

УДК 547.7:547.239.2:544.182.32

DOI: 10.31040/2222-8349-2019-0-4-121-124

РОЛЬ ЭНЕРГИИ ГРАНИЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ В РЕАКЦИИ [3+2]-ЦИКЛИЗАЦИИ НИТРИЛОКСИДА И АЦЕТОНИТРИЛА

© А.Р. Яруллин, М.Ю. Овчинников, С.Л. Хурсан

Изучена реакция [3+2] циклоприсоединения нитрилоксида, продукта внутримолекулярной трансформации замещенного ароматического нитрозооксида, к ацетонитрилу с использованием квантово-химических методов. В приближении функционала M06L в сочетании с базисным набором тройного валентного расщепления [6-311+G(d,p)] локализованы основные стационарные точки химической траектории. Проанализирована топология и энергия верхних занятых и нижних вакантных молекулярных орбиталей (МО) нитрилоксида и ацетонитрила с привлечением классификации Сузмана. В рамках метода граничных МО установлена нехарактерная для ацетонитрила роль донора электронной плотности в изучаемой реакции циклизации: показано, что эффективность нитрилоксида как акцептора электронной плотности не зависит от положения и природы входящих в него заместителей, и, вероятнее всего, обусловлена действием терминального атома кислорода, локализованным в области активной для реакции части молекулы.

Ключевые слова: метод граничных молекулярных орбиталей, теория функционала плотности, [3+2]-циклоприсоединение, ароматические нитрозооксиды, нитрилоксиды, нитрилы.

Введение. В недавнем исследовании [1] установлено, что гибель ароматических нитрозооксидов в среде ацетонитрила, протекающая через промежуточное образование ненасыщенного нитрилоксида, в ряде случаев приводит к продукту [3+2]-циклизации с растворителем (рис. 1). На энергию активации этой реакции влияет природа и положение заместителей в ароматическом кольце исходного нитрозооксида (в скобках приведены возможные положения заместителей для исходного соединения):

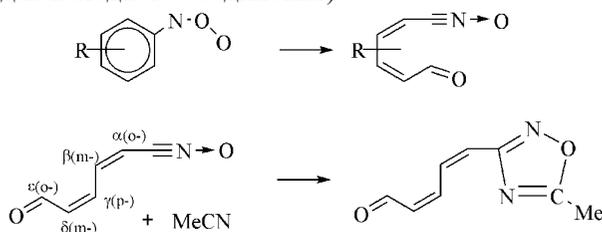


Рис. 1. Трансформации замещенных ароматических нитрозооксидов в присутствии ацетонитрила

Согласно общепринятым представлениям [2], наиболее вероятным акцептором электронной плотности в рассматриваемых процессах

закономерно ожидать ацетонитрил. В настоящей работе мы рассмотрели фактор топологии электронной плотности замещенного нитрилоксида и ацетонитрила, а также энергии отдельных молекулярных орбиталей (МО) на примере ряда модельных соединений с позиции метода граничных МО с целью однозначного установления роли донора и акцептора электронной плотности. Выявленная информация будет способствовать более глубокому пониманию механизма трансформации нитрозооксидов, а также позволит на этапе дизайна реакции с их участием спрогнозировать возможные нежелательные побочные процессы и осуществить выбор наиболее оптимальной конденсированной среды.

Методика расчета. Оптимизацию геометрических параметров, решение колебательной задачи, вычисление энергии молекулярных орбиталей стационарных точек реакции [3+2]-циклоприсоединения нитрилоксида к ацетонитрилу проводили в приближении метода теории функционала плотности с использованием программного обеспечения Gaussian 09, версии C.01 [3].

ЯРУЛЛИН Айдар Римович, Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: Yarullin_aidar@mail.ru

ОВЧИННИКОВ Михаил Юрьевич – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: myuovchinnikov@gmail.com

ХУРСАН Сергей Леонидович – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,

e-mail: KhursanSL@gmail.com

Использовали гибридный функционал M06L [4] в сочетании с базисным набором тройного валентного расщепления, дополненный поляризационными функциями d- и p-типа и набором диффузных функций для неводородных атомов – 6-311+G(d,p) [5]. Вычисления проводили с волновой функцией для закрытых электронных оболочек. В работе [6] показано, что данное приближение корректно описывает строение нитрозооксидов, а также относительные энергии изомеров ArNOO и величины конформационных барьеров с точностью, сопоставимой с точностью расчетов на уровне CCSD(T)/cc-pVTZ. Все вычисления были осуществлены для стандартных условий и 298.15 K.

Результаты и их обсуждение. Было установлено, что группы, обладающие электроноакцепторными (-CN, -NO₂), а также электронодо-

норными (-OMe, NMe₂) свойствами, и находящиеся в β/δ- и α/γ/ε-положениях соответственно, способствуют относительному снижению энергии активации реакции (табл. 1). Одним из основных факторов, определяющих эффективность протекания реакции [3+2] циклизации, является энергетический зазор (ΔE) между верхней занятой МО (ВЗМО) потенциального донора электронной пары и нижней вакантной МО (НВМО) акцептора. На примере широкого спектра модельных соединений, построенных на базе незамещенного нитрилоксида, нами были проанализированы значения Δε для установления роли каждого из компонентов реакции в распределении электронной плотности. Разницу в энергиях молекулярных орбиталей рассматривали согласно схеме, как показано на рис. 2. Результаты расчетов сведены в табл.

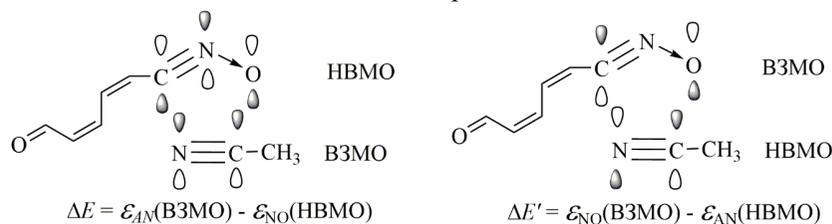


Рис. 2. Графическое изображение орбиталей ацетонитрила и нитрилоксида

Т а б л и ц а

Энергии молекулярных орбиталей ϵ_{MO} (Хартри) и энтальпии активации [3+2]-циклоприсоединения нитрилоксида к ацетонитрилу ΔH^\ddagger (кДж/моль), рассчитанные для набора модельных соединений в приближении M06L/6-311+G(d,p)

R		$\epsilon_{ВЗМО}$	$\epsilon_{НВМО}$	ΔE	$\Delta E'$	ΔH^\ddagger
Ацетонитрил		-0.3119	-0.0023			
CN	α	-0.2358	-0.1514	-0.1605	-0.2335	84.4
	β	-0.2384	-0.1499	-0.1620	-0.2361	81.9
	γ	-0.2374	-0.1516	-0.1603	-0.2351	94.5
	δ	-0.2418	-0.1481	-0.1638	-0.2395	83.0
	ε	-0.2404	-0.1516	-0.1603	-0.2381	83.2
NO ₂	α	-0.2389	-0.1577	-0.1542	-0.2366	92.3
	β	-0.2418	-0.1558	-0.1561	-0.2395	74.4
	γ	-0.2408	-0.1520	-0.1599	-0.2385	84.5
	δ	-0.2420	-0.1564	-0.1555	-0.2397	81.6
	ε	-0.2444	-0.1634	-0.1485	-0.2421	83.6
NMe ₂	α	-0.2141	-0.1044	-0.2075	-0.2118	91.1
	β	-0.1882	-0.1164	-0.1955	-0.1859	86.3
	γ	-0.2373	-0.1070	-0.2049	-0.2350	77.9
	δ	-0.1903	-0.0480	-0.2639	-0.1880	89.2
	ε	-0.2509	-0.1063	-0.2056	-0.2486	90.0
OMe	α	-0.2241	-0.1216	-0.1903	-0.2218	88.9
	β	-0.2070	-0.1258	-0.1861	-0.2047	92.6
	γ	-0.2237	-0.1206	-0.1913	-0.2214	84.5
	δ	-0.2119	-0.1266	-0.1853	-0.2096	89.0
	ε	-0.2170	-0.1172	-0.1947	-0.2147	88.4
H		-0.3127	-0.0036	-0.1802	-0.2221	74.7

Как видно из табл., независимо от положения и природы заместителя в нитрилоксиде, в подавляющем большинстве случаев именно нитрилоксид выступает в качестве акцептора электронной плотности. Исключение представлено только двумя соединениями: в рассмотренной выборке инверсия энергий $\Delta\epsilon$ наблюдается для диметиламинопроизводного нитрилоксида, находящегося в β и δ положениях. Мы полагаем, что наблюдаемая картина обусловлена в первую очередь строением реакционного центра нитрилоксида, в котором электроотрицательный атом кислорода, в значительной степени «электронно дезэкранирован» оставшейся частью молекулы, что приводит к снижению энергии НВМО. Напротив, диметиламинная группа, являясь эффективным донором электронной плотности, способствует повышению энергии ВЗМО на ~ 0.03 Хартри, делая нитрилоксид умеренно активным в качестве донора. Следует отметить, что наряду со структурой нитрилоксида, выступающей в качестве фактора, влияющего на эффективность реакции циклизации, допустима модификация нитрила.

Таким образом, можно допустить, что замена метильной группы в ацетонитриле на более электроотрицательную приведет к смене ролей в реакции [3+2]-циклоприсоединения.

Литература

1. Chainikova E., Khursan S., Yusupova A., Lobov A., Abdullin M., Safiullin R. On the mechanism for the photooxidation of aromatic azides containing a secondary N–H Bond: A sequence of intramolecular transformations with the formation of heterocyclic oximes // *Tetrahedron Letters*. 2018. V. 59. P. 3267–3271.
2. Wamhoff H. Nitrile oxides, nitrones and nitronates in organic synthesis. Novel strategies in synthesis // *Angewandte Chemie*. 1989. V. 101. P. 235–236.
3. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta Jr.J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M.,

Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. *Gaussian 09, Revision C.01*, Gaussian Inc. 2009: Wallingford CT.

4. Zhao Y., Truhlar D.G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 125. P. 194101.

5. Wachters A.J.H. Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing third-row atoms // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 52. P. 1033–1036.

6. Yusupova A.R., Safiullin R.L., Khursan S.L. Conformational transformations in aromatic nitroso oxides // *J. Phys. Chem. A*. 2016. V. 120. P. 5693–5705.

References

1. Chainikova E., Khursan S., Yusupova A., Lobov A., Abdullin M., Safiullin R. On the mechanism for the photooxidation of aromatic azides containing a secondary N–H Bond: A sequence of intramolecular transformations with the formation of heterocyclic oximes. *Tetrahedron Letters*, 2018, vol. 59, pp. 3267–3271.
2. Wamhoff H. Nitrile oxides, nitrones and nitronates in organic synthesis. Novel strategies in synthesis. *Angewandte Chemie*, 1989, vol. 101, pp. 235–236.
3. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta Jr.J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. *Gaussian 09, Revision C.01*, Gaussian Inc. 2009: Wallingford CT.
4. Zhao Y., Truhlar D.G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *J. Chem. Phys.*, 2006, vol. 125, pp. 194101.

5. Wachters A.J.H. Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing third-row atoms. *J. Chem. Phys.*, 1970, vol. 52, pp. 1033–1036.

6. Yusupova A.R., Safiullin R.L., Khursan S.L. Conformational transformations in aromatic nitroso oxides. *J. Phys. Chem., A*, 2016, vol. 120, pp. 5693–5705.



ROLE OF FRONTIER MOLECULAR ORBITAL ENERGIES IN [3+2]-CYCLIZATION OF NITRILE OXIDE TO ACETONITRILE

© A.R. Yarullin, M.Yu. Ovchinnikov, S.L. Khursan

Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
69, prospect Oktyabrya, 450054, Ufa, Russian Federation

The reaction [3 + 2] of cycloaddition of nitrile oxide, the product of the intramolecular transformation of a substituted aromatic nitrosooxide, to acetonitrile was studied using quantum chemical methods. The main stationary points of the chemical trajectory are localized in the approximation of hybrid M06L functional with triple split valence basis set [6-311 + G (d, p)]. It was found that groups possessing electron-withdrawing (-CN, -NO₂), as well as electron-donating (-OMe, NMe₂) properties and located in β/δ- and α/γ/ε-positions, respectively, contribute to a relative decrease in the activation enthalpy of the reaction. The topology and energy of the highest occupied and the lowest unoccupied molecular orbitals (MO) of nitrile oxide and acetonitrile are analyzed using the Sustman classification. The role of an electron donor uncharacteristic for acetonitrile in the cyclization reaction was established on the base of frontier molecular orbital (FMO) formalism: it was shown that the effectiveness of nitrile oxide as an electron density acceptor does not depend on the position and nature of the substituents included in it, and it is most likely due to the action of the terminal oxygen atom localized in the region of the active part of the molecule for the reaction.

Key words: frontier molecular orbitals, density functional theory, [3+2]-cycloaddition, aromatic nitroso oxides, nitrile oxides, nitriles.