

УДК 547.84:544.183.26

Н.М. ГОЛУБ, А.И. БОРИЧЕВСКИЙ

Брест, БрГУ имени А.С. Пушкина

**ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСНИЕВЫХ ИОНОВ 1,3-
ДИОКСОЦИКЛОАЛКАНОВ**

Кисотно-катализируемый гидролиз циклических ацеталей легко протекает с разбавленными кислотами при комнатной температуре [1] (рисунок 1).

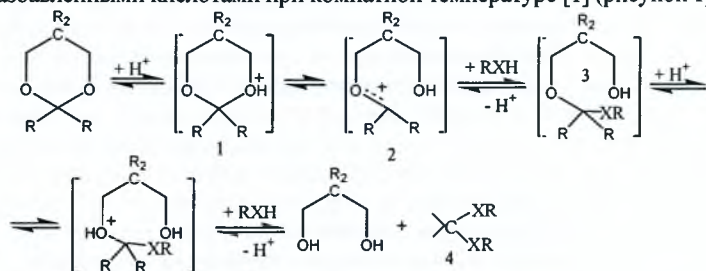


Рисунок 1 – Схема кислотного гидролиза циклических ацеталей, где X – O, R – H, CH₃







На первой стадии происходит протонирование 1,3-диоксоциклоалкана, приводящее к образованию оксониевого (1), на второй – происходит гетеролитический разрыв C–O связи с образованием алкоксикарбениевого катиона (2), дальнейшие превращения его осуществляются посредством взаимодействия его с нуклеофилом. Дипротонирование (2) приводит к несимметричному ацеталю или его аналогам, которые фактически являются продуктами гидролиза, однако выделить их удается только в исключительных случаях [2]. Вследствие высокой реакционной способности соединение (3) гидролизует образуя диол и карбонильное соединение (4). Механизм был установлен на основании кинетических исследований и УФ-спектров [3]. Однако, квантово-химическими расчетами показана невозможность образования алкоксикарбениевых ионов из оксониевых в реакциях гидролиза ацеталей [4], поэтому вопрос о механизме и ионах, образующихся в результате кислотного гидролиза циклических ацеталей, требует более детального изучения с целью уточнения механизмов реакций для создания благоприятных условий получения соединений, имеющих практическое применение.

Исследование осуществлялось с помощью программы Gaussian 98. Расчеты проводили с помощью следующего квантово-химического метода: DFT(B3LYP), с использованием приближения «замороженного остова». Ска-

нирование 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 [5].

При электрофильной атаке гетероциклического цикла протоном, по атому O_1 , наблюдается незначительное изменение геометрии диоксанового кольца в оксониевом катионе, в котором условно можно выделить два фрагмента: ацетальный – O_1-C_2 и C_2-O_3 ; алифатический – O_3-C_4 , C_4-C_5 , C_5-C_6 , C_6-O_1 (таблица 1).

Таблица 1 – Длины связей в оксониевых катионах симметрично замещенных 1,3-диоксанов

Оксониевые катионы	Длина связи в (нм)						
	H–O	O_1-C_2	C_2-O_3	O_3-C_4	C_4-C_5	C_5-C_6	C_6-O_1
	0,0988	0,1550	0,1362	0,1446	0,1517	0,1516	0,1491
	0,0983	0,1611	0,1363	0,1447	0,1516	0,1515	0,1477
	0,0965	0,2677	0,1306	0,1466	0,1512	0,1512	0,1421
	0,0990	0,1575	0,1372	0,1444	0,1526	0,1525	0,1479
	0,0994	0,1532	0,1368	0,1445	0,1527	0,1526	0,1491
	0,0995	0,1530	0,1367	0,1444	0,1534	0,1533	0,1490

В ацетальной части цикла, исходя из расчетов, наблюдается резкое увеличение связи O_1-C_2 для 2,2-диметил-1,3-диоксана. Для связи C_2-O_3 значительных искажений не наблюдается в случае 1,3-диоксана, 5-метил-, 2,5-диметил-, 5,5-диметил-, 2-метил-1,3-диоксанов.

Особенностью диметилзамещенного оксониевого катиона, протонированного по O_1 , является значительное разрыхление связи C_2-O_3 , что связано с наличием электрондонорных заместителей во втором положении, которые повышают электронную плотность на атоме кислорода O_3 .

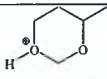



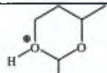

В алифатической части оксониевых катионов: 1,3-диоксана, 2-метил-, 2,2-диметил-, 2,5-диметил-, 5-метил-, 5,5-диметил-1,3-диоксанов не наблюдается резких изменений. Неподделанные электронные пары не протонированного кислорода сильнее взаимодействуют с антиперипланарными им связями, что приводит к некоторому упрочнению связи O_3-C_4 и, как следствие, ослаблению связи C_6-O_1 .

Наличие электрондонорного заместителя в пятом положении отчасти увеличивает связи C_4-C_5 , C_5-C_6 , причем, чем больше заместителей в пятом положении, тем больше происходит разрыхление связей.

Ковалентная связь $H-O$ 2,2-диметилзамещенного оксониевого катиона максимально приближена к кислотной связи в алканолах (0,096 нм). Это связано, по-видимому, с тем, что в данном ионе связь O_1-C_2 настолько разрыхлена, что напоминает скорее электростатическое взаимодействие, нежели ковалентную химическую связь углерод-кислород.

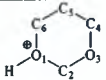
В таблице 2 отображены длины связей оксониевых катионов несимметрично замещенных 1,3-диоксанов. Как видно из данных таблицы длины связей для несимметричнозамещенных диоксанов изменяются также как и симметрично замещенных, но в большей степени. Протонированный кислород O_1 разрыхляет связь углерод-кислород, что приводит к увеличению связи O_1-C_2 и уменьшению связи C_2-O_3 . Протонирование по O_3 приводит к противоположному результату – увеличение связи C_2-O_3 и уменьшение связи O_1-C_2 . Изменение в алифатической части кольца наводят на мысль, что для несимметрично замещенных 1,3-диоксанов гетеролиз связи C_2-O_3 и O_3-C_4 может осуществляться равновероятно, особенно это выражено для структур протонированных по O_3 . Углерод-кислородная связь C_6-O_1 претерпевает аналогичные изменения как и O_3-C_4 , но в меньшей степени. При протонировании по O_1 связь C_6-O_1 увеличивается значительно, а при протонировании по O_3 увеличение наблюдается в меньшей степени.

Таблица 2 – Длины связей в оксониевых катионах несимметрично замещенных 1,3-диоксанов

Оксониевые катионы	Длина связи в (нм)						
	H–O	O ₁ –C ₂	C ₂ –O ₃	O ₃ –C ₄	C ₄ –C ₅	C ₅ –C ₆	C ₆ –O ₁
	0,0987	0,1556	0,1357	0,1462	0,1524	0,1513	0,1488
	0,0987	0,1367	0,1529	0,1518	0,1518	0,1518	0,1443
	0,0986	0,1561	0,1354	0,1469	0,1530	0,1513	0,1486
	0,0987	0,1371	0,1515	0,1541	0,1523	0,1517	0,1440
	0,0983	0,1624	0,1358	0,1455	0,1523	0,1515	0,1473
	0,0984	0,1371	0,1571	0,1502	0,1519	0,1517	0,1443

Взаимодействие с протоном затронет, прежде всего, ВЗМО, т. к. электроны на этой орбитали наименее прочно удерживаются остовом и обладают наибольшей поляризуемостью. Для определения наиболее вероятного пути реакции гидролиза были произведены расчеты энергетических характеристик ионов, образующихся при протонировании замещенных диоксанов. Предпочтительность разрыва связей зависит от стабильности образующихся ионов, поскольку разрыв связи в оксониевых ионе является обратимой реакцией. Теплоты образования возможных интермедиатов начальной стадии кислотно-катализируемого гидролиза приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 – Энергетические характеристики симметрично замещенных 1,3-диоксанов

Оксониевые катионы	кДж/моль	МО (эВ)	
	ΔH	ВЗМО	НСМО
1	2	3	4
	342,34	-16,270	-5,284

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4
	295,11	-16,120	-5,033
	251,09	-15,230	-5,643
	251,97	-15,980	-4,894
	303,38	-15,900	-5,208
	287,00	-15,760	-5,139

Таблица 4 – Энергетические характеристики несимметрично замещенных 1,3-диоксанов

Оксониевые катионы	кДж/моль	МО (эВ)	
	ΔН	ВЗМО	НСМО
	326,24	-15,800	-5,158
	302,84	-16,220	-5,052
	291,27	-15,920	-4,913
	276,28	-16,140	-4,939
	281,22	-15,760	-4,862
	269,73	-16,05	-4,840

Одной из характеристик молекулярных орбиталей служит ее тип симметрии. Для диоксанов возможны орбитали двух типов: A'' – симметричные и A' – асимметричные относительно плоскости симметрии. Введе-

ние метильной группы, как во второе, так и в пятое положение молекулы, для оксониевых ионов, несколько снижает энергию ВЗМО, причем для 2-замещенных понижение более значительно, чем для 5-замещенных диоксанов. Заместители в 4-ом положении оказывают свое влияние в зависимости от того, какой из атомов кислорода протонируется. При протонировании по O_3 НЭП не взаимодействуют с аксиальным атомом водорода при C_4 , а протонирование по O_1 представляет возможность взаимодействия НЭП кислорода и метильной группы при C_4 .

Таким образом, можно предположить следующее:

1. Введение заместителя во второе положение энергетически снижает ВЗМО при этом происходит стереоэлектронное взаимодействие молекулярных орбиталей с заместителем. Поскольку метильная группа находится в аксиальном положении, т. е. параллельна плоскости ВЗМО, она оказывает влияние на ее энергию, способствуя гетеролизу ацетального фрагмента.

2. Введение заместителя в пятое положение не оказывает существенного эффекта на реакционную способность ионов, поскольку происходит взаимодействие с МО «через пространство», т. е. алкильные заместители мало привносят электронную плотность на МО из-за большого расстояния между ними.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химические свойства 1,3-диоксанов / И. Апыок [и др.] // Успехи химии. – 1969. – Т. 38, № 1. – С. 72–115.

2. Образование и превращение катионов, полученных из 1,1-диалкоксиланов во фторсульфоновой кислоте / Р.Т. Ахматдинов [и др.] // Журн. орг. химии. – 1981. – Т. 17, № 4. – С. 718–723.

3. Gorbes, E.H. Mechanism and catalysis for hydrolysis of acetals, ketals and ortho esters / E.H. Gorbes, H.G. Bull // Chem. Rev. – 1974. – V. 74, № 5. – p. 581–603.

4. Аникин, Н.А. Теоретическое изучение реакции присоединения ацеталей к виниловым эфирам в присутствии кислотных катализаторов / Н.А. Аникин, Л.А. Яновская. – Изд. АН СССР, сер. хим., 1980. – № 3. – С. 503–506.

5. Об образовании стабильных алкоксикарбениевых и оксониевых дикатионов из 1,3-диоксанов / Р.Т. Ахматдинов [и др.] // Журн. орг. химии. – 1983. – Т. 19, № 9. – С. 1965–1970.