

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИВЦ НГУ

Аннотация

Методом DFT/B3LYP/6-31G(d) в программном пакете GAMESS исследована энергетика внешних молекулярных орбиталей для набора замещенных фтортетрафенов. Показано, что энергия высшей занятой и низшей свободной молекулярных орбиталей, а также энергетический зазор между ними для исследованных систем зависит от структуры заместителя. Установлено, что введение акцепторных групп понижает энергии граничных орбиталей, а также уменьшает энергетический зазор.

Тема работы

Использование реакции Дильса-Альдера 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов для синтеза функционально замещенных полициклических аренов.

Состав коллектива

Дян Ок Тон, научный сотрудник, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН (НИОХ СО РАН).

Информация о гранте

РФФИ № 18-33-00529 «[4+2]-Циклоприсоединение 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов как метод синтеза функционально замещенных полициклических ароматических соединений» (2018-2020 гг.), руководитель – Дян Ок Тон.

Постановка задачи

Проект был направлен на разработку эффективных методов синтеза функционально замещенных фторированных полициклических ароматических соединений на основе реакции [4+2]-циклоприсоединения замещенных 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов.

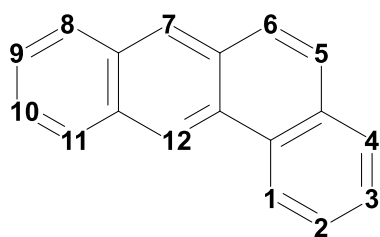
Одной из задач в рамках сформулированной цели стало изучение зависимости ключевого параметра – величины энергетического зазора ВЗМО-НСМО, а также энергии этих орбиталей от природы заместителей в составе целевых полиароматических соединений - фтортетрафенов. Скрининг с привлечением квантово-химических методов позволит определить основные закономерности и отобрать наиболее перспективные для последующего синтеза молекулы.

Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Квантово-химические расчеты были проведены с использованием программного пакета GAMESS [Schmidt, M.W. et al. J. Comput. Chem. - 1993. - V. 14. - № 11. - P. 1347–1363] и анализированы с помощью MOLDEN [Schaftenaar, G., Noordik, J.H. J. Comput. Aided. Mol. Des. - 2000. - V. 14. - № 2. - P. 123–134]. Геометрия стационарных точек была оптимизирована методом DFT, потенциал B3LYP [Becke, A.D. J. Chem. Phys. - 1993. - V. 98. - № 7. - P. 5648–5652] с базисом 6-31G(d). В расчетах проведена полная оптимизация геометрии всех молекулярных структур, отвечающих стационарным точкам на поверхности потенциальной энергии.

Полученные результаты

Для выявления фторзамещенных тетрафенов с оптимальными значениями энергетического зазора ВЗМО-НСМО нами были проведены квантово-химические расчеты энергии граничных орбиталей набора 5-фторзамещенных тетрафенов методом DFT/B3LYP/6-31G(d). Соответствующие значения энергий, а также величины энергетического зазора ВЗМО-НСМО (Е_{грасч}) приведены ниже.



Структура тетрафенового остова и нумерация положений заместителей

Таблица 1. Расчетные значения энергий ВЗМО, НСМО и величин энергетического зазора.

№	Тетрафен	Е ВЗМО _{расч.} , эВ	Е НСМО _{расч.} , эВ	Е _{грасч.} , эВ
1	Незамещенный	-5,23	-1,46	3,77
5-F, 6-OAc				
2	2-H, 3-H, 4-H	-5,33	-1,61	3,72
3	2-Br	-5,48	-1,80	3,69
4	2-CN	-5,69	-2,09	3,59
5	2-SO ₂ NH ₂	-5,60	-1,95	3,65
6	2- <i>t</i> Bu	-5,25	-1,54	3,70
7	2-CO ₂ Me	-5,43	-1,86	3,57
8	3-OMe	-5,22	-1,49	3,72
9	3-Br	-5,50	-1,79	3,71
10	4-NHAc	-5,54	-1,88	3,65
5-F, 6-OTf				
11	2-H, 3-H, 4-H	-5,62	-1,90	3,72
12	2-Br	-5,71	-2,05	3,66
13	2-CN	-5,90	-2,40	3,51
14	2-SO ₂ NH ₂	-5,83	-2,23	3,61
15	2- <i>t</i> Bu	-5,51	-1,79	3,72
16	2-CO ₂ Me	-5,67	-2,15	3,52
17	3-OMe	-5,46	-1,76	3,70
18	3-Br	-5,73	-2,06	3,67
19	4-NHAc	-5,64	-2,01	3,63
5-F, 6-OMe				
20	2-H, 3-H, 4-H	-5,09	-1,41	3,68
21	2-Br	-5,24	-1,60	3,64
22	2-CN	-5,47	-1,87	3,60
23	2-SO ₂ NH ₂	-5,41	-1,74	3,67
24	2- <i>t</i> Bu	-5,02	-1,36	3,66
25	2-CO ₂ Me	-5,24	-1,64	3,60
26	3-OMe	-5,02	-1,30	3,72
27	3-Br	-5,28	-1,60	3,68
28	4-NHAc	-5,15	-1,54	3,61

Полученные данные показывают, что наличие акцепторных заместителей (OAc, OTf) в 6 положении приводит к понижению энергии граничных орбиталей, в частности ВЗМО, по сравнению с донорной метокси-группой на 0,2-0,5 эВ, а значит к повышению стабильности тетрафенов к окислению. Сопоставимый эффект наблюдается и для заместителей в положениях 2, 3 и 4. Эффект заместителя на величины зазора ВЗМО-НСМО при этом выражен слабее и лежит в пределах ~0,2 эВ. Таким образом показано, что наибольший интерес представляют акцепторнозамещенные CN-, OAc- и OTf-тетрафены ввиду предположительно большей устойчивости к окислению кислородом воздуха.

Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Использование квантово-химического моделирования на базе оборудования ИВЦ НГУ является важной частью работы поскольку позволяет оценить ключевые параметры соединений и в дальнейшем сфокусировать синтетические усилия на наиболее перспективных целевых молекулах. В общей сложности в рамках работы была оптимизирована геометрия и определены энергетические параметры для более чем 25 структур, число атомов в которых варьировалось от 30 до 45. Осуществление подобных объемов квантово-химических расчетов на практике выполнимо лишь с использованием многопроцессорных суперкомпьютеров.

Перечень публикаций, содержащих результаты работы

Находятся в подготовке.