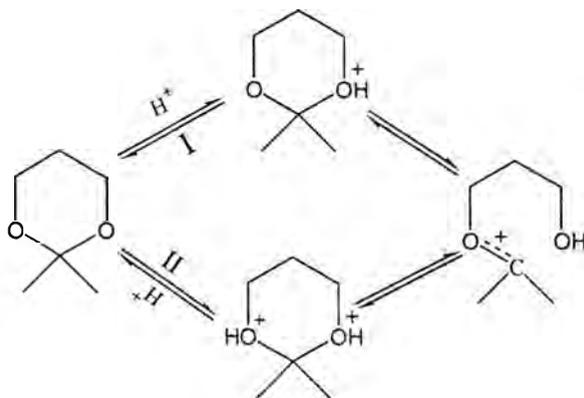


КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ПРОТОНИРОВАНИЯ СИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3-ДИОКСАНОВ.

А.И. Боричевский

Научный руководитель – к.х.н., доцент *Н.М. Голуб*
Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина

Центральное место в химии углеводов и родственных биоорганических соединениях принадлежит гликозидной связи, которая является частным случаем ацетальной связи, ее образованию и расщеплению протекающему по сложному механизму [1]. Соединениями для моделирования механизмов реакций в биологических системах могут являться диоксоциклоалканы в частности 1,3-диоксан. Гидролиз симметрично замещенного 1,3-диоксана в кислой среде начинается со стадии протонирования, которая может осуществляться по двум направлениям:



Нами проведён квантово-химический анализ стадии протонирования симметрично замещенного 1,3-диоксана. Геометрия молекулы задавалась с помощью естественных координат и оптимизировалась до минимума, используя приближение Полака-Рибера. Расчет молекулы проводился полуэмпирическим методом AM1, пакет программ HyperChem, и неэмпирическим методом 6-31G**, пакет программ Gaussian.

В результате анализа геометрических и энергетических параметров был сделан вывод о том, что протонирование имеет два вероятных направления атаки. Первое направление приводит к не симметричному протонированию оксониевого иона (по одному из кислородов), а второе к симметричному протонированию (по двум атомам кислорода). Протонирование по атому кислорода вызывает снижение заселенности ацетальной связи, и согласуется с известными фактами о направлениях расщепления и фрагментации 1,3-диоксациклоалканов. Оксониевые ионы превращаются в карбениевый ион за счет 1,5-внутримолекулярной миграции водорода. Разрыв связи углерод кислород происходит между вторым углеродным атомом и протонированным атомом кислорода с образованием карбениевого иона. Данные выводы согласуются с результатами работ авторов [2-4], и методом Бойда-Уайтхеда.

Литература

1. Керби Э. Аномерный эффект кислородсодержащих соединений // М.: - Мир, 1985. – 171 с.
2. Boyd R.J., Whitehed M.A. Am SCR-MO-SNDO Study of equilibrium geometries, force constants and bonding energies CNDO/BW. Parametrisation // J.Chem.Soc.Dalton Trans. – 1972. - №1. – p. 73-77.
3. Наймушин А.И., Лебедев В.А., Кантор Е.А., Ахматдинов РТ., Рахманкулов Д.Л., Паушкин Я.М. О начальной стадии протонирования кислотно-катализируемых реакций 1,3-диоксана // Докл. АН СССР. – 1981. – т. 259, №5. – с. 1114-1116.
4. Кантор Е.А. Синтез и гетеролитические реакции 1,3-диоксациклоалканов и их аналогов. - Дисс.на соиск.уч. степени д.х.н. – Уфа, 1981, с.462.