

Теоретическое моделирование взаимодействия 2-R-5,7-динитробензо[d]оксазолов с метоксид-ионом методом теории функционала плотности

© Блохин¹⁺ Игорь Васильевич, Мухторов¹ Лоик Гургович,
Атрошенко¹ Юрий Михайлович, Шахкельдян¹ Ирина Владимировна,
Страшнов² Павел Викторович, Рябов² Михаил Алексеевич,
Кобраков^{3*} Константин Иванович и Шумский⁴ Алексей Николаевич

¹ Кафедра химии. Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого.
Пр. Ленина, 125. Тула, 300026. Россия. Тел.: (4872) 35-78-08. E-mail: blokhiniv@mail.ru

² Кафедра общей химии. Российский университет дружбы народов. ул. Миклухо-Маклая, 6.
г. Москва, 117198. Россия. Тел.: (495) 955-08-60. E-mail: maryabov@mail.ru

³ Кафедра органической химии. Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина.
ул. Садовническая, 33. г. Москва, 117997. Россия. Тел.: (495) 955-35-58. E-mail: kobrakovk@mail.ru

⁴ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН.
ул. Косыгина, 4. г. Москва, 119334. Россия. Тел.: (495) 939-73-66. E-mail: shumsky@mail.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: 5,7-динитробензо[d]оксазол, 2-метил-5,7-динитробензо[d]оксазол, 2-фенил-5,7-динитробензо[d]оксазол, нуклеофильное присоединение, анионный σ -аддукт, метод теории функционала плотности, DFT/B3LYP.

Аннотация

Изучено взаимодействие 5,7-динитробензо[d]оксазола, 2-метил-5,7-динитробензо[d]оксазола и 2-фенил-5,7-динитробензо[d]оксазола с метоксид-ионом. Установлено, что присоединение нуклеофила осуществляется по атому углерода в положение 2 гетероароматического кольца, а не в положения 4 и 6 с образованием классических комплексов Мейзенгеймера. Строение полученных σ -аддуктов установлено методами ИК и ЯМР спектроскопии, а также данными элементного анализа. Квантово-химические расчеты DFT методом показывают, что наибольшие положительные заряды сосредоточены на атомах C2, C3a и C7a как в газовой фазе, так и в метаноле, тогда как на атомах углерода C4 и C6 наблюдается наличие относительно высокой электронной плотности, что наибольшие положительные заряды сосредоточены на атомах C2, C3a и C7a как в газовой фазе, так и в метаноле, тогда как на атомах углерода C4 и C6 наблюдается наличие относительно высокой электронной плотности. Заряды в метаноле несколько выше, чем в газовой фазе. Эти данные не согласуются с результатами расчета полуэмпирическим методом PM6, полученные ранее. Таким образом, установлено, что изучаемая реакция протекает в условиях зарядового контроля. Расчет полных энергий предполагаемых продуктов показал, что среди продуктов присоединения метоксид-иона в газовой фазе к незамещенному субстрату наиболее устойчивые σ -аддукты, образуются при атаке нуклеофила в положение 2, тогда как в случае 2-фенил-5,7-динитробензо[d]оксазола наименьшее значение энергии имеют анионы, образовавшиеся при присоединении метоксид-иона в положение 4. Для субстрата с метильной группой в положении 2 разница энергий аддуктов при присоединении нуклеофила в положение 2 и 4 незначительна и составляет порядка 0.5 кДж/моль. В метаноле для всех субстратов наиболее энергетически выгодна атака метоксид-иона по атому углерода C-4, ведущая к образованию классических аддуктов Мейзенгеймера. О возможности атаки метоксид-иона по бензаннелированному кольцу свидетельствует также анализ вклада атома углерода C-4 в НСМО субстрата.