

Р. Ясиньски, Э. Ясиньска, А. Бараньски

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЗОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

63*. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ [2+3]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ 3-НИТРОПРОПЕНА-1 С ТРИФЕНИЛНИТРОНОМ

Путем квантово-химических расчетов полуэмпирическим методом AM1/COSMO показано, что региоселективность [2+3]-циклоприсоединения 3-нитропропена-1 с трифенилнитроном определяется термодинамическими факторами.

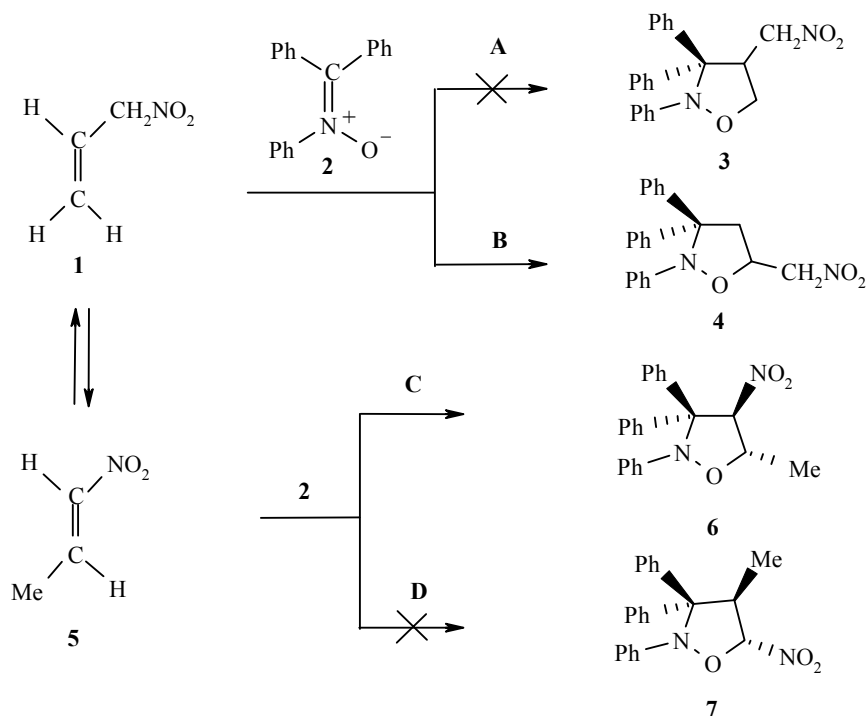
Ключевые слова: нитроизоксазолидины, [2+3]-циклоприсоединение, AM1/COSMO, механизм.

Ранее [2] мы сообщили, что циклоприсоединение 3-нитропропена-1 (**1**) к трифенилнитрону (**2**) протекает региоспецифически. Из двух теоретически возможных нитрометилизоксазолинов **3** и **4** с выходом 15% образуется только 5-нитрометил-2,3,3-трифенилизоксазолидин (**4**). Это, однако, не единственное направление конверсии нитроалкена **1**. В условиях реакции он частично превращается в 1-нитропропен-1 (**5**), который с нитроном **2** дает 4,5-*транс*-5-метил-4-нитро-2,3,3-трифенилизоксазолидин (**6**) с выходом 75%. Таким образом, реакция в целом имеет сложный характер (схема).

Чтобы лучше понять специфику изучаемых реакций, в данной работе был проведен квантово-химический анализ циклоприсоединения нитропропена **1** к нитрону **2** по региоизомерным путям **A** и **B**, используя для этой цели программу AM1/COSMO из пакета MOPAC93 [3]. Ранее [4, 5] подобные расчеты были выполнены нами для реакции этого же нитрона с нитропропеном **5** (пути **C** и **D**).

Анализируемая реакция проводилась без участия растворителя при 10-кратном избытке нитроалкена **1**. Поскольку для нитроалкена **1** значение диэлектрической постоянной неизвестно, в расчетах для учета влияния реакционной среды использовали ключевое слово EPS со значением 38. Оно позволяет симулировать диэлектрический континуум реакции, проводимой в нитрометане [3]. (Согласно данным AM1 дипольные моменты нитропропена **1** и нитрометана только незначительно различаются, поэтому было допущено, что оба соединения обладают близкими

* Сообщение 62 см. [1].



значениями диэлектрических постоянных EPS.) Учитывая мнение авторов программы COSMO [6], параметр NSPA, характеризующий плотность сольватации, принимали равным 42. Расчеты проводили аналогично описанному в работе [4]. Полученные параметры критических структур а также параметры активации рассматриваемых реакций приведены в таблице.

Как следует из рис. 1, характер энергетических профилей для реакционных путей **A** и **B** подобен. В каждом случае между минимумами субстратов и продуктов находится только одно переходное состояние, подтверждающее согласованный характер реакции. Оба переходных состояния имеют двухплоскостное строение, типичное для циклоприсоединения с участием 1,3-диполей аллильного типа [7]. Однако степени завершения образования новых σ -связей в обоих переходных состояниях отличаются друг от друга. В частности, более ассиметричным является переходное состояние, локализованное на пути **A** (рис. 2). Разница между длинами связей C(3)–C(4) и C(5)–O(1) превышает в этом случае 0.7 Å. Также перенос заряда от субструктуры 1,3-диполя в направлении субструктуры диполярофила является значительным. На пути **A** он составляет 0.5 e. В случае переходного состояния, локализованного на пути **B**, разница расстояний между реакционными центрами C(3)–C(4) и C(5)–O(1) составляет ~ 0.21 Å, а заряд, соответствующий переносу, не превышает 0.05 e.

**Основные молекулярные свойства критических структур и параметры активации реакции циклоприсоединения 3-нитропропена-1 (1)
к трифенилнитрону (2) в нитрометане по данным расчетов AM1/COSMO**

| Структура | $r, \text{Å}$ | | t^*, e | $\Delta H_{298},$ ккал/моль | $\Delta S_{298},$ кал/моль·К | $\Delta G_{298},$ ккал/моль | Параметры активации | | |
|-----------------------|---------------|-----------|----------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| | C(3)–C(4) | C(5)–O(1) | | | | | $\Delta H^\ddagger,$ ккал/моль | $\Delta S^\ddagger,$ кал/моль·К | $\Delta G^\ddagger,$ ккал/моль |
| 1+2 | ∞ | ∞ | – | 90.69 | 180.8 | 36.79 | – | – | – |
| ПС_A | 2.510 | 1.771 | 0.54 | 124.87 | 122.5 | 88.36 | 34.19 | –58.3 | 51.57 |
| 3 | 1.576 | 1.458 | – | 79.93 | 117.7 | 44.86 | – | – | – |
| ПС_B | 2.182 | 1.972 | 0.05 | 124.78 | 123.8 | 87.89 | 34.09 | –57.1 | 51.10 |
| 4 | 1.565 | 1.457 | – | 74.27 | 124.8 | 37.07 | – | – | – |

* Перенос заряда рассчитан по формуле Лероя [9].

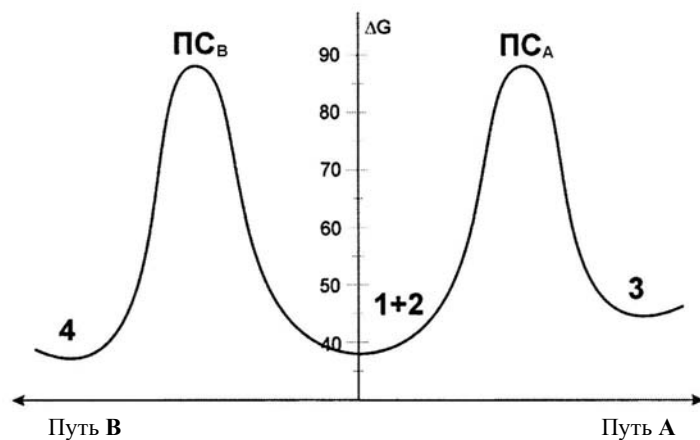


Рис. 1. Энергетический профиль реакции 3-нитропропена-1 (1) с трифенилнитроном (2). Максимумы кривой отвечают структурам переходных состояний (ПС)

Значения свободных энтальпий активации (ΔG^\ddagger) для обоих рассматриваемых путей сравнительно велики и превышают 51 ккал/моль (таблица). Следует отметить, что рассчитанный аналогичным образом активационный барьер реакции нитрона 2 с нитропропеном 5 в нитрометане составляет 45.8 на пути С и 60.0 ккал/моль на пути D, в то время как в толуоле, соответственно, 40.8 и 51.3 ккал/моль [4, 5]. Поэтому неудивительно, что [2+3]-циклоприсоединение нитрона 2 к нитропропену 5 по пути С протекает наиболее легко. Степень конверсии нитрона 2 в нитроизоксазолидин 6 лимитирует очевидно, изомеризация нитропропена 1 в нитропропен 5. Как показал эксперимент [5], в присутствии изоксазолидинов 4 и 6 такой процесс протекает относительно легко. Полученные значения ΔG^\ddagger свидетельствуют также, что в условиях кинетического контроля в реакции нитропропена 1 с нитроном 2 нитрометил-изоксазолидины 3 и 4 должны образовываться в соотношении 1:3.

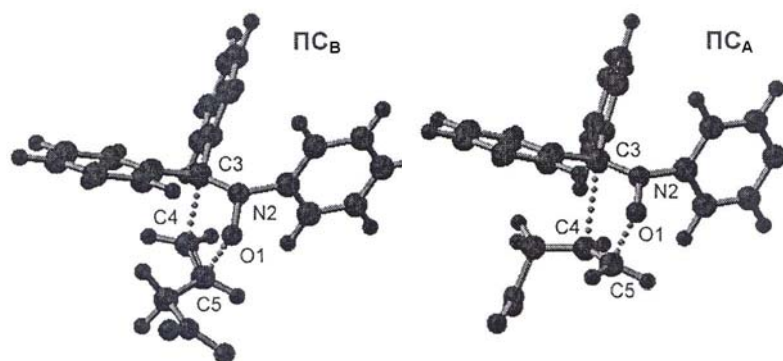


Рис. 2. Структуры переходных состояний реакции [2+3]-циклоприсоединения 3-нитропропена-1 с трифенилнитроном

Образованию нитрометилизоксазолидина **3** не способствуют однако термодинамические факторы. В частности, равновесная степень превращения (ϵ^*) реакции образования нитрометилизоксазолидинов **3** и **4**, рассчитанная аналогично данным работы [8], составляет, соответственно, 0.001 и 0.216. Этот факт свидетельствует о том, что [2+3]-циклоприсоединение нитрона **2** к нитропропену **1** является термодинамически контролируемым процессом. Представленные в настоящей работе результаты квантово-химических расчетов хорошо коррелируют с полученными нами ранее экспериментальными данными [2].

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку данной работы Польскому комитету по научным исследованиям (грант С-2/274/DS/2007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Barański, A. Lybimcev, R. Jasiński, M. Kwiatkowska, *Polish J. Chem.*, **82**, 1037 (2008).
2. R. Jasiński, M. Kwiatkowska, A. Barański, *XTC*, 1545 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 1334 (2006)].
3. J. J. P. Steward, *MOPAC 93 Manual*, Fujitsu, Tokyo, 1993.
4. A. Baranski, R. Jasinski, K. Żurowski, *J. Phys. Org. Chem.*, **16**, 279 (2003).
5. R. Jasiński, *PhD dissertation*, Cracow University of Technology, 2004.
6. A. Klamt, G. J. Shüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.*, 799 (1999).
7. R. Huisgen, in: *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, E. Padwa (Ed.), Wiley Intersci., New York, 1984.
8. А. Бараньски, В. Таборски, *Изв. вузов (Химия и хим. технол.)*, **42**, 18 (1999).
9. G. Leroy, M. Sana, L. A. Burke, M. T. Nguyen, *Quantum Theory Chem. React.*, **1**, 91 (1980).

*Cracow University of Technology,
31-155 Cracow, Poland
e-mail: radomir@chemia.pk.edu.pl*

Поступило 18.10.2007