

В. Таборски, А. Бараньски

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЗОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

XXXVIII*. [2 + 3]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ С,С,N-ТРИФЕНИЛ- И Z-C,N-ДИФЕНИЛНИТРОНА К *n*-ДЕЦЕНУ-1 В СВЕТЕ РАСЧЕТОВ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ АМ-1

Методом АМ-1 рассчитаны активационные параметры реакции [2 + 3]-циклоприсоединения С,С,N-трифенилнитрона и Z-C,N-дифенилнитрона к *n*-децену-1. Показано, что пути, приводящие к соответствующим изоказолидинам, содержащим октильный радикал в положении С-5 гетероциклического кольца, наиболее предпочтительны.

Работа продолжает исследования реакционной способности нитронов в процессах [2 + 3]-циклоприсоединения [2, 3]. В частности, ее целью являлось определение с помощью квантово-химических методов активационных параметров циклоприсоединения С,С,N-трифенилнитрона (I) и Z-C,N-дифенилнитрона (II) к *n*-децену-1 (III). Мы ожидали, что на такой основе удастся прогнозировать регио- и стереоселективность реакций. Подобного типа расчеты [4—9] касались модельных процессов, с участием лишь простейших нитронов и алкенов. Кроме того, в большинстве случаев полученные результаты не были проверены экспериментально.

Для расчетов использовали пакет программ MORAC-7 [10]. Применена стандартная версия АМ-1. Расчеты проведены на компьютере CONVEX 3220 в Краковском вычислительном центре Cyfropet.

Структуры исходных соединений и теоретически возможных [2 + 3]-циклоаддуктов определены минимизацией энтальпий их образования с использованием алгоритма FPD. Переходные состояния найдены с помощью процедур SADDLE, NLLSQ и TS, что подтверждено наличием одного отрицательного собственного значения гессиана, а также результатами анализа внутренней координаты реакции [10, 11]. Геометрия показана на рис. 1 и 2. Зная энергии

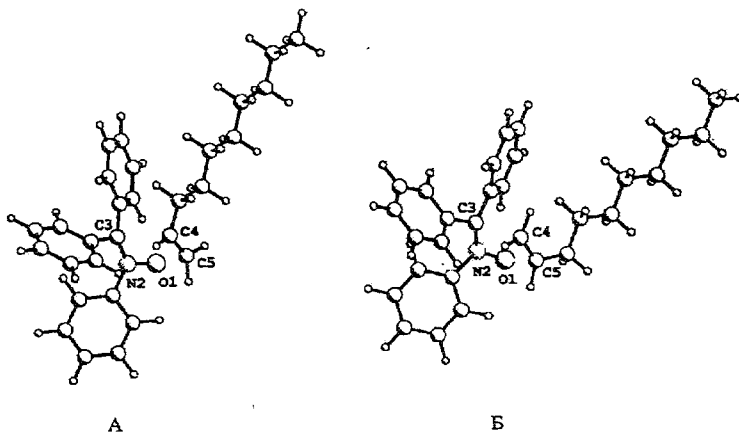
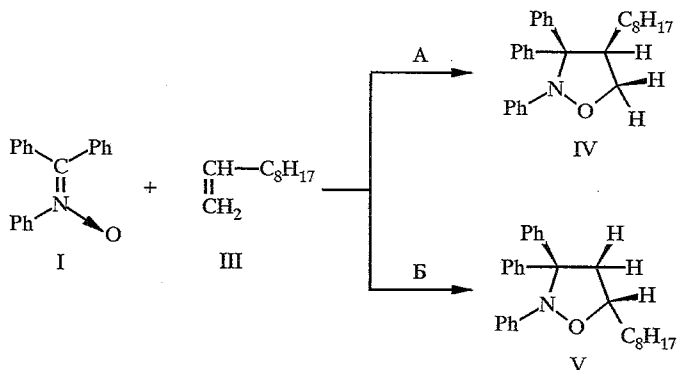


Рис. 1. Структуры переходных соединений реакций I + II

* Сообщение XXXVII см. [1].

исходных соединений и переходных состояний, легко рассчитать параметры активации. Полученные результаты приведены в таблице, где для седловых точек представлены рассчитанные по формуле Лероя [12] величины переноса заряда между субструктурами активационных комплексов (t), силовые постоянные (f_{C3-C4} , f_{O1-C5}), а также относительные степени завершения образования новых σ -связей ($\Delta r_1 = r_{C3-C4} / r^{\neq}_{C3-C4}$ и $\Delta r_2 = r_{O1-C5} / r^{\neq}_{O1-C5}$, где r и r^{\neq} — расстояния между атомами в продукте и переходном комплексе).

Реакция трифенилнитрона I с деценом III теоретически может привести к региоизмерным изоксазолидинам IV и V:



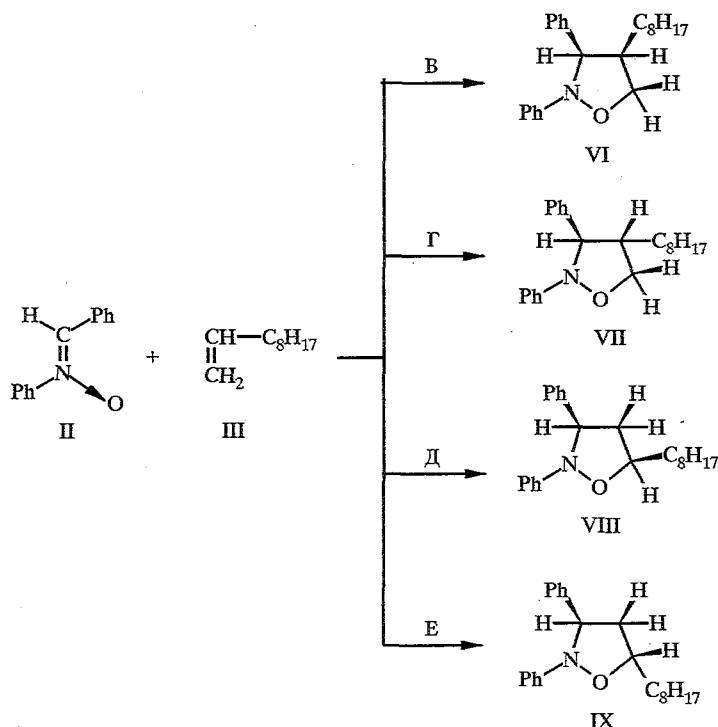
Расчеты показали, что для пути А, равно как и В, существует только одно переходное состояние. Этот факт указывает на согласованный механизм реакции. В обоих переходных состояниях (рис. 1) октильный радикал и фенильные группы отклонены от реакционных центров. Это обусловлено регибридизацией АО атомов, между которыми образуются новые σ -связи, причем процессы близки к завершению в разной степени, о чем свидетельствуют значения Δr_1 и Δr_2 . На пути А асимметрия переходных состояний больше, а разница степеней завершения образования новых связей составляет $\sim 15\%$. Независимо от вида образующегося региоизомера всегда сильнее взаимодействуют атомы O_1 и C_5 , чем C_3 и C_4 . Об этом свидетельствуют значения силовых постоянных $f_{C(3)-C(4)}$ и $f_{O(1)-C(5)}$.

Как энтальпия ($\Delta H^{\#}_{298}$), так и термодинамический потенциал активации ($\Delta G^{\#}_{298}$) указывают на преимущественное образование аддукта V. Разница в барьерах активации для путей А и В настолько велика ($\Delta \Delta G^{\#}_{298} \sim 4,4$ ккал/моль), что возникновение аддукта IV формально запрещено. Проведенные нами ранее лабораторные исследования реакции [2] находятся в полном согласии с результатами квантово-химических расчетов. Следует, однако, иметь в виду, что эксперименты проведены в толуоле ($\epsilon = 2,38$), в то время как вычисления относятся к индивидуальным молекулам в вакууме ($\epsilon = 1$).

Физико-химические свойства переходных состояний [2 + 3]-циклоприсоединения С,С,N-трифенилнитрона и Z-С,N-дифенилнитрона к *n*-децено-1, рассчитанные методом AM-1

Исходные соединения	Путь	$\Delta H^{\#}_{298}$ (ккал/моль)	$\Delta S^{\#}_{298}$ (кал/моль)	$\Delta G^{\#}_{298}$ (ккал/моль)	Δr_1	Δr_2	$t, d, e.$	$f_{C(3)-C(4)}$ (мдин/А)	$f_{O(1)-C(5)}$ (мдин/А)
I + III	А	32,1	-54,9	48,5	0,64	0,73	-0,08	0,57	1,35
	Б	28,2	-53,5	44,0	0,69	0,73	-0,08	0,75	1,07
II + III	В	25,5	-49,9	40,4	0,69	0,73	-0,05	0,69	1,04
	Г	24,3	-53,0	40,1	0,70	0,73	-0,06	0,71	1,07
	Д	22,2	-51,1	37,3	0,73	0,71	-0,06	0,88	0,87
	Е	24,0	-54,5	40,2	0,72	0,71	-0,05	0,91	0,86

В случае [2 + 3]-циклоприсоединения дифенилнитрона II к децену III теоретически возможны четыре пути, приводящие к изомерным изоксазолидинам VI—IX:



Эти изомеры различаются не только расположением октильного радикала, но и пространственной конфигурацией заместителей. Октильный радикал и фенильная группа у атома С(3) могут располагаться по одну или по противоположные стороны от условной плоскости изоксазолидинового кольца. Найденные состояния (рис. 2, таблица) отличаются более высокой симметрией, чем переходные состояния реакции I + III, причем для путей Д и Е взаимодействие между атомами С(3) и С(4) сильнее, чем между О(1) и С(5), в то время как для маршрутов В и Г происходит обратное.

При выборе энthalпии активации в качестве параметра, характеризующего реакцию способность, предпочтительным кажется образование аддуктов с октильным радикалом у атома С(5) изоксазолидинового кольца. В зависимости от того, атакует ли 1,3-диполь двойную связь диполярфила *эндо*- или *экзо*-стороны (рис. 2), возможно получение двух таких аддуктов (VIII, IX). Из расчетов следует, однако, что *экзо*-присоединение должно происходить значительно быстрее. Вероятно, это обусловлено стерическими факторами. В случае *эндо*-присоединения возникает более плотная упаковка атомов в пределах переходных состояний, что термодинамически невыгодно.

Если рассматривать переходные состояния, приводящие к аддуктам VI и VII, то оказывается, что по этим же причинам будет преобладать *эндо*-присоединение. В этом случае более выгодной оказывается ориентация октильного радикала в сторону 1,3-диполя. Учет энтропии активации несколько меняет предпочтительность реакционных маршрутов, так как увеличивается энергетический барьер на пути Е.

Однако, независимо от способа оценки реакционной способности, наиболее предпочтительным является переходное состояние Д, причем переходные состояния В, Г и Е различаются по энергии незначительно (см. табл.). Приведенные прогнозы нашли подтверждение в лабораторных исследованиях. В результате реакции дифенилнитрона II с деценом III нами

получена смесь *цис*- (VIII) и *транс*-2,3-дифенил-5-октилизоксазолидинов (IX) в соотношении 20 : 1 [3]. Однако следует отметить, что эту реакцию, как и упомянутую выше, проводили в толуоле.

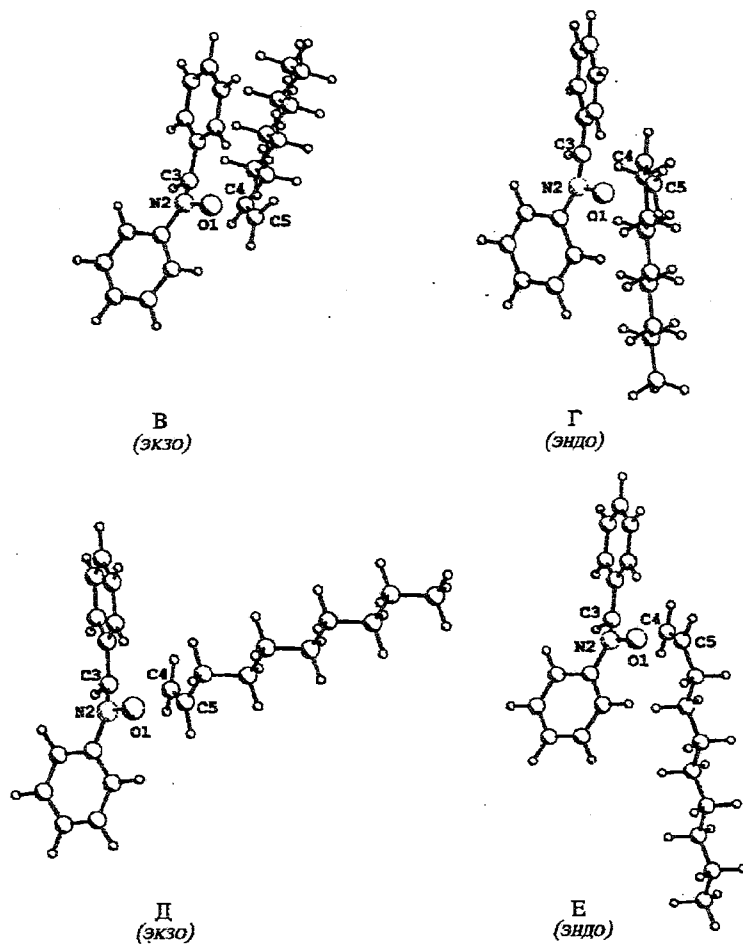


Рис. 2. Структуры переходных состояний реакций II + III

Выполненный ранее [2] анализ в рамках теории ВМО позволил предположить, что нитроны I и II лишь незначительно различаются по реакционной способности. Рассчитанные в настоящей работе значения термодинамических потенциалов реакции указывают, однако, что циклоприсоединение I + III должно проходить гораздо медленнее, чем II + III. Это свидетельствует о сильном влиянии стерических факторов на процесс. Кинетические измерения [3] однозначно подтвердили более высокую активность нитрона II в реакции с *n*-деценом-1.

Таким образом, рассчитанные методом AM-1 параметры активации отражают наблюдаемую экспериментально активность нитронов I и II в реакции с деценом III. Вероятно, метод AM-1 можно рекомендовать для прогнозирования региоселективности циклоприсоединения нитронов к алкенам.

В заключение отметим, что рассчитанные показатели переноса заряда t свидетельствуют только о незначительном смещении электронов в переходных комплексах от диполярфила к 1,3-диполю. Это позволяет, согласно классификации Сузмана [13], отнести исследуемые реакции к второму или третьему типу [2 + 3]-циклоприсоединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baranski A.* // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). — В печати.
2. *Таборски В., Бодура А., Бараньски А.* // ХГС. — 1998. — № 3. — С. 373.
3. *Бараньски А., Таборски В., Бодура А.* // ХГС. — 1998. — № 3. — С. 378.
4. *Leroy G., Nguyen M. T., Sana M.* // Tetrahedron. — 1978. — Vol. 34. — P. 2459.
5. *Sustman R., Sicking W., Huisgen R.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1995. — Vol. 117. — P. 9679.
6. *Pascal Y. L., Ray J.* // Tetrahedron. — 1992. — Vol. 48. — P. 7197.
7. *McDouall J. J. W., Robb M. A., Niazi U., Bernardi F., Schlegel H. B.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1987. — Vol. 109. — P. 4642.
8. *Nakai S., Yoneda F., Yamabe T., Fukui K.* // Chem. Phys. — 1996. — Vol. 204. — P. 313.
9. *Matsuoka T., Harano K.* // Tetrahedron. — 1995. — Vol. 51. — P. 6451.
10. *Stewart J. J. P.* МОРАС. Version 7.0. — Frank J. Seiler Research Laboratory. US Air Force Academy.
11. *Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М.* // Квантовая химия органических соединений. — М.: Химия, 1986. — С. 38.
12. *Leroy G., Sana M., Burke L. A., Nguyen M. T.* // Quantum Theory Chem. React. — 1980. — Vol. 1. — P. 91.
13. *Sustman R.* // Tetrah. Lett. — 1971. — P. 2717.

Институт органической химии и технологии,
Технический университет, 31-155 Краков,
Польша
e-mail: pcbarans@usk.pk.edu.pl

Поступило в редакцию 25.02.98