

Н. М. Голуб, канд. хим. наук;
А. И. Боричевский, соискатель (БГУ им. А. С. Пушкина, г. Брест)

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ В КАРБЕНИЕВЫХ КАТИОНАХ СИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ ДИОКСОЛАНОВ

In job intramolecular migrations in ions formed were investigated at nucleatic hydrolysis 2-replaced dioxolans. Possibility of course of reactions of alkaline hydrolysis by realisation of migration of hydrogen in considered ions is shown. Correct reproduction of geometrical and power characteristics is carried out in standard parametrization of approach МПДП (NDDO) and calculations in the valentno-split bases.

Введение. Наличие или отсутствие внутримолекулярных перегруппировок является иногда единственным доказательством в пользу или против механизма протекания реакции. Это определяет актуальность исследования перегруппировок при изучении механизма реакции [1, 2]. В органической химии известно четыре типа частиц, в которых валентность атома углерода равна двум или трем. Обычно это короткоживущие частицы, существующие только в виде интермедиатов, претерпевающих быстрое превращение в более устойчивые молекулы. Однако некоторые частицы отличаются большей устойчивостью – карбокатионы, свободные радикалы, карбанионы и карбены [3]. В растворе карбокатион может или быть свободным, особенно в полярных растворителях, где он сольватирован, или существовать в виде ионной пары [4], т. е. быть тесно связанным с противоионом, что может обуславливать гидридные сдвиги, при которых первичные или вторичные карбокатионы превращаются в третичные катионы.

Известно много реакций и перегруппировок органических и металлоорганических соединений, включающих образование короткоживущих интермедиатов или переходных состояний с гиперкоординированными атомами углерода, несмотря на то что в реагентах и продуктах реакции атомы углерода находятся в обычных координационных состояниях. Для многих перегруппировок интермедиаты, содержащие гиперкоординированные атомы углерода, легко доступны для наблюдения, что существенно облегчает правильный выбор пути реакции, по которому с наибольшей вероятностью протекает данная перегруппировка. Под понятиями «интермедиат» и «переходное состояние» подразумевают как короткоживущие интермедиаты с высокой энергией, так и относящиеся к ним переходные состояния на энергетическом профиле реакции. Участие интермедиатов и переходных состояний, содержащих атомы углерода с необычно высокими координационными числами, предполагается как в электрофильных реакциях электронодефицитных систем, таких как карбокатионы, гетерокатионы, карбены, нитрены, силилены, координационно-ненасыщенные соединения металлов и т. д., так и в

нуклеофильных $S_{Nu}2$ -реакциях. В электрофильных реакциях пентакоординированные карбокатионные центры имеют восьмизлектронное окружение и, следовательно, могут входить в состав интермедиатов. Реакции $S_{Nu}2$ связаны с десятиэлектронными образованиями, которые представляют собой переходные состояния [2].

Основная часть. В данной работе обсуждаются квантово-химические расчеты производных 1,3-диоксолана. Интерес к изучению строения и реакционной способности этих соединений вызван тем, что они являются одной из простейших моделей, содержащих ацетальную связь. Реакции 1,3-диоксацикланов с веществами нуклеофильной природы практически не происходят, однако в литературе имеются ссылки, указывающие на возможность осуществления расщепления цикла горячей щелочью [5].

При сближении нуклеофила с молекулой субстрата направление подхода определяется предпочтительностью его взаимодействия с участками молекулы, обедненными электронной плотностью. В начальной стадии взаимодействия между нуклеофилом рассматривается как образование гиперкоординированных структур, которые затем перегруппировываются или распадаются, образуя продукты реакции. При межмолекулярном взаимодействии возникают продукты конденсации (димеризации, полимеризации) или перераспределения. Внутримолекулярная реакция приводит к перегруппировке углеводородного скелета миграцией групп.

σ -Связи менее реакционноспособны, что связано главным образом с отсутствием у них неподеленных пар электронов и доступных свободных орбиталей. Прочные связи углерод – водород и углерод – углерод характеризуются низколежащими σ -связывающими орбиталями (ВЗМО) и высоколежащими незаполненными антисвязывающими σ^* -орбиталями (НСМО), каждая из которых труднодоступна для атакующих нуклеофилов. Другим фактором, определяющим сравнительно низкую реакционную способность σ -связей, служит низкая полярность и поляризуемость связей С–Н и С–С. Кроме того, тетраэдрическая конфигурация связей насыщенного атома углерода создает

для атакующих реагентов определенные стерические затруднения. Исходя из вышесказанного, вопрос о взаимодействии 1,3-диоксоциклоалканов с нуклеофильными частицами является открытым. Геометрия молекул и ионов задавалась с помощью естественных координат и с использованием стандартного валентно-расщепленного базисного набора NDDO (ПДДП) с полной оптимизацией геометрии до минимума полной энергии, для нахождения которого использовался алгоритм Полака – Рибера. Состоятельность выбранного уровня теории для исследований различных свойств молекулярных систем доказана в работах. Во всех расчетах геометрические и энергетические параметры оптимизировались с нормой градиента 0,0001 а. е. Схема реакции гидролиза составлена на основании правила Хэмонда [6]. Оптимизация геометрии переходного состояния осуществлялась в два этапа: расчет в режиме «координаты реакции», а затем – уточнение в режиме «переходного состояния». Полученные состояния принимались переходными, если матрица силовых постоян-

ных в найденной точке поверхности потенциальной энергии имела более одного отрицательного значения [7].

В работе исследовались внутримолекулярные миграции в интермедиатах, образующихся при нуклеофильном гидролизе незамещенного и 2-замещенных 1,3-диоксоланов. Циклические ацетали, в частности 1,3-диоксолан, содержат в молекуле положительно заряженные атомы цикла, которые способны взаимодействовать с нуклеофильными частицами.

Заряды атомов углерода позволяют определить наиболее вероятный центр атаки нуклеофильной частицы (табл. 1).

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. Поэтому нами были предложены модели различных переходных состояний диоксоланов с ОН-группой у второго углеродного атома (рис. 1).

Таблица 1

Заряды на атомах в молекулах симметрично замещенных 1,3-диоксоланов

Атомы	1,3-Диоксолан		2-Метил-1,3-диоксолан		2,2-Диметил-1,3-диоксолан	
	AM1	ab initio	AM1	ab initio	AM1	ab initio
O ₁	-0,300	-0,318	-0,297	-0,644	-0,296	-0,669
C ₂	0,106	0,312	0,152	0,542	0,202	0,601
O ₃	-0,300	-0,318	-0,297	-0,669	-0,296	-0,669
C ₄	-0,045	0,161	-0,045	0,108	-0,044	0,046

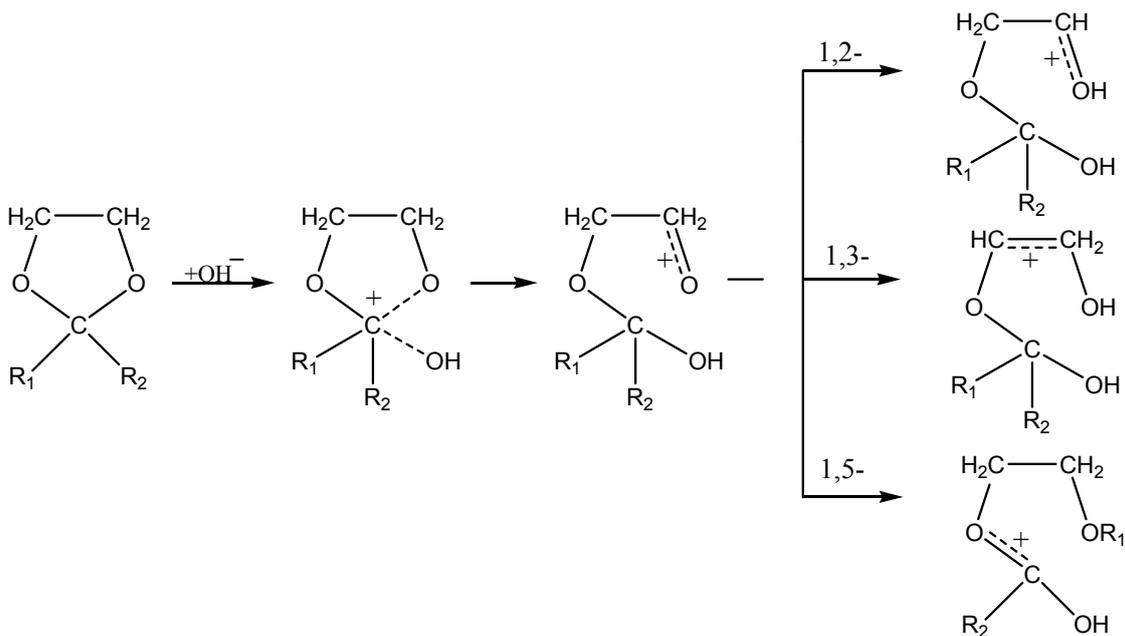


Рис. 1. Схема миграции ионов водорода в интермедиатах 2-замещенных 1,3-диоксоланов (R₁, R₂ = H, CH₃)

Расчеты проводились методами квантовой термодинамики.

В рассмотренных интермедиатах существует свободное вращение вокруг всех углерод-углеродных связей. Одна из конформаций интермедиата имеет свободную *p*-орбиталь атома кислорода диоксанового кольца, направленную параллельно соседней связи С–Н. Такое расположение обеспечивает максимальное взаимодействие между ними.

Возможно, в этой конформации вакантная *p*-орбиталь взаимодействует с атомами водорода С–Н-связей. При атаке гидроксильной группы по атому С₂ происходит образование интермедиата с десятиэлектронной конфигурацией существование подобной структуры маловероятно, поэтому происходит разрыв связи С₂–О и образование карбениевого иона [2], при этом становится возможным осуществление миграции водорода [8]. Перегруппировка предполагает миграцию одного из атомов водорода от 2, 3 или 5-го атомов углерода карбениевого иона к атому кислорода.

Механизм внутримолекулярной 1,2-миграции водорода (1 путь) в интермедиате диоксолана можно представить в схеме, показанной на рис. 2.

Механизм 1,3-миграции (рис. 3) в алкоксикарбениевых ионах можно представить следующим образом: алкоксикарбениевые ионы являются одновременно и оксониевыми, и карбениевыми, связь С–О имеет частично двойной характер. В соответствии с правилом Вудворда – Хоффмана [9–10] в таких структурах разрешена антартаповерхностная миграция водорода, а супраповерхностная – запрещена.

Взаимодействие неподеленных электронных пар атома кислорода с карбениевым центром уменьшается, связь С–О становится практически одинарной и вокруг нее возможно свободное вращение. В то же время усиливается взаимодействие неподеленных электронных пар кислорода с разрыхляющими орбиталями

С–Н-связей, что приводит к частичному их разрыхлению и увеличению электронной плотности на атомах водорода. При вращении вокруг С–О-связи может реализоваться неплоская конформация, в которой «обогащенный» электронами атом водорода находится вблизи вакантной *p*-орбитали атома кислорода.

Неподеленная электронная пара атома кислорода скошена относительно вакантной *p*-орбитали атома углерода. Поэтому вакантная *p*-орбиталь может взаимодействовать лишь с электронами С–Н-связи, что приводит к 1,3-миграции. В оксониевом катионе положительный заряд частично нейтрализуется за счет взаимодействия с неподеленными электронными парами атома кислорода, следовательно, происходит понижение электронной плотности, и, как следствие, неблагоприятной геометрии; 1,3-миграция в оксониевом ионе не происходит. Механизм внутримолекулярной 1,5-миграции водорода (3 путь) в карбениевом ионе диоксолана можно представить схемой, приведенной на рис. 4. При этом в случае 2,2-диметил-1,3-диоксолана наблюдается отсутствие переходного состояния, что позволяет судить о наибольшей вероятности осуществления 1,2-сдвига атома водорода в карбениевом ионе данного соединения. Осуществление 1,3-перегруппировки возможно для всех структур, в частности для 2-метил-1,3-диоксолана, так как разница теплоты образования начального и переходного состояний (ΔE) имеет наименьшее значение (табл. 2). 1,5-Миграцию водорода можно рассматривать как одну из наименее вероятных, поскольку ΔE имеет относительно небольшие значения.

В случае 2,2-диметил-1,3-диоксолана нами рассматривалась возможность осуществления алкильной миграции. Как видно из графика, наблюдается плавный переход из начального состояния в конечное без образования переходного состояния (рис. 4).

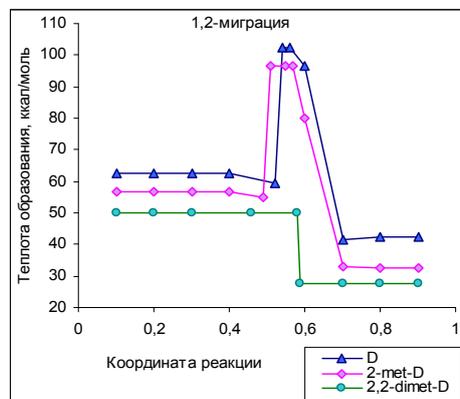
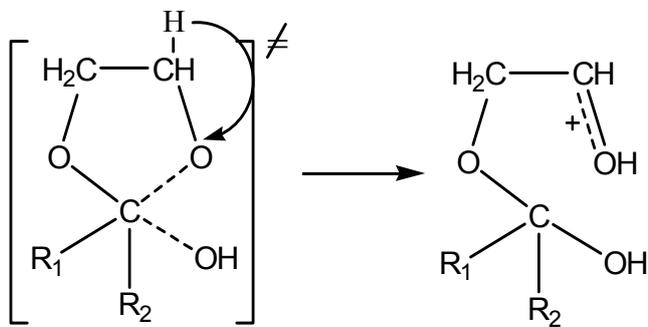


Рис. 2. Схема и график 1,2-миграции атома водорода в алкоксикарбениевых ионах 2-замещенных 1,3-диоксоланов ($R_1, R_2 = H, CH_3$)

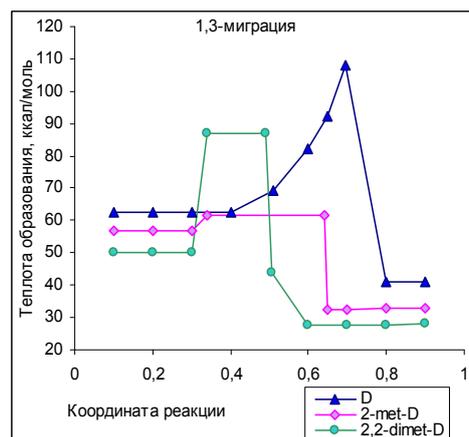
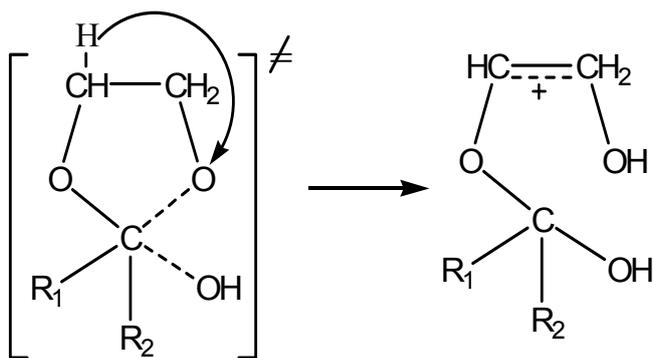


Рис. 3. Схема и график 1,3-миграции атома водорода в алкоксикарбениевых ионах симметрично замещенных 1,3-диоксоланов ($R_1, R_2 = H, CH_3$)

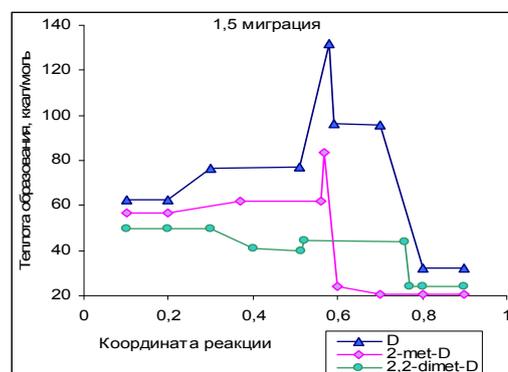
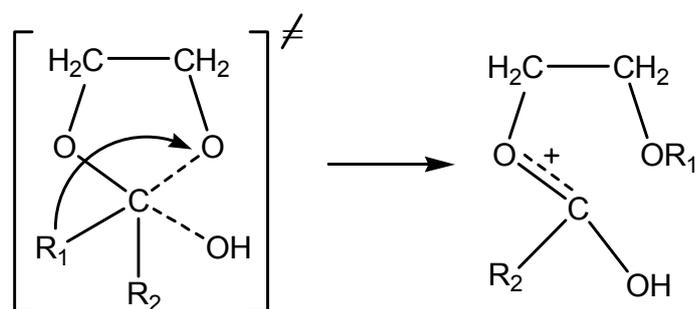


Рис. 4. Схема и график 1,5-миграции атома водорода в алкоксикарбениевых ионах симметрично замещенных 1,3-диоксоланов ($R_1, R_2 = H, CH_3$)

Таблица 2

Энергетическая характеристика внутримолекулярных перегруппировок в карбениевых катионах

ΔE^* , ккал/моль	1,3-Диоксолан	2-Метил-1,3-диоксолан	2,2-Диметил-1,3-диоксолан
1 путь	39,923	39,897	—
2 путь	45,283	5,168	37,38
3 путь	69,379	26,916	—

* Разница теплоты образования начального и переходного состояний.

Заключение. 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 значений 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.

Литература

1. Моррисон, Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. – М.: Мир, 1974. – 1132 с.
2. Olah, G. A. Химия гиперкоординированного углерода / G. A. Olah, G. K. Prakash, R. E. Williams; пер. В. И. Минкина. – М.: Мир, 1990. – 289 с.
3. Марч, Дж. Органическая химия: в 4 т. / Дж. Марч. – М.: Мир, 1987. – Т. 1. – 381 с.
4. Шварц, М. Ионы и ионные пары в органических реакциях / М. Шварц. – М.: Мир, 1975. – 452 с.
5. Ортоэфиры в органическом синтезе / В. В. Межеричкий [и др.]. – Ростов н/Д: Изд-во Ростовс. ун-та, 1976. – 176 с.
6. Минкин, В. И. Квантовая химия органических соединений / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. – М.: Химия, 1997. – 65 с.
7. Бурштейн, К. Я. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии / К. Я. Бурштейн, П. П. Шорыгин. – М., 1989. – 101 с.
8. Исследование 1,5-миграции водорода в карбениевом ионе 1,3-диоксана / Е. Г. Мазитова [и др.] // Башкирский химический журнал. – 2003. – Т. 10, № 1. – С. 79–80.
9. Вудворд, Р. Сохранение орбитальной симметрии / Р. Вудворд, Р. Хоффман. – М.: Мир, 1971. – 164 с.
10. Лер, Р. Орбитальная симметрия в вопросах и ответах / Р. Лер, А. Марчанд. – М.: Мир, 1976. – 182 с.