

Квантово-химическое моделирование взаимодействия 2-метил-5,7-динитробензо[*d*]оксазола с тетрагидридоборат-ионом методом DFT

© Блохин¹⁺ Игорь Васильевич, Атрощенко^{1*} Юрий Михайлович,
Шахкельдян¹ Ирина Владимировна, Мухторов¹ Лоик Гургович,
Никишина¹ Мария Борисовна, Иванова¹ Евгения Владимировна
и Кобраков² Константин Иванович

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

² Кафедра органической химии. Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина
(Технологии. Дизайн. Искусство). ул. Садовническая, 33. г. Москва, 117997. Россия.
Тел.: (495) 955-35-58. E-mail: kobrakovk@mail.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: 2-метил-5,7-динитробензо[*d*]оксазол, нуклеофильное присоединение, тетрагидридоборат-ион, анионный σ -аддукт, метод DFT.

Аннотация

Целью работы было квантово-химическое моделирование методом теории функционала плотности взаимодействия 2-метил-5,7-динитробензо[*d*]оксазола с тетрагидридоборат-ионом. Для этого была проведена геометрическая оптимизация и расчет полных энергий молекулы 2-метил-5,7-динитробензо[*d*]оксазола в газовой фазе и воде методом DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ. Для определения вероятных реакционных центров для атаки нуклеофила установлены заряды на атомах по Малликену и NBO заряды в молекуле исходного субстрата. Наибольшие положительные заряды по Малликену в исследуемой молекуле, как в газовой фазе, так и в воде, сосредоточены на атомах углерода C4 и C6, тогда как в случае NBO анализа таковым является атом углерода C2. Анализ нуклеофильных атомных фронтальных электронных плотностей на атомах субстрата показал, что с точки зрения орбитального контроля присоединение нуклеофила наиболее вероятно к атому углерода в 4 положении. Полученные данные согласуются с проведенными ранее экспериментальными исследованиями, в которых жесткое основание – метоксид-ион присоединяется к атому углерода C2, представляющему собой жесткий кислотный реакционный центр, а реакция с мягким основанием – тетрагидридоборат-ионом протекает по более мягким кислотным центрам – атомам углерода бензольного кольца C4 и C6. Расчет полных энергий предполагаемых σ -аддуктов позволил установить, что наиболее термодинамически устойчивой структурой при присоединении одного гидрид-иона к молекуле 2-метил-5,7-динитробензо[*d*]оксазола будет являться продукт присоединения нуклеофила к атому углерода C4, а в случае двух гидрид-ионов – в положения 4 и 6 аннелированного бензольного кольца, активированного нитрогруппами. Таким образом, расчет зарядов по Малликену, а также значения нуклеофильных атомных фронтальных электронных плотностей на атомах субстрата лучше всего отражают протекание реакции в условиях орбитального контроля с тетрагидридоборат-ионом, а NBO заряды лучше подходят для описания протекания реакции в условиях зарядового контроля.