

УДК 547.84:544.183.26

Н.М. Голуб, А.И. Боричевский

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА 1,3-ДИОКСАНОВ

В настоящей работе обсуждаются результаты расчетов энергетических параметров димерных и полимерных дикатионов кислотного гидролиза замещенных 1,3-диоксанов. Исследование строения и свойств ионов позволяет уточнить механизм реакции, в которых заряженные частицы являются интермедиатами. Целью работы является изучение энергетических характеристик димерных и полимерных ионов, что позволяет более детально рассматривать некоторые аспекты взаимодействия эквивалентных орбиталей неподеленных электронных пар «через связь» и «через пространство».

Роль молекулярного моделирования в химии циклических ацеталей достаточно велика, несмотря на явный приоритет экспериментальных исследований. Наиболее значимыми являются теоретические результаты, которые невозможно или затруднительно получить экспериментальными средствами. Традиционно к задачам моделирования относят определение строения отдельных молекул, молекулярных ассоциатов или фрагментов твердых тел, а также описание механизмов химических реакций на молекулярном уровне. Серьезное влияние квантовой теории испытывает огромная область молекулярного моделирования, основанная на феноменологическом представлении энергии молекулярных систем, т.е. молекулярная механика, поскольку зачастую параметры используемых формул проще рассчитать методами квантовой химии, нежели подбирать их по большой совокупности экспериментальных данных [1].

К проблемам, связанным с химией 1,3-диоксанов, относят особенности электронного и пространственного строения, обусловленные наличием атомов кислорода, влиянием заместителей на поведение в химических реакциях, сопровождающихся гомо- и гетеролитическим разрывом связи углерод-кислород.

Некоторые аспекты превращений ацеталей представляют интерес с точки зрения их вероятных превращений в биологических системах в составе лекарственных и биологически активных соединений природного происхождения. Моделирование данных процессов на простейших кислородсодержащих гетероциклических соединений позволит предположить возможные маршруты реакций в биологических системах, повышение селективности химических реакций, предсказание реакционной способности исследуемых соединений и новые пути синтеза фармакологических препаратов.

Теоретические исследования, направленные на разработку методов синтеза функциональных ациклических соединений заданного строения расщеплением кислородсодержащих 1,3-дигетероциклоалканов, являются актуальными, поскольку широкое внедрение в промышленное производство циклических ацеталей и процессов, основанных на их химической переработке, в определенной степени сдерживается недостаточностью знаний об их химических свойствах и механизмах их гетеролитических превращений. При изучении свойств и превращений кислородсодержащих дигетероциклических соединений большую роль имеет анализ предреакционных состояний – оксониевых или алкоксикарбониевых катионов. Квантово-химические расчеты в сочетании с данными, полученными физико-химическими методами и синтетическим путем, позволяют наиболее близко подойти к глубокому пониманию явления и установить последовательность событий, происходящих в ходе химического взаимодействия.

Целью настоящей работы является анализ результатов квантово-химических расчетов энергетических и геометрических параметров димерных и полимерных ионов

и моделирование вероятных маршрутов кислотного гидролиза замещенных 1,3-диоксанов методами квантовой химии.

Исследование осуществлялось с помощью пакета программы HyperChem. Расчеты проводили с помощью следующего квантово-химического метода: DFT(B3LYP), с использованием приближения «замороженного остова». Сканирование по геометрическому параметру и внутренней координате реакции проводили методом DFT(B3LYP), оптимизацию и решение колебательной задачи – методом DFT(B3LYP). Все структуры, рассчитанные в данной работе, являются стационарными точками. В работе использовался поляризационный базисный набор с добавлением диффузной функции *s,p*-типа: 6-31+G(d), которое необходимо для корректного описания отрицательно заряженных частиц. Состоятельность данного квантово-химического метода доказана в работе [2].

Для установления механизма взаимодействия 1,3-диоксана с нуклеофилом проводили сканирование ППЭ каждой из стадий механизма реакции, выявляли области нахождения стационарных точек на ППЭ (локальные минимумы и переходные состояния), затем оптимизировали их строение. По завершении оптимизации решали колебательную задачу. Схема реакции составлена основе следствий принципа Бела–Эванса–Поляни [3].

Исследование строения и свойств ионов позволяет уточнить механизм реакции, в которых заряженные частицы являются интермедиатами. Предполагается, что в гетеролитических реакциях ацеталей происходит образование оксониевого иона и его переход в алкоксикарбениевый [4]. В кислотно-катализируемых реакциях 1,3-диоксанов в качестве продуктов образуются диалкоксикарбениевые и дипротонированные диолы [5], что подтверждает возможность осуществления приведенных схем реакций. С этой точки зрения, было интересно установить энергетические параметры димерных и полимерных катионов замещенных диоксанов. При растворении замещенных 1,3-диоксанов в $\text{HSO}_3\text{F} - \text{SbF}_5 - \text{SO}_2$ экспериментальными методами (ПМП) удалось зафиксировать димерные и полимерные катионы [6]. В результате гидролиза замещенных диоксанов в кислых средах образуются оксониевые и алкоксикарбениевые ионы, которые могут реагировать с присутствующими в системе нуклеофилами. Образование димерных и полимерных ионов можно пояснить следующей схемой (рисунок 1):

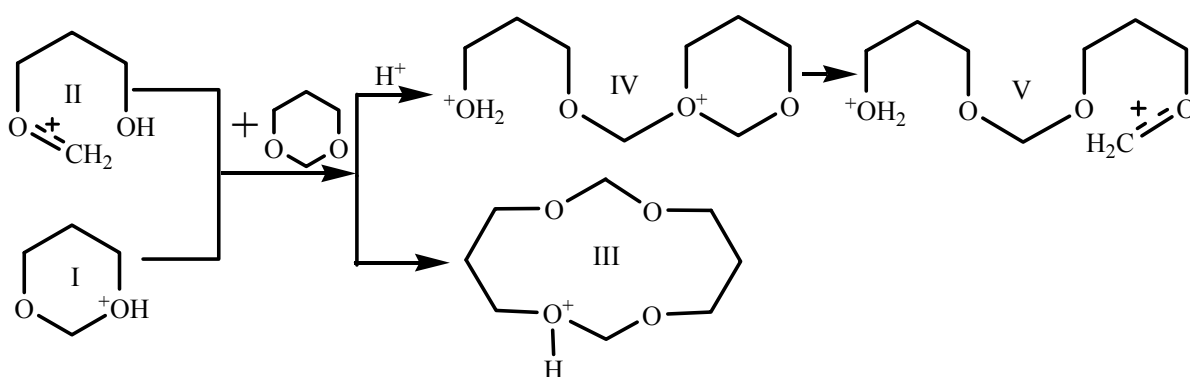
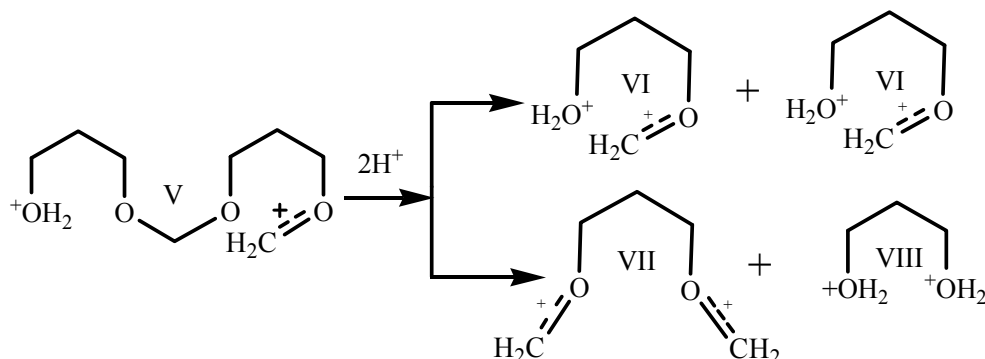


Рисунок 1 – Схема образования димерных и полимерных катионов на примере 1,3-диоксана

Нуклеофильность комплексного иона $\text{HSO}_3\text{F} - \text{SbF}_5^-$ так мала, что сольватация катиона не происходит, а нуклеофильность гидроксильной группы иона II достаточна для повторного протонирования. Образование димерных катионов III и IV происходит в результате взаимодействия оксониевого I или алкоксикарбениевого II иона с нейтральной молекулой 1,3-диоксана. Дальнейшее превращение катионов III и IV приво-

дит к дикатиону V, который расщепляется по двум возможным вариантам: первый – протонирование катиона V с образованием двух алкоксикарбениевых дикатионов VI; второй – образование дипротонированного диола VII и диалкоксикарбениевого иона VIII (рисунок 2):



**Рисунок 2 – Схема расщепления димерных и полимерных катионов
На примере 1,3-диоксана**

Наличие в кислотно-катализируемых реакциях в качестве продуктов диалкоксикарбениевых и дипротонированных диолов [5] подтверждает возможность осуществления приведенных схем реакций.

Таблица 1 – Энергетические параметры ВЗМО и НСМО, для ионов III–V

Соединения	Ионы	МО, эВ		
		ВЗМО	НСМО	ΔE
1,3-диоксан	III	-0,619	-1,280	0,661
	IV	-0,179	-0,249	0,070
	V	-1,064	-1,095	0,031
2-метил-1,3-диоксан	III	-0,089	-0,451	0,362
	IV	-0,214	-0,267	0,053
	V	-0,299	-0,448	0,149
2,2-диметил-1,3-диоксан	III	-0,037	-0,177	0,140
	IV	-0,197	-0,225	0,028
	V	-0,066	-0,162	0,096
5-метил-1,3-диоксан	III	-0,354	-0,586	0,232
	IV	-0,020	-0,057	0,037
	V	-0,441	-0,550	0,109
5,5-диметил-1,3-диоксан	III	-0,078	-0,239	0,161
	IV	-0,038	-0,070	0,032
	V	-0,219	-0,503	0,284
2,5-диметил-1,3-диоксан	III	-0,099	-0,116	0,017
	IV	-0,023	-0,107	0,084
	V	-0,276	-0,342	0,066

Изучение энергетических характеристик димерных и полимерных ионов, образующихся при гидролизе в кислых средах, позволяет более детально рассматривать некоторые аспекты взаимодействия эквивалентных орбиталей неподеленных электронных пар «через связь» и «через пространство».

Введение метильной группы как во второе, так и в пятое положение молекулы для ионов III, несколько снижает энергию ВЗМО и НСМО, причем для 2-замещенных понижение ΔE более значительно, чем для 5-замещенных диоксанов. Для иона IV введение заместителей во второе или пятое положение практически не изменяет энергию ВЗМО и НСМО. В ионе V наличие алкильного заместителя во втором и пятом положении энергетически разделяет МО, причем заместитель в пятом положении оказывает меньшее влияние на ΔE . Таким образом, можно предположить, что введение заместителя во второе положение энергетически сближает ВЗМО и НСМО, т.е. происходит стереоэлектронное взаимодействие молекулярных орбиталей с углеводородным радикалом (таблица 1), т.к. метильная группа находится в аксиальном положении, иными словами, параллельна плоскости ВЗМО, она оказывает влияние на ее энергию, что способствует гетеролизу ацетального фрагмента. Введение заместителя в пятое положение не оказывает существенного эффекта на реакционную способность ионов, т.к. происходит взаимодействие с МО «через пространство», т.е. эффект гиперконъюгации алкильных заместителей на МО не является значительным из-за большого расстояния между ними.

Таблица 2 – Энергии ионов I–V в ккал/моль

Соединения	Ионы (I–V)				
	I	II	III	IV	V
1,3-диоксан	83,6	98,5	-34,5	221,1	215,6
2-метил-1,3-диоксан	83,6	81,5	-33,5	196,4	197,6
2,2-диметил-1,3-диоксан	60,1	67,7	-51,2	181,8	208,5
5-метил-1,3-диоксан	77,4	91,8	-38,5	208,3	204,8
5,5-диметил-1,3-диоксан	74,1	91,1	-45,2	202,7	203,2
2,5-диметил-1,3-диоксан	69,0	71,7	-45,1	188,4	185,3

Энергетические параметры ионов приведены в таблице 2. Ион III характеризуется отрицательной энергией образования, т.е. можно предположить, что кислотно-катализируемый гидролиз, приводящий к осмолению реакционной смеси происходит через стадию образования циклического димерного иона III.

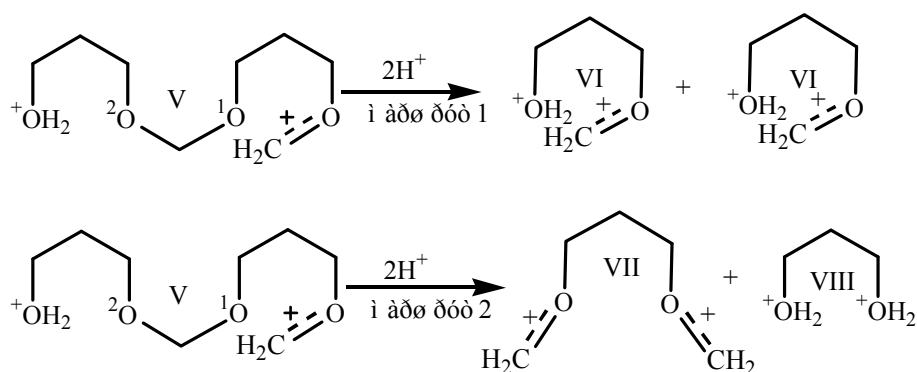


Рисунок 3 – Схема маршрутов превращений димерных катионов
На примере 1,3-диоксана

Дальнейшее преобразование полимерного катиона IV практически не происходит. Образование ионов III–VI зафиксировано экспериментальными методами, но в малых количествах [5; 6].

На основании проведенных расчетов можно предположить, что предполагаемая схема гидролиза осуществляется в незначительной степени. Расщепление иона III приводит к образованию продуктов гидролиза, которые были обнаружены в реакциях гидросилилирования 1,3-диоксациклоалканов [7].

Для выбора наиболее вероятного маршрута реакции определялась разность полных энергий реагентов и переходного состояния (таблица 3) [3].

Таблица 3 – Величина разности полных энергий исходных реагентов и интермедиатов замещенных 1,3-диоксанов

Маршрут	1,3-диоксан	2-метил-1,3-диоксан	2,2-диметил-1,3-диоксан	5-метил-1,3-диоксан	5,5-диметил-1,3-диоксан	2,5-диметил-1,3-диоксан	4-метил-1,3-диоксан	4,4-диметил-1,3-диоксан
1	48,51	133,55	78,96	133,73	148,68	183,443	80,60	93,67
2	112,14	121,66	135,95	72,88	69,55	122,668	86,40	90,01

При анализе вероятных маршрутов реакции димерный катион V подвергается депротонированию с последующим расщеплением: в первом случае на два алкоксикарбониевых дикатиона VI; во втором случае на депротонированный диол VII и диалкоксикарбониевый ион VIII. Анализ квантово-химических результатов (таблица 3) показывает, что наличие заместителя во втором положении несколько больше активизирует ацетальный фрагмент в димерном катионе, что приводит к расщеплению катиона V предпочтительней по маршруту 1. Это можно объяснить тем, что происходит большее разрыхление связи $^1\text{O}-\text{C}$, при наличии заместителя в пятом положении происходит большее разрыхление связи $^2\text{O}-\text{C}$. Превращения, осуществляемые через образование димерного катиона IV, приводят к осмолению реакционной смеси. На основании полученных расчетов методами квантовой химии и экспериментальных данных предложен возможный механизм кислотного гидролиза замещенных диоксанов через стадию взаимодействия с нейтральной молекулой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кедров, В.А. Моделирование в теоретической химии / В.А. Кедров. – М. : Наука, 1975. – С.10–29.
2. Курамшин, А. Х., Мельницкий И. А., Кантор Е. А. // Башкирский хим. жур. 1998, Т.5. – №2. – С. 18 – 24.
3. Минкин, В.И. Квантовая химия органических соединений / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. – М. : Химия, 1997. – С. 65.
4. Боричевский, А.И. Исследование механизма первой стадии кислотного гидролиза симметрично замещенных 1,3-диоксанов квантово-химическими методами / А.И. Боричевский, Н.М. Голуб, Л.В. Матусевич // Вестник Брестского университета, серия естественных наук. – №2(40). – С. 50–56.

5. Ахматдинов, Р.Т. **Кудашева И.А., Миронов И.В., Кантор Е.А.** // материалы Второй респ. научно-технической конференции «Химия и технология ацеталей». – Уфа, 1980. – С.131.

6. Кантор, Е.А. Синтез и гетеролитические реакции 1,3-диоксациклоалканов и их аналогов. Дис. ... д-ра хим. Наук / Е.А. Кантор. – Уфа, 1981. – 344 с.

7. Кантор, Е.А. Химия гетеролитических реакций ацеталей / Е.А. Кантор // материалы второй респ. научно-технической конференции. – Уфа, 1980. – С.17.

N.M. Golub, A.I. Borichevsky. Some Aspects of Acid Hydrolysis 1,3-Dioxans

In the present work results of calculations of power parameters double and polymeric ions acid hydrolysis replaced 1,3-dioxans are discussed. Research of a structure and properties of ions allows to specify the reaction mechanism in which the charged particles are intermediate. The work purpose is studying of power characteristics double and polymeric ions that allows to consider in more details some aspects of interaction equivalent orbitals not divided electronic pairs «through communication» and «through space».