

УДК 547.84:544.183.26

*Н.М. Голуб, А.И. Боричевский, И.А. Гарах*

## **ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МИГРАЦИИ В КАРБЕНИЕВЫХ КАТИОНАХ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ ДИОКСОЛАНОВ**

В работе показывается возможность протекания реакций щелочного гидролиза через осуществление миграции водорода 2-замещенных диоксоланов. Корректное воспроизведение геометрических и энергетических характеристик осуществляется в стандартной параметризации приближения МПДП (NDDO) и вычисления ССП в валентно-расщеплённых базисах.

Реакции 1,3-диоксацикланов с веществами нуклеофильной природы в щелочной и нейтральной средах практически не происходят. В литературе имеются ссылки, указывающие на возможность осуществить расщепление цикла только горячей щелочью [1]. Недостаточность изученности свойств и реакций ионов в основном гидролизе ацеталей направила авторов данной работы к попытке описания возможных путей перегруппировок исследуемых структур. В литературе отсутствуют сведения о теоретических исследованиях перегруппировок в ионах, содержащих гетероатом между акцепторным и донорным атомами углерода, возможность которых показана экспериментально [2].

В настоящей работе обсуждаются результаты расчетов энергетических параметров ионов основного гидролиза 2-замещенных 1,3-диоксанов. Геометрия молекул и ионов задавалась с помощью естественных координат и с использованием стандартного валентно-расщепленного базисного набора NDDO (МПДП) с полной оптимизацией геометрии до минимума полной энергии, в приближение Полака–Рибера. Во всех расчетах геометрические и энергетические параметры оптимизировались с нормой градиента 0,0001 а.е. Состоятельность выбранного уровня теории для исследований различных свойств молекулярных систем доказана в работах [3; 4].

Циклические ацетали, в частности 1,3-диоксолан, содержат в молекуле положительно заряженные атомы цикла, которые способны взаимодействовать с нуклеофильными частицами. При расщеплении кольца образуются ионы, которые могут претерпевать внутримолекулярные реакции.

Заряды атомов углерода позволяют определить наиболее вероятный центр атаки нуклеофильной частицы. Из таблицы 1 видно, что наиболее положительным зарядом, и, следовательно, наименьшей электронной плотностью, а также значительной способностью притягивать нуклеофильные частицы обладает второй углеродный атом цикла. Наличие метильных групп способствует увеличению положительного заряда второго атома углерода диоксоланового кольца. Четвертый и пятый атомы незамещенного и 2-замещенных 1,3-диоксоланов имеют практически одинаковый, небольшой по величине отрицательный заряд, что, возможно, делает их вероятным вторичным центром нуклеофильной атаки. В работе нами были предложены модели различных структур диоксоланов с *ОН*-группой у второго углеродного атома.

При присоединении гидроксильной группы существование атома углерода с десятиэлектронной структурой маловероятно, поэтому возможен разрыв связи *С–О* и образование карбениевого иона [5].

При этом становится возможным осуществление перегруппировки, которая предполагает миграцию одного из атомов водорода от 2, 3 или 5 атома углерода карбениевого иона к атому  $O_1$  (рисунок 1) [6].

Таблица 1 – Заряды на атомах углерода

Атомы	1,3-диоксолан	2-метил– 1,3-диоксолан	2,2-диметил– 1,3-диоксолан
$C_2$	0,106	0,152	0,202
$C_4$	-0,045	-0,045	-0,044
$C_5$	-0,045	-0,045	-0,044

Важнейшим фактором, влияющим на скорость перегруппировки, является относительная ориентация вакантной  $p$ -орбитали электронодефицитного атома кислорода и  $C-H$  связей при соседнем атоме углерода («орбитальная ориентация») [7]. Для того, чтобы миграция протекала по возможности гладко, вакантная  $p$ -орбиталь электронодефицитного атома кислорода и  $sp^3$ -орбиталь, несущая атом водорода, должны быть компланарны, чтобы обеспечить максимум орбитального перекрытия в переходном состоянии.

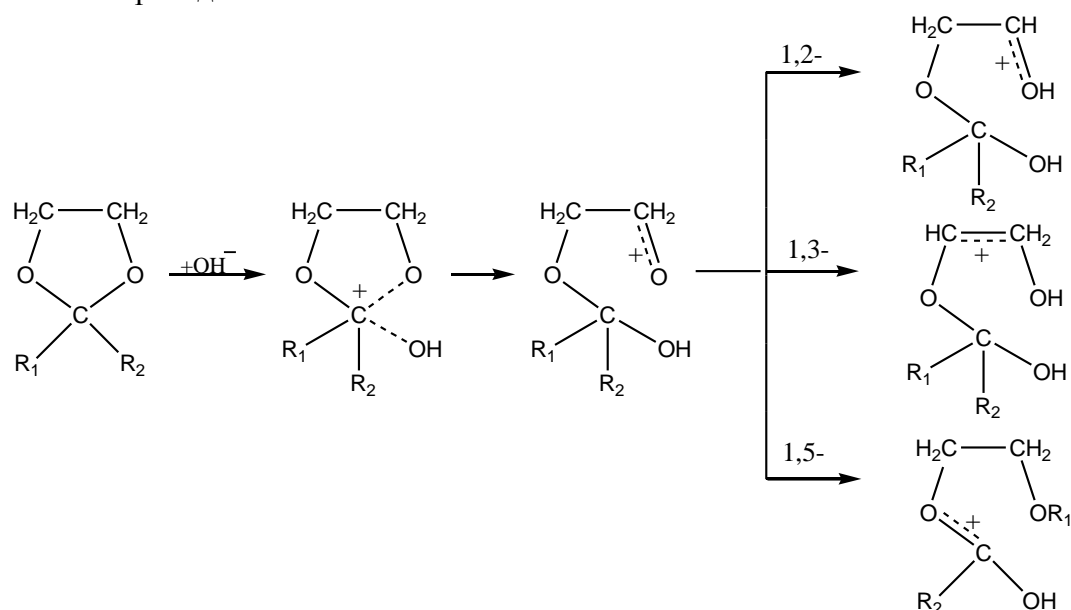
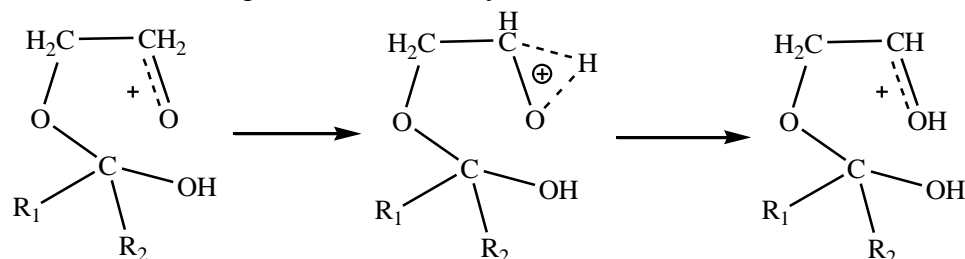


Рисунок 1 – Схема возможных перегруппировок в карбениевом ионе 1,3-диоксолана ( $R_1, R_2 = H, CH_3$ )

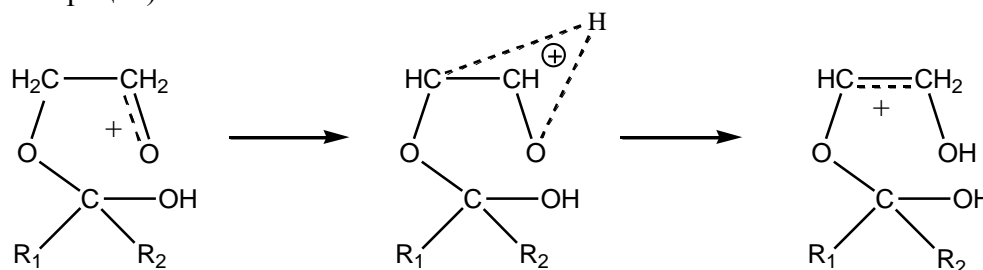
Механизм внутримолекулярной 1,2-миграции водорода (1 путь) в карбениевом ионе диоксолана можно представить в следующем виде:



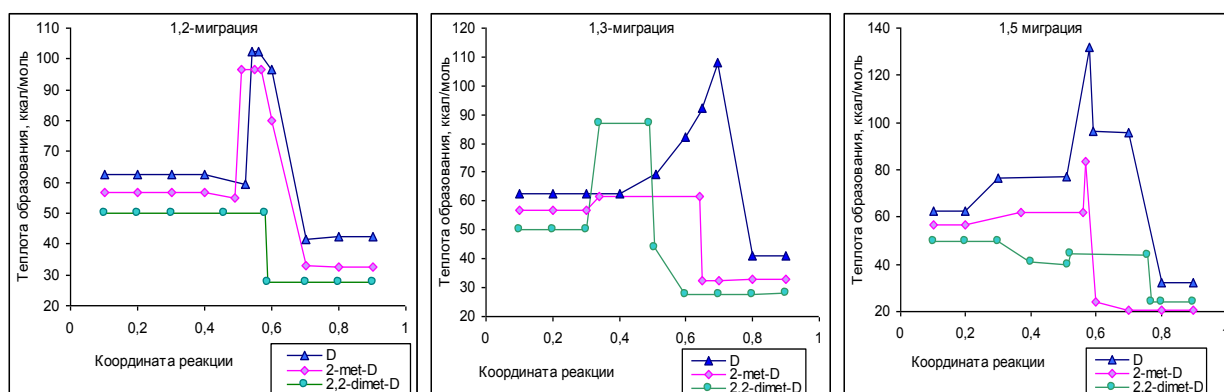
Согласно результатам, приведенным в таблице 1 и графике (рисунок 2), можно говорить о возможности протекания реакции миграции атома водорода по первому

пути для всех рассматриваемых ионов симметрично замещенных 1,3-диоксанов. Следует отметить, что в случае 2,2-диметил-1,3-диоксолана наблюдается отсутствие переходного состояния, что позволяет предположить наибольшую вероятность осуществления 1,2-миграции водорода в карбениевом ионе данного соединения.

Нами была просчитана вероятность осуществления перегруппировки по 2-му пути (1,3-миграция):



Осуществление данной перегруппировки возможно для всех структур, особенно для 2-метилзамещенного 1,3-диоксолана, так как разница теплоты образования начального и переходного состояний ( $\Delta E$ , ккал/моль) имеет наименьшее значение (таблица 2).



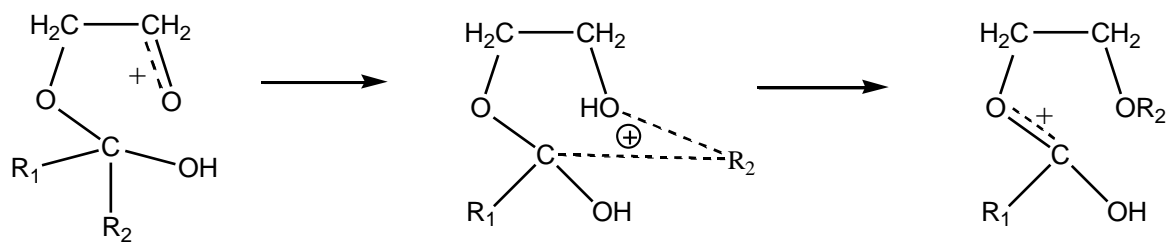
**Рисунок 2 – Энергетический профиль миграций в карбениевых ионах: диоксолана, 2-метил-, 2,2-диметил-1,3-диоксолана (1–3 путь)**

**Таблица 2 – Энергетическая характеристика внутримолекулярных перегруппировок в карбениевых катионах**

$\Delta E^*$ , ккал/моль	1,3-диоксолан	2-метил- 1,3-диоксолан	2,2-диметил- 1,3-диоксолан
1-й путь	39,923	39,897	—
2-й путь	45,283	5,168	37,38
3-й путь	69,379	26,916	—

Примечание: \* – разница теплоты образования начального и переходного состояний

Также был рассмотрен механизм 1,5-миграции водорода в карбениевом ионе незамещенного и 2-замещенных диоксоланов (3 путь):



Данный путь осуществления внутримолекулярной перегруппировки можно рассматривать как один из наиболее вероятных, так как разница между энергиями исходного иона и переходного состояния имеет относительно небольшие значения. В случае 2,2-диметил-1,3-диоксолана нами рассматривалась возможность миграции метильной группы. В результате, как видно из графика (рисунок 2), наблюдается плавный переход из 2,2-диметилкарбениевого иона в метилметоксикарбениевый без образования переходного состояния.

Проведенные расчеты показывают возможность протекания реакций щелочного гидролиза через осуществление миграции водорода во всех рассматриваемых структурах, так как:

- теплота образования полученных в результате перехода водорода ионов меньше теплоты образования исходного карбениевого иона;
- разница начального и переходного значения теплоты образования имеет небольшие значения;
- электронодонорные заместители облегчают перегруппировки в исследуемых ионах, разрыхляя ВЗМО переходных структур.

Исходя из проведенных квантохимических расчетов, также можно сделать следующие заключения о наиболее вероятных и энергетически выгодных перегруппировках для рассматриваемых ионов:

- для 1,3-диоксолана осуществляется перегруппировка по пути 1,2-миграции водорода;
- для 2-метил-1,3-диоксолана внутримолекулярная перегруппировка осуществляется по пути 1,3-миграции водорода;
- для 2,2-диметил-1,3-диоксолана вероятны два варианта перегруппировки карбениевых ионов по пути 1,2- и 1,5-миграции без образования переходного состояния.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Межеричкий, В. В. Ортоэферы в органическом синтезе / В. В. Межеричкий [и др.] – Ростов н/Д : Изд-во Ростовского университета, 1976. – 176 с.
2. Ахматдинов, Р. Т. Продукты и механизм жидкофазных кислотно-катализируемых превращений ацеталей : дисс. ... канд. хим. наук / Р. Т. Ахматдинов – Уфа. – 1981. 163 с.
3. Бурштейн, К. Я. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии / К. Я. Бурштейн, И. И. Шорыгин. – М. : Наука, 1989. – С. 101.

4. Минкин, В. И. Квантовая химия органических соединений / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. – М. : Химия, 1997. – 590с.
5. Olah, G. A. Химия гиперкоординированного углерода / G. A. Olah, G. K. Prakash, R. E. Williams ; пер. В. И. Минкина. – Москва : Мир, 1990. – 289 с.
6. Мазитова, Е. Г. Исследование 1,5-миграции водорода в карбениевом ионе 1,3-диоксана / Е. Г. Мазитова [и др.] // Башкирский химический журнал. – Уфа, 2003. – Т. 10. – №1. – С. 79–80.
7. Brouwer, D. M. The importance of orbital orientation as a rate-controlling factor in intramolecular reactions of carbonium ions / D. M. Brouwer, H. Hogeveen // Rec. trav. Chem. – 1970. – V. 89, № 3. – P. 211–214.

***N.M. Golub, A.I. Borichevsky, I.A. Garah. Intramolecular Migrations in Carbeniums Cations 2-Replaced Dioxolans***

The possibility of course of alkaline hydrolysis through hydrogen migration of 2-replaced dioxolans was investigated. Correct reproduction of geometrical and power characteristics is carried out in standard parametrization of approach МПДП (NDDO) and calculations in valentno-rascheplyonnyh bases.