

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ТЕТРАГИДРИДОБОРАТ-ИОНА С 5,7-ДИНИТРО-8-ГИДРОКСИХИНОЛИНОМ И ЕГО АНИОНОМ****И.И. Устинов, И.В. Блохин, Ю.М. Атрощенко, И.В. Шахкельдян, К.И. Кобраков**

Илья Игоревич Устинов, Игорь Васильевич Блохин *, Юрий Михайлович Атрощенко,
Ирина Владимировна Шахкельдян

Кафедра химии, Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, пр. Ленина,
125, Тула, Российская Федерация, 300026

E-mail: bai2688@yandex.ru, blokhiniv@mail.ru *, reaktiv@tsput.ru, ira.shakhkeldyan@mail.ru

Константин Иванович Кобраков

Кафедра органической химии, Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии.
Дизайн. Искусство), ул. Садовническая, 33, стр. 1, Москва, Российская Федерация, 117997

E-mail: kobrakovk@mail.ru

Проведено квантово-химическое моделирование методом $DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ$ и $aug-cc-pVTZ$ реакции 5,7-динитро-8-гидроксихинолина и его аниона с тетрагидридоборат-ионом в газовой фазе и воде. Установлена геометрия субстратов, переходных состояний и продуктов реакции – гидридных σ -аддуктов. Показано, что в газовой фазе наименьшее значение полной энергии имеет структура исходного вещества, в которой атом водорода гидроксигруппы образует водородную связь с атомом кислорода соседней нитрогруппы, а в водной среде – биполярный ион, образующийся при присоединении протона к атому азота гетероцикла. Расчет зарядов на атомах позволил установить, что наиболее вероятными реакционными центрами для атаки нуклеофила в молекуле и анионе 5,7-динитро-8-гидроксихинолина являются атомы углерода в положении 6 и 8. Расчет полных энергий гидридных σ -аддуктов показывает, что наиболее устойчивыми в газовой фазе являются продукты присоединения гидрид-иона к атомам углерода C6 и C8, а в воде – в положение C6 молекулы 5,7-динитро-8-гидроксихинолина. Более высокая стабильность структуры, образующиеся при атаке нуклеофила в положение C6, объясняется сохранением планарности системы и стабилизацией за счет водородной связи с атомом кислорода нитрогруппы. Продукты присоединения гидрид-иона к аниону изучаемого субстрата имеют значительно более высокие значения полной энергии. Установлены структуры переходных состояний, образующихся по механизму гидридного переноса, при атаке тетрагидридоборат-иона в положение C6 5,7-динитро-8-гидроксихинолина и его аниона в водной среде, что позволяет судить об аксиальной атаке тетрагидридоборат-иона. Установлено, что в случае нейтрального субстрата энергии активации имеют значительно более низкие значения, чем в случае аниона. Все реакции являются экзотермическими.

Ключевые слова: метод DFT, 5,7-динитро-8-гидроксихинолин, таутомерия, тетрагидридоборат-ион, гидридный аддукт, переходное состояние, механизм гидридного переноса

QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF INTERACTION OF TETRAHYDRIDEBORATE ION WITH 5,7-DINITRO-8-HYDROXYQUINOLINE AND ITS ANION

I.I. Ustinov, I.V. Blokhin, Yu.M. Atroshchenko, I.V. Shakhkel'dyan, K.I. Kobrakov

И'я I. Ustinov, Игор' V. Blokhin *, Юрий M. Atroshchenko, Ирина V. Shakhkel'dyan

Department of Chemistry, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University, Lenin ave., 125, Tula, 300026, Russia

E-mail: bai2688@yandex.ru, blokhiniv@mail.ru *, reaktiv@tsput.ru, ira.shakhkeldyan@mail.ru

Konstantin I. Kobrakov

Department of Organic Chemistry, Russian State University named after A.N. Kosygin (Technology, Design, Art), Sadovnicheskaya st., 33, 1, Moscow, 117997, Russia

E-mail: kobrakovk@mail.ru

Quantum-chemical modeling by the DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ and aug-cc-pVTZ methods of the reaction of 5,7-dinitro-8-hydroxyquinoline and its anion with a tetrahydridoborate ion in the gas phase and water was carried out. The geometry of substrates, transition states, and reaction products - hydride σ -adducts was established. It is shown that in the gas phase, the structure of the initial substance in which the hydrogen atom of the hydroxy group forms a hydrogen bond with the oxygen atom of the neighboring nitro group in the gas phase has the lowest value of the total energy, and in the aqueous medium it is the bipolar ion formed upon the addition of the proton to the nitrogen atom of the heterocycle. Calculation of charges on atoms made it possible to establish that carbon atoms in the 6 and 8 positions are the most probable reaction centers for the attack of the nucleophile in the molecule and the anion of 5,7-dinitro-8-hydroxyquinoline. The calculation of the total energies of hydride σ -adducts shows that the addition products of the hydride ion to carbon atoms of C6 and C8 are the most stable in the gas phase, and in water to the position of C6 of the 5,7-dinitro-8-hydroxyquinoline molecule. The higher stability of the structure formed during the attack of the nucleophile in the C6 position is explained by the preservation of the planarity of the system and stabilization due to the hydrogen bond with the oxygen atom of the nitro group. The products of hydride-ion addition to the anion of the substrate under study have significantly higher total energy values. The structures of the transition states formed by the mechanism of hydride transfer are established when the tetrahydridoborate ion is attacked at the C6 position of 5,7-dinitro-8-hydroxyquinoline and its anion in the aqueous medium, which allows one to judge the axial attack of the tetrahydridoborate ion. It was found, that in the case of a neutral substrate, the activation energies are significantly lower than in the case of the anion. All reactions are exothermic.

Key words: DFT method, 5,7-dinitro-8-hydroxyquinoline, tautomerism, tetrahydrideborate ion, hydride adduct, transition state, hydride transfer mechanism

Для цитирования:

Устинов И.И., Блохин И.В., Атрощенко Ю.М., Шахкельдян И.В., Кобраков К.И. Квантово-химическое моделирование взаимодействия тетрагидридоборат-иона с 5,7-динитро-8-гидроксихинолином и его анионом. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 1. С. 11–19

For citation:

Ustinov I.I., Blokhin I.V., Atroshchenko Yu.M., Shakhkel'dyan I.V., Kobrakov K.I. Quantum-chemical modeling of interaction of Tetrahydrideborate ion with 5,7-dinitro-8-hydroxyquinoline and its anion. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 1. P. 11–19

ВВЕДЕНИЕ

Производные 8-гидроксихинолина находят широкое применение как лиганды при комплексообразовании с ионами металлов [1-5], являются антибактериальными и фунгицидными препара-

тами [6, 7], а также проявляют высокую биологическую активность [8, 9]. В связи с этим получение новых производных этого ряда представляется актуальной задачей [10-13]. Одним из путей функционализации нитропроизводных 8-гидроксихинолина является образование анионных σ -аддуктов с гид-

рид-ионом и последующее взаимодействие их с электрофильными агентами. Так, реакция Манниха σ -аддукта 5,7-динитро-8-гидроксихинолина [14, 15] и взаимодействие с солями арилдиазония [16] идет по атомам углерода, связанным с нитрогруппами. В связи с этим целью работы было квантово-химическое моделирование образования указанных аддуктов при взаимодействии 5,7-динитро-8-гидроксихинолина с тетрагидридоборат-ионом. Для этого необходимо было решить следующие задачи:

1. Оптимизация молекулярной и электронной структуры предполагаемых субстратов реакции – 5,7-динитро-8-гидроксихинолина и его аниона с целью определения наиболее вероятного направления атаки нуклеофила.

2. Геометрическая оптимизация и расчет полных энергий вероятных продуктов модельных реакций 5,7-динитро-8-гидроксихинолина и его аниона с тетрагидридоборат-ионом – анионных σ -аддуктов.

3. Моделирование переходных состояний и расчет термодинамических и кинетических характеристик изучаемых реакций.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

Оптимизацию геометрических параметров исследуемых структур, расчет полной энергии и поиск переходных состояний проводили в программном пакете Firefly 8.2.0 [17] в рамках приближения теории функционала плотности с использованием гибридного трехпараметрического обменного функционала Беке [18] с корреляционным функционалом Ли-Янга-Парра [19] (B3LYP) [20] и базисных наборов Даннинга aug-cc-pVDZ [21] и aug-cc-pVTZ [22]. Полная оптимизация геометрии проводилась без ограничений по типу симметрии. Поиск переходных состояний осуществляли методом релаксированного сканирования по координате реакции, а локализацию переходных состояний проводили по алгоритму Бер-

ни. Все рассчитанные в данной работе структуры являются стационарными точками на ППЭ, что было подтверждено анализом теоретического колебательного спектра, рассчитанного из гессиана, при этом для минимумов на ППЭ диагонализированная матрица Гесса содержит только положительные члены, а для переходных состояний имеется единственная мнимая частота. Учет влияния растворителя – воды реализован в рамках континуальной модели PCM ($\epsilon = 78,36$) [23] при 298,15 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Таутомерия и образование внутримолекулярной водородной связи с атомом азота гетероцикла в некоторых производных 8-гидроксихинолина изучались ранее [24], в том числе методом DFT [25]. Выбор данного метода в нашем исследовании обусловлен тем, что расчеты геометрической структуры анионных σ -аддуктов ароматических нитросоединений хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа, например, для 9-нитроантрацена [26]. Кроме того, известно, что вычисления в рамках теории функционала плотности с использованием дважды и трижды валентно расщепленных базисов, дополненных диффузными и/или поляризационными функциями, отлично коррелируют с геометрическими параметрами и структурными индексами ароматичности нитросоединений бензольного ряда [27]. На начальном этапе работы нами было изучено электронное и пространственное строение 5,7-динитро-8-гидроксихинолина. Была проведена геометрическая оптимизация двух ротамеров изучаемой молекулы (структуры 1 и 2), оксихинолят-аниона 3, а также биполярного иона 4, образующегося в результате переноса протона к атому азота гетероцикла, в газовой фазе и в воде методом DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ (схема 1). Для повышения точности расчета полная энергия оптимизированных структур 1-4 была вычислена в трехэкспонентном базисе aug-cc-pVTZ (табл. 1).

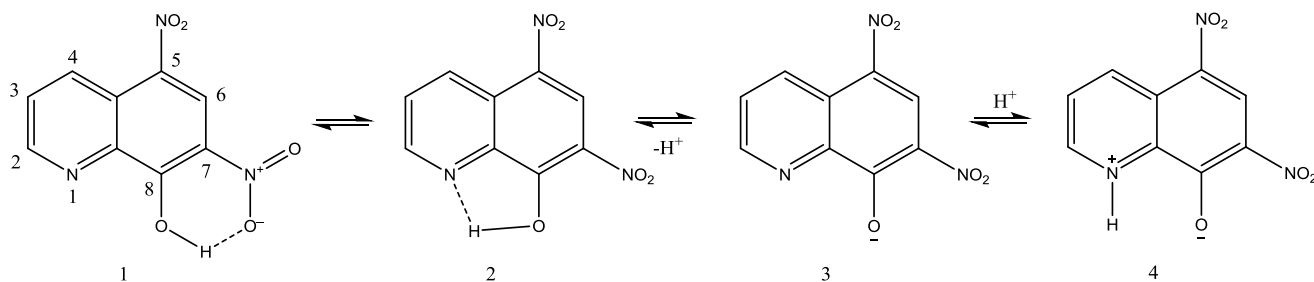


Схема 1
Scheme 1

Таблица 1

Полные энергии изучаемых структур 1-4 в газовой фазе и воде, рассчитанные методом DFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ
 Table 1. The total energy of the studied structures 1-4 in the gas phase and water, calculated by the method of DFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ

Структура	Газовая фаза		Вода	
	Полная энергия, Хартри	Относительная полная энергия*, кДж/моль	Полная энергия, Хартри	Относительная полная энергия*, кДж/моль
1	-886,4833684	56,81	-886,4991672	15,33
2	-886,4809847	63,07	-886,4993314	14,90
3	-885,9692936	1406,51	-886,0509785	1192,05
4	-886,4703463	91,00	-886,5050063	0,00

Примечание: *Полная энергия наиболее устойчивой структуры принята за ноль

Note: *The total energy of the most stable structure is taken as zero

Как показали расчеты (табл. 1), в газовой фазе наиболее стабильными являются структуры 5,7-динитро-8-гидроксихинолина 1 и 2, стабилизированные внутримолекулярными водородными связями. Большую стабильность ротамера с водородной связью с атомом кислорода нитрогруппы в положении C7 (1) можно объяснить более прочной водородной связью (длина связи 1,665 Å), тогда как при образовании связи с атомом азота пиридинового ядра последняя составляет 1,942 Å, что несколько больше, чем в структуре 1. Интересным оказалось, что в воде разница в энергии указанных ротамеров 1 и 2 значительно менее существенна, чем в газовой фазе.

Расчеты в водной среде показали, что наиболее низкую полную энергию имеет биполярный ион 4, образование которого, вероятно, происходит под влиянием растворителя, выступающего в качестве переносчика протона (схема 1).

Оксихинолят-анион 3 имеет значительно большую энергию, чем структуры 1, 2 и 4 как в газовой фазе, так и в воде. Это, очевидно, связано с наличием двух соседних электроотрицательных центров – атома азота гетероцикла и атома кислорода нитрогруппы, затрудняющих отрыв протона. Тем не менее в воде анион 3 на 214 кДж/моль более стабилен, чем в газовой фазе, что также объясняется сольватационным эффектом.

Таблица 2

Заряды по Малликену и NBO заряды в структурах 1-4 в газовой фазе и воде, рассчитанные методом DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ

Table 2. Mulliken and NBO charges in structures 1-4 in the gas phase and water, calculated by the DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ method

Атом	Соединение							
	Газовая фаза							
	по Малликену				NBO			
	1	2	3	4	1	2	3	4
N1	-0,25	-0,37	-0,26	-0,07	-0,44	-0,51	-0,45	-0,48
C2	0,30	0,15	0,28	0,63	0,07	0,09	0,03	0,08
C3	0,52	0,53	0,48	0,40	-0,23	-0,24	-0,27	-0,26
C4	1,19	1,19	1,10	1,12	-0,20	-0,15	-0,22	-0,14
C5	0,10	-0,36	0,15	0,11	0,04	0,17	-0,01	-0,01
C6	1,64	2,14	1,90	1,90	-0,16	-0,20	-0,16	-0,14
C7	-1,07	-0,24	-0,25	-0,02	-0,01	0,01	-0,05	-0,03
C8	0,49	0,37	-0,48	-0,52	0,43	0,42	0,47	0,44
	Вода							
	по Малликену				NBO			
	1	2	3	4	1	2	3	4
N1	-0,31	-0,38	-0,34	-0,07	-0,47	-0,51	-0,49	-0,46
C2	0,26	0,12	0,26	0,60	0,08	0,10	0,05	0,13
C3	0,52	0,64	0,49	0,41	-0,22	-0,22	-0,24	-0,23
C4	1,20	1,15	1,13	1,16	-0,19	-0,15	-0,20	-0,13
C5	0,03	-1,02	0,09	0,07	0,05	0,19	0,01	0,01
C6	1,72	2,07	1,93	1,95	-0,15	-0,19	-0,15	-0,13
C7	-1,14	-0,24	-0,35	-0,20	0,00	0,01	-0,04	-0,03
C8	0,65	0,63	-0,21	-0,37	0,45	0,43	0,48	0,46

Для определения наиболее вероятного места атаки тетрагидридоборат-иона нами были проанализированы заряды на атомах в изучаемых субстратах 1-4 (табл. 2), рассчитанные в двухэкспонентном базисе aug-cc-pVDZ.

Как видно из табл. 2, наибольшие положительные заряды по Малликену как в газовой фазе, так и в воде находятся на атомах углерода С6, С4, С3, С2, тогда как NBO анализ указывает на атом углерода С8, как наиболее вероятное место атаки нуклеофила. Таким образом, используя данные индексы реакционной способности, невозможно сделать однозначный вывод о месте присоединения гидрид-иона. В связи с этим нами была проведена геометрическая оптимизация и расчет полных энергий всех предполагаемых продуктов реакции – анионных σ -аддуктов в газовой фазе и воде в двухэкспонентном базисе. Как показали результаты, присоединение гидрид-иона к ароматическому ядру пиридина (положения С4, С3 и С2) приводит к сильному искажению планарности ароматической системы хинолина и значительно повышению полной энергии системы, поэтому мы посчитали нецелесообразным дальнейшее рассмотрение данных структур. Таким образом, мы определили, что наиболее вероятными центрами нуклеофильной атаки будут являться атомы углерода С6 и С8.

Опираясь на полученные данные, можно предположить образование следующих изоэлектронных однозарядных (схема 2) и двухзарядных (схема 3) гидридных σ -аддуктов 5,7-динитро-8-гидроксихинолина.

Структуры 5-7 образуются при атаке нуклеофила в положение 6 молекулы или биполярно

го иона субстрата, тогда как анионы 8, 9 – при присоединении гидрид иона в положение С8 молекулы или цвиттер-иона.

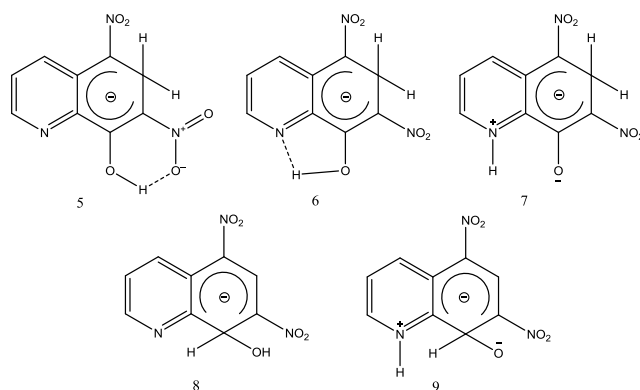


Схема 2
Scheme 2

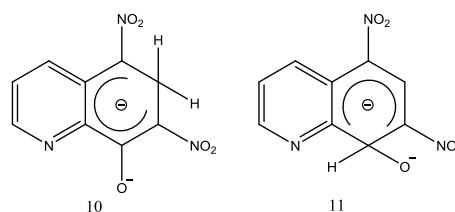


Схема 3
Scheme 3

Образование аддуктов 10, 11 следует ожидать при атаке тетрагидридоборат иона в положения 6 и 8 оксихинолят-аниона, соответственно.

Полные энергии оптимизированных анионных σ -аддуктов 5,7-динитро-8-гидроксихинолина 5-11 были дополнительно рассчитаны методом DFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ в газовой фазе и воде. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Полные энергии анионных σ -аддуктов в газовой фазе и воде, рассчитанные методом DFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ
Table 3. The total energies of anionic σ -adducts in the gas phase and water, calculated by the DFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ method

Структура	Газовая фаза		Вода	
	Полная энергия, Хартри	Относительная полная энергия*, кДж/моль	Полная энергия, Хартри	Относительная полная энергия*, кДж/моль
5	-887,1716336	209,23	-887,2513250	0
6	-887,1659050	224,27	-887,2480538	8,59
7	-887,1538945	255,80	-887,2505541	2,02
8	-887,1720534	208,13	-887,2498045	3,99
9	-887,1698481	213,92	-887,2108658	106,23
10	-886,5112319	1943,11	-886,7836317	1227,93
11	-886,4710936	2048,50	-886,7460494	1326,60

*Полная энергия наиболее устойчивой структуры принята за ноль

* The total energy of the most stable structure is taken as zero

Как видно из данных табл. 3, в газовой фазе наиболее устойчивыми структурами являются анионы 5 и 8, образовавшиеся при присоединении гидрид-иона в положения С6 и С8 соответственно. Разница в их энергии составляет всего лишь 1,10 кДж/моль. Однако в водной среде продукт присоединения гидрид-иона в положение С6 (структура 5) имеет наименьшее значение полной энергии. Анализ геометрии показывает, что более высокую стабильность данной структуры 5 можно объяснить сохранением планарности системы (торсионные углы С8а-С4а-С5-С6 и С8а-С8-С7-С6 равны соответственно $-0,340$ и $-0,665^\circ$) и стабилизацией за счет водородной связи с атомом кислорода нитрогруппы (длина связи $1,600 \text{ \AA}$). Интересно отметить также, что ротамер 6 с альтернативной водородной связью менее стабилен как в газовой фазе, так и в воде.

Меньшую стабильность аддукта 8 в водной среде можно объяснить отсутствием водородной связи атома водорода гидроксильной группы с кислородом нитрогруппы вследствие изменения типа гибридизации атома углерода С8, а также нарушением планарности шестичленного цикла (торсионные углы С5-С4а-С8а-С8 и С5-С6-С7-С8 равны соответственно $7,364$ и $-8,295^\circ$). Эндациклический угол при sp^3 -гибридизованном атоме углерода оказался почти на 2° ближе к стандартному углу при sp^3 -гибридизованном атоме углерода, чем в случае структуры 5.

σ -Аддукт 9, являющийся продуктом присоединения гидрид-иона к биполярному иону, проявляет низкую стабильность как в газовой фазе, так и в воде. Интересным является тот факт, что при оптимизации в газовой фазе атом водорода, связанный с азотом гетероцикла, переходит к отрицательно заряженному атому кислорода. Таким образом, структура 9 превращается в структуру 8. Дианионы 10-11 имеют значительно более высокие значения полной энергии как в газовой фазе, так и в воде (табл. 3).

Реакции восстановления органических соединений комплексными гидридами изучены достаточно подробно [28]. С точки зрения исследования механизма гидридного переноса особый интерес имеют работы, посвященные восстановлению циклических кетонов [29], представляющих собой жесткие структуры, так же, как и в нашем примере. Нам удалось смоделировать некоторые переходные состояния, возникающие при атаке тетрагидридоборат иона на атом углерода С6 исследуемых субстратов 1-3 в водной среде.

Структура переходного состояния, рассчитанная в двухэкспонентном базисе, при взаимодействии тетрагидридоборат-иона с молекулой 5,7-динитро-8-гидроксихинолина (1) в водной среде представлена на рисунке в качестве примера.

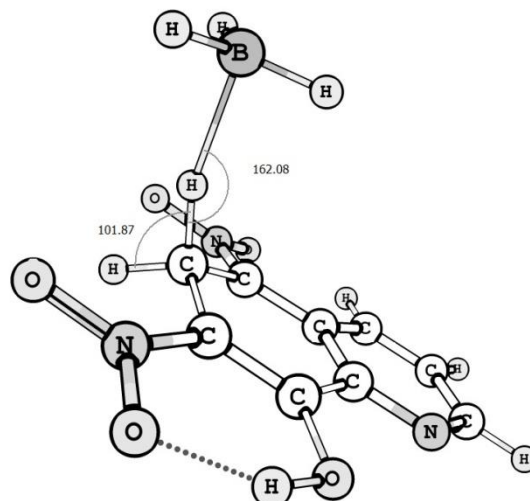


Рис. Структура переходного состояния при взаимодействии тетрагидридоборат-иона с молекулой 5,7-динитро-8-гидроксихинолина (1) в воде

Fig. The structure of the transition state at the interaction of tetrahydridoborate ion with a molecule of 5,7-dinitro-8-hydroxyquinoline (1) in water

Как видно из рисунка, угол Н-С6-Н в предполагаемой структуре переходного состояния составляет $101,87^\circ$, что говорит об аксиальной атаке нуклеофила. Интересно, что разрывающаяся связь В-Н и образующаяся С-Н не лежат на одной прямой, а угол С6-Н-В составляет $162,08^\circ$. При этом происходит значительное искажение планарности ароматической системы. Торсионные углы С8а-С4а-С5-С6 и С8а-С8-С7-С6 составляют соответственно $8,035$ и $-2,536^\circ$, что несколько больше, чем в предполагаемом продукте реакции – анионном σ -аддукте 5.

Полные энергии переходных состояний, мнимые частоты, энергии активации и изменения энтальпии изученных модельных реакций представлены в табл. 4.

Как видно из данных табл. 4, атака нуклеофила в положение С6 ротамера 1 имеет в два раза меньшее значение энергии активации, чем в случае молекулы 2, в которой атом водорода гидроксильной группы образует водородную связь с азотом гетероцикла. Энергетический барьер, возникающий при присоединении гидрид-иона к оксихиолят-иону 3, оказался значительно выше, чем в случае структур 1 и 2. Все реакции являются экзотермическими.

Таблица 4

Характеристики переходных состояний, энергии активации и изменения энтальпии изучаемых реакций, рассчитанные методом DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ
 Table 4. Characteristics of transition states, activation energy and changes in the enthalpy of the studied reactions, calculated by the DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ method

Реакция	Сумма относительных полных энергий реагентов, кДж/моль	Относительная полная энергия переходного состояния, кДж/моль	Мнимая частота, см ⁻¹	Сумма относительных полных энергий продуктов, кДж/моль	Энергия активации, кДж/моль	Изменение энтальпии, кДж/моль
1 + ВН ₄ ⁻ → 5 + ½В ₂ Н ₆	0,00*	8,93	-43,38	-74,77	8,93	-74,77
2 + ВН ₄ ⁻ → 6 + ½В ₂ Н ₆	0,23	18,20	-43,68	-65,28	17,97	-65,51
3 + ВН ₄ ⁻ → 10 + ½В ₂ Н ₆	1171,49	1236,13	-55,89	1149,10	64,64	-22,39

* Сумма полных энергий принята за ноль

* The sum of the total energies is taken as zero

ВЫВОДЫ

В результате проведенных квантово-химических расчетов методом DFT/B3LYP можно сделать следующие выводы:

1. В газовой фазе наиболее стабильной формой молекулы 5,7-динитро-8-гидроксинолина является структура, в которой атом водорода гидроксигруппы образует водородную связь с атомом кислорода соседней нитрогруппы, а в водной среде – биполярный ион, образующийся при присоединении протона к атому азота гетероцикла. Расчет зарядов на атомах показал, что наиболее вероятными реакционными центрами для атаки тетрагидридоборат-иона в молекуле и анионе 5,7-динитро-8-гидроксинолина являются атомы углерода в положении б и 8.

2. Расчет полных энергий предполагаемых продуктов реакции – гидридных σ-аддуктов показывает, что наиболее устойчивым в газовой фазе является продукт присоединения гидрид-иона к атомам углерода С6 и С8, а в воде – в положение С6. Двухзарядные σ-аддукты имеют более высокие значения полной энергии.

3. Установлены структуры переходных состояний, образующихся по механизму гидридного переноса, при атаке тетрагидридоборат иона в положение С6 5,7-динитро-8-гидроксинолина и его аниона в водной среде. Установлено, что в случае нейтрального субстрата энергии активации имеют значительно более низкие значения. Все реакции являются экзотермическими.

ЛИТЕРАТУРА

- Daniel S., Babu P.E., Rao T.P. Preconcentrative separation of palladium (II) using palladium (II) ion-imprinted polymer particles formed with different quinoline derivatives and evaluation of binding parameters based on adsorption isotherm models. *Talanta*. 2005. V. 65. N 2. P. 441-452. DOI: 10.1016/j.talanta.2004.06.02.
- Zhao Q., Jiang C.-Y., Shi M., Li F.-Y., Yi T., Cao Y., Huang C.-H. Synthesis and photophysical, electrochemical, and electrophosphorescent properties of a series of iridium (III) complexes based on quinoline derivatives and different β-diketonate ligands. *Organomet.* 2006. V. 25. N 15. P. 3631-3638. DOI: 10.1021/om060037d.
- Gup R., Giziroglu E., Kirkan B. Synthesis and spectroscopic properties of new azo-dyes and azo-metal complexes derived from barbituric acid and aminoquinoline. *Dyes and Pigments*. 2007. V. 73. N 1. P. 40-46. DOI: 10.1016/j.dyepig.2005.10.005.
- Moon S. Y., Cha N. R., Kim Y. H., Chang S.-K. New Hg²⁺-selective chromo- and fluoroionophore based upon 8-hydroxyquinoline. *JOC*. 2004. V. 69. N 1. P. 181-183. DOI: 10.1021/jo034713m.
- Farruggia G., Iotti S., Prodi L., Montalti M., Zaccheroni N., Savage P.B., Trapani V., Sale P., Wolf F.I. 8-Hydroxyquinoline derivatives as fluorescent sensors for magnesium in living cells. *JACS*. 2006. V. 128. N 1. P. 344-350. DOI:

REFERENCES

- Daniel S., Babu P.E., Rao T.P. Preconcentrative separation of palladium (II) using palladium (II) ion-imprinted polymer particles formed with different quinoline derivatives and evaluation of binding parameters based on adsorption isotherm models. *Talanta*. 2005. V. 65. N 2. P. 441-452. DOI: 10.1016/j.talanta.2004.06.02.
- Zhao Q., Jiang C.-Y., Shi M., Li F.-Y., Yi T., Cao Y., Huang C.-H. Synthesis and photophysical, electrochemical, and electrophosphorescent properties of a series of iridium (III) complexes based on quinoline derivatives and different β-diketonate ligands. *Organomet.* 2006. V. 25. N 15. P. 3631-3638. DOI: 10.1021/om060037d.
- Gup R., Giziroglu E., Kirkan B. Synthesis and spectroscopic properties of new azo-dyes and azo-metal complexes derived from barbituric acid and aminoquinoline. *Dyes and Pigments*. 2007. V. 73. N 1. P. 40-46. DOI: 10.1016/j.dyepig.2005.10.005.
- Moon S. Y., Cha N. R., Kim Y. H., Chang S.-K. New Hg²⁺-selective chromo- and fluoroionophore based upon 8-hydroxyquinoline. *JOC*. 2004. V. 69. N 1. P. 181-183. DOI: 10.1021/jo034713m.
- Farruggia G., Iotti S., Prodi L., Montalti M., Zaccheroni N., Savage P.B., Trapani V., Sale P., Wolf F.I. 8-Hydroxyquinoline derivatives as fluorescent sensors for magnesium in living cells. *JACS*. 2006. V. 128. N 1. P. 344-350. DOI:

- 10.1021/ja056523u.
6. **Abd-El-Aziz A.S., El-Agrody A.M., Bedair A.H., Corkery T.C., Ata A.** Synthesis of hydroxyquinoline derivatives, aminohydroxychromene, aminocoumarin and their antibacterial activities. *Heterocycles*. 2004. V. 63. N 8. P. 1793-1812. DOI: 10.3987/COM-04-10089.
 7. **Musiol R., Jampilek J., Buchta V., Silva L., Niedbala H., Podeszwa B., Palka A., Majerz-Maniecka K., Oleksyn B., Polanski J.** Antifungal properties of new series of quinoline derivatives. *Bioorg. Med. Chem.* 2006. V. 14. N 10. P. 3592-3598. DOI: 10.1016/j.bmc.2006.01.016.
 8. **Colotta V., Catarzi D., Varano F., Capelli F., Lenzi O., Filacchioni G., Martini C., Trincavelli L., Ciampi O., Pugliese A.M.** New 2-arylpyrazolo [3, 4-c] quinoline derivatives as potent and selective human A3 adenosine receptor antagonists. Synthesis, pharmacological evaluation, and ligand-receptor modeling studies. *J. Med. Chem.* 2007. V. 50. N 17. P. 4061-4074. DOI: 10.1021/jm070123v.
 9. **Musiol R., Jampilek J., Kralova K., Richardson D.R., Kalinowski D., Podeszwa B., Finster J., Niedbala H., Palka A., Polanski J.** Investigating biological activity spectrum for novel quinoline analogues. *Bioorg. Med. Chem.* 2007. V. 15. N 3. P. 1280-1288. DOI: 10.1016/j.bmc.2006.11.020.
 10. **Bastrakov M.A., Starosotnikov A.M., Fedyanin I.V., Kachala V.V., Shevelev S.A.** 5-Nitro-7,8-furoxanoquinoline: A new type of fused nitroarenes possessing Diels-Alder reactivity. *Mendeleev Commun.* 2014. V. 24. N 4. P. 203-205. DOI: 10.1016/j.mencom.2014.06.004.
 11. **Устинов И.И., Блохин И.В., Шумский А.Н., Федянин И.В., Страшнов П.В., Рябов М.А., Атрошенко Ю.М., Шахкельдян И.В.** Взаимодействие 5,7-динитро-8-хлорхинолина с σ -дикарбонильными соединениями. *ЖОрХ*. 2017. Т. 53. № 4. С. 552-556.
 12. **Бастраков М.А., Леонов А.И., Старосотников А.М., Федянин И.В., Шевелев С.А.** 8-R-5,7-Динитрохинолины в реакциях [3+2]-циклоприсоединения с N-метилазометинилидом. *Изв. АН. Сер. хим.* 2013. № 4. С. 1051-1051.
 13. **Starosotnikov A.M., Nikol'skiy V.V., Borodulya A.N., Kachala V.V., Bastrakov M.A., Solkan V.N., Shevelev S.A.** Synthesis and Functionalization of 5, 7-Dinitroquinoline and Its N-Oxide. *Asian J. Org. Chem.* 2016. V. 5. N 5. P. 685-690. DOI: 10.1002/ajoc.201600065.
 14. **Медведева А.Ю., Якунина И.Е., Атрошенко Ю.М., Шумский А.Н., Блохин И.В.** Гидридные аддукты динитрохинолинов в мультикомпонентной реакции Манниха. *ЖОрХ*. 2011. Т. 47. № 11. С. 1696-1699.
 15. **Якунина И.Е., Шахкельдян И.В., Атрошенко Ю.М., Рыбакова А.С., Троицкий Н.А., Шувалова Е.В.** Синтез структурных аналогов цитизина конденсацией по Манниху анионного аддукта 5,7-динитро-8-гидроксихинолина. *ЖОрХ*. 2005. Т. 41. № 8. С. 1259-1260.
 16. **Устинов И.И., Блохин И.В., Атрошенко Ю.М., Шахкельдян И.В., Рябов М.А., Шумский А.Н.** Анионные аддукты динитрохинолинов в реакции с тетрафторборатом фенилдиазония. *Изв. ТулГУ. Естеств. науки.* 2016. № 2-3. С. 3-10.
 17. **Granovsky A.A.** Firefly version 8.0. 2016. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
 18. **Zhao Y., Truhlar D.G.** Density functionals with broad applicability in chemistry. *Accounts Chem. Res.* 2008. V. 41. N 2. P. 157-167. DOI: 10.1021/ar700111a.
 19. **Lee C., Yang W., Parr R.G.** Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. N 2. P. 785. 10.1021/ja056523u.
 6. **Abd-El-Aziz A.S., El-Agrody A.M., Bedair A.H., Corkery T.C., Ata A.** Synthesis of hydroxyquinoline derivatives, aminohydroxychromene, aminocoumarin and their antibacterial activities. *Heterocycles*. 2004. V. 63. N 8. P. 1793-1812. DOI: 10.3987/COM-04-10089.
 7. **Musiol R., Jampilek J., Buchta V., Silva L., Niedbala H., Podeszwa B., Palka A., Majerz-Maniecka K., Oleksyn B., Polanski J.** Antifungal properties of new series of quinoline derivatives. *Bioorg. Med. Chem.* 2006. V. 14. N 10. P. 3592-3598. DOI: 10.1016/j.bmc.2006.01.016.
 8. **Colotta V., Catarzi D., Varano F., Capelli F., Lenzi O., Filacchioni G., Martini C., Trincavelli L., Ciampi O., Pugliese A.M.** New 2-arylpyrazolo [3, 4-c] quinoline derivatives as potent and selective human A3 adenosine receptor antagonists. Synthesis, pharmacological evaluation, and ligand-receptor modeling studies. *J. Med. Chem.* 2007. V. 50. N 17. P. 4061-4074. DOI: 10.1021/jm070123v.
 9. **Musiol R., Jampilek J., Kralova K., Richardson D.R., Kalinowski D., Podeszwa B., Finster J., Niedbala H., Palka A., Polanski J.** Investigating biological activity spectrum for novel quinoline analogues. *Bioorg. Med. Chem.* 2007. V. 15. N 3. P. 1280-1288. DOI: 10.1016/j.bmc.2006.11.020.
 10. **Bastrakov M.A., Starosotnikov A.M., Fedyanin I.V., Kachala V.V., Shevelev S.A.** 5-Nitro-7,8-furoxanoquinoline: A new type of fused nitroarenes possessing Diels-Alder reactivity. *Mendeleev Commun.* 2014. V. 24. N 4. P. 203-205. DOI: 10.1016/j.mencom.2014.06.004.
 11. **Ustinov I.I., Blokhin I.V., Atroshchenko Y.M., Shakhkel'dyan I.V., Shumskii A.N., Fedyanin I.V., Strashnov P.V., Ryabov M.A.** Reaction of 8-chloro-5,7-dinitroquinoline with β -dicarbonyl compounds. *Russ. J. Org. Chem.* 2017. V. 53. N 4. P. 557-561. DOI: 10.1134/S1070428017040091.
 12. **Bastrakov M., Leonov A., Starosotnikov A., Fedyanin I., Shevelev S.** 8-R-5,7-Dinitroquinolines in [3+2] cycloaddition reactions with N-methylazomethine ylide. *Russ. Chem. Bull.* 2013. V. 62. N 4. P. 1052-1059. DOI: 10.1007/s11172-013-0141-y.
 13. **Starosotnikov A.M., Nikol'skiy V.V., Borodulya A.N., Kachala V.V., Bastrakov M.A., Solkan V.N., Shevelev S.A.** Synthesis and Functionalization of 5, 7-Dinitroquinoline and Its N-Oxide. *Asian J. Org. Chem.* 2016. V. 5. N 5. P. 685-690. DOI: 10.1002/ajoc.201600065.
 14. **Medvedeva A.Y., Yakunina I.E., Atroshchenko Yu.M., Shumskii A.N., Blokhin I.V.** Hydride adducts of dinitroquinolines in multicomponent Mannich reaction. *Russ. J. Org. Chem.* 2011. V. 47. N 11. P. 1733-1737. DOI: 10.1134/S1070428011110145.
 15. **Yakunina I.E., Shakhkel'dyan I.V., Atroshchenko Y.M., Rybakova A.S., Troitskii N.A., Shvalova E.V.** Synthesis of cytosine structural analogs by mannich condensation of 5,7-dinitro-8-hydroxyquinoline anionic adduct. *Russ. J. Org. Chem.* 2005. V. 41. N 8. P. 1238-1239. DOI: 10.1007/s11178-005-0327-3.
 16. **Ustinov I.I., Blokhin I.V., Atroshchenko Ju.M., Shakhkel'djan I.V., Ryabov M.A., Shumskii A.N.** Anionic adducts of dinitroquinolines in reaction with phenyl diazonium tetrafluoroborate. *Izv. TulGU. Estestv. Nauki.* 2016. N 2-3. P. 3-10 (in Russian).
 17. **Granovsky A.A.** Firefly version 8.0. 2016. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
 18. **Zhao Y., Truhlar D.G.** Density functionals with broad applicability in chemistry. *Accounts Chem. Res.* 2008. V. 41. N 2. P. 157-167. DOI: 10.1021/ar700111a.
 19. **Lee C., Yang W., Parr R.G.** Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. N 2. P. 785.

- DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.
20. **Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J.** Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. N 45. P. 11623-11627. DOI: 10.1021/j100096a001.
 21. **Dunning Jr T.H.** Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. N 2. P. 1007-1023. DOI: 10.1063/1.456153.
 22. **Kendall R.A., Dunning Jr T.H., Harrison R.J.** Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. N 9. P. 6796-6806. DOI: 10.1063/1.462569.
 23. **Tomasi J., Mennucci B., Cammi R.** Quantum mechanical continuum solvation models. *Chem. Rev.* 2005. V. 105. N 8. P. 2999-3094. DOI: 10.1021/cr9904009.
 24. **Karpińska G., Mazurek A., Dobrowolski J.** On tautomerism and substituent effect in 8-hydroxyquinoline-derived medicine molecules. *THEOCHEM.* 2010. V. 961. P. 101-106. DOI: 10.1016/j.theochem.2010.09.006.
 25. **Shchavlev A.E., Pankratov A.N., Shalabay A.V.** DFT computational studies on rotation barriers, tautomerism, intramolecular hydrogen bond, and solvent effects in 8-hydroxyquinoline. *Int. J. Quantum Chem.* 2006. V. 106. N 4. P. 876-886. DOI: 10.1002/qua.20759.
 26. **Блохин И.В., Никишина М.Б., Атрощенко Ю.М., Шахкельдян И.В.** Молекулярная и электронная структура анионного σ -аддукта Мейзенгеймера 9-нитроантрацена по данным расчетов методом DFT/B3LYP. *Изв. ТулГУ. Естеств. науки.* 2018. № 1. С. 29-36.
 27. **Omelchenko I.V., Shishkin O.V.** Basis set effects on the structure of isomeric nitroanilines: the role of basis set expansion, additional diffuse and polarization functions within the frame of DFT and MP2 approaches. *Funct. mater.* 2017. V. 24. N 2. P. 270-277. DOI: 10.15407/fm24.02.270.
 28. **Репинская И.Б., Шварцберг М.С.** Избранные методы синтеза органических соединений. Новосибирск: Изд-во Новосибирского ун-та. 2000. 284 с.
 29. **White L.L., Kittredge K.W.** A Microwave-Assisted Reduction of Cyclohexanone Using Solid-State-Supported Sodium Borohydride. *J. Chem. Education.* 2005. V. 82. N 7. P. 1055. DOI: 10.1021/ed082p1055.
 20. **Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J.** Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. N 45. P. 11623-11627. DOI: 10.1021/j100096a001.
 21. **Dunning Jr T.H.** Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. N 2. P. 1007-1023. DOI: 10.1063/1.456153.
 22. **Kendall R.A., Dunning Jr T.H., Harrison R.J.** Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. N 9. P. 6796-6806. DOI: 10.1063/1.462569.
 23. **Tomasi J., Mennucci B., Cammi R.** Quantum mechanical continuum solvation models. *Chem. Rev.* 2005. V. 105. N 8. P. 2999-3094. DOI: 10.1021/cr9904009.
 24. **Karpińska G., Mazurek A., Dobrowolski J.** On tautomerism and substituent effect in 8-hydroxyquinoline-derived medicine molecules. *THEOCHEM.* 2010. V. 961. P. 101-106. DOI: 10.1016/j.theochem.2010.09.006.
 25. **Shchavlev A.E., Pankratov A.N., Shalabay A.V.** DFT computational studies on rotation barriers, tautomerism, intramolecular hydrogen bond, and solvent effects in 8-hydroxyquinoline. *Int. J. Quantum Chem.* 2006. V. 106. N 4. P. 876-886. DOI: 10.1002/qua.20759.
 26. **Blokhin I.V., Nikishina M.B., Atroshchenko Yu.M., Shakhkel'dyan I.V.** Molecular and electronic structure of anionic Meizenheimer 9-nitroanthracene σ -adduct according to DFT/B3LYP calculations. *Izv. TulGU. Estestv. Nauki.* 2018. N 1. P. 29-36 (in Russian).
 27. **Omelchenko I.V., Shishkin O.V.** Basis set effects on the structure of isomeric nitroanilines: the role of basis set expansion, additional diffuse and polarization functions within the frame of DFT and MP2 approaches. *Funct. mater.* 2017. V. 24. N 2. P. 270-277. DOI: 10.15407/fm24.02.270.
 28. **Repinskaya I.B., Shvartsberg M.S.** Selected methods for the synthesis of organic compounds. Novosibirsk: Izd-vo Novosibirskogo un-ta. 2000. 284 p.
 29. **White L.L., Kittredge K.W.** A Microwave-Assisted Reduction of Cyclohexanone Using Solid-State-Supported Sodium Borohydride. *J. Chem. Education.* 2005. V. 82. N 7. P. 1055. DOI: 10.1021/ed082p1055.

Поступила в редакцию 19.07.2018
Принята к опубликованию 29.10.2018

Received 19.07.2018
Accepted 29.10.2018