УДК547.874.14

А. І. Кархут, В. Т. Самборський, Х. Б. Болібрух, С. В. Половкович, В. П. Новіков
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра технології біологічно активних сполук,
фармації та біотехнології

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕГІОСЕЛЕКТИВНОСТІ ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ АЗО-БІС-2,4-ДИХЛОРО-1,3,5-ТРИАЗИНУ З ВІНІЛЬНИМИ ПОХІДНИМИ

© Кархут А. І., Болібрух Х. Б., Самборський В. Т., Половкович С. В., Новіков В. П., 2018

Досліджено взаємодію азо-біс-ціанурхлоридуз двома вінільнимим похідними – вінілетиловиметером та вінілацетатом. В обох випадках був виділений один з регіоізомерів інвертованої реакції Дільса-Альдера, однак у випадку вінілетилового етеру був виділений продукт атаки азозв'язку у β-положення вінільного фрагмента, а у випадку вінілацетату – у α-положення. Для дослідження причин такої регіоселективності були проведені термодинамічні розрахунки на M06-2X/6-31G (d, p) рівні. Для реакції моделювалось утворення двох можливих ізомерів циклоприєднання. Встановлено, що у випадку вінілетилового етеру утворюється термодинамічно та кінетично вигідний продукт, у випадку вінілацетату напрямок реакції контролюється кінетично, у той час, як енергії продуктів фактично однакові. Одержані ^{1}H-ЯМР спектри продуктів добре узгоджуються з GIAO модельованими та з результатами термодинамічних розрахунків. Склад та будова продуктів підтверджена ^{1}H-ЯМР, ІЧ- та УФ-спектроскопією та елементним аналізом.

Ключові слова: 1,3,5-триазин, реакція Дільса-Альдера, DFT-розрахунки.

A. I. Karkhut, Ch. B. Bolibrukh, V. T. Samborskyi, S. Polovkovych, V. P. Novikov

EXPERIMENTAL AND DFT STUDIES OF AZO-BIS-2,4-DICHLORO-1,3,5-TRIAZINE AND STYRENE INTERACTION

© Karkhut A. I., Bolibrukh Ch. B., Samborskyi V. T., Polovkovych S. V., Novikov V. P., 2018

An interaction of two vinyl derivatives – ethyl vinyl ether and vinyl acetate with azo-bis-cyanuric chloride was studied. In both cases one regioisomer of inverse Diels-Alder reaction was isolated. However, in the case of vinyl ethyl ether, the product of the azo-bond attack in the β-position of the vinyl fragment was isolated, and in the case of vinyl acetate the product of the α-position attack was isolated. To explain the reaction selectivity thermodynamic calculations on M06-2X/6-31G (d, p) level were performed. For both reactions, the formation of two possible cycloaddition isomers was modeled. It has been established that in the case of vinyl ethyl ether, a thermodynamically and kinetically advantageous product is formed, in the case of vinyl acetate the direction of the reaction is controlled kinetically, while the energy of possible products are practically the same. The obtained ^{1}H-NMR spectra of products are well consistent with GIAO modeling and with the results of thermodynamic calculations. Product structureswere confirmed by ^{1}H-NMR, IR, UV-Vis spectroscopy and elemental analysis.

Key words: 1,3,5-triazine, Diels-Alder reaction, DFT studies.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Реакція Дільса-Альдера широко застосовується в органічному синтезі, оскільки, використовуючи різноманітні дієни та дієнофіли, дає змогу утворювати шестичленні цикли в одну стадію [1]. Регіо- та стереоселективність цих реакцій часто є високою та може бути передбачена, використовуючи емпіричні правила [2–4], однак для цього часто використовуються методи молекулярного моделювання, що точно передбачають і кількісно описують цю селективність. Циклоприєднання належать до реакцій, що найлегше моделюються. На цьому етапі розвитку обчислювальної техніки найпривабливішими методами розрахунку є теорія функціонала густини (DFT) як в "чистому", так і у гібридному (з врахуванням точного HF-обміну) варіанті [5, 6]. DFT розрахунки з використанням сучасних функціоналів наближаються по точності до MP2, однак легше масштабуються, що робить їх методом вибору для розрахунку термодинамічних та спектральних характеристик невеликих (~100 атомів) молекул [7].

Азосполуки, особливо з електронодефіцитними замісниками, такими як 1,3,5-триазиновий цикл, можуть виступати дієнофілами у реакціях Дільса-Альдера. Азо-біс-ціанурхлорид був синтезований і описаний як активний аза-дієнофіл у реакціях з 1,3-карбодієнами з утворенням заміщених піридазинів [8]. Реакції з його участю становлять великий інтерес, оскільки 4,6-дихлоро-1,3,5-триазин є фрагментом, що легко функціоналізується та може бути сполучною ланкою для поєднання в одній молекулі різноманітних фрагментів та модифікування властивостей сполук. Крім того, ступінчастість заміщення атомів хлору у триазиновому ядрі легко контролюється температурними умовами та природою нуклеофілу [9]. У зв'язку з цим дослідження реакцій циклоприєднання азоцанурхлориду є актуальним завданням.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Обернена (IED) реакція Дільса-Альдера для азо-біс-ціанурхлориду **1** була описана при його взаємодії зі стиреном **2**, при цьому був виділений один з її регіоізомерів **(4)** [10]. Однак ретельний DFT-аналіз координат реакцій показав, що ця реакція завжди відбувається через проміжкове утворення продукту нормальної ДА реакції **3**, тобто насправді азо-біс-ціанурхлорид виконує тут роль лише формального дієну – спочатку він реагує як дієнофіл, а потім термодинамічно нестабільний продукт **3** через [3,3]-сігматропне перегрупування перетворюється у відповідний IED-ізомер **4** (Схема 1).

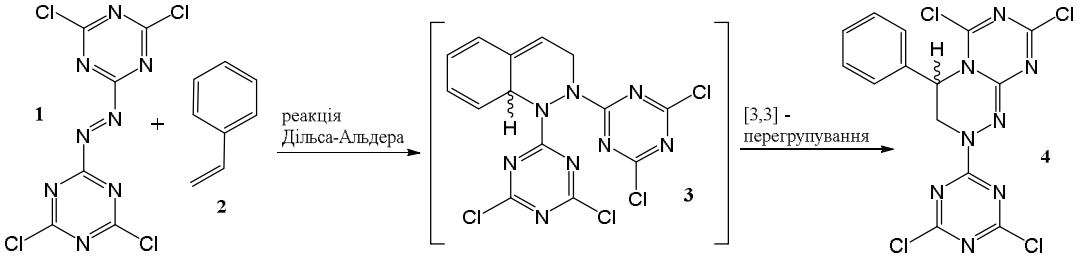

Схема 1

Тому було вирішено дослідити реакцію азо-біс-ціанурхлориду з ненасиченими сполуками, що не містять спряженої системи зв'язків та не можуть виступати дієнами самі, і встановити, чи може він виступати "істинним" дієном у IED реакції Дільса-Альдера.

Мета роботи – дослідити реакцію азо-біс-ціанурхлориду із вінільними похідними – вінілетиловиметером та вінілацетатом та дослідити її регіоселективність методами молекулярного моделювання.

Експериментальна частина. DFT-розрахунки були виконані програмою GAUSSIAN 09 [11] з використанням гібридного функціонала M06-2X [12] і базисного набору 6-31G (d, p) [13] у термодинамічних розрахунках включно з перехідними станами. ПМР-спектри моделювалися методом GIAOна B3LYP/6-311+G (2d, p)//B3LYP/6-31G (d, p) рівні. Ефект розчинника

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

(дихлорметан) враховувався з використанням моделі PCM (polarisablecontinuummedium) [14]. Для підтвердження досягнення стаціонарної точки і розрахунку термодинамічних параметрів оптимізованих структур були проведені частотні розрахунки на тому самому рівні теорії (досягнення мінімуму підтверджувалось відсутністю уявних частот молекули, досягнення перехідного стану – однією уявною частотою, що відповідає координаті реакції). Початкові геометрії перехідних станів вибирались після проведення сканів поверхонь потенційної енергії, перед вибором початкових геометрій продуктів проводився їх конфірмаційний аналіз. Порівняно стабільністю продуктів і перехідних станів використовувалась різниця їх енергій Гібса. Наведені повні енергії включно з ZPE були одержані для температури 298,15 К.

Індекси глобальної електрофільності ω та нуклеофільності N [15] розраховувались за такими рівняннями:

$$w = \frac{m^2}{2h};$$

$$N = \varepsilon_{HOMO} - \varepsilon_{HOMO\,(TCE)},$$

у яких μ та η – відповідно, електронегативність та хімічна жорсткість:

$$m = \frac{e_{HOMO} + e_{LUMO}}{2};$$

$$h = e_{LUMO} - e_{HOMO}.$$

ІЧ-спектри записували на спектрофотометрі “SPECORD M-80” в таблетках з KBr з діапазоном вимірювання 4000–400 $см^{-1}$. ^{1}Н-ЯМР-спектри записували на спектрометрі “VarianMercury” (400 MHz) ($CDCl_3$ та CD_3CN, хімічні зсуви ^{1}Н виражені у δ-шкалі щодо внутрішнього стандарту – тетраметилсилану, а інтегральні інтенсивності відповідають зробленим віднесенням). Елементний аналіз виконаний на стандартній апаратурі для мікроаналізу. Контроль за ходом реакції та індивідуальністю речовин проводили методом ТШХ на пластинках “Silufol UV-254”. Під час визначення температури топлення сполук поправка на виступаючий стовпчик ртуті не проводилася.

6,8-дихлоро-2-(4,6-дихлоро-1,3,5-триазин-2-іл)-4-етокси-3,4-дигідро-2Н-[1,3,5] триазино [2,1-с][1,2,4] триазин (6а)

Розчин 0,5 г (1,53 ммоль) 1,2-біс (4,6-дихлоро-1,3,5-триазин-2-іл) діазену **1** у 10 мл дихлорметану охолодили до -35 ^oC, додали кілька кристалів бутилгідрокситолуолу (іонолу) та попередньо охолоджений розчин 0,121 г (1,68 ммоль, 1,1 екв) вінілетилового етеру **5а** у 2 мл дихлорметану однією порцією. Реакційну масу витримували під час перемішування за цієї самої температури 10 хв, при цьому темно-червоний колір азоціанурхлориду **1** змінювався на свіло-жовте забарвлення продукту, після чого температуру піднімали до кімнатної, реакційну масу фільтрували через тонкий шар силікагелю, після чого розчинник відганяли у вакуумі. Додатково продукт може бути очищений перекристалізацією з бензолу. Вихід 68 %, світло-жовтий порошок, $T_{топл.}$=149-150 ^oC.

^{1}Н-ЯМР (400 МГц, CD_3CN), δ, м. ч. (*J*, Гц): 6,08ш. с. (1Н); 5,10; д. д. (13,7; 2,1; 1Н); 3,77 м. (2Н); 3,32д. д. (14,1; 1,2; 1Н); 1,11 т. (7,2х2; 3Н). ІЧ (KBr, $см^{-1}$): 1648, 1552 с, 1484 с, 1336, 1248, 1192, 1156, 1136, 1032, 984, 860.

Обчислено: $C_{10}H_8N_8Cl_4O$: C 30,18; H 2,03; N 28,15; Cl 35,63.

Знайдено: C 24,96; H 4,25; N 28,26; Cl35,51.

6,8-дихлоро-2-(4,6-дихлоро-1,3,5-триазин-2-іл)-3,4-дигідро-2Н-[1,3,5] триазино [2,1-с][1,2,4] триазин-3-іл ацетат (7b)

До розчину 0,5 г (1,53 ммоль) 1,2-біс (4,6-дихлоро-1,3,5-триазин-2-іл) діазену **1** у 10 мл діоксану додали кілька кристалів бутилгідрокситолуолу (іонолу) та 0,145 г (1,68 ммоль, 1,1 екв) вінілацетату **5b** однією порцією. Реакцію витримували при кипінні 4 год, при цьому інтенсивний

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

червоний колір реакційної маси змінювався на ледь жовтий, після чого діоксан відганяли у вакуумі, залишок розчиняли у хлороформі, фільтрували через шар силікагелю та упарювали у вакуумі. Вихід – 57 %, майже безбарвний порошок $T_{топл.}$= 167 – 168 ^{o}C.

^{1}Н-ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$), δ, м. ч. (*J*, Гц): 6,65 д. д. (5,6; 3,3; 1Н); 5,02 д. д. (10,2; 6,1; 1Н); 4,54д. д. (10,1; 3,6; 1Н);2,19с. (3Н); ІЧ (KBr, см$^{-1}$): 1752, 1656, 1584, 1544 с, 1484, 1328, 1256 с, 1232, 1192, 1036, 952, 868.

Обчислено: $C_{10}H_6N_8Cl_4O_2$: C 29,15; H 1,47; N 27,20; Cl 34,42.

Знайдено: C 29,26; H 1,53; N 27,32; Cl 34,29.

Виклад основного матеріалу та обговорення результатів. Для кількісної оцінки реакційної здатності реагентів була розрахована їх глобальна електрофільність*ω*, що показує стабільність енергії системи під час отримання електричного заряду ззовні, та нуклеофільність N (табл. 1). Ці величини дають змогу швидко оцінити взаємну активність реагентів та полярністьреакції циклоприєднання. Відповідно до класифікації Домінго [16, 17], азо-біс-ціанурхлорид з електрофільністю 4,39 є дуже активним електрофілом, що переважає по силі такі речовини, як азодикарбоновий естер та сим-тетразин. Натомість вінілетиловий етер можна зарахувати до дуже сильних нуклеофілів. Заміна етокси-групи на ацетокси істотно знижує нуклеофільність молекули і відповідно, її очікувану активність.

Таблиця 1

Глобальні індекси реакційної здатності реагентів

Сполука	ВЗМО, eV	НВМО, eV	ω	N
азо-біс-ціанурхлорид **1**	-7,90	-3,92	4,39	1,05
вініл-етиловий етер **5a**	-5,90	1,09	0,41	3,06
Вінілацетат **5b**	-6,82	-0,33	0,99	2,14

Реакція з вінілетиловим етером за кімнатної температури відбувається миттєво з утворенням великої кількості побічних продуктів; оптимальними умовами виявилась температура -30 – -35 ^{o}C, за якої реакція проходить за 10 хв з добрим виходом. Її хід контролюється після зникнення інтенсивно-червоного забарвлення азоціанурхлориду та зміни його на жовтий колір продукту. У попередніх дослідженнях азоціанурхлориду зручним розчинником для проведення циклоприєднань виявився хлороформ, що за рахунок своєї порівняно великої полярності сприяє проходженню реакцій з великою полярністю перехідних станів. Розчин азоціанурхлориду у хлороформі за кімнатної температури стабільний протягом кількох годин, що дає змогу проводити у ньому більшість реакцій Дільса-Альдера. Він може бути використаний як розчинник і для цієї реакції, однак продукт вимагає швидкого виділення, тому як розчинник зручно використовувати дихлорметан, у якому і азоціанурхлорид, і продукти його циклоприєднань значно стабільніші. Присутність вловлювачів вільних радикалів також виявилась необхідною. Найкращі результати були одержані з іонолом (2,6-дитретбулил-4-метилфенолом).

Вінілацетат виявився очікувано значно інертнішим щодо дії азоціанурхлориду. За 24 год у хлороформі реакційна маса знебарвлюється, однак продукту циклоприєднання виділити з неї не вдалось, так само не вдалось провести реакцію у дихлорметані при кипінні протягом 10 год. У зв'язку з цим як розчинник вибрали діоксан, що має достатньо високу температуру кипіння і який показав себе дуже стабільним щодо дії азоціанурхлориду як термічно, так і в умовах опромінення. У діоксані за температури кипіння за присутності іонолу реакція закінчується за 3–4 год, при цьому забарвлення азоціанурхлориду змінюється на ледь-жовтий колір продукту. Продукт додатково очищався пропусканням його розчину у хлороформі через тонкий шар силікагелю для зв'язування полярніших речовин, насамперед продуктів приєднання до азо-зв'язку по Міхаелю.

В обох випадках був виділений тільки один з ізомерів інвертованої реакції Дільса-Альдера. З метою визначення будови продуктів та причин такої регіоселективності був проведений DFT

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

розрахунок термодинамічних параметрів можливих шляхів реакції, а також моделювання спектрів продуктів. Термодинамічні параметри реакцій були досліджені, використовуючи гібридний функціонал M06-2X як один з найточніших на цей момент для термохімії та кінетики молекул, що не містять перехідних металів. Досліджені шляхи зображені на схемі 2.

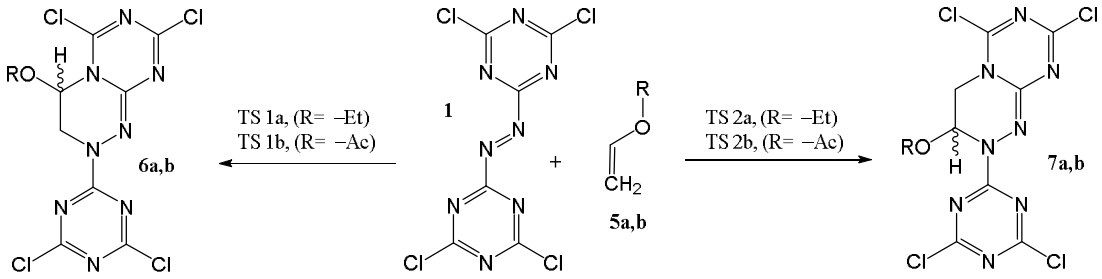

Схема 2

Виключна регіоселективність приєднання вінілетиловогоетеру зумовлена його канонічними формами – розподіл електронної густини направляє електрофільну атаку у β-положення. В азоціанурхлориду НВМО локалізована на азозв'язку, відповідно він є його електрофільним центром, що насамперед атакує нуклеофільний вінілетиловий етер. Відповідно, як бачимо зі схеми (рис. 1), перехідний стан утворення регіоізомеру **6a** (**TS 1a**) на ~4 ккал/моль вигідніший за утворення ізомеру **7a** (**TS2a**), енергія відповідного продукту також на ~5 ккал/моль менша від іншого ізомеру – його утворення вигідне і кінетично, і термодинамічно. Механізм реакції зображений на схемі 3.

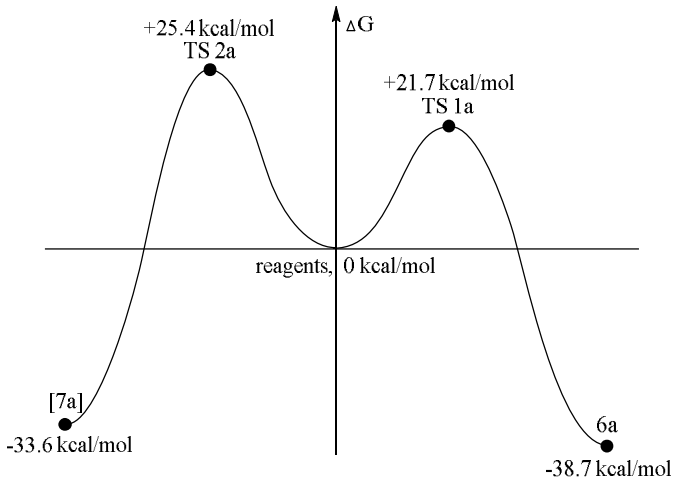

Рис. 1. Енергетичні профілі можливих шляхів
4+2 циклоприєднання азоціанурхлориду 1 та вінілетилового етеру 5a

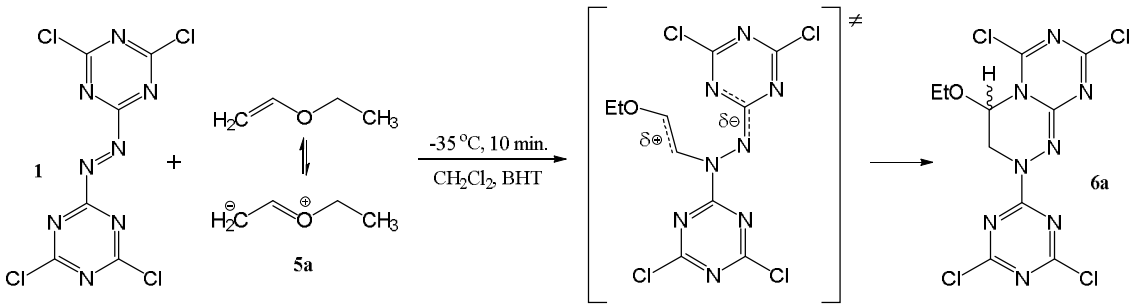

Схема 3

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Аналогічної ситуації можна було б очікувати і у випадку вінілацетату, однак в результаті реакції був одержаний інший регіоізомер (**7b**). Термодинамічні розрахунки показали, що перехідний стан його утворення (**TS2b**) вигідніший від іншого на 1,7 ккал/моль, енергії Гіббса обох продуктів фактично не відрізняються (рис. 2).

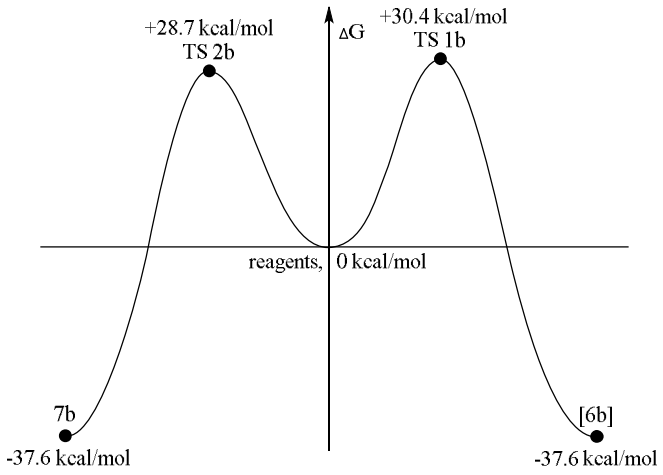

*Рис. 2. Енергетичні профілі можливих шляхів 4+2 циклоприєднання азоціанурхлориду **1** та вінілацетату **5b***

Така селективність зумовлена вторинною взаємодією між π-орбіталями карбонільної групи та триазинового циклу, що є максимальною для геометрії **TS 2b** і знижує його енергію, аналогічно до ендо-селективності більшості реакцій Дільса-Альдера. Внесок канонічних форм вінільного фрагмента в енергії перехідного стану для вінілацетату менший, ніж для вінілетилового етеру за рахунок меншої електрононасиченості першого. Реакцію зображено на схемі 4.

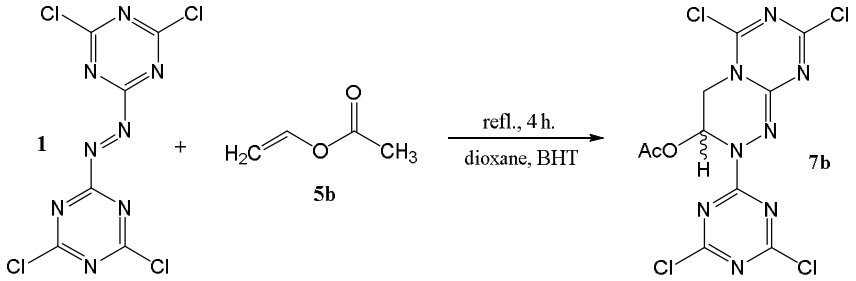

Схема 4

Будова продуктів **6a** та **7b** підтверджена ПМР, ІЧ-та УФ-спектроскопією. У ПМР-спектрі обох продуктів спостерігається характерна АМХ система новоутвореного гетероциклу – для **6a** поширений синглет 6,08 м. ч., що відповідає СН у α-положенні щодо алкокси-фрагмента, та двох подвоєних дублетів, що відповідають двом діастереотопним протонам CH_2 групи (5,10 м. ч., 13,7 і 2,1 Гц та 3,32 м. ч. 14,1 і 1,2 Гц), для **7b** – подвоєний дублет α-СН (6,65 м. ч., 5,6 та 3,3 Гц), та два подвоєні дублети діастереотопних CH_2 – 5,02 м. ч. (10,2 та 6,1 Гц) та 4,54 м. ч (10,1 та 3,6 Гц). Поширення сигналу α-гідрогену продукту **6a**, що не спостерігається у продукті **7b**, імовірно зумовлене їх різною конфірмаційною жорсткістю. Для **7b** не було знайдено конформерів у вікні 5 ккал/моль щодо глобального мінімуму, що відповідають конформаційним переходам циклу, у той час, як для **6a** такі конформери були знайдені.

Під час моделювання ПМР-спектрів непогану збіжність одержано для усіх протонів, однак найінформативнішим виявився зсув α-протону вінільного фрагмента, який значно відрізняється у двох регіоізомерів циклоприєднання як з вінілетиловиметером, так і з вінілацетатом. Його зсув моделюється з високою точністю. Порівняння цих даних наведено у табл. 2.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Таблиця 2

Модельовані та одержані значення зсуву α-протону вінільного фрагмента

Реагент	Регіоізомер приєднання	GIAO обчислено, δ (ppm)	Одержано, δ (ppm)
Вінілетиловий етер	**6a**	6,04	6,08
	6b	6,67	
Вінілацетат	**7a**	6,23	6,65
	7b	6,66	

Одержані результати узгоджуються з термодинамічними розрахунками та підтверджують одержання описаних речовин.

В ІЧ-спектрах обох продуктів, крім інтенсивних коливань триазинових циклів, спостерігаються характерні коливання C=N зв'язку, утвореного гетероциклу поблизу 1650 $см^{-1}$, а також ряд його "відбитків пальців" (1190, 1040 $см^{-1}$).

В УФ-спектрах сполук, крім основних максимумів (260 нм для **6a** та 256 нм для **7b**), були зафіксовані слабкі лінії у близькому ультрафіолеті, що зумовлюють їх світло-жовте забарвлення та відповідають за π-π* перехід спряженої системи новоутвореного гетероциклу (324 нм для **6a** та 314 нм для **7b**).

Висновки. Експериментально та на M06-2X/6-31G (d, p) рівні досліджено реакцію азо-біс-1,3,5-триазину з вінільними похідними з різою нуклеофільністю – вінілетиловим етером та вінілацетатом та показано, що у цих реакціях азо-біс-ціанурхлорид виконує роль електроно-дефіцитного дієну. Обидві реакції проходять повністю регіоселективно з утворенням кінетично та термодинамічно вигідного продукту, однак, якщо у випадку вініл-етилового етеру селективність реакції контролюється розподілом зарядів (атака азозв'язку у β-положення вінілу), то у випадку вінілацетату утворюється інший регіоізомер (атака у α-положення вінілу), що зумовлено повнішим перекриванням та, відповідно, сильною вторинною взаємодією між орбіталями реагентів у перехідному стані. Одержані ^{1}H ЯМР-спектри добре узгоджуються з DFT модельованими спектрами та термодинамічними даними.

1. Brocksom T. J. The Diels-Alder reaction: An update. / Brocksom T. J., Nakamura J., Ferreira M. L., Brocksom U. Journal of Braz. Chem. Soc. – 2001. – Vol. 12, No. 5. – P. 597–622. 2. Carruthers W. Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis / Carruthers. – Oxford: Pergamon Press, 1990. – 382 c. 3. Fringuelli F. The Diels–Alder Reaction / F. Fringuelli, A. Taticchi. – Chichester: J. Wiley & Sons, 2002. 4. Corey E. J. Catalytic Enantioselective Diels–Alder Reactions: Methods, Mechanistic Fundamentals, Pathways, and Applications / E. J. Corey // Angewandte Chemie International Edition. – 2002. – No. 41. – C. 1650–1667. 5. Parr R. G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity / R. G. Parr, R. G. Pearson. // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – No. 105. – C. 7512–7516. 6. Parr R. Density-functional theory of atoms and molecules / R. Parr, W. Yang. – New York: Oxford University Press, 1989. – 333 c. 7. Willoughby O. A guide to small-molecule structure assignment through computation of (^{1}H and ^{13}C) NMR chemical shifts. / O. Willoughby, M. Jansma, T. Hoye. // Nat. Protoc. – 2014. – No. 9. – C. 643–660. 8. Loew P. Azo-1,3,5-triazines / P. Loew, C. Weis. // Journal of Heterocyclic Chemistry. – 1976. – No. 13. – C. 829–833. 9. Smolin E. D. s-Triazines and derivatives / E. D. Smolin, L. Rapoport. – Stamford: Central Research Division, American Cyanamid Company, 1959. – 644 c. 10. Експериментальні та DFT дослідження взаємодії азо-біс-2,4-дихлоро-1,3,5-триазину зі стиролом / А. І. Кархут, Х. Б. Болібрух, І. І. Губицька та ін. // Вісник Національного університету "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2017. – № 868. – С. 153–160. 11. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A.,

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J, Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J., Gaussian 09, Revision B.01 – Wallingford: Gaussian, Inc., 2009. 12. Zhao Y. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function / Y. Zhao, D. Truhlar // Theoretical Chemistry Accounts. – 2008. – No. 120. – C. 215–241. 13. Ditchfield R. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules / R. Ditchfield, W. Hehre, J. Pople // The Journal of Chemical Physics. – 1971. – No. 54. 14 Energies, Structures, and Electronic Properties of Molecules in Solution with the C-PCM Solvation Model / M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone // Journal of Computational Chemistry. – 2003. – No. 24. – C. 669 – 681. 15. Parr R. Electrophilicity Index / R. Parr, L. Szentpály, S. Liu. // American Chemical Society. – 1999. – No. 121. – C. 1922–1924. 16. Quantitative Characterization of the Local Electrophilicity of Organic Molecules. Understanding the Regioselectivity on Diels–Alder Reactions / L. R. Domingo, M. J. Aurell, P. Pérez, R. Contreras. // J. Phys. Chem. A. – 2002. – No. 106. – C. 6871–6875. 17. Quantitative Characterization of the Local Electrophilicity of Organic Molecules. Understanding the Regioselectivity on Diels–Alder Reactions / L. R. Domingo, M. J. Aurell, P. Pérez, R. Contreras. // Tetrahedron. – 2002. – No. 58. – C. 4417–4423.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua