

На правах рукописи

**МАЗИТОВА ЕКАТЕРИНА ГЕННАДИЕВНА**



**ПЕРЕГРУППИРОВКИ В ИОНАХ, ОБРАЗОВАННЫХ  
ПРИ ПРОТОНИРОВАНИИ 1,3-ДИОКСАНА**

Специальности:

02.00.03 - "Органическая химия";

02.00.17 — "Математическая и квантовая химия"

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Уфа-2004

Работа выполнена на кафедре физики Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Научный руководитель	доктор химических наук, профессор Евгений Абрамович Кантор
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Семен Соломонович Злотский; доктор химических наук Игорь Александрович Мельницкий
Ведущая организация	Башкирский государственный медицинский университет

Защита состоится 17 июня 2004 года в 15-30 на заседании диссертационного совета Д 212.289.01 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан " 14 " мая 2004 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Сыркин А.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность** проблемы. При протонировании 1,3-Диоксанов — ценных в практическом отношении кислородсодержащих гетероаналогов циклогексана, образуются оксониевые и карбениевые ионы, которые представляют собой промежуточные состояния в многочисленных гетеролитических реакциях ацеталей, приводящих к сложным эфирам, 1,3-диолам и другим продуктам органического и нефтехимического синтеза. В условиях эксперимента зафиксировать ионы удастся только в исключительных случаях, что существенно ограничивает использование физико-химических методов. В этой связи весьма важной и актуальной задачей становится определение особенностей структуры и реакционной способности образуемых при протонировании 1,3-диоксана ионов, поскольку эти данные весьма полезны для проведения направленного синтеза и повышения селективности органических реакций.

**Целью работы** является исследование особенностей конформационного поведения протонированного 1,3-диоксана, пространственного и электронного строения интермедиатов и переходных состояний, определяющих миграцию водорода в оксониевых и карбениевых ионах, образующихся из 1,3-диоксана.

**Научная новизна и практическая значимость.** Впервые установлено, что оксониевые ионы 1,3-диоксана существуют в виде двух кресловидных конформеров: с аксиальным *Ka* и экваториальным *Ke* расположением водорода при атоме кислорода. Переход *Ka* ↔ *Ke* происходит через гибкие конформеры 1,4-*twist*-формы, соответствующие локальным минимумам на поверхности потенциальной энергии, в качестве максимумов выступают конформации *софы*, *полукресла* и 3,6-*twist*-формы. Протонирование одного из атомов кислорода кольца заметно повышает барьер инверсии цикла. В оксониевом ионе миграция водорода не происходит. Впервые выявлено, что в карбениевом ионе возможны как 1,3-, 1,4-, так и 1,5-миграция водорода. При 1,4-миграции водорода образуются ионы с высокой реакционной способностью, последующая 1,2-миграция водорода в которых приводит к образованию ионов, таких же, как

---

Автор выражает благодарность к х н Шорникову Дмитрию Владимировичу за помощь и постоянное внимание при подготовке диссертационной работы



при 1,3- и 1,5-миграции водорода.

Полученные результаты используются при интерпретации химических свойств 1,3-диоксанов, служат основой для предсказания их реакционной способности и повышения селективности гетеролитических реакций.

**Апробация** работы. Основные положения диссертационной работы представлены на Республиканской научно-практической конференции "Молодые ученые — новому тысячелетию" (Уфа, 2000), XIV Международной научно-технической конференции "Реактив-2001" (Уфа, 2001), 52-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ; секция "Физика и физическая химия" (Уфа, 2001), Первой Всероссийской научной INTERNET-конференции "Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и механики многофазных систем" (Уфа, 2002), Научно-практической конференции "Нефтепереработка и нефтехимия" (Уфа, 2003), Интернет-конференции "Информационно-вычислительные технологии в решении фундаментальных и прикладных научных задач" (Москва, 2003).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 2 статьи и 10 тезисов.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа изложена на 124 страницах текста и состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы, включающего 149 наименования, содержит 15 таблиц и 23 рисунка.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность проблемы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

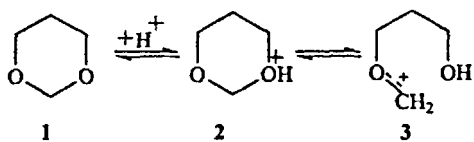
**В первой главе** (обзор литературы) рассмотрены конформационные состояния 1,3-дигетероциклоалканов на примере 1,3-диоксана и диметоксиметана. Проанализированы особенности миграции водорода.

**Вторая глава** посвящена обсуждению полученных результатов.

**В третьей главе** представлены методики проведения расчетов (использованы пакеты программ HyperChem и WinMorac, методы AM1, STO-3G, RHF/6-31G").

## 1. Конформационный анализ оксониевого иона 1,3-Диоксана

Известно, что при растворении 1,3-диоксана 1 в  $\text{HSO}_3\text{F}$  при температуре  $-70^\circ\text{C}$  образуется карбениевый ион 3. Реакция включает стадию образования



оксониевого иона 2, стабильного до  $-30^\circ\text{C}$ . С повышением температуры в спектре ПМР происходят изменения, интерпретируемые как гетеролитический

разрыв С-О связи в ацетальном фрагменте цикла и образование неустойчивого иона 3, который подвергается дальнейшим превращениям, приводящим к сложной смеси продуктов реакции.

Нами рассчитаны теплоты образования  $\text{H}^+$ , молекулы 1 (рис. 1), а также исследована система  $[\text{1,3-диоксан}-\text{H}^+]$  с полной оптимизацией геометрических параметров. Результаты расчетов свидетельствуют о возможности образования конформеров иона 2 как с аксиальным (Ka), так и экваториальным (Ke) расположением водорода при атоме-0(1). Преимущественными для Ka и Ke являются конформации кресла,

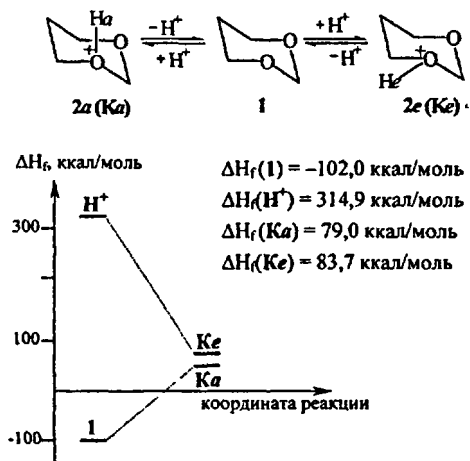


Рис. 1. Энергии образования Ka и Ke

об этом свидетельствуют значения торсионных углов (табл. 1). Разность теплот образования Ka и Ke составляет 4,7 ккал/моль (рис. 1).

При моделировании процесса инверсии  $\text{Ka} \leftrightarrow \text{Ke}$  координатой реакции служил один из торсионных углов:  $\tau_{1234}$ ,  $\tau_{2345}$ ,  $\tau_{3456}$ ,  $\tau_{4561}$ ,  $\tau_{5612}$  ИЛИ  $\tau_{6123}$ . В результате расчетов, выполненных методами AM1, ST0-3G и RHF/6-31G\*\*<sup>+</sup>; определены переходные состояния (ПС) и промежуточные минимумы (ПМ).

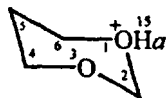


Таблица 1

Длины связей (А) и торсионные углы (град) 1,3-диоксана, *Ka* и *Ke*

Параметр	1		<i>Ka</i>		<i>Ke</i>	
	AM1	6-31G**	AM1	6-31G**	AM1	6-31G**
O(1)-C(2)	1,412	1,385	1,550	1,522	1,550	1,539
C(2)-O(3)	1,412	1,385	1,368	1,329	1,362	1,322
O(3)-C(4)	1,426	1,405	1,446	1,428	1,446	1,427
C(4)-C(5)	1,519	1,524	1,519	1,524	1,517	1,522
C(5)-C(6)	1,519	1,524	1,511	1,518	1,513	1,517
C(6)-O(1)	1,426	1,405	1,492	1,496	1,550	1,491
O(1)-H(15)	-	-	0,994	0,995	0,988	0,953
O(1)-C(2)-O(3)-C(4)	63,0	60,0	71,0	64,0	70,0	63,0
C(2)-O(3)-C(4)-C(5)	-57,0	-56,0	-66,0	-64,0	-66,0	-66,0
O(3)-C(4)-C(5)-C(6)	48,0	52,0	49,0	54,0	51,0	56,0
C(4)-C(5)-C(6)-O(1)	-48,0	-52,0	-47,0	-49,0	-51,0	-51,0
C(5)-C(6)-O(1)-C(2)	57,0	56,0	56,0	50,0	60,0	51,0
C(6)-O(1)-C(2)-O(3)	-63,0	-60,0	-65,0	-56,0	-67,0	-57,0
C(5)-C(6)-O(1)-H(15)	-	-	-63,0	-79,0	-178,0	-172,0

Расчетные значения барьеров инверсии оксониевого иона показывают, что возможна реализация двух путей инверсии цикла, которые проходят через ПС софу (*C-5a*) или несимметричную ванну (НВ) и приводят к промежуточным минимумам 1,4-*Ta* или 1,4-*Te* (табл. 2).

Таблица 2

Энергетические параметры инверсии *Ka* ↔ *Ke* (ккал/моль)

Метод	Параметр	<i>Ka</i>	<i>Ke</i>	1,4- <i>Ta</i>	1,4- <i>Te</i>
AM1	ΔE	0	4,8	2,2	4,5
STO-3G	ΔE	0	1,7	2,5	4,3
6-31G**	ΔE	0	1,7	2,9	4,3

Метод	Параметр	ПС-1	ПС-2	ПС-3	ПС-4	ПС-5
AM1	ΔE*	12,1 (НВ)	8,6 ( <i>C-5e</i> )	12,1 (НВ)	3,7 ( <i>C-5a</i> )	12,1 (НВ)
STO-3G	ΔE*	10,9 (3,6-Т)	8,2 ( <i>C-6</i> )	7,2 (ПК-2,3)	7,2 (ПК-2,3)	10,9 (3,6-Т)
6-31G**	ΔE*	13,2 (ПК-5,6)	7,5 (ПК-3,4)	11,3 (3,6-Т)	7,5 (ПК-3,4)	11,3 (3,6-Т)

Во всех использованных квантовохимических методах более глубокому минимуму соответствует конформер с аксиальной ориентацией связи O(1)-H. Конформеры 1,4-*твист*-формы (1,4-*Ta* и 1,4-*Te*) и *Ke* являются локальными минимумами на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Возможный переход между указанными конформерами осуществляется через переходные со-

стояния (рис. 2). При этом конформационная изомеризация  $Ka \leftrightarrow Ke$  предполагает два маршрута, из которых  $Ka \leftrightarrow 1,4-Ta \leftrightarrow Ke$  более предпочтителен из-за менее высокого барьера инверсии по сравнению с  $Ka \leftrightarrow 1,4-Te \leftrightarrow Ke$  (табл. 2).

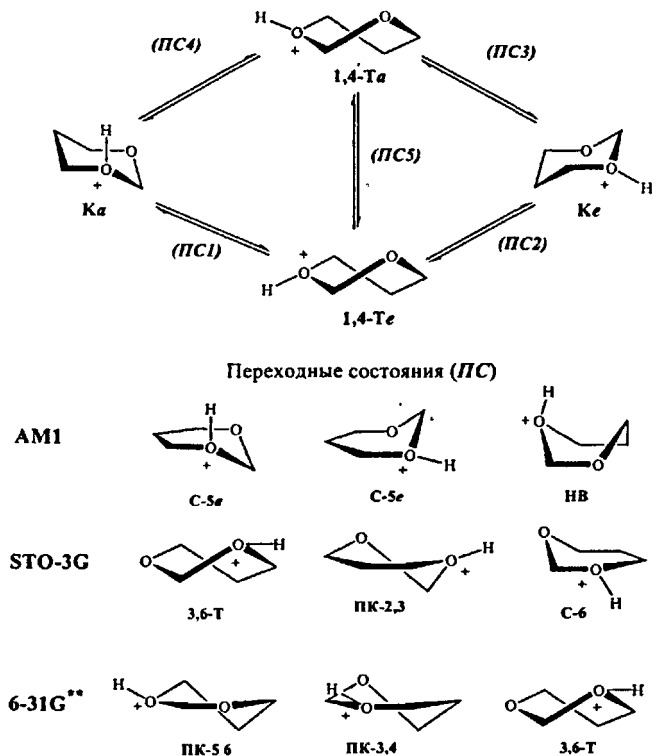
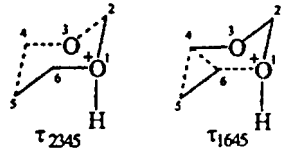


Рис. 2. Схема инверсия  $Ka \leftrightarrow Ke$  иона 2

Сравнение ППЭ незамещенного 1,3-диоксана 1 и его протонированной формы 2 показывает, что барьер процесса конформационной изомеризации *кресло-кресло* диоксана 1 заметно ниже, чем у его оксониевого иона 2 (6,9 и 10,9 ккал/моль по результатам STO-3G, либо 9,3 и 13,2 ккал/моль по данным 6-31G\*\*). Таким образом, протонирование одного из атомов кислорода кольца не только приводит к появлению невырожденной по энергии формы *кресла*, но и заметно повышает барьер инверсии цикла.

Другая процедура построения модели инверсии цикла связана с варьированием одновременно двух внутрициклических торсионных углов. Нами

выбраны следующие:  $\tau_{1645}$  - моделирующий инверсию в алифатической части и  $\tau_{2345}$  - учитывающий изменения как в алифатической, так и в ацетальной частях (рис. 3). В результате получено, что ион **2**



переходит в карбениевый ион **3**, т.е. инверсия цикла включает разрыв связи O(1)-C(2), вращение фрагментов друг относительно друга и образование новой конформации: Следует отметить, что в обоих рассмотренных случаях возникновения новой конформации (**Ка** ↔ **Ке**) получены сравнимые результаты (10-12 ккал/моль). Расчет, выполненный методом АМІ, показывает, что вклад энтропийного фактора в энергию Гиббса реакции **2** ↔ **3** незначителен и составляет 0,4-0,9 ккал/моль, а повышение температуры смещает равновесие между ионами **2** ↔ **3** вправо (табл. 3).

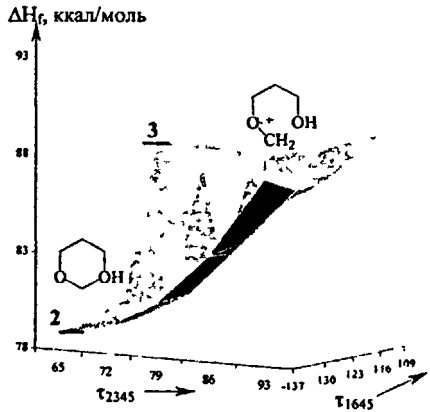


Рис. 3 Поверхность потенциальной энергии процесса инверсии оксониевого иона 1,3-диоксана

Таблица 3

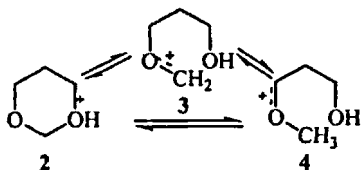
Термодинамические характеристики системы 2 — 3

Температура °С	Энтальпия, ккал/моль		Энтропия, ккал/моль·К		Разность энергии Гиббса, ккал/моль
	2	3	2	3	
-70	77,2	90,9	0,066	0,068	13,294
-60	77,3	91,0	0,067	0,069	13,274
-50	77,5	91,2	0,068	0,070	13,254
-40	77,7	91,4	0,069	0,071	13,234
-30	77,8	91,6	0,069	0,071	13,314
-20	78,0	91,8	0,070	0,072	13,294
-10	78,2	92,0	0,071	0,073	13,274
0	78,4	92,2	0,072	0,074	13,254
25	78,9	92,7	0,073	0,076	12,906



## 2. Перегруппировки в оксониевых и карбениевых ионах, образующихся из 1,3-диоксана

Раннее экспериментально установлено, что оксониевый ион 1,3-диоксана при температуре выше  $-30^{\circ}\text{C}$  превращается в карбениевый. При этом, с помощью ПМР-спектроскопии, в растворе су-перкислот обнаруживаются ионы различной структуры. Можно предположить несколько вариантов образования карбениевых ионов. В частности, ион 4 может явиться результатом перегруппировки в оксониевом ионе 2 или в карбениевом ионе 3.



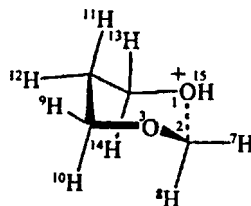
### 2.1. Перегруппировки в оксониевом ионе, образующемся из 1,3-диоксана

Перегруппировка оксониевого иона 2 в карбениевый ион 4 предполагает миграцию одного из атомов водорода иона 2 к атому C(2) цикла. Нами изучена возможность миграции водородов, наиболее близко расположенных к реакционному центру C(2) (табл. 4), во всех, образованных в процессе инверсии  $Ka \leftrightarrow Ke$ , промежуточных состояниях.

Таблица 4

Расстояния между реакционным центром C(2) атомами водорода, Å

Параметр	<i>Ka</i>	<i>Ke</i>	1,4- <i>Ta</i>	1,4- <i>Te</i>
C(2)-H(9)	2,639	3,253	2,823	3,244
C(2)-H(10)	3,258	2,641	3,230	2,757
C(2)-H(11)	3,841	3,416	2,847	3,850
C(2)-H(12)	3,458	3,864	3,790	3,000
C(2)-H(13)	2,698	3,450	3,332	2,969
C(2)-H(14)	3,429	2,746	3,141	3,449



Полученные результаты свидетельствуют о том, что в ионе 2 миграция -водорода происходит не может. Попытка перемещения водорода из любого положения цикла приводит к деструкции молекулы по C-C или C-H связям, например образованию молекулы водорода, поэтому более реальным путем образования иона 4 представляется перегруппировка иона 3.

## 2.2. Перегруппировки в карбениевом ионе, образующемся из 1,3-диоксана

Образование карбениевого иона 4 может происходить различными путями. Теоретически возможны 1,3- и 1,5-миграции водорода, приводящие непосредственно к иону 4, а также 1,4- с последующей 1,2-миграцией водорода (рис. 4). Поэтому целесообразно рассмотреть все возможные варианты образования иона 4.

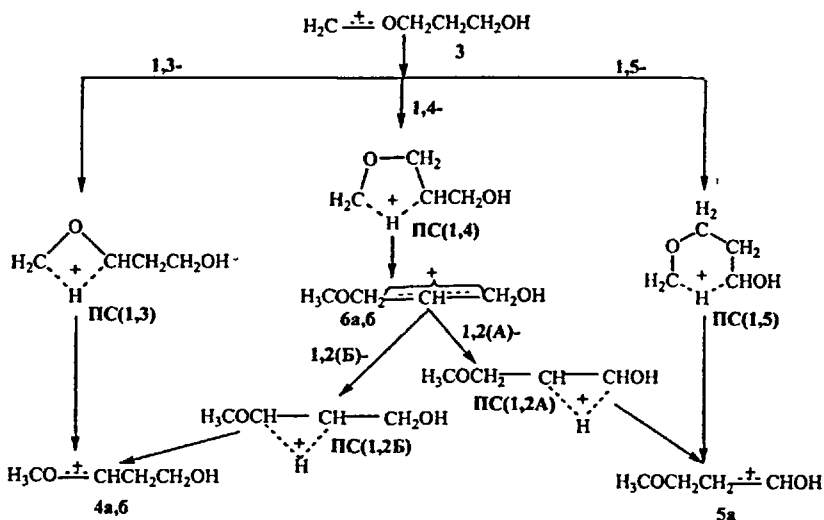
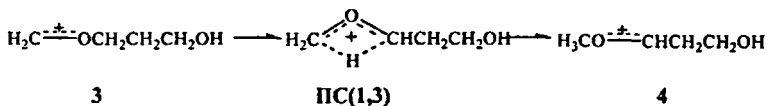
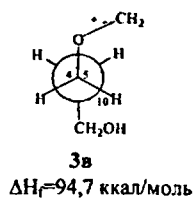
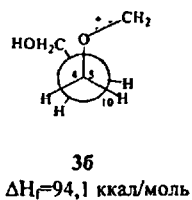
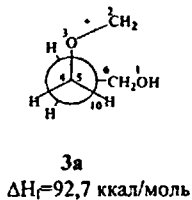


Рис. 4. Схема возможных перегруппировок в ионе 3

**1,3-Перегруппировка.** Механизм внутримолекулярной 1,3-миграции водорода можно представить в следующем виде:



Из числа возможных конформаций карбениевого иона 3 (другие конформации рассмотрены ниже), наиболее благоприятными для осуществления 1,3-миграции являются 3а-в:



Во всех конформациях атомы С(2), О(3), С(4) с водородами Н(7), Н(8) при атоме С(2) и Н(10) при атоме С(4) лежат практически в одной плоскости. Значения торсионных углов С(4)-О(3)-С(2)-Н(7) и С(4)-О(3)-С(2)-Н(8) равны соответственно  $0,5 \pm 0,5^\circ$  и  $179,5 \pm 0,5^\circ$ . Несколько больший разброс значений имеет угол С(2)-О(3)-С(4)-Н(10) -  $3^\circ$ ,  $6^\circ$  и  $-10^\circ$  для конформаций 3а, 3б и 3в соответственно. В ионах 3а и 3б реализуется частично заслоненная конформация: в 3а атом С(6) расположен "+"*анти*клинално относительно атома О(3) ( $\varphi = 116^\circ$ ); в 3б атом С(6) занимает "-"*син*перипланарное положение относительно атома О(3) ( $\varphi = -10^\circ$ ). В ионе 3в реализуется шахматная конформация с "-"*анти*перипланарным расположением атома С(6) относительно атома О(3) ( $\varphi = -166^\circ$ ). Во *всех* рассмотренных конформациях мигрирует атом Н(10), который в оксониевом ионе 2 занимает аксиально ориентированное положение при атоме С(4). Причиной этому служат: во-первых, близкая ориентация к плоскости С(2)-О(3)-С(4); во-вторых, расстояние между мигрирующим атомом Н(10) и реакционным центром С(2) минимально и равно  $2,5 \text{ \AA}$ .

По сравнению с ионом 2 в заслоненных конформациях иона 3а, 3б происходит удлинение связи С(4)-Н(10), в шахматной конформации 3в - эта связь укорачивается. В карбениевом ионе удлиняются связи О(3)-С(4), С(4)-С(5) и С(5)-С(6), а связь С(6)-О(1) становится короче. После раскрытия цикла связь С(2)-О(3) приобретает частично двойной характер. Углерод-водородные связи при атоме С(2) сокращаются, при остальных атомах меняются незначительно.

Раскрытие цикла (реакция 2  $\rightarrow$  3) приводит к перераспределению электронной плотности на атомах иона 3. При сохранении общей тенденции: основной отрицательный заряд сосредоточен на атомах О(1) и С(5), происходит снижение отрицательного заряда на атоме О(3) и увеличение положительного - на атоме С(2) и атомах водорода. Необходимо отметить, что распределение зарядов на атомах практически не зависит от конформации карбениевого иона 3а-в.

В ионе 2, в отличие от иона 3, основной вклад в верхнюю занятую молекулярную орбиталь (ВЗМО) вносят *p*-орбитали атомов О(3), С(4), С(5) и *s*-орбитали аксиально ориентированных атомов Н(10) и Н(14). Раскрытие цикла

ведет к увеличению энергии ВЗМО, в среднем на 1-1,5 эВ. Минимальной энергией обладает ВЗМО иона 3в (-14,58 эВ). Структура ВЗМО всех конформаций карбениевого иона 3а-в сформирована разрыхляющей комбинацией  $p$ -орбиталей атомов O(1) и C(6) и  $s$ -орбиталями атомов водорода при атоме C(6). В ионе 3б существенный вклад вносят  $p$ -орбитали атома C(5). Нижняя свободная молекулярная орбиталь (НСМО) иона 3 сформирована разрыхляющей комбинацией  $p$ -орбиталей атомов C(2) и O(3) (рис. 5). Причем вклад АО атома C(2) составляет 50%. НСМО оксониевого иона 2 сформирована разрыхляющей комбинацией  $p$ -орбиталей атомов C(2) и C(6).

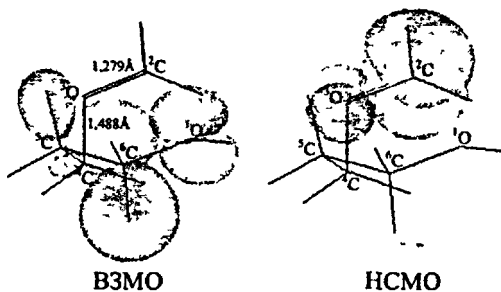


Рис. 5. Структура граничных молекулярных орбиталей иона 3а-в

После раскрытия цикла связь C(2)-O(3) приобретает частично двойной характер. Изменение валентных углов связано с раскрытием цикла и переходом атома C(2) в  $sp^3$ -гибридное состояние. Кроме того, раскрытие цикла приводит к заметному изменению электронной плотности на атоме C(2), положительный заряд на котором возрастает в два раза, а на атоме H(10) несколько снижается. Тем самым создаются предпосылки для 1,3-внутримолекулярной миграции водорода. Переходное состояние ПС(1,3а) является единым для конформаций 3а и 3б. Теплоты образования ПС(1,3а) и ПС(1,3б) равны соответственно 146,6 и 150,8 ккал/моль.

В ПС(1,3а-б), по сравнению с ионом 3, меняется ориентация атомов H(7) и H(8) при атоме C(2). Это связано с тем, что одновременно с перегруппировкой происходит поворот метиленовой группы. Следует отметить, что в ПС атомы C(2), O(3), C(4) и H(10) лежат в одной плоскости ( $\varphi=0\pm 6^\circ$ ).

В ПС значительно изменяется валентный угол при атоме O(3). Уменьшение угла C(2)-O(3)-C(4) более чем на  $30^\circ$  приводит к образованию почти плос-

кого четырехчленного фрагмента. Перераспределение электронной плотности в ПС затрагивает только атомы, образующие этот фрагмент, положительный заряд на атомах С(2), С(4) - выравнивается и увеличивается отрицательный - на атоме О(3).

По сравнению с ионом **3**, в ПС(**1,3а-б**) претерпевают значительные изменения структуры молекулярных орбиталей (рис. 6). ВЗМО сформирована разрыхляющей комбинацией *p*-орбиталей атомов О(1), С(6) и *s*-орбиталями атомов водорода при С(6). Отсутствуют вклады *p*-орбиталей атомов С(2) и О(3), связь С(2)-О(3) удлиняется, исчезает ее частично двойной характер, наблюдаемый в ионе **3**. НСМО образована разрыхляющей комбинацией *p*-орбиталей атомов С(2) и С(4).

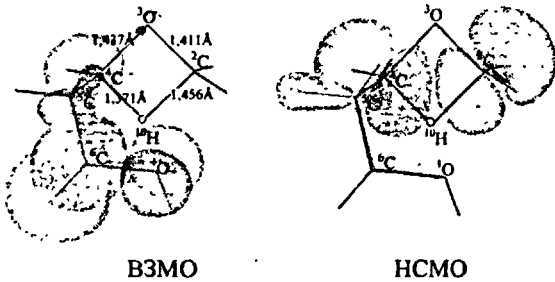
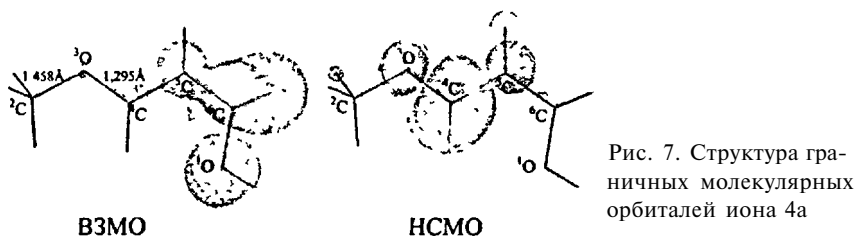


Рис. 6. Структура граничных молекулярных орбиталей ПС(**1,3**)

Таким образом, ПС(**1,3**) все случаи перехода **3**→**4** характеризуются взаимодействием атома Н(10) с атомами С(2) и С(4), выравниванием длин связей С(2)-О(3), О(3)>С(4) и зарядов на атомах С(2) и С(4).

В результате внутримолекулярной перегруппировки конформации **3а** и **3в** преобразуются в **4а** ( $\Delta H_f=84,7$  ккал/моль), а **3б** - **4б** ( $\Delta H_f=86,0$  ккал/моль).

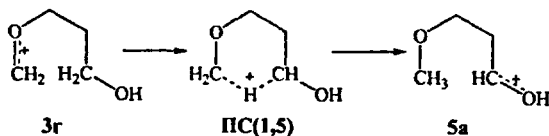
Образующиеся ионы **4а** и **4б** стабильнее ионов **3а-в** за счет стабилизации карбениевого центра метокси- и оксиэтильной группами. Связь О(3)-С(4) укорочена и равна 1,29 Å, о том, что она полуторная, можно судить по порядку связи (1,46). ВЗМО сформирована разрыхляющей комбинацией *p*-орбиталей атомов О(1), С(6), С(5) и *s*-орбиталями атомов водорода при атоме С(6). НСМО образована разрыхляющей комбинацией *p*-орбиталей атомов О(3), С(4) и С(5) (рис. 7).



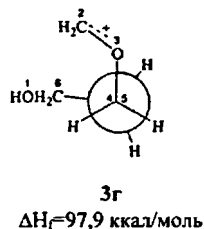
Выполненный методом АМ1 оценочный расчет внутримолекулярной 1,3-миграции водорода показывает наличие энергетического барьера: 53,9 ккал/моль для миграции водорода по пути **3а**→ **ПС(1,3а)**; 56,7 ккал/моль - **3б**→ **ПС(1,3б)**; 51,9 ккал/моль - **3в**→ **ПС(1,3а)**.

Таким образом, полученные данные показывают, что 1,3-миграция представляет собой синхронный процесс, в котором "новая" связь C(2)-H(10) (**1,456±0,012 Å**) начинает образовываться одновременно с разрыхлением "старой" связи C(4)-H(10) (**1,371±0,005 Å**).

**1,5-Перегруппировка.** Механизм 1,5-миграции водорода можно представить в следующем виде:



Рассчитаны пространственные и электронные структуры иона 3г, переходного состояния **ПС(1,5)** и иона 5а, которые моделируют стадии внутримолекулярной 1,5-миграции водорода. В результате локализована конформация иона 3г, в которой возможна миграция атома водорода от атома C(6) к C(2).



Атом O(3) расположен "-"синклиально относительно атома C(6) ( $\varphi = -77^\circ$ ), а атом C(4) расположен "-"антиперипланарно относительно атома O(1) ( $\varphi = -174^\circ$ ). Один из атомов оксиметильной группы ориентирован перпендикулярно плоскости H(7)-C(2)-O(3) и расстояние от мигри-

рующего атома водорода до атомов C(2) и O(3) составляет 2,699 Å и 2,816 Å соответственно.

Связь C(2)-O(3) укорочена и имеет частично двойной характер - об этом свидетельствуют значения: длина связи (1,278 Å), порядок связи (1,48), а также структуры граничных молекулярных орбиталей. НСМО сформирована разрыхляющей комбинацией  $p_z$ -орбиталей атомов C(2) и O(3), ВЗМО -  $p$ -орбиталями атомов O(1), C(6), C(5) (рис. 8).

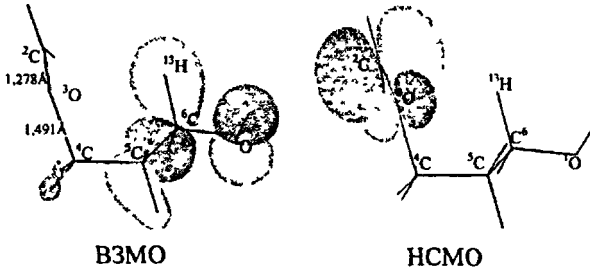
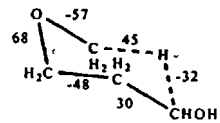


Рис. 8 Структура граничных молекулярных орбиталей иона 3g

Значения торсионных углов свидетельствуют о том, что переходное состояние по форме подобно конформации "кресла" 1,3-диоксана, в котором мигрирующий водород занимает положение одного из атомов кислорода цикла.



ПС (1,5)

В ПС(1,5) происходит существенное изменение пространственного строения по сравнению с ионом 3g.

Мигрирующий атом H(13) связан одновременно с атомами C(2) и C(6). Строение граничных молекулярных орбиталей подтверждает, что образование связи C(2)-H(13) происходит наряду с разрывлением связи C(6)-H(13) (рис. 9).

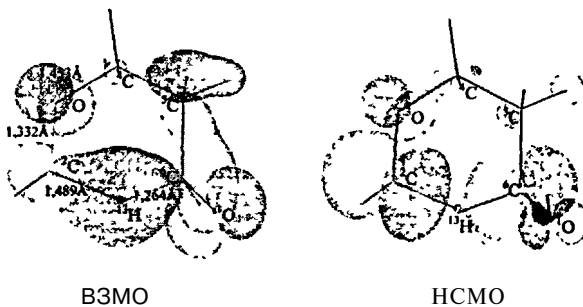


Рис. 9. Структура граничных молекулярных орбиталей ПС(1,5)

Теплота образования **ПС(1,5)** составляет 106,0 ккал/моль.

В результате 1,5-миграции водорода образуется ион **5a**, в котором основной положительный заряд сосредоточен на атоме **C(6)**. Связь **O(1)-C(6)** укорочена (табл. 5) и носит частично двойной характер, о чем можно судить по структуре граничных молекулярных орбиталей (рис. 10). Теплота образования иона **5a** равна 82,9 ккал/моль, что на 15 ккал/моль меньше  $\Delta H_f(3r)$ .

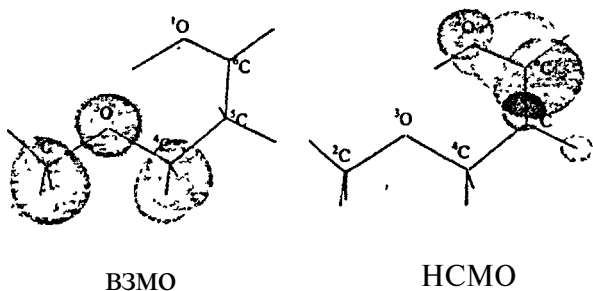


Рис. 10. Структура граничных молекулярных орбиталей иона **5a**

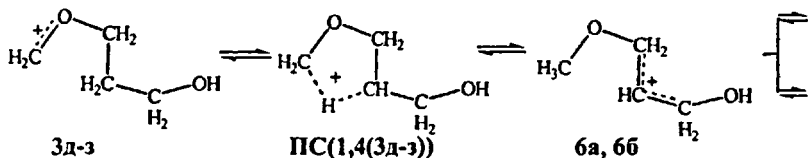
Таблица 5

Длины связей (Å) и распределение зарядов (e) в ионах **3r**, **ПС(1,5)** и **5a**

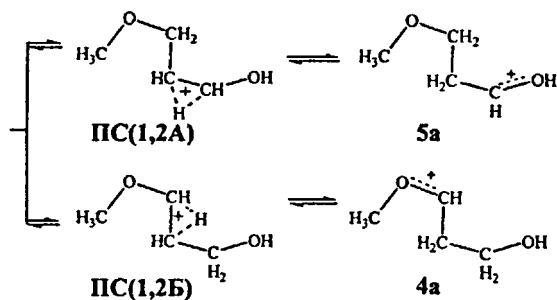
Длина связи	<b>3r</b>	<b>ПС(1,5)</b>	<b>5a</b>	Заряд	<b>3r</b>	<b>ПС(1,5)</b>	<b>5a</b>
<b>C(2)-O(3)</b>	1,278	1,332	1,429	<b>C(2)</b>	0,23	0,17	-0,07
<b>O(3)-C(4)</b>	1,491	1,453	1,424	<b>O(3)</b>	-0,06	-0,15	-0,35
<b>C(4)-C(5)</b>	1,503	1,521	1,522	<b>C(4)</b>	-0,02	-0,04	-0,04
<b>C(5)-C(6)</b>	1,523	1,508	1,466	<b>C(5)</b>	-0,26	-0,27	-0,27
<b>C(6)-O(1)</b>	1,403	1,370	1,292	<b>C(6)</b>	-0,02	0,11	0,31
<b>C(2)-H(7)</b>	1,110	1,112	1,112	<b>O(1)</b>	-0,28	-0,23	-0,10
<b>C(2)-H(8)</b>	1,118	1,115	1,120	<b>H(7)</b>	0,19	0,16	0,09
<b>C(6)-H(13)</b>	1,126	1,264	-	<b>H(8)</b>	0,23	0,21	0,13
<b>C(2)-H(13)</b>	-	1,498	1,110	<b>H(13)</b>	0,03	-0,03	0,09

Полученные данные свидетельствуют о возможности 1,5-миграции водорода в карбениевом ионе **3**.

1,4- и 1,2-Перегруппировка. Механизм последовательных 1,4- и 1,2-перегруппировок в ионе **3**, можно представить в следующем виде:







Расчеты показывают, что карбениевый ион 3, кроме конформаций 3а, 3б, 3в и 3г, рассмотренных выше, может находиться в конформациях 3д, 3е, 3ж и 3з, в которых создаются благоприятные условия для реализации 1,4-миграции водорода.

В карбениевых ионах 3д и 3е атом O(3) расположен "±" антиклинально относительно атома C(6) вдоль связи C(4)-C(5), угол  $\varphi=141^\circ$  и  $-102^\circ$ , а атом

C(4) относительно атома O(1) вдоль

связи C(5)-C(6) находится в "±" син-

клинальном положении, угол  $\varphi - 38^\circ$

и  $31^\circ$ . Теплоты образования ионов 3д

и 3е равны соответственно 95,1 и 95,6

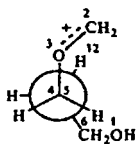
ккал/моль.

В карбениевых ионах 3ж и 3з атом O(3) находится в "±" син-

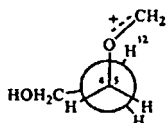
клинальном положении относительно атома C(6) вдоль связи C(4)-C(5) угол-

$\varphi=88^\circ$  и  $-81^\circ$ , атом C(4) расположен

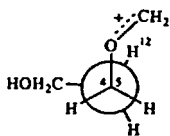
"±" синклинально относительно атома



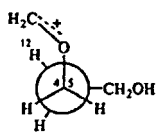
3д  
 $\Delta H_f=95,1$  ккал/моль



3е  
 $\Delta H_f=95,6$  ккал/моль



3ж  
 $\Delta H_f=92,2$  ккал/моль



3з  
 $\Delta H_f=92,8$  ккал/моль

O(1) вдоль связи C(5)-C(6), угол  $\varphi=-64^\circ$  и  $82^\circ$ . Теплоты образования ионов 3ж и 3з соответственно равны 92,2 и 92,8 ккал/моль.

Разность теплот образования ионов 3д-з незначительна - это позволяет считать, что все конформации могут существовать в растворе так же, как ионы 3а-г.

В карбениевых ионах 3д, 3е, 3ж и 3з связь C(2)-O(3) укорочена и равна 1,27-1,28 Å; о том, что она имеет частично двойной характер, можно судить по порядку связи (1,48).

НСМО образована связывающей комбинацией  $p_z$ -орбиталей атомов C(2) и O(3). Основной вклад в структуру ВЗМО вносят  $p$ -орбитали атомов O(1) и C(6) и  $s$ -орбитали атомов водорода при C(6). Конформационное строение ионов 3д-з не влияет на структуру ВЗМО и НСМО (рис. 11).

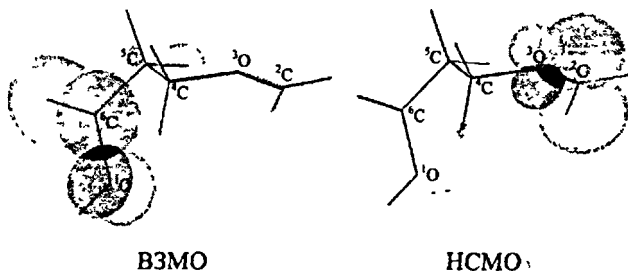
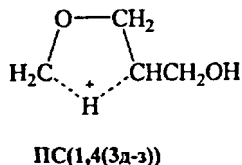


Рис. 11. Структура граничных молекулярных орбиталей ионов 3д-з

Положительный заряд сосредоточен на трехкоординированном атоме углерода и атомах водорода, а на остальных атомах скелета — заряд отрицательный.

В ионах 3д-з при 1,4-перегруппировке мигрирующим является атом H(12), поскольку он ближе расположен к плоскости C(2)-O(3)-C(4) и расстояние между ним и реакционным центром C(2) минимально.

При нахождении геометрии переходного состояния за координату реакции принимался угол C(2)-O(3)-H(12). Переходные состояния ПС(1,4(3д-з)) представляют собой пятичленную циклическую структуру, по своему строению напоминающую конверт, в котором четыре атома цикла лежат в одной плоскости, а пятый — выходит из нее.



Расчеты показывают, что реакция представляет собой синхронный процесс, в котором "новая" связь C(2)-H(12) начинает образовываться одновременно с разрывлением "старой" связи C(5)-H(12). С образованием связи C(2)-H(12) происходит трансформация метиленового фрагмента в метильный, что приво-

дит к удлинению связей C(2)-O(3) до 1,383-1,418 Å, C(4)-C(5) до 1,519-1,542 Å и сокращению - O(3)-C(4) на  $0,056 \pm 0,006$  Å, C(5)-C(6) на  $0,040 \pm 0,01$  Å и C(6)-O(1) на  $0,007 \pm 0,003$  Å.

Мифация атома водорода приводит к перераспределению электронной плотности на атомах. Положительный заряд в ПС(1,4(Зд-з)) сосредоточен на атоме C(5), а на атомах C(2), C(4) и C(6) заряд равен нулю. Существенно изменяется структура граничных молекулярных орбиталей. ВЗМО сформирована связывающей комбинацией *p*-орбиталей всех атомов углерода и кислорода и частично *s*-орбиталями атомов водорода. Существенный вклад в структуру НСМО вносят *p*-орбитали атомов C(2) и C(5) и незначительный вклад - O(3), C(6) и *s*-орбиталями атомов *s*-орбиталями водорода (рис. 12).

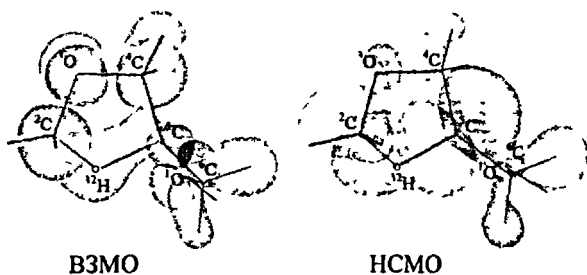


Рис. 12. Структура граничных молекулярных орбиталей ПС(1,4)

Оценочный расчет 1,4-миграции водорода в ионах Зд-з показывает наличие энергетического барьера: 36,1 ккал/моль для миграции водорода по пути **Зд**→ ПС(1,4(Зд)); 38,0 ккал/моль по пути **Зе**→ ПС(1,4(Зе)); 43,1 ккал/моль по пути **Зж**→ ПС(1,4(Зж)) и 44,5 ккал/моль по пути **Зз**→ ПС(1,4(Зз)).

В образованных ионах 6а и 6б наблюдается общая тенденция: сокращаются длины связей O(3)-C(4), C(4)-C(5), C(5)-C(6) и C(6)-O(1); удлиняются - C(2)-O(3), C(4)-H(9), C(4)-H(10), C(6)-H(13) и C(6)-H(14). Основной отрицательный заряд сосредоточен на атоме O(1), а положительный - на атоме C(5). Увеличиваются положительные заряды на атомах H(10), H(11), H(13) и H(14).

В ионах 6а и 6б НСМО образована разрыхляющей комбинацией *p<sub>z</sub>*-орбиталей атома C(5) и *s*-орбиталей атомов водорода при C(4) и C(6), т.е. созданы предпосылки для 1,2-миграции водорода: 1,2(А), 1,2(Б), 1,2(А'), 1,2(Б')

(рис. 13); углерод-водородные связи при атомах С(4) и С(6) несколько длиннее (1,137 и 1,145 Å, 1,141 и 1,144 Å) остальных.

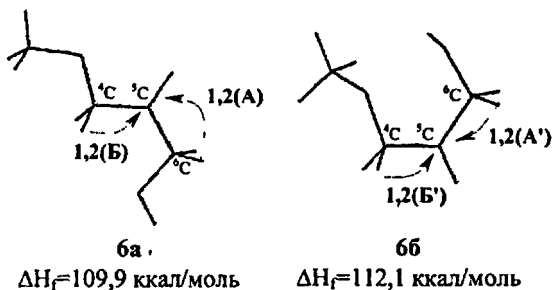


Рис. 13. Возможные пути 1,2-миграции водорода в ионах 6а и 6б

При поиске переходного состояния по пути 1,2(A), 1,2(A') за координату реакции выбран угол С(5)-С(6)-Н(14), мигрирующим от С(6) к С(5) является водород Н(14); для миграции от С(4) к С(5) (путь 1,2(Б), 1,2(Б')) координатой реакции служит угол С(5)-С(4)-Н(Ю), а мигрирующий водород - Н(Ю).

Выполненный оценочный расчет 1,2-миграции водорода в ионах 6а и 6б показывает наличие энергетических барьеров: 6,7 ккал/моль для миграции водорода по пути 1,2(A); 13,1 ккал/моль - 1,2(A'); 10,5 ккал/моль - 1,2(Б); 8,0 ккал/моль - 1,2(Б').

В результате миграции водорода, по сравнению с исходными ионами, связь С(6)-О(1) в **ПС(1,2А)** становится короче на 0,04 Å, а связь О(3)-С(4) в **ПС(1,2Б)** - на 0,03 Å. Основной положительный заряд сосредоточен на атомах С(5), С(6) (путь 1,2(A)) и С(5), С(4) (путь 1,2(Б)) и на атомах водорода. Существенно изменяется структура молекулярных орбиталей. ВЗМО **ПС(1,2А)** сформирована связывающей комбинацией  $p_z$ -орбиталей атомов-0(1), С(2), 0(3), С(4). НСМО образована разрыхляющей комбинацией  $p_z$ -орбиталей атомов 0(1), С(5), С(6) и  $s$ -орбиталей атомов Н(13), Н(14). ВЗМО **ПС(1,2Б)** сформирована связывающей комбинацией  $p$ -орбиталей всех атомов скелета и  $s$ -орбиталей атомов водорода. НСМО образована разрыхляющей комбинацией  $p_z$ -орбиталей атомов О(3), С(4), С(5) и  $s$ -орбиталей некоторых атомов водорода.

Таким образом, результаты расчетов показывают возможность протекания 1,4-миграции, причем последующая 1,2-миграция должна проходить легче, чем первая стадия.

### 2.3. Сопоставление результатов исследования возможных перегруппировок

Известно, что расчет, проводимый в валентно-расщепленном базисе с поляризационными d-орбиталями, существенно повышает точность расчетов В этой связи нами проведены расчеты стационарных точек методом RHF/6-31G\*\* (табл 6) Следует отметить, что полученные результаты качественно не зависят

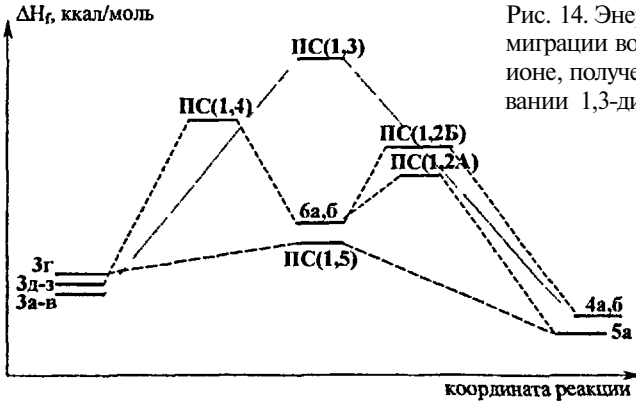


Рис. 14. Энергетический профиль миграции водорода в карбениевом ионе, полученном при протонировании 1,3-диоксана

от применяемого метода расчета (табл 6, рис. 14).

Таблица 6  
Энергетические параметры  $\Delta H_f(AM1)$  и  $E_{tot}(RHF/6-31G^{**})$   
возможных перегруппировок в ионе 3, ккал/моль

<b>1,3-перегруппировка</b>	<b>3а</b>	<b>ПС(1,3)</b>	<b>4а</b>	<b><math>E^*а</math></b>
AM1	92,7	146,6	84,7	53,9
RHF/6-31G**	-192122,2	-192069,0	-192130,8	53,2
<b>1,5-перегруппировка</b>	<b>3γ</b>	<b>ПС(1,5)</b>	<b>5а</b>	<b><math>E^*а</math></b>
AM1	97,8	106,0	82,9	8,2
RHF/6-31G**	-192110,1	-192090,7	-192132,0	19,4
<b>1,4-перегруппировка</b>	<b>3д</b>	<b>ПС(1,4)</b>	<b>6а</b>	<b><math>E^*а</math></b>
AM1	95,1	131,2	109,9	36,1
RHF/6-31G**	-192115,9	-192071,9	-192094,0	44,0
<b>1,2-перегруппировка</b>	<b>6а</b>	<b>ПС(1,2А)</b>	<b>5а</b>	<b><math>E^*а</math></b>
AM1	109,9	122,0	82,9	12,1
RHF/6-31G**	-192094,0	-192090,6	-192132,0	3,4
<b>1,2-перегруппировка</b>	<b>6а</b>	<b>ПС(1,2Б)</b>	<b>4а</b>	<b><math>E^*а</math></b>
AM1	109,9	117,9	84,7	8,0
RHF/6-31G**	-192094,0	-192092,3	-192130,8	1,7

В целом можно считать, что имеется возможность образования всех конформаций карбениевого иона, поскольку энергии образования ионов За-з отличаются незначительно (92,2 - 97,9 ккал/моль). Аналогично, образующиеся в результате перегруппировок ионы 4а,б и 5а также имеют незначительно отличающиеся теплоты образования (82,9 - 84,7 ккал/моль).

С позиции кинетического контроля реакции предпочтительной является 1,5-перегруппировка, поскольку энергия активации составляет 8,2 (AM1) и 19,4 ккал/моль (RHF/6-31G\*\*). 1,4-миграция водорода с последующей 1,2-характеризуется более высокими энергетическими барьерами: 1,4-миграция водорода - 36,1 (AM1) и 44,0 (RHF/6-31G\*\*) ккал/моль; 1,2-миграция водорода - 12,1 (AM1) и 3,4 (RHF/6-31G\*\*) ккал/моль. Реализация 1,3-миграции требует самого высокого барьера - 53,9 (AM1) и 53,2 (6-31G\*\*). Тем не менее представляется возможным протекание перечисленных реакций, поскольку даже 1,3-миграция характеризуется величиной барьера, вполне преодолимой в условиях реального синтеза.

## ВЫВОДЫ

1. На основании данных расчета (AM1, STO-3G/RHF/6-31G\*\*) установлено:
  - для оксониевых ионов 1,3-диоксана преимущественными являются конформации кресла с аксиальным *Ka* и экваториальным *Ke* расположением водорода при атоме кислорода;
  - разность теплот образования *Ka* и *Ke* составляет 4,7 ккал/моль;
  - переход ***Ka* ↔ *Ke*** осуществляется через гибкие конформеры **1,4-*Ta*** и **1,4-*Te***;
  - максимумами на поверхности потенциальной энергии являются конформации софы, полукресла и 3,6-твист-формыг
2. По сравнению с 1,3-диоксаном, его оксониевый ион характеризуется более высоким барьером инверсии цикла: 6,9 и 10,9 ккал/моль по данным STO-3G или 9,3 и 13,2 ккал/моль по данным RHF/6-31G\*\*.
3. Перегруппировка оксониевого иона 1,3-диоксана в карбениевый за счет миграции водорода от атомов C(4), C(5) и C(6) не происходит.
4. Преобразование оксониевого иона 1,3-диоксана в карбениевый сопровождается энергетическими затратами 10-12 ккал/моль, что соответствует энергетическим барьерам при конформационной изомеризации оксониевого иона 1,3-диоксана.
5. Исследованы пути миграции водорода в карбениевом ионе, образованном из оксониевого иона 1,3-диоксана. Установлено:

- при 1,3-миграции водорода переходное состояние представляет собой четырехчленную циклическую плоскую структуру;
  - при 1,4-миграции водорода переходное состояние представляет собой пятичленную циклическую структуру, в которой четыре атома цикла находятся в одной плоскости, а пятый атом выходит из нее. Выявлена возможность протекания последовательной 1,4- и 1,2-миграции водорода;
  - при 1,5-миграции водорода переходное состояние по форме подобно конформации кресла, в котором мигрирующий атом водорода занимает положение одного из атомов кислорода в цикле.
6. Энергетические параметры перегруппировок, в рамках методов AM1 и RHF/6-31G\*\* - сопоставимы. Рассчитанные величины энергий активаций свидетельствуют о возможности протекания всех видов миграции:
- при 1,3-миграции водорода энергетический барьер перегруппировки равен 53,9 (AM1) и 53,2 (RHF/6-31G\*\*) ккал/моль;
  - при 1,4- и последующей 1,2-миграции водорода энергетические барьеры перегруппировок равны 36,1 (AM1), 44,0 (RHF/6-31G\*\*) ккал/моль и 8,0 (AM1) и 1,7 (RHF/6-31G\*\*) ккал/моль;
  - при 1,5-миграции водорода энергетические барьеры перегруппировки равны 8,2 (AM1) и 19,4 (RHF/6-31G\*\*) ккал/моль.

#### **ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Мазитова Е.Г., Шорников Д.В., Ключарева Е.В., Кантор Е.А. Исследование 1,5-миграции водорода в карбениевом ионе 1,3-диоксана // Башкирский химический журнал. - Уфа: ГИНТЛ "Реактив". - 2003. - Т. 10. - № 1. - С. 79-80.
2. Мазитова Е.Г., Ключарева Е.В., Шорников Д.В., Кантор Е.А. Исследование превращений ацеталей и их аналогов в кислотно-катализируемых реакциях методами квантовой химии. Сообщение 4. Исследование возможных путей миграции водорода в карбениевом ионе 1,3-диоксана // Башкирский химический журнал. - Уфа: ГИНТЛ "Реактив". - 2004. - Т. 11. - № 1. - С. 76-78.
3. Мазитова Е.Г., Фоменко О.Ф., Надежин В., Шорников Д.В., Кантор Е.А. Исследование протонирования 1,3-диоксана квантово-химическим полуэмпирическим методом // Тез. докл. XIV Междунар. науч.-техн. конф. "Реактив-2001". - Уфа: ГИНТЛ "Реактив", 2001. - С. 97-98.
4. Мазитова Е.Г., Надежин В., Шорников Д.В. 1,5-Гидридный сдвиг в кислотно-катализируемых реакциях 1,3-диоксана // Проблемы совершенствования дополнительно профессионального образования: Сб. науч. тр. Межотраслевой науч.-практ. конф.(Уфа, 23-25 мая 2001 г.). - Уфа: ГИНТЛ "Реактив", 2001.-Т. 2.-С. 170-171.
5. Мазитова Е.Г., Фоменко О.Ф., Шорников Д.В. 1,3-Гидридный сдвиг в кислотно-катализируемых реакциях 1,3-диоксана // Проблемы совершенствования дополнительно профессионального образования: Сб. науч. тр. Межотраслевой науч.-практ. конф.(Уфа, 23-25 мая 2001 г.). - Уфа: ГИНТЛ "Реактив", 2001.-Т. 2.-С. 171-172.

6. Мазитова Е.Г., Горбунова Н.В., Шорников Д.В., Кантор Е.А. Внутримолекулярные перегруппировки в ионах, полученных при протонировании 1,3-диоксана // Тез. докл. 52-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. Секция "Физика и физическая химия". - Уфа: УГНТУ, 2001. - С. 53-54.
7. Мазитова Е.Г., Галимова Р.М., Шорников Д.В., Кантор Е.А. 1,4-сдвиг атома водорода в карбениевом ионе 1,3-диоксана // Тез. докл. 52-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. Секция "Физика и физическая химия". - Уфа: УГНТУ, 2001. - С. 55.
8. Мазитова Е.Г., Фоменко О.Ф., Шорников Д.В., Кантор Е.А. Возможные пути 1,3-сдвига атома водорода в карбениевом ионе 1,3-диоксана // Тез. докл. 52-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. Секция "Физика и физическая химия". - Уфа: УГНТУ, 2001. - С. 56.
9. Мазитова Е.Г., Горбунова Н.В., Шорников Д.В., Кантор Е.А. Сравнение энергетических барьеров 1,5-внутримолекулярной миграции водорода в 2-метил- и 2,2-диметил-1,3-диоксанах // Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и механики многофазных систем: Матер. I Всерос. науч. INTERNET-конф. - Уфа: ГИНТЛ "Реактив", 2002. - С. 80-81. - <http://www.conf.rusoil.net>.
10. Мазитова Е.Г., Гатауллин А.Р., Шорников Д.В., Кантор Е.А. Исследование внутреннего вращения оксониевого иона 1,3-диоксана // Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и механики многофазных систем: Матер. I Всерос. науч. INTERNET-конф. - Уфа: ГИНТЛ "Реактив", 2002. - С. 81-82. - <http://www.conf.rusoil.net>.
11. Мазитова Е.Г., Кузнецов В.В. Конформационный анализ оксониевого иона, образованного при протонировании 1,3-диоксана // Нефтепереработка и нефтехимия: Матер. науч.-практ. конф. (Уфа, 21 мая 2003 г.). - Уфа: ГУЛ Институт нефтехимпереработки, 2003. — С. 166-167.
12. Мазитова Е.Г., Кузнецов В.В. Анализ поверхности потенциальной энергии оксониевого иона, образованного при протонировании 1,3-диоксана // Информационно-вычислительные технологии в решении фундаментальных и прикладных научных задач: Матер. электронной конф. — Москва, 2003. — С. 30. - <http://www.ivtn.ru>.

Подписано в печать 12.05.2004. Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16.

Печать трафаретная. Печ. л. 1,5. Тираж 90 экз. Заказ 178.

Типография Уфимского государственного нефтяного технического университета. -  
Адрес типографии: 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.