

Р. Ясиньски, А. Ценжковска, А. Любимцев, А. Бараньски

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЗОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

54*. РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ [2+3]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ С,С,N-ТРИФЕНИЛ- И Z-С,N-ДИФЕНИЛНИТРОНОВ С β - И α -ЗАМЕЩЕННЫМИ НИТРОЭТИЛЕНАМИ В СВЕТЕ ТЕОРИИ ГРАНИЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

С применением квантово-химических расчетов проведен анализ взаимодействия граничных молекулярных орбиталей в реакциях [2+3]-циклоприсоединения С,С,N-трифенил- и Z-С,N-дифенилнитронов к β - и α -замещенным нитроэтиленам. Во всех исследованных случаях орбитальные эффекты способствуют образованию соответствующих 4-нитроизооксазолидинов.

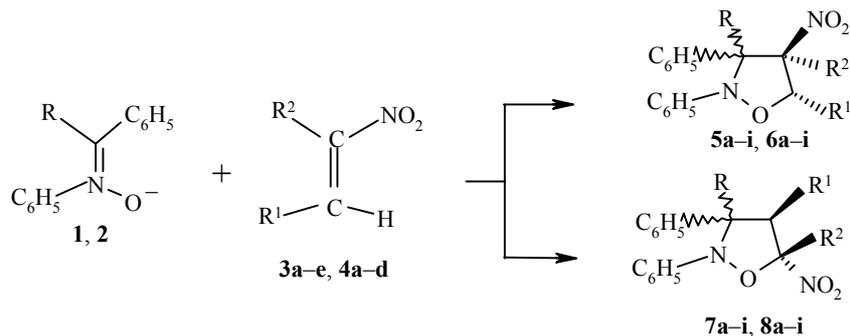
Ключевые слова: нитроалкены, нитроны, региоселективность, [2+3]-циклоприсоединение, граничные молекулярные орбитали.

Наибольший вклад в стабилизацию переходных состояний в реакциях [2+3]-циклоприсоединения вносят эффекты, связанные с перекрыванием граничных молекулярных орбиталей реагентов (ГМО) [2, 3]. Следовательно, на основе анализа молекулярных свойств стационарных состояний 1,3-диполя и диполярфила можно предсказать, какой из теоретически возможных региоизомерных путей реакции должен быть кинетически предпочтительным.

Как следует из работ [4–7], в случае нитронов и сопряженных алкенов прогнозы, сделанные на основе теории ГМО, хорошо коррелируют с наблюдаемыми экспериментальными данными по селективности, поэтому мы использовали указанный подход для описания реакции [2+3]-циклоприсоединения с участием С,С,N-трифенилнитрона (**1**) и Z-С,N-дифенилнитрона (**2**) с β - и α -замещенными нитроэтиленами **3a–e**, **4a–d**, которые являются объектами наших систематических исследований [4–6, 8–10]. Теоретически эти реакции могут приводить к смеси соответствующих региоизомерных аддуктов. Настоящая работа является попыткой выявления наиболее вероятного пути исследуемой реакции.

Поскольку литературные данные относительно электронной структуры нитронов **1**, **2** и нитроолефинов **3a–e**, **4a–d** отсутствуют, для описания их свойств мы воспользовались методом AM1 [11, 12] из пакета программ MORAS-93. Выбор метода продиктован лучшей корреляцией полученных результатов с экспериментальными данными по сравнению с альтернативными методами [4–6, 8, 10].

* Сообщение 53 см. [1].

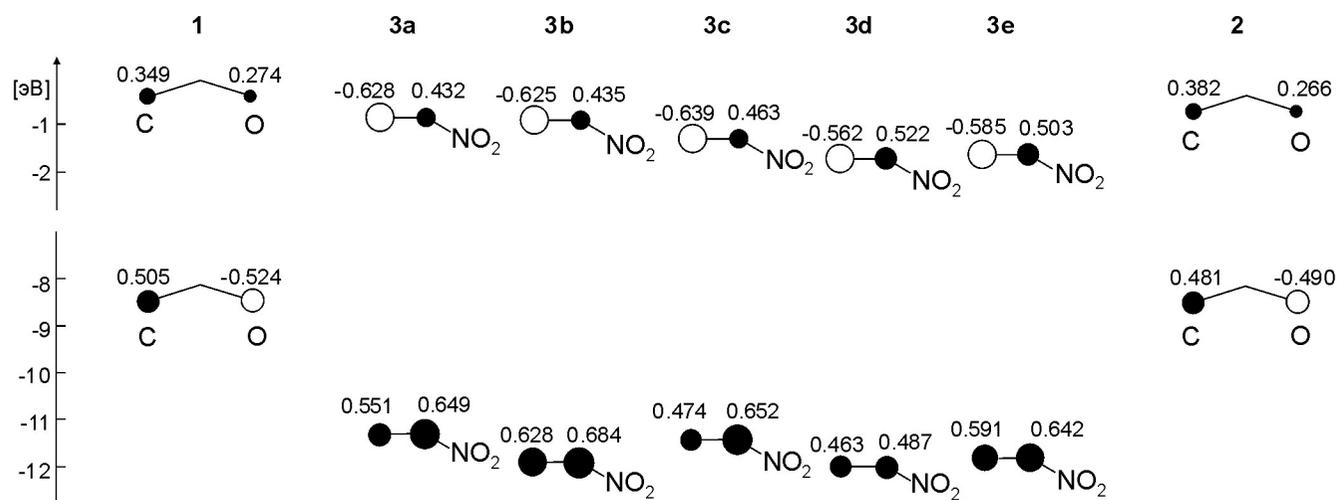


1 R = C₆H₅; **2** R = H, **3 a** R¹ = CH₃, R² = H, **b** R¹ = H, R² = H, **c** R¹ = Cl, R² = H, **d** R¹ = COOCH₃, R² = H, **e** R¹ = CCl₃, R² = H; **4 a** R¹ = H, R² = CH₃, **b** R¹ = H, R² = Cl, **c** R¹ = H, R² = COOCH₃, **d** R¹ = H, R² = CCl₃; **5 a** R = C₆H₅, R¹ = CH₃, R² = H, **b** R = C₆H₅, R¹ = H, R² = H, **c** R = C₆H₅, R¹ = Cl, R² = H, **d** R = C₆H₅, R¹ = COOCH₃, R² = H, **e** R = C₆H₅, R¹ = CCl₃, R² = H, **f** R = C₆H₅, R¹ = H, R² = CH₃, **g** R = C₆H₅, R¹ = H, R² = Cl, **h** R = C₆H₅, R¹ = H, R² = COOCH₃, **i** R = C₆H₅, R¹ = H, R² = CCl₃; **6 a** R = H, R¹ = CH₃, R² = H, **b** R = H, R¹ = H, R² = H, **c** R = H, R¹ = Cl, R² = H, **d** R = H, R¹ = COOCH₃, R² = H, **e** R = H, R¹ = CCl₃, R² = H, **f** R = H, R¹ = H, R² = CH₃, **g** R = H, R¹ = H, R² = Cl, **h** R = H, R¹ = H, R² = COOCH₃, **i** R = H, R¹ = H, R² = CCl₃

Изучение реакционной способности реагентов мы начали с определения основных параметров их электронной структуры. Приведенные в таблице данные свидетельствуют о том, что электронные структуры нитронов **1** и **2** подобны. Их энергии ВЗМО соответственно -8.44 и -8.39 эВ. В обоих случаях ВЗМО локализована на $2p_z$ орбиталях атомов углерода, азота и кислорода перпендикулярно плоскости, определяемой фрагментом $>C=N(O)$. Амплитуда на атоме кислорода незначительно больше по сравнению с амплитудой на атоме углерода. В то же время разница между энергиями НВМО более выражена. Для нитрона **2** $E_{\text{НВМО}}$ составляет -0.86 эВ. Включение третьего фенильного заместителя в молекулу приводит к возрастанию энергии до -0.43 эВ.

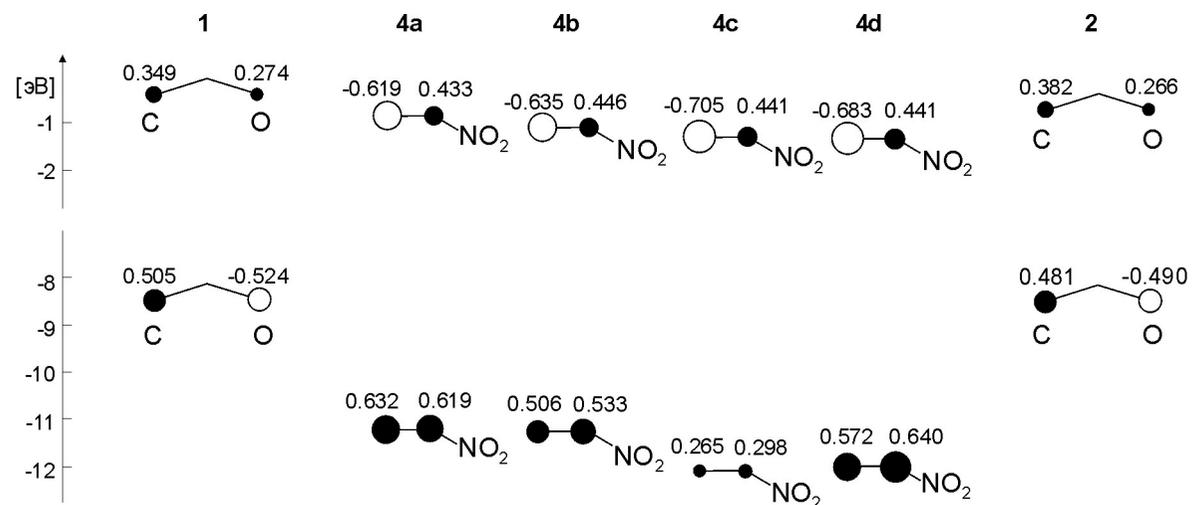
Основные молекулярные свойства стационарных состояний нитронов **1**, **2** и нитроалкенов **3a-e**, **4a-d** по данным полуэмпирического метода AM1

Соединение	Коэффициенты АО для ВЗМО		$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ	Коэффициенты АО для НВМО		$E_{\text{НВМО}}$, эВ
	C/C _α	O/C _β		C/C _α	O/C _β	
1	0.505	-0.524	-8.44	0.349	0.274	-0.43
2	0.481	0.490	-8.39	0.382	0.266	-0.86
3a	0.649	0.551	-11.27	0.432	-0.628	-0.87
3b	0.684	0.628	-11.95	0.435	-0.625	-0.90
3c	0.652	0.474	-11.38	0.463	-0.639	-1.27
3d	0.487	0.463	-12.20	0.522	-0.562	-1.74
3e	0.642	0.591	-12.09	0.503	-0.585	-1.69
4a	0.619	0.632	-11.21	0.433	-0.619	-0.79
4b	0.533	0.506	-11.26	0.446	-0.635	-1.12
4c	0.298	0.265	-12.08	0.441	-0.705	-1.37
4d	0.640	0.572	-11.90	0.441	-0.683	-1.44



$\Delta E_1 = E_{\text{ВЗМО нитрон 1}} - E_{\text{НВМО алкен}} $	7.57	7.54	7.17	6.70	6.75	$\Delta E_1 = E_{\text{ВЗМО нитрон 2}} - E_{\text{НВМО алкен}} $
	7.52	7.49	7.12	6.65	6.70	
$\Delta E_2 = E_{\text{ВЗМО алкен}} - E_{\text{НВМО нитрон 1}} $	10.84	11.52	10.95	11.77	11.66	$\Delta E_2 = E_{\text{ВЗМО алкен}} - E_{\text{НВМО нитрон 2}} $
	10.41	11.09	10.52	11.34	11.23	
$\Delta \Delta E = E_2 - E_1$	3.27	3.98	3.78	5.07	4.92	$\Delta \Delta E = E_2 - E_1$
	2.89	3.60	3.40	4.69	4.53	

Рис. 1. Диаграмма взаимодействия ГМО для [2+3]-циклоприсоединения C,C,N-трифенил- и Z-C,N-дифенилнитроалкенов с нитроалкенами **3a-e**



$\Delta E_1 = E_{\text{ВЗМО нитрон 1}} - E_{\text{НВМО алкен}} $	7.65	7.32	7.07	7.00	$\Delta E_1 = E_{\text{ВЗМО нитрон 2}} - E_{\text{НВМО алкен}} $
	7.60	7.27	7.02	6.95	
$\Delta E_2 = E_{\text{ВЗМО алкен}} - E_{\text{НВМО нитрон 1}} $	10.78	10.83	11.65	11.47	$\Delta E_2 = E_{\text{ВЗМО алкен}} - E_{\text{НВМО нитрон 2}} $
	10.35	10.40	11.22	11.04	
$\Delta \Delta E = E_2 - E_1$	3.13	3.51	4.58	4.47	$\Delta \Delta E = E_2 - E_1$
	2.75	3.13	4.20	4.09	

Рис. 2. Диаграмма взаимодействия ГМО для [2+3]-циклоприсоединения C,C,N-трифенил- и Z-C,N-дифенилнитронов с нитроалкенами 4а-е

Энергия ВЗМО нитроэтилена составляет -11.95 эВ. Эта орбиталь локализована на атомах углерода перпендикулярно виниловому фрагменту молекулы олефина. ВЗМО имеет несколько меньшую амплитуду на β -атоме углерода (0.628) по сравнению с α -атомом (0.684). Подобным же образом локализованы уровни НВМО, однако в этом случае энергия составляет -0.90 эВ, а амплитуда на α -атоме (0.435) углерода значительно меньше, нежели на β -атоме (0.625).

Введение в β -положение нитроэтилена метильной группы приводит к тому, что энергия ВЗМО возрастает на 0.68 эВ. Минимальному изменению подвергается также энергия НВМО. Присутствие элетроноакцепторных заместителей незначительно изменяет расположение уровня ВЗМО с одновременным значительным уменьшением энергии НВМО. В частности, энергия НВМО составляет соответственно -1.27 эВ для β -хлорнитроэтилена (**3c**), -1.74 эВ для карбометоксинитроэтилена (**3d**) и -1.69 эВ для трихлорметилнитроэтилена (**3e**). Подобный характер изменения энергий ГМО наблюдается при введении заместителя в α -положение молекулы нитроэтилена. Так, уровень ВЗМО α -метилнитроэтилена (**4a**) на 0.74 эВ выше ВЗМО нитроэтилена (**3b**) и составляет -11.21 эВ. В случае НВМО алкена **4a** имеет место рост энергии на 0.11 эВ по сравнению с уровнем НВМО нитроэтилена **3b** и она составляет -0.79 эВ. При замене электронодонорного заместителя в α -положении нитроолефина на сильный электроноакцепторный энергия ВЗМО не претерпевает значительного изменения. В то же время энергия НВМО снижается до -1.37 эВ в случае $R^2 = \text{COOCH}_3$ и -1.44 эВ для $R^2 = \text{CCl}_3$.

На основе полученных характеристик стационарных состояний реагентов мы провели анализ взаимодействия ГМО. Как видно на диаграмме ГМО (рис. 1), в случае нитронов, а также нитроэтилена и его β -замещенных аналогов энергетическая щель $\text{ВЗМО}_{\text{нитрон}} - \text{НВМО}_{\text{алкен}} (\Delta E_1)$ значительно меньше альтернативной $\text{ВЗМО}_{\text{алкен}} - \text{НВМО}_{\text{нитрон}} (\Delta E_2)$. Таким образом, мы имеем дело с процессами с так называемым нормальным электронным контролем [13]. Подобный характер орбитальных эффектов наблюдается в случае тех же нитронов и α -замещенных аналогов нитроэтилена (рис. 2). Как и следовало ожидать, в обоих случаях предпочтение для взаимодействия $\text{ВЗМО}_{\text{нитрон}} - \text{НВМО}_{\text{алкен}} (\Delta \Delta E = \Delta E_2 - \Delta E_1)$ возрастает с ростом электроноакцепторных свойств заместителя в молекуле алкена.

Поскольку в элементарном акте циклоприсоединения новые σ -связи образуются между атомами, мало различающимися значениями атомных коэффициентов (правило Фукуи и Фуджимото [2]), то, сравнивая величины коэффициентов АО реагентов, можно предположить, что в реакциях с участием дифенил- и трифенилнитронов с нитроолефинами **3a–b** предпочтительным будет образование аддуктов с нитрогруппой в положении 4 азолидинового кольца. Этот прогноз нашел подтверждение в работах [8, 10], где было доказано, что исследуемые реакции в большинстве случаев протекают региоспецифично, приводя к соответствующим 4-нитроизоксазолидинам. Таким образом, теоретические расчеты хорошо коррелируют с наблюдаемыми экспериментальными результатами.

Авторы выражают благодарность Польскому Комитету по научным исследованиям за финансовую поддержку данной работы (гранты С-2/209/DS/03 и С-2/79/BW/03).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Markowska, R. Jasinski, A. Baranski, *Czasopismo Techn. PK (Chemia)*, No. 1, 28 (2003).
2. K. Fukui, *Theory of Orientation and Stereoselection*, Springer-Verlag, Berlin, 1975.
3. I. Fleming, *Hranicni orbitaly a reakce v organické chemii*, NTL, Praha, 1983.
4. R. Jasinski, A. Ciezowska, A. Baranski, *XTC*, 239 (2004).
5. A. Baranski, R. Jasinski, M. Bujak, *Polish J. Chem.*, **76**, 145 (2002).
6. R. Jasinski, A. Baranski, *Czasopismo Techn. PK (Chemia)*, No. 4, 1 (2001).
7. K. N. Houk, A. Bimanand, D. Mukherjee, J. Sims, Ch. Yau-Ming, D. C. Kaufman, L. N. Domelsmith, *Heterocycles*, **7**, 293 (1977).
8. A. Baranski, R. Jasinski, K. Zurowski, *J. Phys. Org. Chem.*, **16**, 279 (2003).
9. A. Baranski, R. Jasinski, *XTC*, 1670 (2001).
10. A. Baranski, R. Jasinski, A. Markowska, in Abstract of Papers of V-th International Conference *Theoretical and Experimental Backgrounds of Development of New High Performing Chemical Technologies and Equipment*, Ivanovo (Russia) 2001, p. 118.
11. J. J. P. Steward, *MOPAC-93, Manual*, Fujitsu Limited, Tokyo, 1993.
12. M. J. Dewar, E. G. Zebisch, E. F. Haely, J. J. P. Steward, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
13. R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.*, 2117 (1971).

*Institute of Organic Chemistry and Technology
Cracow University of Technology
31-155 Cracow, Poland
e-mail: pcbarans@usk.pk.edu.pl*

Поступило в редакцию 16.06.2003