

Исследование механизма Н/Д обмена в ароматическом кольце моно- и дигидроксибензойных кислот.

Михневич Т.А., Писарев С.А., Перминова И.В.

Студентка, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: tanya.4erkasova8q@gmail.com

В настоящее время одним из мощных методов изучения структуры сложных органических веществ является Н/Д обмен в сочетании с масс-спектрометрией. В работе [1] был исследован Н/Д обмен протонов в составе 2,3- и 2,4-дигидроксибензойных кислот (ДГБ), которые можно рассматривать в качестве низкомолекулярных аналогов природных гуминовых веществ. Эксперименты проводили в источнике ионизации электрораспылением в режиме отрицательных ионов с использованием D_2O в качестве растворителя при температуре капилляра $200^\circ C$ и $400^\circ C$. При $200^\circ C$ наблюдались Н/Д обмены только подвижных (связанных с кислородом) протонов. Однако при $400^\circ C$ были замечены дополнительные Н/Д обмены скелетных атомов водорода. Для их объяснения был предложен механизм Н/Д обмена, основанный на кето-енольной таутомерии в заряженных каплях при повышенной температуре (рис. 1) [1].

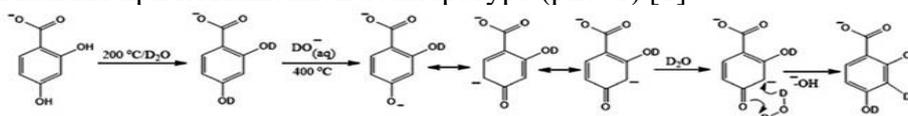


Рис. 1. Механизм Н/Д обмена, основанный на кето-енольной таутомерии, предложенный для 2,4-ДГБ в работе [1].

В данной работе мы рассматривали электрофильное замещение ароматических атомов водорода в моноанионе ДГБ в газовой фазе. С помощью методов моделирования, основанных на теории функционала плотности (DFT), были оптимизированы структуры и рассчитана относительная термодинамическая устойчивость всех возможных изомеров моно- и дигидроксибензойных кислот, их моноанионов, а также интермедиатов электрофильного замещения ароматического протона в моноанионах данных кислот.

В результате было установлено ключевое значение внутримолекулярной водородной связи в орто-гидроксибензойных кислотах. Так, исходя из геометрий рассчитанных структур, для 2,4-ДГБ можно сделать вывод, что соответствующий моноанион является не карбоксилатом, а фенолятом, и реакция идет через хиноидный интермедиат (рис. 2). Такие энергетически выгодные интермедиаты были получены только для орто-гидроксибензойных кислот.

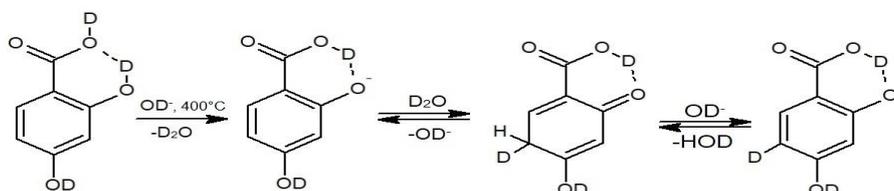


Рис.2. Механизм Н/Д обмена ароматических протонов 2,4-ДГБ, основанный на расчетах методом DFT.

На основе расчетов предложены наиболее вероятные продукты Н/Д обмена при повышенной температуре в газовой фазе, а также обоснована относительная легкость Н/Д обмена ароматических протонов в орто-гидроксибензойных кислотах.

Следующим этапом будет учёт эффекта полярности среды при протекании реакции в заряженных микрокаплях.

Литература

1. Zhrebker A., Kostyukevich Y., Kononikhin A., et al. High desolvation temperature facilitates the ESI-source H/D exchange at non-labile sites of hydroxybenzoic acids and aromatic amino acids // Analyst. 2016, v. 141, № 8. p. 2426–2434.