

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ В МОЛЕКУЛЕ
1,2,3-ТРИЭТИЛДИАЗИРИДИНА МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

© 2020 г. Л. С. Хайкин^{a,*}, Г. Г. Агеев^a, О. Е. Грикина^a, И. Ф. Шишков^a,
В. В. Кузнецов^{b,**}, Н. Н. Махова^b

^a Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва 119991, Россия

^b Российская академия наук, Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского,
Москва 119991, Россия

*e-mail: lskhaikin@rambler.ru

**e-mail: kuz@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 11.11.2019 г.

После доработки 11.11.2019 г.

Принята к публикации 21.01.2020 г.

Изучена поверхность потенциальной энергии молекулы 1,2,3-триэтилдиазиридина с помощью квантово-химических расчетов в приближениях B3LYP/cc-pVTZ и MP2/cc-pVTZ. Исследована зависимость энергии молекулярной системы от вращения этильных групп. Установлено, что за счет различных углов поворота этильных групп по отношению к трехчленному циклу существует 12 конфигураций, незначительно различающихся по энергии. Барьеры, разделяющие минимумы на потенциальной поверхности, относительно невысоки. Получены структурные характеристики разных конфигураций.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, молекула 1,2,3-триэтилдиазиридина, потенциальная энергия, вращение этильных групп

DOI: 10.31857/S0044453720090125

Производные диазиридина – насыщенного трехчленного гетероцикла с двумя внутрициклическими атомами азота, представляют большой интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения [1–4]. Из-за напряженности трехчленного цикла они способны легко раскрываться при действии электрофильных реагентов, что в сочетании с простотой их синтеза (взаимодействие карбонильных соединений, первичных алифатических аминов и аминирующих реагентов) позволяет получать на их основе широкий спектр азотсодержащих гетероциклических соединений [3, 5–11]. Уникальным свойством диазиридинов является редко встречающаяся устойчивая пирамидальная конфигурация заместителей у атомов азота, и поэтому они являются удобными объектами для изучения стереохимии органических соединений азота [4, 12–14]. Диазиридины имеют низкую токсичность по сравнению с производными гидразина, что обеспечивает возможность их широкого практического использования. В настоящее время выявлен ряд производных диазиридина – перспективных нейротропных препаратов, которые способны оказывать направленное дей-

ствие на центральную нервную систему, проявляя при этом различные виды нейротропной активности [15, 16]. В частности, в этом ряду получен и изучен эффективный антидепрессант Тетрамезин, обладающий антидепрессивной активностью, аналогичной известным антидепрессантам, но имеющий более быстрое лечебное воздействие на центральную нервную систему [14, 17, 18]. Диазиридины обладают высокой положительной энтальпией образования за счет напряжения трехчленного цикла и наличия внутрициклической N–N-связи, поэтому они представляют интерес в качестве потенциальных эффективных горючих компонентов жидких ракетных топлив [19, 20].

Производные диазиридинов, как правило, жидкие соединения и исследование их структуры методом рентгеноструктурного анализа (РСА) часто невозможно. Кроме того данные РСА не передают структуру “свободной” молекулы, так как в твердом состоянии велики силы межмолекулярных взаимодействий, которые искажают строение отдельно взятой молекулы. Поэтому в по-

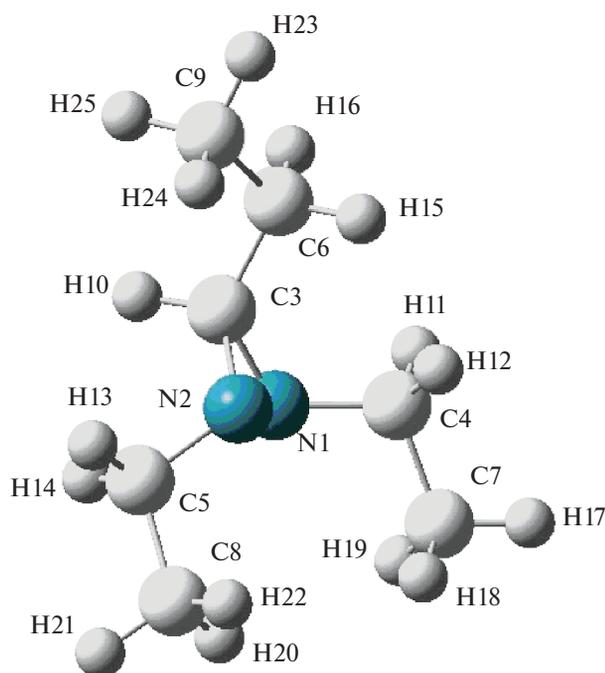


Рис. 1. Молекула 1,2,3-триэтилдiazиридина (ТЭДА) и нумерация атомов. Углы поворота этильных групп: $\varphi_1 = \text{C7-C4-N1-N2}$, $\varphi_2 = \text{C8-C5-N2-C3}$, $\varphi_3 = \text{C9-C6-C3-N1}$.

следнее время для структурных исследований производных diaзиридинов широко используется метод газовой электронографии [21–24].

Объектом исследования настоящей работы является недавно синтезированный нами 1,2,3-триэтилдiazиридин (ТЭДА) – жидкость с $T_{\text{кип}} = 59\text{--}61^\circ\text{C}/15\text{ мм}$. Это соединение, в отличие от других алкилзамещенных diaзиридинов, проявило себя как эффективный субстрат в реакции [3+3]-циклоприсоединения с донорно-акцепторными циклопропанами, приводящей к малоизвестным замещенным пергидропиридазинам [10]. Поэтому исследование структуры ТЭДА представляет несомненный интерес, как с точки зрения структурной химии, так и с позиции его практического применения в органическом синтезе.

В молекуле ТЭДА имеется напряженный трехчленный цикл с двумя атомами азота и шесть так называемых волчков – вращающихся этильных и метильных групп. В настоящей работе вопрос о возможных конфигурациях заместителей в такой молекулярной системе и ее структурных параметрах предлагается решить с помощью квантово-химического исследования. Поскольку для ТЭДА уже получены качественные дифракционные картины рассеяния электронов [25, 26], то результаты

квантово-химического расчета возможных конформаций молекулы и их строения безусловно будут полезны для надежной интерпретации данных газовой электронографии эксперимента.

Молекула ТЭДА в наиболее энергетически выгодной конфигурации изображена на рис. 1 вместе с используемой нумерацией атомов. С точки зрения структурной химии это не жесткая молекула с движениями большой амплитуды по нескольким внутренним торсионным координатам. В молекуле возможны три вращательных движения относительно плоского diaзиридинового цикла: повороты этильных заместителей вокруг их связей с трехчленным циклом, т.е. вокруг связи $\text{C}_{\text{cycle}}\text{-C}$ и двух связей N-C . Для исследования потенциальной поверхности молекулярной системы проведен расчет трехмерной поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в зависимости от углов поворота этильных групп $E(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$. Здесь в качестве углов поворота рассмотрены диэдрические углы $\varphi_1 = \text{C7-C4-N1-N2}$, $\varphi_2 = \text{C8-C5-N2-C3}$, $\varphi_3 = \text{C9-C6-C3-N1}$; при этом отсчет углов идет от плоского расположения, когда атомы C4, C5 и C6, соответственно, расположены в плоскости трехчленного цикла. Первоначально расчет проведен в простейшем приближении RHF/6-31G* [27], а затем в более высоком приближении B3LYP/cc-pVTZ [28–31]. Стационарные точки уточнены на еще более высоком уровне MP2/cc-pVTZ [32]. (Заметим, что в базисный набор включены f -функции, необходимость которых при расчетах MP2 для подобных молекул отмечалась в литературе [33]).

В данном исследовании использована сетка значений торсионных углов с шагом 30° . Каждый угол поворота φ_1 , φ_2 и φ_3 получает 12 фиксированных значений от 0 до 360° , остальные геометрические параметры оптимизируются. Таким образом, всего при этом на сечении ППЭ получено $12^3 = 1728$ точек.

Установлено, что существует 12 конфигураций ТЭДА, незначительно различающихся по энергии. Наличие минимумов на ППЭ в каждом из этих случаев подтверждено отсутствием мнимых частот при расчете гармонических колебаний. Полученные энергии для 12 равновесных конфигураций ES (equilibrium state) в двух приближениях расчета B3LYP/cc-pVTZ и MP2/cc-pVTZ даны в табл. 1. Для восьми конфигураций различия по энергии лежат в интервале до 1.6 ккал/моль, причем у пяти из них положения минимумов отличаются всего лишь в пределах до 0.5 ккал/моль в обоих приближениях расчета. На рис. 2 представлены восемь наинизших по энергии конфигураций молекулы. Отметим, что равновесная конфигурация с минимальной энергией (conf1) в обоих

Таблица 1. Результаты расчета для 12-ти наиболее низких по энергии конфигураций (conf) ТЭДА. Углы поворота этильных заместителей в град.: $\varphi_1 = \text{C7-C4-N1-N2}$, $\varphi_2 = \text{C8-C5-N2-C3}$, $\varphi_3 = \text{C9-C6-C3-N1}$. Относительные энергии конфигураций обозначены как ΔE

Конфигурация	B3LYP/cc-Pvtz						MP2/cc-pVTZ					
	φ_1	φ_2	φ_3	$-E_{\text{total}}$, ат. ед	ΔE , ат. ед.	ΔE , ккал/моль	φ_1	φ_2	φ_3	$-E_{\text{total}}$, ат. ед	ΔE , ат. ед	ΔE , ккал/моль
conf1	96.3	155.7	-160.7	385.963567	0.000000	0.00	92.6	150.4	-157.7	384.989774	0.000000	0.00
conf2	92.2	-93.8	-162.7	385.963203	0.000365	0.23	89.5	-90.0	-159.0	384.989410	0.000364	0.23
conf3	93.4	156.8	86.6	385.963121	0.000447	0.28	86.9	151.3	70.5	384.989457	0.000317	0.20
conf4	-159.3	153.1	-157.2	385.963051	0.000517	0.32	-152.5	148.7	-151.4	384.989330	0.000443	0.28
conf5	88.8	-92.3	84.5	385.962867	0.000701	0.44	84.0	-89.4	78.5	384.988972	0.000802	0.50
conf6	-160.8	-94.6	-159.9	385.962442	0.001125	0.71	-153.0	-90.3	-152.8	384.988922	0.000852	0.53
conf7	-167.3	153.7	93.3	385.962014	0.001554	0.97	-155.8	149.1	101.0	384.987758	0.002016	1.27
conf8	-169.6	-93.2	90.7	385.961489	0.002078	1.30	-156.0	-89.3	100.7	384.987189	0.002585	1.62
conf9	92.9	24.9	-160.8	385.959125	0.004443	2.79	89.1	21.5	-158.4	384.985154	0.004620	2.90
conf10	88.4	25.2	84.6	385.958690	0.004877	3.06	83.8	22.0	78.5	384.984937	0.004837	3.04
conf11	-168.0	25.0	92.4	385.957482	0.006085	3.19	-156.2	22.2	100.6	384.983161	0.006613	4.15
conf12	-160.4	24.4	-158.1	385.958463	0.005104	3.20	-152.7	21.3	-152.1	384.984738	0.005035	3.16

приближениях расчета практически одинаковая. Однако для двух конфигураций (conf2 и conf11) места в последовательности по росту энергии для B3LYP и MP2 немного различаются.

Далее были изучены переходные состояния TS (transition state) между различными минимумами ES на ППЭ. В табл. 2 приведены результаты определения барьеров перехода из некоторых наиболее

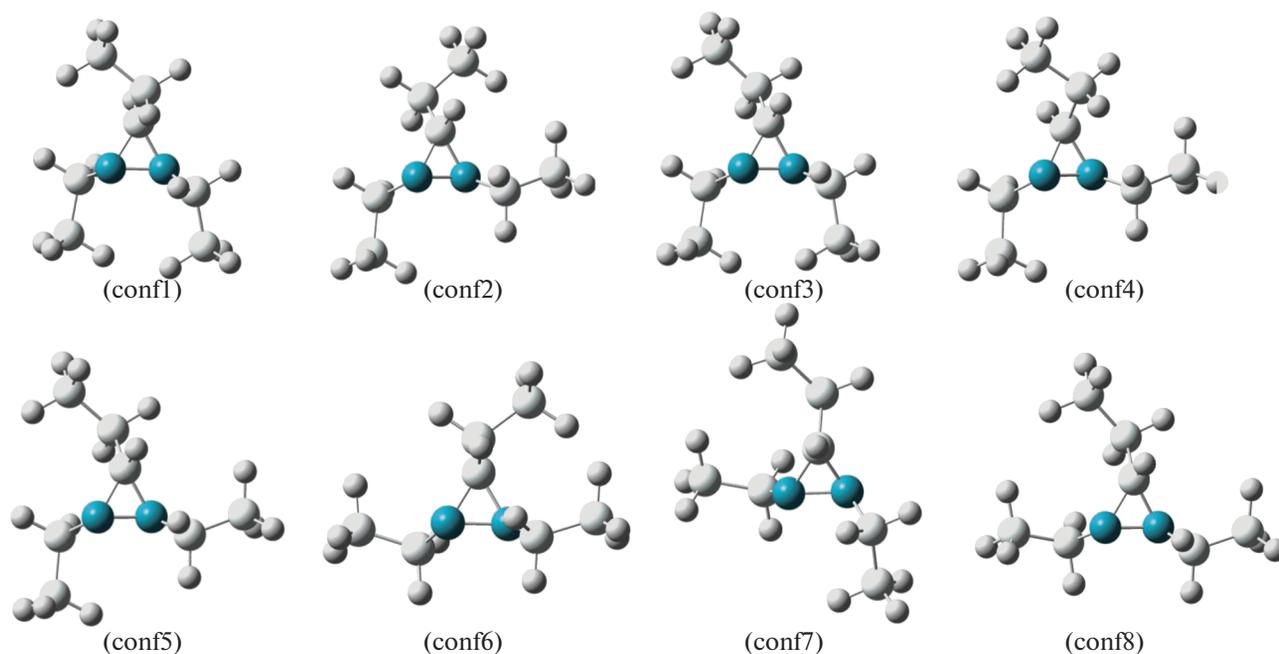


Рис. 2. Сопоставление структуры восьми наиболее выгодных по энергии конфигураций молекулы ТЭДА (см. табл. 1).

Таблица 2. Результаты расчета V3LYP/сс-pVTZ энергетических барьеров ΔE_{TS} для низколежащих переходных состояний ТЭДА. Углы поворота этильных заместителей в град (см. обозначения углов в табл. 1, конфигураций – в табл. 2)

Переходное состояние между конфигурациями	φ_1	φ_2	Φ_3	$-E_{total}$, ат.ед	ΔE_{TS} , ккал/моль
conf4/conf1	151.4	153.0	-163.3	385.960799	1.413
conf3/conf1	93.2	156.3	-222.7	385.960457	1.672
conf5/conf2	90.2	-92.2	-223.3	385.960195	1.677
conf1/conf4	151.4	153.0	-163.3	385.960799	1.737
conf3/conf7	149.0	153.9	86.2	385.960229	1.815
conf2/conf6	151.0	-94.2	-165.2	385.960223	1.870
conf2/conf5	90.2	-92.2	-223.4	385.960195	1.887
conf4/conf7	-162.6	153.1	-220.1	385.960011	1.907
conf1/conf3	93.2	156.3	-222.8	385.960456	1.952
conf5/conf11	147.4	-92.4	85.5	385.959749	1.956
conf2/conf1	93.2	212.5	-160.9	385.959638	2.237
conf5/conf3	90.4	212.3	85.5	385.959228	2.283
conf3/conf5	90.3	212.3	85.5	385.959228	2.443
conf1/conf2	93.2	212.5	-160.9	385.959638	2.466
conf4/conf6	-160.1	211.8	-158.7	385.958892	2.610

лее глубоких минимумов к соседним при поворотах на каждый из углов φ_1 , φ_2 и φ_3 . Относительная разность энергий ΔE_{TS} (барьер перехода) между конфигурациями n и m , обозначаемых в табл. 2 как conf n /conf m , представляет собой раз-

ность энергий (E) соответствующих переходного и равновесного состояний:

$$\Delta E_{TS}(\text{conf}n/\text{conf}m) = E\{\text{TS}(\text{conf}n \rightarrow \text{conf}m)\} - E\{ES(\text{conf}n)\}.$$

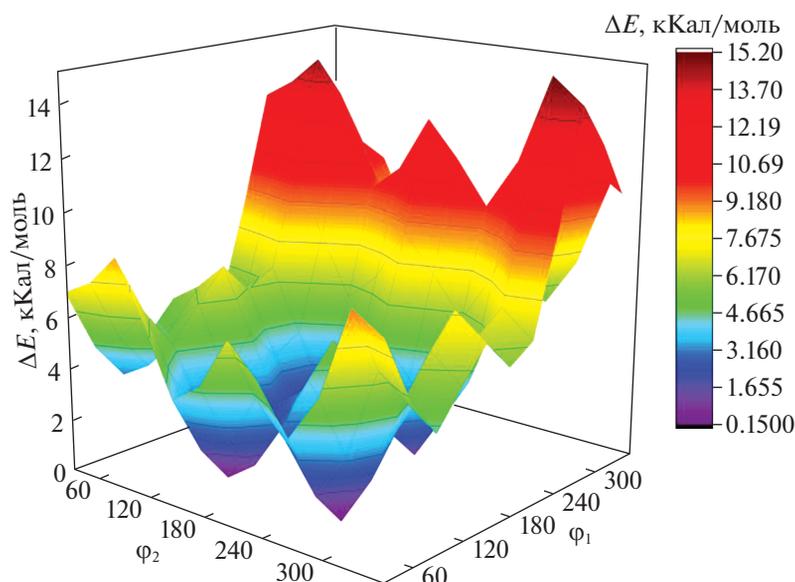


Рис. 3. Изменение энергии в зависимости от углов поворота φ_1 и φ_2 , рассчитанное на уровне V3LYP/сс-pVTZ при фиксированном значении $\varphi_3 = 82^\circ$.

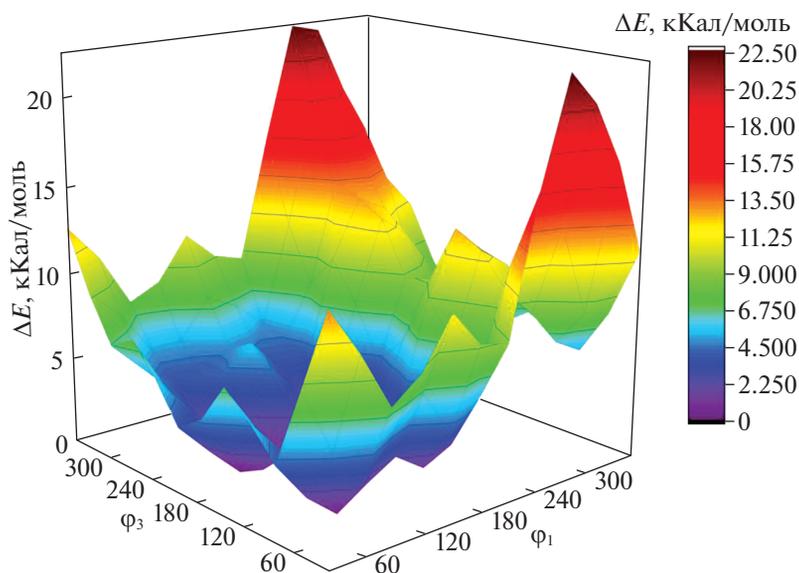


Рис. 4. Изменение энергии в зависимости от углов поворота φ_1 и φ_3 , рассчитанное на уровне V3LYP/сс-PVTZ при фиксированном значении $\varphi_2 = 149^\circ$.

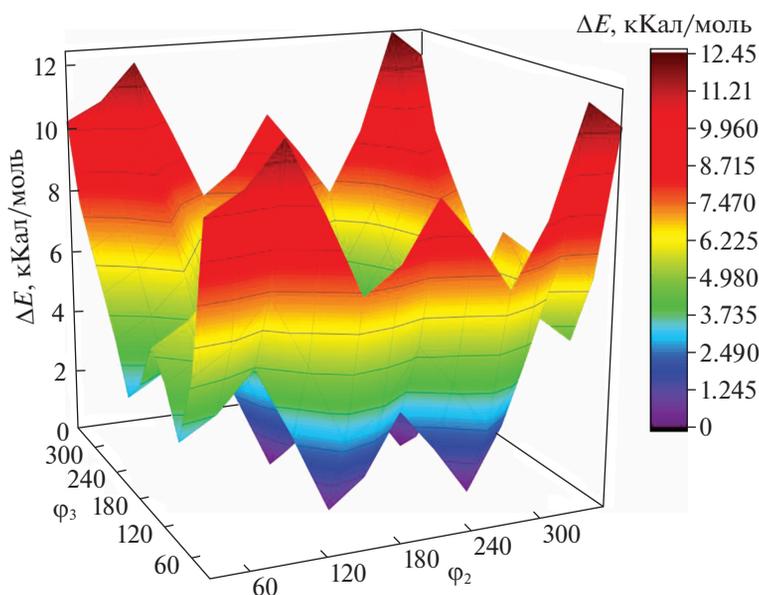


Рис. 5. Изменение энергии в зависимости от углов поворота φ_2 и φ_3 , рассчитанное на уровне V3LYP/сс-PVTZ при фиксированном значении $\varphi_1 = 86^\circ$.

Наличие переходного состояния в каждом случае подтверждено присутствием одной мнимой частоты при расчете гармонических частот.

Для наглядности часть ППЭ — трехмерная картина изменения энергии в зависимости от углов поворота φ_1 и φ_2 , рассчитанная на уровне V3LYP/сс-PVTZ, представлена на рис. 3 при фиксированном значении φ_3 (в данном конкретном

случае $\varphi_3 = 82^\circ$). На рис. 4 показаны аналогичные изменения энергии в зависимости от углов поворота φ_1 и φ_3 при фиксированном значении φ_2 , а на рис. 5 — изменения энергии от углов φ_2 и φ_3 при фиксированном значении φ_1 . На следующих трех рис. 6–8 показаны двумерные профили относительных энергий в зависимости от каждого из торсионных углов: изменение энергии ΔE в за-

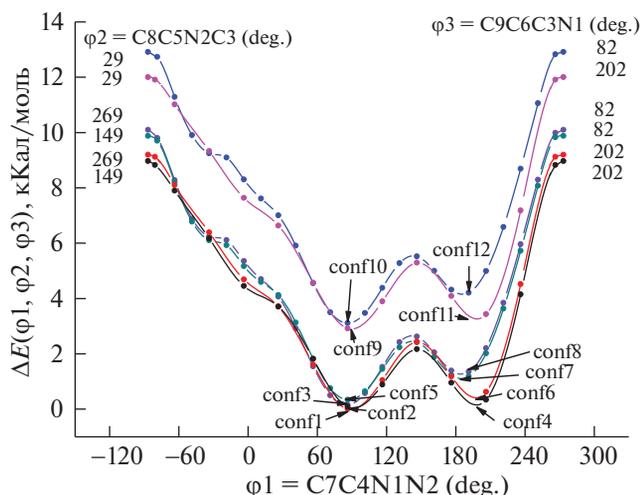


Рис. 6. Изменение энергии в зависимости от угла поворота ϕ_1 , рассчитанное на уровне V3LYP/сс-PVTZ при некоторых фиксированных значениях двух других углов поворота ϕ_2 и ϕ_3 .

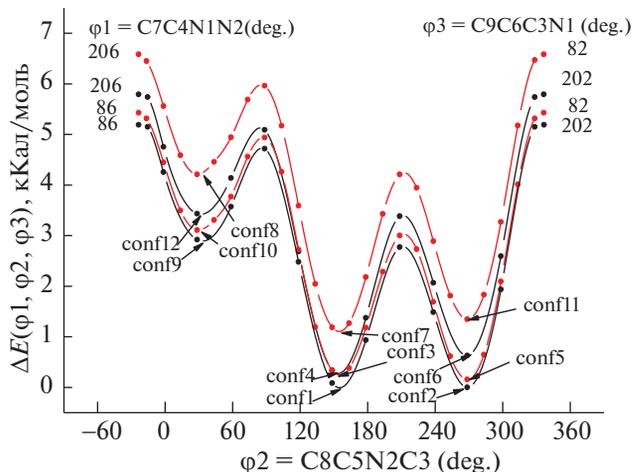


Рис. 7. Изменение энергии в зависимости от угла поворота ϕ_2 , рассчитанное на уровне V3LYP/сс-PVTZ при некоторых фиксированных значениях двух других углов поворота ϕ_1 и ϕ_3 .

висимости от ϕ_1 при некоторых фиксированных значениях ϕ_2 и ϕ_3 (рис. 6); ΔE в зависимости от ϕ_2 при некоторых фиксированных значениях ϕ_1 и ϕ_3 (рис. 7); ΔE в зависимости от ϕ_3 при некоторых фиксированных значениях ϕ_1 и ϕ_2 (рис. 8).

Изучение поверхности потенциальной энергии подтверждает, что молекулярная система 1,2,3-триэтилдиазиридина является чрезвычайно подвижной. В молекуле сосуществуют несколько внутримолекулярных движений большой амплитуды, т.е. на ППЭ имеются по некоторым направлениям обширные пологие минимумы. Получены энергетические и геометрические структурные параметры, характеризующие 12 положений

минимумов на ППЭ и переходных состояний между ними. В табл. 3 приведены результаты расчета равновесных геометрических параметров для самого глубокого минимума на ППЭ (conf1). Отметим, что данные, полученные из электронографического эксперимента для 3-циклопропил-1,2-диметилдиазиридина [23] ($C_{\text{cycle}}-N$: 1.434 и 1.443 Å; $C_{\text{alk}}-N$: 1.467 и 1.468 Å; $N-N$: 1.484 Å; $C_{\text{alk}}-C_{\text{cycle}}-N$: 122.1°), очень хорошо согласуются с соответствующими геометрическими параметрами остова ТЭДА из расчета V3LYP/сс-PVTZ ($C_{\text{cycle}}-N$: 1.447 Å; $C_{\text{alk}}-N$: 1.467 Å; $N-N$: 1.487 Å; $C_{\text{alk}}-C_{\text{cycle}}-N$: 125.6°).

Таблица 3. Основные результаты расчета равновесных геометрических параметров ТЭДА для наиболее энергетически выгодной конфигурации в приближениях V3LYP и MP2 с базисом сс-pVTZ (нумерация атомов на рис. 1)

Параметр	Связи (Å)		Валентные углы (°)			Двугранные углы (°)		
	V3LYP	MP2	Параметр	V3LYP	MP2	Параметр	V3LYP	MP2
N1N2	1.487	1.496	C4N1N2	112.8	110.4	C5N2N1C4	-141.3	-143.0
C4N1	1.467	1.464	C5N2N1	111.5	109.0	C6C3N2C5	142.1	143.6
C5N2	1.467	1.464	C3N1C4	118.7	117.0	C6C3N1C4	7.0	8.0
C3N1	1.447	1.451	C6C3N1	125.6	125.8	C7C4N1N2	96.3	92.6
C6C3	1.510	1.502	C7C4N1	110.4	109.1	C8C5N2C3	155.7	150.4
C7C4	1.522	1.516	C8C5N2	111.3	110.1	C9C6C3N1	-160.7	-157.7
C8C5	1.520	1.515	C9C6C3	111.3	109.6	H10C3N2N1	102.0	102.1
C9C6	1.530	1.526	H10C3N2	116.2	115.8			
H10C3	1.091	1.089						

