

ОЦЕНКА РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ НИТРИЛОКСИДОВ К АЛКЕНАМ МЕТОДАМИ DFT

Шилова А.Н.^(1,2), Кондрашов Е.В.⁽¹⁾

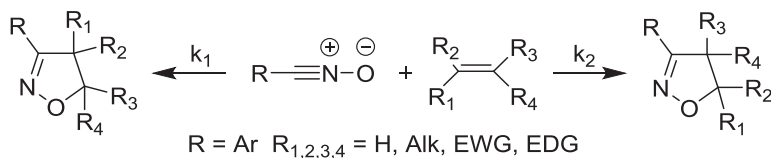
(1) Иркутский институт химии СО РАН

664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1

(2) Иркутский государственный университет

664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1

Циклоприсоединение нитрилоксидов к алкенам является одним из наиболее распространенных и удобных способов получения изоксазолинов и изоксазолов. Реакция с терминальными алкенами всегда региоселективна, независимо от электронной природы заместителя при двойной связи. Однако, в случае интернальных алкенов регионаправленность циклоприсоединения не очевидна и будет определяться результирующим влиянием стерических и электронных эффектов. *A priori* нельзя утверждать какой из факторов окажется преобладающим.



Можно ли применить вычисленные квантово-химически барьеры переходных состояний для предсказания региоселективности реакции и определения ожидаемого соотношения изомеров? В настоящей работе для ряда систем мы сравнили экспериментальное χ_{exp} и расчетное χ_{calc} (DFT, Gaussian 09) мольное соотношение изомеров, используя формулу:

$\chi_{\text{calc}} = \frac{k_1}{k_2} = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$	$\Delta G^\ddagger$, ккал/моль	χ_{calc}	χ_{exp}
χ_{calc} -мольное соотношение изомеров k_1, k_2 – константы скорости конкурирующих реакции $\Delta G^\ddagger$ – разница энергий Гиббса переходных состояний	0.46	68:32	60:40
	0.75	78:22	66:34
	3.74	99.8:0.2	99:1
	3.90	99.9:0.1	Минорный изомер не обнаружен
	7.81	100:0	

Как видно из таблицы, при $\Delta G^\ddagger < 1$ ккал/моль – селективность низкая (мольная доля минорного изомера 0.2-0.3), тогда как при $\Delta G^\ddagger > 3$ ккал/моль – реакция региоспецифична. Из набора протестированных DFT методов B3LYP/6-31+G* оказался достаточным для хорошего воспроизведения экспериментальных результатов, являясь при этом малозатратным.