

УДК 547.622

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМА БРОМА НА ЦИАНОГРУППУ ПРИ sp -ГИБРИДИЗОВАННОМ АТОМЕ УГЛЕРОДА НА ПРИМЕРЕ МОЛЕКУЛЫ МЕТИЛБРОМАЦЕТИЛЕНА

© 2008 Ю.Л. Фролов*, А.В. Ващенко, В.И. Смирнов, А.Г. Малькина, Б.А. Трофимов

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Статья поступила 8 сентября 2007 г.

С доработки — 11 ноября 2007 г.

Выполнено квантово-химическое исследование реакции нуклеофильного замещения атома брома на цианогруппу при взаимодействии метилбромацетилена с цианидом меди. Согласно расчетам реакция может протекать с образованием четырехчленного цикла, включающего атом меди.

Ключевые слова: квантово-химические неэмпирические расчеты, нуклеофильное замещение, металлокомплексный катализ, замещенные ацетилены.

ВВЕДЕНИЕ

Нуклеофильное замещение у атома углерода является одним из основных процессов в органической химии. Использование новых подходов значительно раздвинуло границы применения этой реакции.

Катализируемый металлокомплексами (Pd, Ni) обмен галогена при sp^2 -гибридизованном атоме углерода алкенов на группу CN (винильное нуклеофильное замещение) известен более 20 лет и является важным инструментом тонкого органического синтеза [1–5]. В настоящее время этот наиболее общий и прямой метод синтеза алкенионитрилов продолжает динамично развиваться [6]. Об аналогичных реакциях в ацетиленовом ряду (замещение у sp -углеродного атома) известно лишь ограниченное число публикаций, в том числе по замещению ацетиленового галогена на нитрильную группу в реакции с бромзамещенными ацетиленами [7], а также серия работ [8–14] по замещению ацетиленового водорода на метоксикарбонильную группу в реакции ацетиленов с монооксидом углерода в метаноле под влиянием системы CuCl_2 , PdCl_2 , NaOAc . Кратко сообщалось об успешном замещении ацетиленового водорода на нитрильную группу. Однако эта работа не получила продолжения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

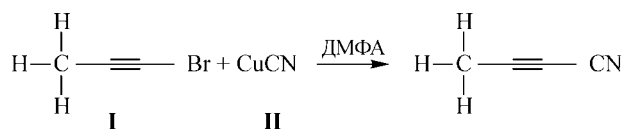
Целью настоящей работы было моделирование возможных путей реакции для индивидуальных соединений с помощью неэмпирических квантово-химических расчетов. Для получения результатов на качественном уровне использовано несколько вычислительных схем.

Расчеты проводили с использованием программы Gaussian03W [17] двумя методами и в разных базисах (HF/6-311+G, HF/6-311++G(d,p), (DFT) B3LYP/6-311G). Наиболее предпочтительным оказалось сочетание метода DFT (B3LYP) и базиса 6-311++G(d,p). Все геометрические параметры, кроме фиксируемых, в ходе расчетов оптимизированы.

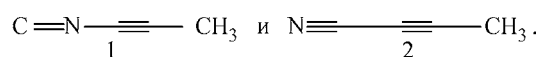
Рассмотрены две модели реакции. Ионный механизм ($S_{\text{N}1}$) маловероятен ввиду необходимости разрыва связи C—Br с выделением аниона брома, что не выгодно энергетически. Энергетические затраты по ионному механизму составляют более 669 кДж/моль.

* E-mail: yulf_d@yanolex.ru

Во втором случае рассматривали непосредственное взаимодействие (I) с (II).



В общем случае реакция I с II предполагает образование двух возможных конечных продуктов: *N*-метилена-*N*-(1-пропинил)амин (1) или 2-бутионитрил (2):



Согласно выполненным расчетам энергетической предпочтительностью обладает структура 2. Разница составляет 116,7 кДж/моль. Для детализации процесса отщепления атома брома был проведен поиск переходного состояния и оценка энергетической кривой в процессе отщепления атома брома.

Расчеты проведены при фиксированных расстояниях между атомами C₃ и C₄ (рис. 1). Роль среды (ДМФА) не учитывали. Расстояние *r*(C₃...C₄) изменяли от 3,8 до 1,4 Å с шагом 0,2 Å. Другие параметры структуры оптимизированы. На рис. 1 изображены 8 последовательных состояний модели реагирующего комплекса. При расчетах использован метод DFT(B3LYP/6-311G). Можно видеть, что атомы меди и углерода нитрильной группы параллельно атакуют атомы брома и связанного с ним углерода тройной связи. На рис. 1, *в*—*е* хорошо видно образование четырехчленного цикла, включающего атомы C, C, Cu и Br. На схемах видно постепенное изгибание нитрила меди и молекулы 1-бromo-проп-1-ина, отход брома, образование связи C—C≡N и, затем, молекулы CuBr. Очевидно, что на изображенных схемах атом меди выступает в качестве стабилизирующего фактора.

С использованием метода QST2 проведен поиск переходного состояния (рис. 2).

Вычисленная энергетическая кривая процесса замещения атома брома представлена на рис. 3.

Переходное состояние характеризуется образованием четырехчленного цикла C—C—Cu—Br. Длина связи C—C составляет 1,95 Å, Cu—C 2,18 Å, а C—Br 1,89 Å. Исходная структура бромметилацетилена приобретает существенно искривленную форму, что обусловлено процессом замещения атома брома на цианогруппу. Дальнейший процесс приводит к линейаризации молекулы, изменению кратности связей и отходу Cu—Br.

Построена также кривая зависимости дистанции отхода атома брома *r*₂(C₃...Br) от расстояния *r*₁(C₃...C₄) (рис. 4). Максимум энергии соответствует значению *r*₁ = 1,87 Å (см. рис. 3).

На кривой можно выделить два участка: на первом уменьшение длины связи C—Br сопровождается возрастанием длины связи C—C на 0,2—0,3 Å; на втором участке длина связи C—C увеличивается при практически постоянном значении длины C—Br. Перегиб соответствует энергетическому максимуму процесса. Можно предполагать, что протекание реакции по указанной схеме облегчается способностью π-электронных облаков тройной связи к встречной поляризации. При этом в плоскости, перпендикулярной тройной связи, электронная плотность вокруг ее атомов углерода распределяется асимметрично. Такое состояние может быть стимулировано атакующей тройную связь цианогруппой, снимающий вырождение с ортогональных π-орбиталей.

Нужно иметь в виду, что исходное строение молекулы I предполагает симметрию C_{3v}. Аналогичным типом симметрии обладает электронное облако тройной связи. Поскольку в моно- и дизамещенных ацетиленов с заместителями, имеющими локальную симметрию C_{3v} и выше, асимметрия связи C≡C отсутствует, то существенно отразится на предпочтительном характере атаки цианидом меди одной из ортогональных π-систем тройной связи может только влияние внешнего фактора.

Оценка энергии исходных и конечных продуктов (до и после взаимодействия) при значительном удалении молекул друг от друга (~10 Å) дает энергетическое преимущество образова-

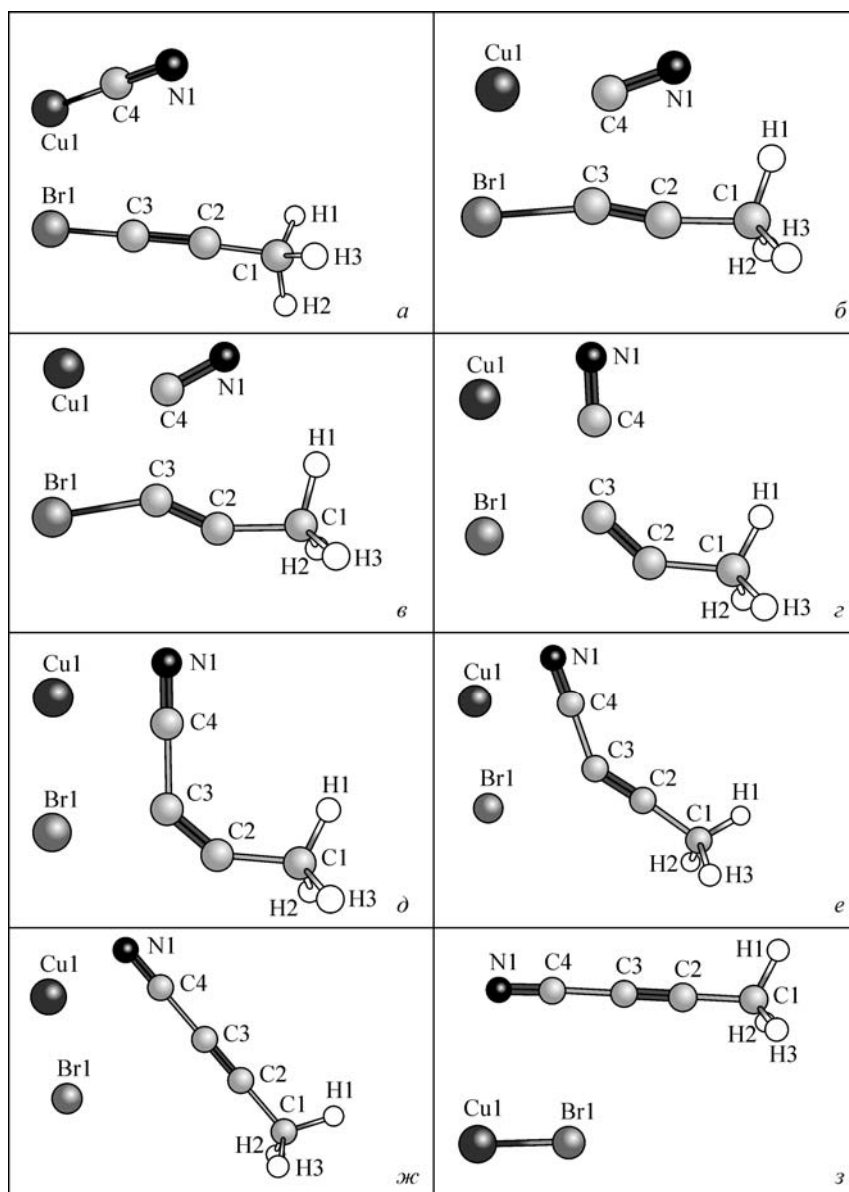
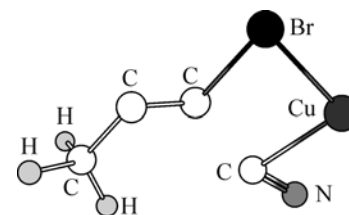


Рис. 1. Реакция образования 2-бутионитрила

ния конечного продукта в 192,5 кДж/моль. Барьер перехода 1-бromo-проп-1-ина в 2-бутионитрил составляет ~335 кДж/моль (по отношению к исходному состоянию). Длина связи C_3-C_4 в переходном состоянии 1,87 Å. Энергия, полученная методом QST2, соответствует найденной по предыдущей схеме. Наличие только одной мнимой частоты в колебательном расчете свидетельствует о том, что это действительно переходное состояние.

Таким образом, на основе проведенных методами квантовой химии исследований (в приближении изолированных молекул) можно предположить, что реакция нуклеофильного заме-

Рис. 2. Рассчитанное методом QST2 переходное состояние реакции бромметилацетилена с цианидом меди



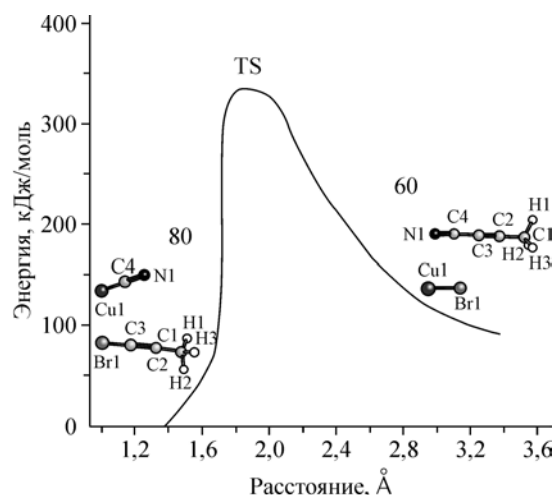


Рис. 3. Энергетическая кривая состояний

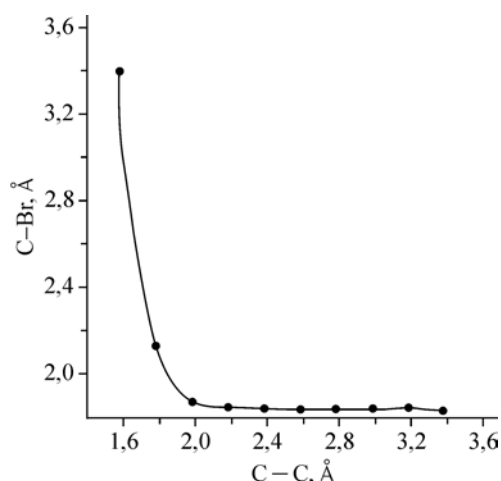


Рис. 4. Изменение длины связи С—Вг в зависимости от расстояния между углеродом тройной связи и углеродом цианогруппы

щения при атоме углерода 1-бromo-проп-1-ина протекает с образованием четырехцентровой структуры и несколько напоминает модифицированный механизм S_{N2} . При этом электрофильное содействие атома меди является необходимым.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sakakibara Y., Yadani N., Ibuki I. et al. // Chem. Lett. – 1982. – P. 1565.
2. Sakakibara Y., Okudo F., Shimobayashi A. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1988. – **61**. – P. 1985.
3. Sakakibara Y., Enami H., Ogawa H. et al. // Ibid. – 1995. – **68**. – P. 3137.
4. Sakakibara Y., Ido Y., Sasaki K. et al. // Ibid. – 1993. – **66**. – P. 2776.
5. Yamamura K., Murahashi S. // Tetrahedron Lett. – 1977. – **50**. – P. 4429.
6. De Lang R.-J. Transition metal catalysed cross couplings in organic synthesis. – Ph.D. thesis. – Utrecht: Utrecht University, 1997.
7. (a) Landor S.R., Demetriou B., Grzeskowiak R., Pavey D.J. // Organomet. Chem. – 1975. – **93**. – P. 129. (b) Trofimov B.A., Andriyankova L.V., Shaikhudinova S.I. et al. // Synthesis. – 2002. – P. 853. (c) Сладков А.М., Ухин Л.Ю. // Изв. АН СССР. – 1964. – № 2. – С. 392.
8. Трофимов Б.А., Кудякова Р.Н., Малькина А.Г. и др. // Докл. АН. – 2001. – **378**, № 1. – С. 61.
9. Tsuji M., Takahashi M., Takahashi T. // Tetrahedron Lett. – 1980. – **21**, N 9. – P. 849.
10. Трофимов Б.А., Скворцов Ю.М., Малькина А.Г., Грица А.И. // Журн. орган. химии. – 1985. – **21**, № 9. – С. 2020.
11. Трофимов Б.А., Грица А.И., Истомина С.Н. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1986. – № 10. – С. 2336.
12. Грица А.И., Истомина С.Н., Трофимов Б.А. // Там же. – 1988. – № 8. – С. 1738.
13. Vasilevsky S.F., Trofimov B.A., Mal'kina A.G., Brandsma L. // Synthetic Commun. – 1994. – **24**, N 1. – P. 85.
14. Трофимов Б.А., Малькина А.Г., Грица А.И. и др. // Журн. общ. химии. – 1996. – **66**, № 1. – С. 106.
15. Трофимов Б.А., Малькина А.Г., Скворцов Ю.М. // Журн. орган. химии. – 1993. – **29**, № 6. – С. 1268.
16. Trofimov B.A., Mal'kina A.G. // Heterocycles. – 1999. – **51**, N 10. – С. 2485.
17. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A. Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 03, Revision B.03. – Pittsburgh PA, Gaussian Inc., 2003.