад у разі взаємодії з піразином.

1. Краткая Химическая Энциклопедия.- М.: Советская энциклопедия, 1967- Т. 5- С. 823.
2. Карпер П. Курс органической химии.- Ленинград: ГНТИХЛ, 1960.- С. 334.
3. Чичибабин А. Е. Основные начала органической химии.- М.: ГНТИХЛ, 1963.- Т. 1.- С. 817.
4. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A. et al. General atomic and Molecular electronic-structure system (reveiw) // J. Comput. Chem.- 1993.-V. 14(11).-P. 1347-1363.
5. Comprehensive organic chemistry // Ed. Barton D., Ollis D. Oxford: Pergamon Press, 1979.- V. 8.- P. 132.
6. Crossley M. L., English I. P., Pat. U.S., 1946, 2394963 (Chem. Abs., 1946, V. 40, 3143).
7. The Chemistry of Cyano Group / Ed. Rappoport Z.- New York: Interscience, 1970.-P. 67-122.
8. Иванский В. И. Химия гетероциклических соединений.- М.: Высшая школа, 1978.- С. 345.

S. Isayev

SOME OF CYANOGEN REACTIONS MODELING

Possibility of reaction between cyanogens and pyrazine of other pyrazine cycle containing substances was studied. Results of ab initio HFMP2 (6-31G) calculation are indicate on exothermic nature of the addition reagent process with the next 1,3-hydride displacement. In case of the second stage cyclization, the addition pyrazine cycle is generated and this fragment is capable to react with other molecule of cyanogen. Some other reactions of cyanogens are analyzed.*