

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ОКСОНИЕВЫХ ИОНОВ

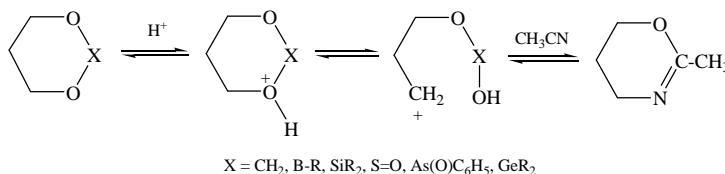
4-ФЕНИЛ-1,3-ДИОКСАНА

А.Е. Курамшина¹, С.А. Бочкор¹, В.В. Кузнецов²

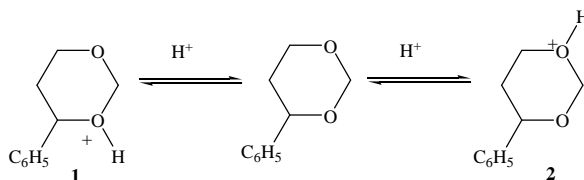
¹Уфимский государственный нефтяной технический университет

²Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН

При протонировании 1,3-диоксанов - ценных в практическом отношении кислородсодержащих гетероаналогов циклогексана, – а также других 1,3- и 1,3,2-гетероциклов образуются циклические оксониевые ионы. Последние являются интермедиатами в многочисленных гетеролитических реакциях, катализируемых кислотами, в результате которых образуются сложные эфиры, 1,3-диола, 5,6-дигидро-1,3-оксазины и другие ценные продукты органического и нефтехимического синтеза [1,2]. Вместе с тем в условиях эксперимента оксониевые ионы можно обнаружить лишь при температурах ниже -50°C , что затрудняет использование физико-химических методов для определения тонких особенностей их структуры. В этой связи весьма актуальным становится изучение строения и конформационного поведения данных частиц с помощью квантово-химических методов. В частности, указанный подход оказался весьма плодотворным при анализе механизмов реакций 1,3-диоксанов и 1,3-диокса-2-гетероциклогексанов с нитрилами, где циклические оксониевые ионы образуются уже на первой стадии реакции [2-5].



Полученные данные выявили необходимость оценки относительной стабильности протонированных форм замещенных 1,3-диоксанов, литературные сведения о которых весьма фрагментарны [6,7]. В этой связи целью настоящей работы является исследование минимумов на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) оксониевых ионов 4-фенил-1,3-диоксана **1** и **2** с помощью полуэмпирического (AM1) и неэмпирического (HF//STO-3G) методов в рамках программного обеспечения HyperChem [8].

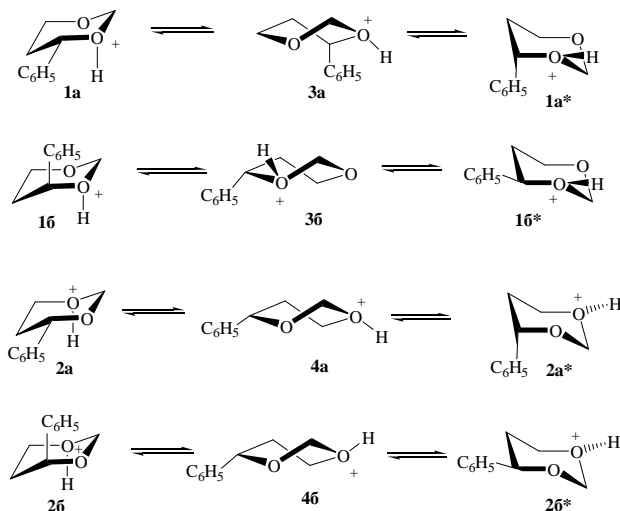


Известно [9,10], что наиболее стабильными минимумами на ППЭ самого 4-фенил-1,3-диоксана являются конформеры *кресла* с экваториальной (*Ke* - главный минимум) и аксиальной (*Ka*) ориентацией фенильного заместителя. В этой связи для оксониевых ионов **1** и **2**

возможно существование восьми различных конформеров *кресла* (**1a-б**, **1a*-б***, **2a-б**, **2a*-б***). Они могут превращаться друг в друга через промежуточные формы: *1,4-твист* **3a-б** и **4a-б**, - также отвечающие минимумам на ППЭ. Относительные энергии всех рассматриваемых конформеров представлены в таблице.

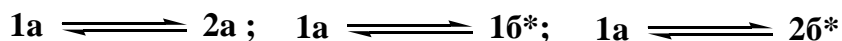
Относительная стабильность оксониевых ионов 1-4 (ккал/моль)

Методы	1a	1a*	3a	1б	1б*	3б	2a	2a*	4a	2б	2б*	4б
AM1	0	5.3	2.1	3.3	4.2	3.1	6.0	3.7	8.7	4.9	10.9	10.9
STO-3G	0	5.1	4.4	3.8	1.4	2.9	5.1	8.4	9.0	7.2	6.9	10.2

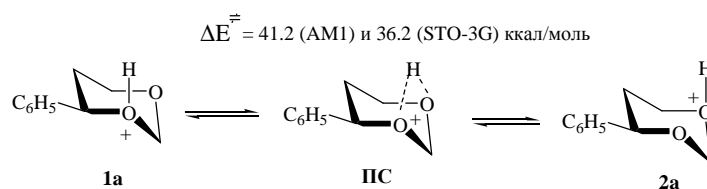


Полученные данные свидетельствуют об энергетической предпочтительности иона **1a**. Это соответствует ранее полученным результатам конформационного анализа оксониевого иона незамещенного 1,3-диоксана: наиболее устойчивым при прочих равных условиях является конформер с аксиальной ориентацией протона [7]. В нашем случае при наличии заместителей в кольце самым устойчивым является ион, несущий заряд на соседнем с замещенным углеродом атоме кислорода (**1a** по сравнению с **2a**). Эти результаты согласуются с данными эксперимента о преимущественном раскрытии цикла 4-фенил-1,3-диоксана по связи C⁴-O³ в кислотно-катализируемой реакции с нитрилами [2-5]. В то же время известно, что гидролиз, алколиз, а также реакции с тиолами и сероводородом протекают не столь однозначно [1].

Наиболее лабильны формы **2б*** и **4б**. Из остальных конформеров самыми устойчивыми являются **3a** (AM1) и **1б*** (STO-3G). В этой связи представляет интерес оценить вероятность прямого внутримолекулярного протонного обмена между атомами кислорода кольца без изменения конформации цикла, то есть исследовать энергию активации равновесных процессов:



Результаты показывают, что первое из них проходит с относительно высоким активационным барьером:



Учитывая, что само протонирование 1,3-диоксанов является практически безбарьерным [1,2], можно сделать вывод о малой вероятности протекания этого процесса даже при относительно небольшой концентрации протонов. Взаимопревращения **1a**↔**1b*** [$\Delta E^\ddagger = 8.0$ (AM1) и 3.1 ккал/моль (STO-3G)], а также **1a**↔**3a** [$\Delta E^\ddagger = 3.1$ (AM1) и 6.9 ккал/моль (STO-3G)] и **3a**↔**1a*** [$\Delta E^\ddagger = 7.4$ (AM1) и 8.2 ккал/моль (STO-3G)] сравнимы по энергии и вполне могут конкурировать друг с другом. Можно предположить, что активационные барьеры остальных процессов: **1b**↔**1b***, **2a**↔**2a*** и **2b**↔**2b*** - практически не отличаются от установленных для превращения **1a**↔**1a***. В то же время результаты компьютерного моделирования свидетельствуют о невозможности прямого равновесия между формами **1a** и **2b***.

Таким образом, детальный анализ конформационных превращений оксониевых ионов **1** и **2**, образующихся на начальной стадии гетеролитических реакций, указывает на возможность неоднозначного раскрытия кольца 4-фенил-1,3-диоксана в кислотно-катализируемых процессах.

Литература

1. Итоги науки и техники. Технология органических веществ. Т.5. Химия и технология 1,3-диоксациклоалканов / Д.Л. Рахманкулов, Р.А. Караханов, С.С. Злотский и др. // М.: ВИНТИ, 1979. - 288 с.
2. Кузнецов В.В. Автореф. дисс. докт. хим. наук. – Уфа, 2002. – 47 с.
3. Кузнецов В.В. // Журн. орг. химии. – 2000. - Т.36, вып. 7. - С.1097-1098.
4. Кузнецов В.В. // Теорет. эксперим. химия. - 2000. - Т.36, № 3. - С.159-161.
5. Кузнецов В.В. // Изв. АН. Сер. хим. – 2005. - № 7. – С.1499-1507.
6. Курамшина А.Е., Мазитова Е.Г., Кузнецов В.В. // Современные наукоемкие технологии – 2006. - №2. – с.80-82.
7. Мазитова Е.Г., Курамшина А.Е., Кузнецов В.В. // Журн. орг. химии. – 2004. – Т.40, вып.4. – С.615-616.
8. HyperChem 5.02. Trial version. www.hyper.com.
9. Кузнецов В.В., Цеплин Е.Е., Хвостенко О.Г. // XX Укр. конф. по орг. химии. Тез. докладов. Одесса, Астропринт, 2004. – Ч.1. – С.236.
10. Внутреннее вращение молекул / под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1975. – С.355.