

А. И. Курдюков, В. А. Павлов, Б. И. Горин

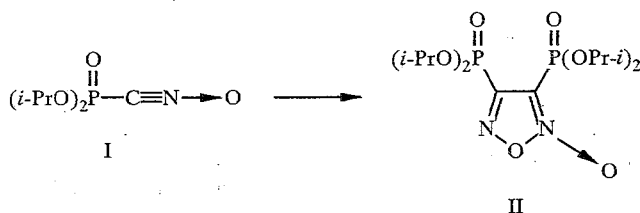
## ФОСФОРИЛНИТРИЛОКСИДЫ

## 7\*. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ДИМЕРИЗАЦИИ НИТРИЛОКСИДОВ

В приближении полуэмпирического квантово-химического метода MNDO выполнен расчет синглетной поверхности потенциальной энергии реакции димеризации ацетонитрилоксида, протекающей с образованием диметилфуроксана. Димеризация нитрилоксидов проходит по двухстадийному механизму, лимитирующей стадией которого является образование динитрозоэтиленового интермедиата. В приближении полуэмпирического квантово-химического метода AM1 исследовано влияние фосфорильных заместителей на формирование переходного состояния лимитирующей стадии димеризации диметоксифосфорилнитрилоксида. Вне зависимости от начальной ориентации двух молекул фосфорилнитрилоксида переходным состоянием первой стадии димеризации является *gosh*-ориентированная димерная структура. На первой стадии димеризации фосфорилнитрилоксидов фактически отсутствует специфическое влияние фосфорильных заместителей.

В предыдущих сообщениях [1—3] нами был впервые описан синтез перспективного реагента косвенного фосфорилирования — диизопропокси-фосфорилнитрилоксида (I), с помощью которого получены не известные ранее 3-С-фосфорилированные функционально замещенные гетероциклические соединения. Типичное превращение нитрилоксидов, не содержащих фосфорильного заместителя, в отсутствие взаимодействующих с ними агентов связано с димеризацией этих диполей в соответствующие фуроксаны [4—6]. Димеризация осуществляется, как правило, всегда, если молекула нитрилоксида не является устойчивой ввиду стерических препятствий [6].

Нами получены при температуре ниже 0 °С чистые растворы диизопропоксифосфорилнитрилоксида [3]. Если раствор содержит достаточно высокие концентрации диполя, повышение температуры до комнатной приводит к не поддающейся идентификации смеси димерных и олигомерных соединений. Однако поддержание низкой концентрации фосфорилированной окиси нитрила при комнатной температуре способствует образованию бис(диизопропоксифосфорил)фуроксана (II), который удается выделить с выходом >50% [3]:

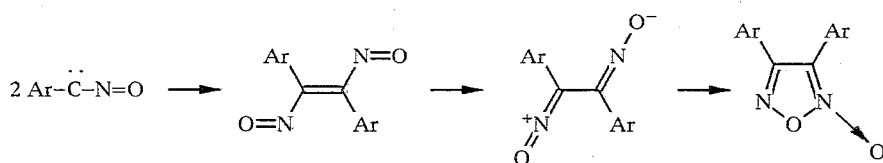


Димеризация диизопропоксифосфорилнитрилоксида (I) в фуроксан II происходит несмотря на относительно большую стерическую загруженность окиси нитрила. Кроме того, в работе [7] высказывалось предположение, что молекулярная орбиталь типа P=O, близкая по энергии к ВЗМО фосфорилнитрилоксида, может оказывать заметное влияние на реакцию димеризации. Поэтому любопытно было исследовать квантово-химическую

\* Сообщение 6 см. [1].

роль фосфорильных групп в формировании соответствующих переходных состояний. Однако непосредственное изучение переходного состояния лимитирующей стадии оказалось затруднительным, так как до сих пор нет однозначной трактовки механизма димеризации нефосфорилированных окисей нитрила. В литературе имеется слишком мало сведений об энергетике этого процесса, а приводимые в качестве доказательств того или иного пути реакции экспериментальные данные не являются однозначно подтверждающими верность предположений. Отсутствие достаточно аргументированной точки зрения по этому вопросу, а также экспериментальные данные по химическим превращениям фосфорилнитрилоксида I [1, 3], являющегося, на наш взгляд, удачным объектом для теоретического анализа [7], послужили причиной дополнительных теоретических исследований в этой области.

По своему результату димеризацию нитрилоксидов можно формально рассматривать как 1,3-диполярное циклоприсоединение одной молекулы нитрилоксида по связи  $C \equiv N$  другой. Предположение о таком бимолекулярном синхронном процессе высказывалось в [8]. При этом не исключалась и возможность двухстадийного механизма реакции димеризации по цвиттерионному типу, первой стадией которого является формирование связи  $N-O$ . Согласно работе [8], этот механизм может иметь место, например, при повышении роли пространственных препятствий со стороны *орто*-заместителей в бензонитрилоксидах, а димеризация нитрилоксидов в фуроксаны не обязательно должна протекать по какому-то одному механизму. Оба механизма могут конкурировать в зависимости от условий. В то же время в работе [9] на основании общего правила, согласно которому из возможных направлений присоединения реализуется вариант, обеспечивающий наибольший выигрыш энергии при образовании новых  $\sigma$ -связей, рассматривается механизм, который предполагает взаимодействие двух молекул нитрилоксида в нитрозокарбеновой форме. В качестве экспериментального подтверждения условно «карбенового» механизма приводился факт димеризации в фуроксаны пространственно затрудненных 2,4,6-триметилбензонитрилоксида и адамантанилнитрилоксида [10], для которых димеризация по типу синхронного 1,3-присоединения полностью исключается, а по условно «карбеновому» типу, согласно моделям Стюарта—Бриглеба, вполне допустима, хотя и при *транс*-конфигурации промежуточного динитрозоэтилена:



С целью получения дополнительных аргументов в пользу того или иного механизма представлялось необходимым проведение расчета поверхности потенциальной энергии взаимодействующих нитрилоксидов. В качестве модельной была выбрана молекула ацетонитрилоксида (III), для которой стерические затруднения минимальны и априори возможны все типы димеризации.

Квантово-химические расчеты проводились в приближении полуэмпирического метода MNDO. В качестве исходной была использована структура диметилфуроксана (V), для которой проводилось пошаговое варьирование длин связей  $C-C$  и  $C-N$ . На рис. 1 приведена рассчитанная синглетная поверхность потенциальной энергии взаимодействующих молекул ацетонитрилоксида. Как следует из результатов расчета, поиск переходного

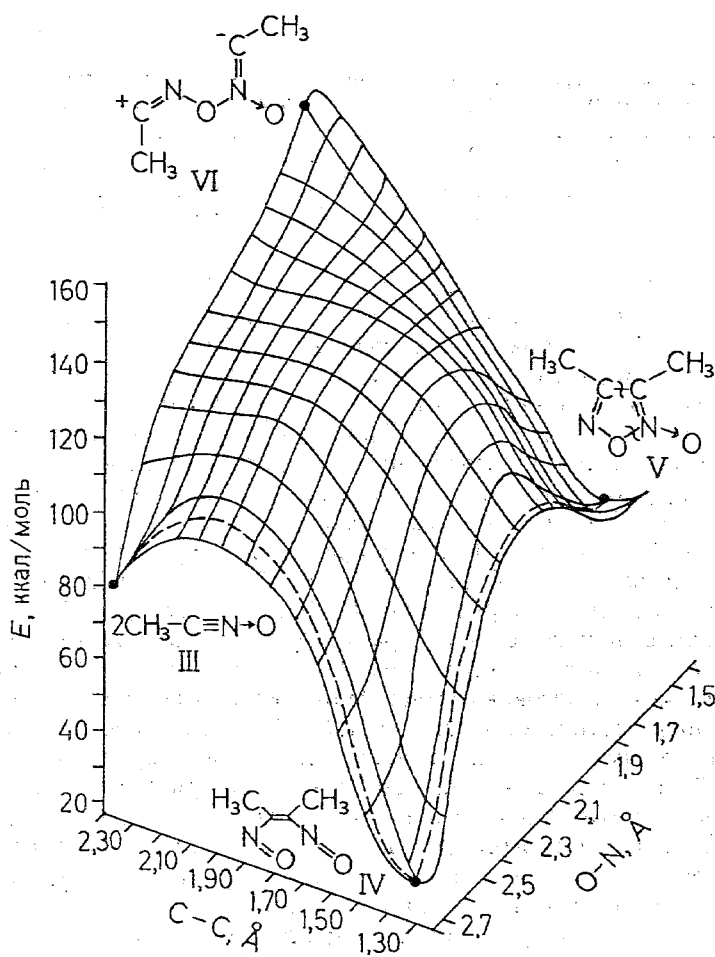


Рис. 1. Синглетная поверхность потенциальной энергии взаимодействующих молекул ацетонитрилоксида (III) в приближении метода MNDO

состояния, предполагаемого для синхронного механизма 1,3-дипольного циклоприсоединения, дал поверхность потенциальной энергии, не содержащую искомой седловой точки. Из этого следует, что димеризация ацетонитрилоксида, а тем более диполей с более объемными заместителями, не может протекать по типу синхронного циклоприсоединения. В то же время, уменьшение расстояния между взаимодействующими атомами O и N, а также увеличение дистанции между взаимодействующими атомами углерода приводит к увеличению потенциальных энергий возмущенных форм, т. е. энергетически невыгодным является также завязывание связи N—O с образованием гипотетической структуры VI. С другой стороны, тенденция уменьшения потенциальной энергии возмущенных димерных форм в сторону динитрозоэтиленовой структуры IV свидетельствует в пользу двухстадийного механизма циклоприсоединения, на первой стадии которого происходит формирование углерод-углеродной связи. Переходное состояние первой стадии димеризации ацетонитрилоксида уточнялось посредством пошагового увеличения связи C=C в динитрозоэтилене IV. При этом потенциальный энергетический барьер образования динитрозоэтилена IV составил 32,1 ккал/моль.

Общая тенденция измерения потенциальной энергии основных и возмущенных состояний димерных форм ацетонитрилоксида сохраняется и при проведении супермолекулярных расчетов димерных структур с

Таблица 1

Потенциальные энергии ( $E$ ) возмущенных состояний диметилфуроксана, рассчитанные методом AM1 с учетом взаимодействия с диметиловым эфиром

Длина связи, Å	C—C	2,17	2,17	2,17	2,17	1,47*
	O—N	2,40	2,30	2,20	2,10	1,40*
$E$ , ккал/моль		53,17	46,21	41,77	38,15	20,80

\* Длины связей диметилфуроксана.

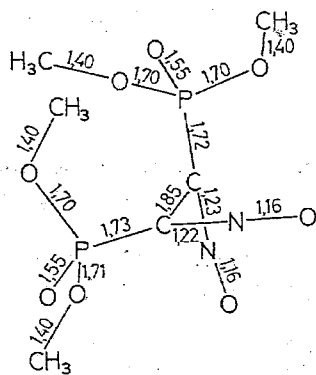
включением в расчетную схему апротонной молекулы диметилового эфира, моделирующей используемый в эксперименте растворитель — диэтиловый эфир. Как видно из табл. 1, учет молекулы растворителя не приводит к появлению седловой точки, соответствующей переходному состоянию синхронного циклоприсоединения. При этом для диметилфуроксана и *цис*-1,2-диметил-1,2-динитрозоэтилена наблюдается незначительный сольватационный эффект и энтальпии их взаимодействия с диметиловым эфиром в приближении метода AM1 составляют  $-0,13$  и  $-7,67$  ккал/моль соответственно. Следует отметить, что в работе [11] приводятся результаты неэмпирических расчетов в базисе STO 4-31G\* для незамещенных *цис*- и *транс*-динитрозоэтиленов и фуроксана. Согласно этим данным, энергетически предпочтительной димерной формой фульминовой кислоты является фуроксан. Это находится в противоречии с полученными нами данными полуэмпирических расчетов, в соответствии с которыми более стабильными являются динитрозоэтиленовые формы (табл. 2). Наблюдающемуся расхождению с расчетными данными в настоящее время трудно дать точное объяснение. Тем не менее, на наш взгляд, полуэмпирические квантово-химические расчеты однозначно свидетельствуют в пользу двухстадийного механизма димеризации нитрилоксидов в силу отсутствия на поверхности потенциальной энергии седловых точек и локальных минимумов, соответствующих состояниям, которые могли бы иметь место при димеризации по механизму, отличному от предложенного двухстадийного. При этом лимитирующей стадией димеризации, очевидно, является образование динитрозоэтиленового интермедиата. С учетом этого вывода в приближении полуэмпирического квантово-химического метода AM1 нами проведено исследование влияния фосфорильных заместителей на формирование переходного состояния лимитирующей стадии димеризации модельного диметоксифосфорилнитрилоксида (VII). Как свидетельствуют расчетные данные, вне зависимости от начальной ориентации двух молекул фосфорилнитрилоксида VII (по типу «голова к хвосту» или «голова к голове»

Таблица 2

Потенциальные энергии димерных форм фульминовой кислоты ( $E$ , ккал/моль), рассчитанные методами AM1 и 4-31G\*

Соединение	Метод расчета	
	AM1	4-31G* [11]
<i>цис</i> -1,2-Диметил-1,2-динитрозоэтилен	16,06	—
<i>транс</i> -1,2-Диметил-1,2-динитрозоэтилен	17,70	—
Диметилфуроксан	74,11	—
<i>цис</i> -1,2-Динитрозоэтилен	32,35	74,25
<i>транс</i> -1,2-Динитрозоэтилен	47,47	130,53
Фуроксан	90,17	0,00*

\* Указанные значения являются относительными величинами. За точку отсчета принята энергия образования фуроксана [11].



$\angle \text{NCC} 114,2^\circ$ ;  $\angle \text{PCC} 105,1^\circ$ ;  $\angle \text{PCCP} 95,3^\circ$ ;  
 $\angle \text{NCCN} 88,7^\circ$ ;  $\angle \text{NCCP} -89,7^\circ$

Рис. 2. Геометрические параметры переходного состояния первой стадии димеризации диметоксифосфорилнитрилоксида в приближении метода AM1

с *gosh*-ориентацией), переходным состоянием первой стадии димеризации является только *gosh*-ориентированная димерная структура (рис. 2). Продуктом первой стадии димеризации фосфорилнитрилоксида является *цис*-изомер 1,2-бис(диметоксифосфорил)-1,2-динитроэтилена. Потенциальный энергетический барьер его образования составил 28,7 ккал/моль, что только на 3,4 ккал/моль ниже потенциального барьера первой стадии димеризации ацетонитрилоксида. Таким образом, можно утверждать, что, вопреки ожиданиям, на первой стадии димеризации фосфорилнитрилоксидов фактически отсутствует специфическое влияние фосфорильных заместителей.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантовохимические расчеты проводились с использованием программы МОРАС, версия 3.1.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлов В. А., Курдюков А. И., Москва В. В. // ХГС. — 1994. — № 9. — С. 1261.
2. Аристова Н. В., Горин Б. И., Коваленко С. В., Павлов В. А., Москва В. В. // ХГС. — 1990. — № 9. — С. 1287.
3. Павлов В. А., Курдюков А. И., Горин Б. И., Зябликова Т. А., Москва В. В. // IX Международный симпозиум по химии фосфора: Тез. докл. — Санкт-Петербург, 1993. — С. 15.
4. Grundmann C., Grunanger P. The Nitrile Oxides. — Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1971. — P. 242.
5. Caramella P., Grunanger P. // 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry/ Ed. A. Padwa. — New York: John Wiley & Sons, Wiley-Interscience Publication, 1984. — Vol. 1. — P. 291.
6. Хмельницкий Л. И., Новиков С. С., Годовикова Т. И. Химия фуороксанов (строение и синтез). — М.: Наука, 1981. — С. 328.
7. Курдюков А. И., Павлов В. А., Москва В. В. // IX Международный симпозиум по химии фосфора: Тез. докл. — Санкт-Петербург, 1993. — С. 37.
8. Dondoni A., Mangini A., Cherstetti S. // Tetrah. Lett. — 1972. — N 39. — P. 4789.
9. Huisgen R. // Angew. Chem. — 1963. — Vol. 75. — P. 604.
10. Grundmann C., Frommelt H.-D., Flory K., Datta S. K. // J. Org. Chem. — 1968. — Vol. 33. — P. 1464.
11. Sedano E., Sarasola C., Ugalde J. M., Irazabalbeitia I. X., Guerrero A. G. // J. Phys. Chem. — 1988. — Vol. 92. — P. 5094.

Казанский государственный технологический университет, Казань 420015

Поступило в редакцию 05.08.94

Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка 142432