

15. Huang B. X., Tornatore P., Li Y. S. // *Electrochim. Acta*. 2000. Vol. 46. P. 671—679.
16. Amalric-Popescu D., Bozon-Verduraz F. // *Catal. Today*. 2001. Vol. 70. P. 139—154.
17. Захаров И. В., Красевич Е. И., Шилов А. Е., Штейнман А. А. // *Кинетика и катализ*. 1975. Т. XVI, № 5. С. 1151—1157.
18. Кобец А. В., Рева О. В., Воробьева Т. Н. // *Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2006. Вып. 3. С. 107—112.*

УДК 372.016:54

А. И. БОРИЧЕВСКИЙ, Н. М. ГОЛУБ

АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ГИДРОЛИЗА ДИОКСОЦИКЛОАЛКАНОВ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Вопросы трансформации ацеталей представляют интерес с точки зрения их вероятных превращений в биологических системах в составе лекарственных и биологически активных соединений природного происхождения. 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 гетеролитических превращений.

При изучении свойств и превращений кислородсодержащих дигетероциклических соединений большую роль имеет анализ предреакционных состояний — оксониевых или алкоксикарбениевых 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.

К настоящему времени накоплен значительный теоретический и фактический материал о химических свойствах 1,3-диоксациклоалканов и о механизмах реакций гидролиза этих соединений в кислой среде. Считается, что кислотно-катализируемый гидролиз циклических ацеталей протекает легко с разбавленными кислотами при комнатной температуре (рис. 1) [1].

На первой стадии происходит протонирование 1,3-диоксациклоалкана, приводящее к образованию оксониевого катиона (1), на второй стадии гетеролитический разрыв углерод-кислородной связи приводит образованию алкоксикарбениевого катиона (2). Дальнейшие превращения катиона (2) осуществляются посредством взаимодействия с нуклеофилом. Последующее депротонирование приводит к несимметричному ацеталу или его аналогам, которые фактически являются продуктами гидролиза, однако выделить их удается только в исключительных случаях [2]. Вследствие высокой реакци-

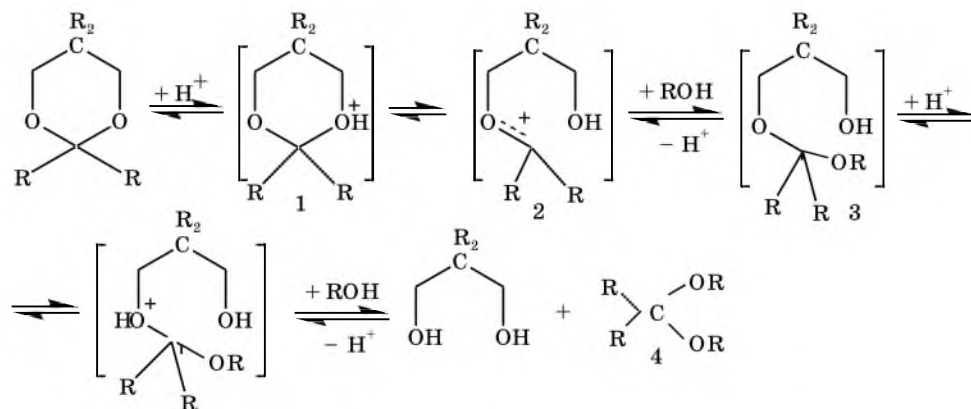


Рис. 1. Схема кислотного гидролиза циклических ацеталей, где R — H, CH₃

онной способности соединение (3) гидролизуются, образуя диол и карбонильное соединение или его производное (4).

Данный механизм предложен на основании кинетических исследований и изучения УФ-спектров [3, 4]. Однако квантово-химические расчеты приводят к выводу о невозможности образования алкоксикарбениевых ионов из оксониевых в реакциях гидролиза ацеталей [5], поэтому вопрос о механизме реакции и ионах, образующихся в результате кислотного гидролиза циклических ацеталей, требует более детального изучения.

Оксониевые и алкоксикарбениевые катионы, образующиеся при кислотном гидролизе 1,3-диоксанов, были зафиксированы в HSO₃F при температурах от -70 до -20 °C [6, 7].

На основании экспериментальных данных [6, 7] была предложена следующая схема кислотного гидролиза симметрично и несимметрично замещенных циклических ацеталей (рис. 2).

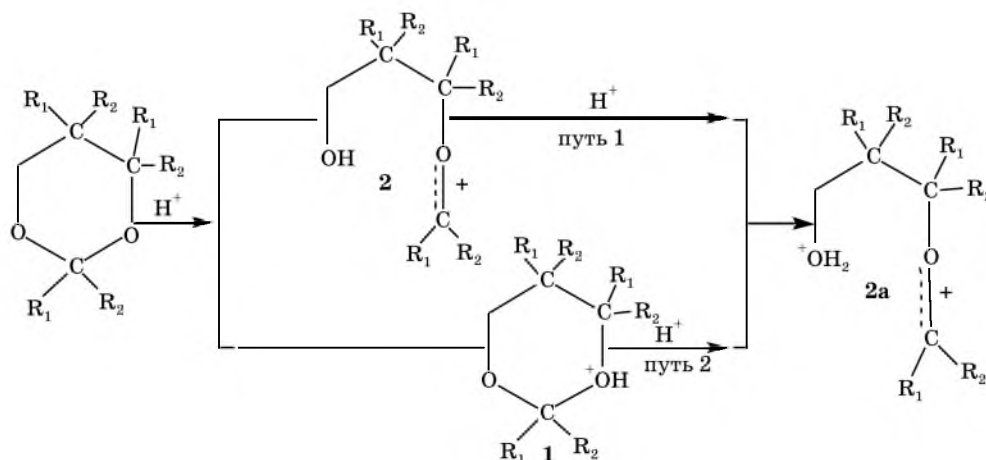


Рис. 2. Схема кислотного гидролиза циклических ацеталей

В исследуемых растворах, содержащих замещенные 1,3-диоксаны в $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2$, экспериментальными методами (ПМП) в незначительных количествах удалось зафиксировать диалкоксикарбениевые катионы (**5**) и дипротонированные диолы (**6**) [8, 9]. Образование димерных ионов можно пояснить тем, что образующиеся в результате кислотного гидролиза замещенных ацеталей оксониевые и алкоксикарбениевые ионы могут реагировать с присутствующими в системе нуклеофилами, возможно нуклеофильность комплексного иона $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5^-$ настолько мала, что сольватация монокациона не происходит, а нуклеофильность гидроксильной группы алкоксикарбениевого катиона достаточна для повторного протонирования (рис. 3).

Образование катионов **7** и **7a** происходит в результате взаимодействия ионов **1** или **2** с нейтральной молекулой. Дальнейшее превращение катиона **7** приводит к дикатиону **7b**, который расщепляется по двум возможным вариантам: первый — образование двух алкоксикарбениевых дикатионов **2a**; второй — образование иона **5** и диола **6** (рис. 4).

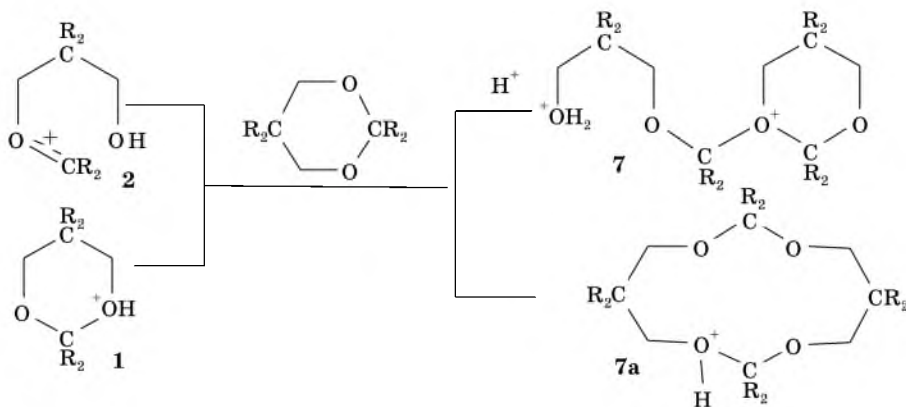


Рис. 3. Схема образования димерных ионов

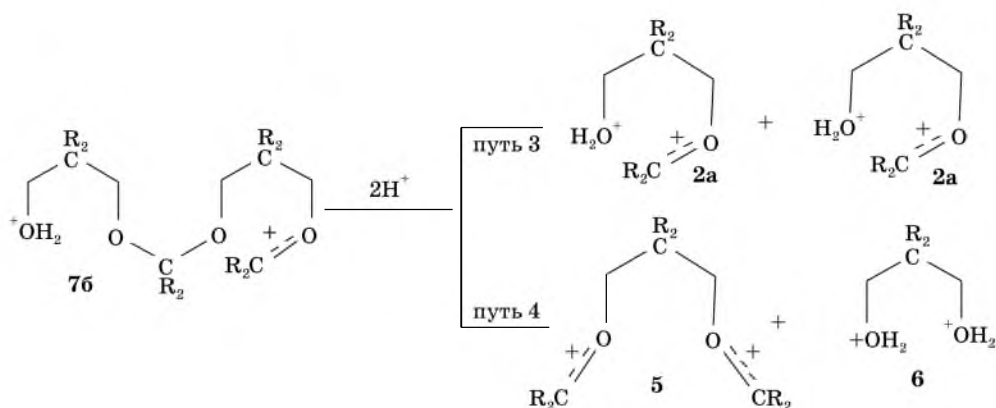


Рис. 4. Схема превращений димерных катионов

Наличие в кислотно-катализируемых реакциях в качестве продуктов диалкоксихкарбениевых и дипрототонированных диолов [9] подтверждает возможность осуществления приведенных схем реакций.

О механизме кислотного гидролиза несимметрично замещенных 1,3-диоксанов в литературе нет единого мнения. Многие авторы считают, что в диоксане с алкильными заместителями при четвертом углеродном атоме протонирование может осуществляться по ближнему к заместителю атому кислорода, но есть и противоположная точка зрения [7, 10]. Таким образом, можно предположить, что первая стадия кислотного гидролиза несимметрично замещенных циклических ацеталей протекает с расщеплением связей O_1-C_2 , C_2-O_3 , O_3-C_4 .

Монопротонирование несимметричных 1,3-диоксанов проходит по пути, аналогичному симметрично замещенным циклическим ацеталам. Однако наличие алкильных заместителей при C_4 приводит к неравномерному распределению электронной плотности в диоксановом кольце. Неподделенные электронные пары O_1 сильнее взаимодействуют с антиперипланарными им связями, что приводит к дополнительному ослаблению связи O_3-C_4 и упрочнению связи C_2-O_1 . Поэтому можно предположить, что протонирование несимметрично замещенных 1,3-диоксанов с большей вероятностью должно проходить по атому O_3 и приводить к разрыву связи C_2-O_3 либо O_3-C_4 . В пользу этого варианта схемы говорит тот факт, что экспериментальными методами были зафиксированы протонированные енолы [1].

Теоретический и фактический материал, накопленный на сегодняшний день, касается, в первую очередь, кислотно-катализируемого гидролиза. Вопросы трансформации ацеталей в щелочной среде практически не разработаны. Сведения об основном гидролизе замещенных диоксанов противоречивы: одни авторы [11] считают, что гидролиз практически не происходит; другие [12], что расщепление цикла можно осуществить только горячей щелочью; и линейные ацетали могут подвергаться гидролизу в щелочной среде при кипячении. При нуклеофильной атаке, в условиях основного гидролиза, существование атома углерода с десятиэлектронной структурой маловероятно, поэтому происходит разрыв связи $C-O$ и образование карбениевого иона [13], при этом становится возможным осуществление гидридного сдвига [14, 15].

В настоящей работе реализуется попытка теоретического обоснования расщепления ацетальной связи 1,3-диоксоциклоалканов и их производных в кислых и основных средах квантово-химическими методами.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Исследования осуществлялись с помощью программы Gaussian 98. Расчеты проводили с помощью 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 [16].

Для установления механизма взаимодействия 1,3-диоксана с протоном проводили сканирование поверхности потенциальной энергии (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.

Таким образом, было выявлено 4 стационарных состояния для каждого пути реакции: реагенты (1,3-диоксан + H^+), предреакционный комплекс **1a** (рис. 5), переходное состояние TS (рис. 6) и интермедиат **1b** (рис. 7), дальнейшее превращение которого приводит к образованию диола и карбонильного соединения или его производного. Строение соединений, отвечающих стационарным точкам на ППЭ реакции 1,3-диоксана с ионом водорода, было оптимизировано и для каждого из них решена колебательная задача.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ

Энергетические и геометрические характеристики интермедиатов и предреакционных комплексов сведены в табл. 1 и рис. 5—7. Предреакционный комплекс (рис. 5) стабилизирован электростатическим взаимодействием между двумя атомами кислорода и протоном, при этом практически не наблюдается искажений в диоксановом кольце. Напротив, в переходном состоянии наблюдается увеличение длины связи $O_1—C_2$ на 0,24 Å и уменьшение длины связи $O_3—C_2$ на 0,05 Å. Истинность переходного состояния подтверждена решением колебательной задачи: обнаруженная стационарная точка характеризуется единственной мнимой частотой равной $-267,4\text{ см}^{-1}$ (табл. 1). Указанная частота отвечает смещению ядер вдоль координаты реакции. При сканировании ППЭ реакции был обнаружен интермедиат **1b** (рис. 7). Эта структура, как указывалось выше, была зафиксирована экспериментальными методами [9]. Данные, приведенные в таблице 2, получены с помощью известных уравнений статистической термодинамики. Для таких соединений, как незамещенный 1,3-диоксан, 2,5-, 5-, 4-, 4,4-замещенные 1,3-диоксаны, механизм реакции через образование оксониевого катиона более вероятен, тогда как для 2-, 2,2-, 5,5-замещенных 1,3-диоксанов кислотный гидролиз осуществляется через стадию образования алкоксикарбениевого катиона. Для 2,4-диметил-1,3-диоксана кислотный гидролиз может протекать как через стадию образования оксониевого иона, так и через стадию формирования

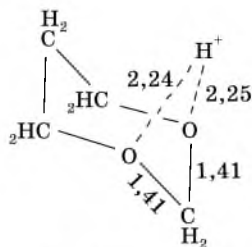


Рис. 5. Строение предреакционного комплекса (**1a**)

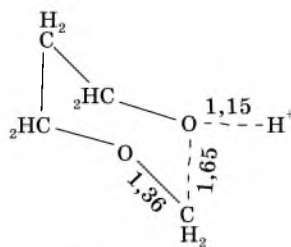


Рис. 6. Строение переходного состояния (TS)

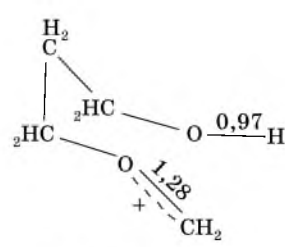


Рис. 7. Строение интермедиата (**1b**)

алкоксикарбениевого иона, на что указывают расчетные величины разности энергий между исследуемыми схемами путей реакции (табл. 2, рис. 2). Результаты квантово-химических расчетов можно объяснить стабилизацией алкильными группами положительного заряда у sp^2 -гибридизированных атомов в алкоксикарбениевом катионе, которая снижает энергию образования этих структур и энергетический барьер кислотного гидролиза для 2-замещенных диоксанов. Этот эффект не наблюдается для диоксанов, имеющих заместители в алифатической части цикла (см. табл. 2).

Вероятным маршрутом реакции является протонирование димерного катиона **7** с последующим расщеплением либо на два дикатиона **2a**; либо с образованием иона **5** и диола **6**. Анализ результатов квантово-химических расчетов (табл. 2, рис. 4) показывает, что наличие заместителя во втором положении несколько больше активизирует ацетальный фрагмент в димерном катионе, что приводит к расщеплению катиона **7**; реакция протекает по пути 3.

Таблица 1

Энергетические свойства и симметрия стационарных точек ППЭ путь I.
Метод DFT(B3LYP)/6 – 31 + G(d)

Характеристика	1,3-диоксан	H ⁺	1a	TS	1b
$E_{\text{полн}}$, кДж/моль	–1279,97	–1309,19	–2584,93	–2584,55	–1281,93
$H_{298\text{K}}^0$, кДж/моль	–1279,88	–1309,11	–2583,71	–2584,30	–1281,89
$G_{298\text{K}}^0$, кДж/моль	–1280,09	–1309,27	–2575,63	–2584,22	–1282,06
$\nu_{\text{мин}}$, см ^{–1}	—	—	—	–267,4	—
Симметрия	C ₁	—	C ₁	C ₁	C ₁

Таблица 2

Разность полных энергий начального и переходного состояний

Путь реак-ции	Величина ΔE , кДж/моль							
	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	4-метил-1,3-диоксан	4,4-диметил-1,3-диоксан	2,5-диметил-1,3-диоксан
1	313,06	37,22	11,60	63,18	37,51	56,57	44,72	33,71
2	85,96	97,18	18,55	6,99	48,36	45,22	25,62	18,21
3	203,11	559,17	330,60	559,93	622,52	337,47	392,20	768,06
4	469,53	509,39	569,22	305,15	291,20	361,76	376,87	513,62
5	249,59	553,02	832,21	811,57	926,42	131,30	125,48	281,28
6	417,03	98,35	106,01	730,30	397,68	320,89	199,26	255,28
7	849,25	594,09	515,63	249,13	247,12	323,15	362,64	763,67
8	310,76	449,85	210,73	200,26	427,37	236,98	311,97	713,51

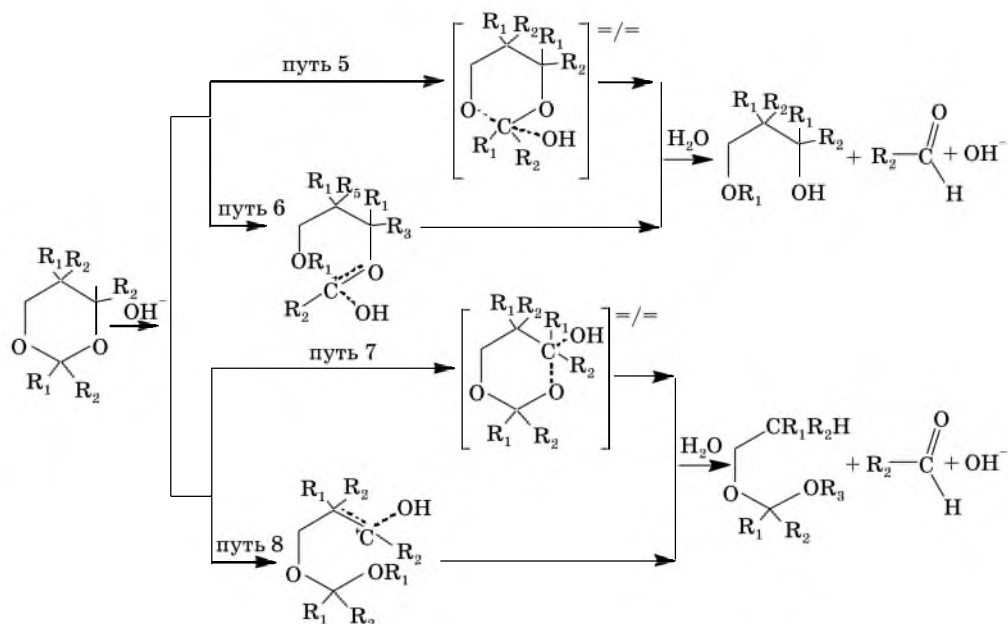


Рис. 8. Схема основного гидролиза циклических ацеталей

Это можно объяснить большим разрыхлением связи ^1O-C при наличии метильного заместителя во втором положении. При наличии заместителя в пятом положении в большей степени происходит разрыхление связи ^2O-C . Наличие алкильного заместителя в четвертом положении, по-видимому, приводит к равновероятному расщеплению связей ^1O-C и ^2O-C . Превращения, осуществляемые с образованием димерного катиона **7a**, приводят к осмолению реакционной смеси.

Схема реакции гидролиза циклических ацеталей в щелочной среде (рис. 8) составлена на основе правила Хэмонда, согласно которому электронное строение переходного состояния быстро протекающих реакций близко к строению исходных реагентов.

Анализ квантово-химических расчетов основного гидролиза (табл. 2) приводит к выводу, что образованию большинства переходных состояний соответствует очень высокая энергия, и, как следствие этого, протекание реакции по данному пути маловероятно. Вместе с тем результаты, полученные для 2-метил- и 2,2-диметил-1,3-диоксанов, дают основание считать возможным протекание щелочного гидролиза путем осуществления гидридных сдвигов в алкоксикарбениевых катионах (см. табл. 2, путь 6, рис. 8).

Для 4-метил- и 4,4-диметил-1,3-диоксана щелочной гидролиз осуществляется через стадию образования пентакоординированного карбениевого иона (путь 5, рис. 5), что предполагает высокую вероятность протекания реакции гидролиза по данному механизму (см. табл. 2).

ВЫВОДЫ

1. Квантово-механическими методами исследован гидролиз незамещенного 1,3-диоксана, 2,5-, 5-, 4-, 4,4-замещенных 1,3-диоксанов и показано, что с наибольшей вероятностью реакция протекает через образование оксониевого катиона. В случае 2-, 2,2-, 5,5-замещенных 1,3-диоксанов кислотный гидролиз осуществляется через стадию образования алкоксикарбениевого катиона. В случае 2,4-диметил-1,3-диоксана кислотный гидролиз может протекать как через стадию образования оксониевого иона, так и через стадию образования алкоксикарбениевого иона, на что указывают расчетные величины разности ΔE между исследуемыми схемами путей реакции.

2. Высокие барьеры энергии активации не позволяют в значительной мере осуществлять протекание кислотного гидролиза через стадию образования димерных ионов.

3. Щелочной гидролиз протекает с большими энергетическими барьерами по сравнению с кислотным гидролизом, при этом наиболее вероятен механизм реакции с осуществлением гидридного сдвига.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аньок И., Барток М., Караханов Р. А. и др. // Успехи химии. 1969. Т. 39, № 1. С. 72.
2. Сафаров М. Г., Рафиков С. Р. // Исследование некоторых закономерностей метанолиза 1,3-диоксанов: ДАН СССР. 1976. Т. 226, № 6. С. 1347—1350.
3. Gordes E. H., Bull H. G. // Chem. Rev. 1974. Vol. 74, № 5. P. 581—603.
4. McClelland R., Ahmad M., Mandapilas G. // J. Am. Chem. Soc. 1979. Vol. 101, № 4. P. 970—974.
5. Аникин Н. А., Яновская Л. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. наук. 1980. № 3. С. 503—506.
6. Ахматдинов Р. Т., Кудашева И. А., Кантор Е. А. и др. // Журн. орган. химии. 1983. Т. 19, № 9. С. 1965—1970.
7. Наймушин А. И., Лебедев В. Л., Кантор Е. А. // АН СССР. Сер. хим. наук. 1981. № 5. С. 1114—1116.
8. Ефремова А. И., Пономарёва Т. И., Роемберг Б. А. и др. // ДАН СССР. 1970. Т. 190, № 4. С. 872—875.
9. Ахматдинов Р. Т., Кудашева И. А., Миронов И. В. и др. // Вторая респ. науч.-техн. конф. «Химия и технология ацеталей». Уфа, 1981. С. 131.
10. Бреслер И. Г., Голуб Н. М., Ахматдинов Р. Т. и др. // Журн. орган. химии. 1988. Т. 25, № 5. С. 1059—1062.
11. Межерицкий В. В., Олехнович Е. П., Лукьянов С. М. и др. Ортоэфиры в органическом синтезе. Изд-во РГУ, 1976. 176 с.
12. Межерицкий В. В., Олехнович Е. П., Дорофеев Г. Н. // Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 896—899.
13. Olah G. A., Prakash G. K., Williams R. E. Химия гиперкоординированного углерода. М., 1990. 289 с.
14. Мазитова, Е. Г., Шорников Д. В., Ключарева Е. В. и др. // Баш. хим. журн. Уфа, 2003. Т. 10, № 1. С. 79—80.
15. Farcasiu D., Horsley J. A. // J. Am. Chem. Soc. 1980. Vol. 102, № 15. P. 4906 — 4911.
16. Курамышев А. Х., Мельницкий И. А., Кантор Е. А. // Баш. хим. журн. Уфа, 1998. Т. 5, № 2. С. 18—24.