

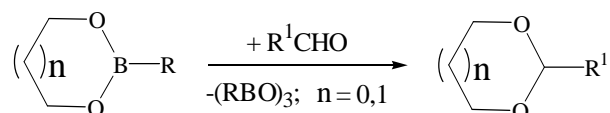
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА С 2-МЕТИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНОМ

Брусиловский Ю.Э.,¹ Кузнецов В.В.²

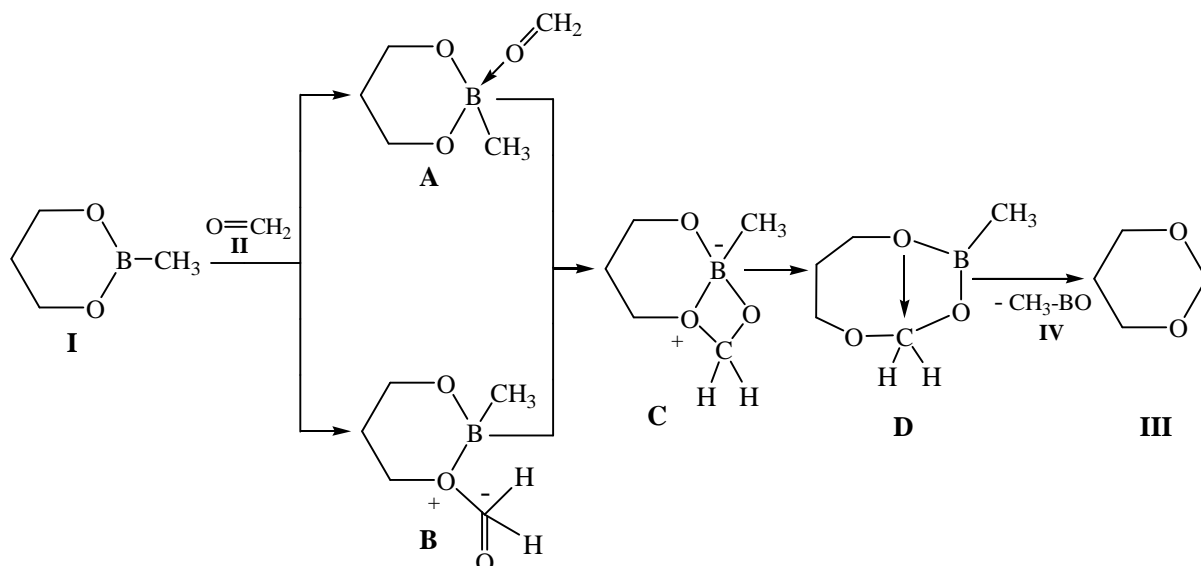
¹Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины

²Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН

Известно, что взаимодействие 1,3-диокса-2-борадциклоалканов с альдегидами приводит к соответствующим 1,3-диоксациклоалканам [1-4].



Настоящая работа посвящена моделированию механизма взаимодействия 2-метил-1,3,2-диоксаборинана (**I**) с формальдегидом с помощью полуэмпирического квантово-химического приближения РМЗ в рамках программного обеспечения HyperChem [5]. Исследуемую реакцию можно рассматривать как цепь последовательных элементарных стадий, начиная от исходного эфира **I** и до конечного 1,3-диоксана **III**.



Относительная энергия интермедиатов и переходных состояний (ккал/моль)

Параметры	Реагенты, продукты и интермедиаты						Переходные состояния		
	I + II	A	B	C	D	III + IV	AC	BC	CD
-E	1934.1	1928.4	1936.7	1931.8	1935.6	1905.9	1907.3	1908.0	1929.9
ΔE*	2.6	8.3	0	4.9	1.1	30.8	29.4	28.7	6.8

*Относительно интермедиата **B**

Полученные данные (см. таблицу) показывают, что исследуемая реакция должна быть эндотермичной: сумма энергий изолированных молекул реагентов (**I + II**) меньше суммы энергий изолированных продуктов (**III + IV**) на 28.2 ккал/моль. Таким образом, исходные соединения стабильнее конечных веществ. В молекуле циклического борного эфира имеется

два реакционных центра: электронодонорные атомы кислорода (частичный заряд $\delta=-0.286$) и электронодефицитный атом бора ($\delta=0.226$). В молекуле формальдегида таких центров тоже два: карбонильный атом углерода ($\delta=0.297$) и кислород ($\delta=-0.310$). Поэтому логично предположить образование на первой стадии процесса двух альтернативных аддуктов – **A** и **B**, изомеризующихся в дальнейшем в цвиттерийный комплекс **C**. Последний через промежуточное восьмичленное соединение **D** превращается в сумму конечных продуктов **III** и **IV**.

Расчетный энергетический профиль исследуемого взаимодействия свидетельствует о том, что наиболее стабильным формированием в приближении РМЗ является ассоциат **B**, а наиболее лабильным, не считая конечных продуктов – аддукт **A** (таблица). Тем не менее, энергия переходных состояний из **A** в **C** и из **B** в **C** (**AC** и **BC** соответственно) сравнимы друг с другом. Поэтому в рамках использованного расчетного приближения можно полагать, что реакция между циклическим борным эфиром и формальдегидом может в принципе проходить через образование обоих комплексов.

Использованный подход упрощен, поскольку моделирует исследуемое взаимодействие в разряженной газовой фазе, в то время как реальный процесс происходит при смешении жидкого борного эфира с параформальдегидом [1-4]. Вместе с тем полученные результаты дают возможность выделить основные стадии реакции и перейти к углубленному исследованию особенностей механизма с использованием неэмпирических квантово-химических методов расчета.

Литература

1. Кузнецов В.В., Грень А.И. *ЖОХ*. – 1983. Т. 53, вып.6. – С.1432.
2. Кузнецов В.В., Брусиловский Ю.Э. *XX Украинская конференция по органической химии. Тезисы докладов*. – Одесса, 2004. – С.235.
3. Кузнецов В.В., Брусиловский Ю.Э. *Современные наукоемкие технологии*. – 2006. № 2. – С.74.
4. Кузнецов В.В. *Автореферат дисс. докт. хим. наук*. Уфа, 2002. – 48 с.
5. HyperChem 7.01. Trial version. www.hyper.com.