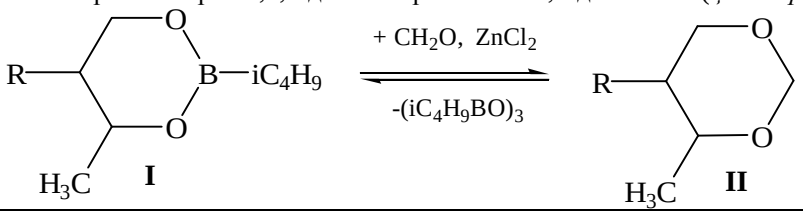
Таблица 3. Соотношение стереоизомеров 1,3,2-диоксаборинанов и 1,3-диоксанов (*цис : транс*-, ГЖХ)



R	*Цис : транс*			
	I		II	
	До реакции	В равновесной смеси	До реакции*	В равновесной смеси
iC_3H_7	77 : 23 35 : 65	88 : 12 48 : 52	67 : 33 39 : 61	62 : 38 33 : 67
$C_6H_5CH_2$	66 : 34	68 : 32	66 : 34	57 : 43

* Соотношение стереоизомеров в образце 1,3-диоксана, полученном прямой реакцией параформальдегида с соответствующим 1,3-диолом.

Степень конверсии циклических борных эфиров **I** в 1,3-диоксаны **II** составила в условиях данного эксперимента 20-25%.

В реакцию с кетонами 1,3,2-диоксаборинаны практически не вступают.

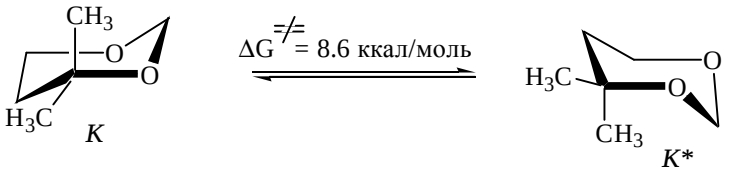
ССПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cragg R.H., Husband J.P.N. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. – 1970. – V.6, № 9. – P.773-774.
2. Арбузов Б.А., Ерастов О.А., Никонов Г.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1980. - № 4. – С.952-954.
3. Griffths C.J., Weigel H. // Carbohydr. Res. – 1980. – V.81, № 1. – P.17-21.
4. Кузнецов В.В. Автореф. дисс. канд. хим. наук. – Одесса, 1983. – 23 с.
5. Кузнецов В.В., Грень А.И. // Журн. общ. химии. – 1983. – Т.53, вып.6. – С.1432-1433.
6. Кузнецов В.В., Брусиловский Ю.Э. XX Укр. конф. по орг. химии. Тезисы докл. Одесса, 2004. – С.235.
7. Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. – М.: Высшая школа, 1975. – 302 с.

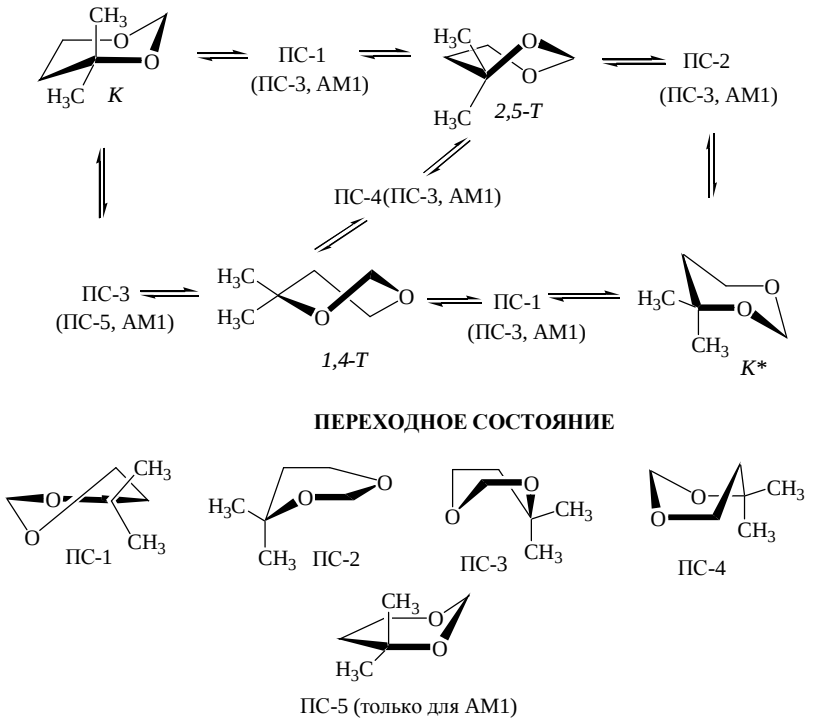
АНАЛИЗ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА МЕТОДОМ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Курамшина[1] А.Е., Цеплин[2] Е.Е.,
Бочкор[1] С.А., Хвостенко[2] О.Г., Кузнецов[1] В.В.
[1]Уфимский государственный нефтяной технический университет,
[2]Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, Уфа

Согласно данных ЯМР ^{1}H [1] молекулы 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД) при комнатной температуре пребывают в состоянии быстрой инверсии между двумя вырожденными по энергии формами *кресла К* и *К** с довольно низким энергетическим барьером.



Нами с помощью квантово-химических методов в рамках пакета HyperChem 5.02 [2] исследована поверхность потенциальной энергии (ППЭ) молекул этого соединения. Расчеты подтверждают данные ЯМР. Показано, что конформационная изомеризация включает несколько равновесных процессов, представленных на схеме, которые содержат *1,4-* и *2,5-Т* формы, соответствующие локальным минимумам на ППЭ. Максимумы (переходные состояния, ПС) отвечают 4 конформациям по данным 6-31G** и двум – согласно AM1. В рамках последнего метода пути конформационной изомеризации (1) и (2) характеризуются близкими значениями $\Delta E^{\neq}$ но различными величинами ΔE для *2,5-Т* и *1,4-Т* форм. Ab initio подход демонстрирует одинаковые ΔE для *твист*-конформеров, но различные $\Delta E^{\neq}$ для двух отмеченных маршрутов (табл. 1). В соответствие с этим маршрут, предполагающий образование *1,4-Т*-формы несколько более предпочтителен.



Возможные пути интерконверсии К ↔ К* 4,4-диметил-1,3-диоксана

Таблица 1. Относительные энергии инверсии *К* ↔ *К** (ΔE and $\Delta E^{\neq}$, ккал/моль)

Метод	Минимумы (ΔE)			*Максимумы ($\Delta E^{\neq}$)*				
	K	*1,4-T*	*2,5-T*	ПС-1	ПС-2	ПС-3	ПС-4	ПС-5
AM1	0	1.5	2.8	-	-	3.6	-	3.2
6-31G**	0	3.5	3.5	6.8	8.3	5.2	4.2	-

С другой стороны теоретические барьеры псевдовращения относительно невелики, что делает возможным реализацию обоих маршрутов интерконверсии. Это подтверждается хорошим соответствием экспериментального ($\Delta G^{\neq}$) и расчетного ($\Delta E^{\neq}$ для ПС-2, ab initio) значениями соответствующего максимума на ППЭ (8.6 и 8.3 ккал/моль соответственно).

Представлялось логичным проверить результаты расчетов с помощью корректного экспериментального подхода. В качестве такового был выбран метод фотоэлектронной спектроскопии, позволяющий исследовать поведение молекулы вещества в разряженной газовой фазе, то есть в условиях, для которых и проводился квантово-химический расчет. Обзорный фотоэлектронный спектр (ФЭС) исследуемого соединения (рис. 1) получен в широком интервале энергий ионизации от 8 эВ до 16 эВ, на модернизированном ФЭ спектрометре ЭС 3201.

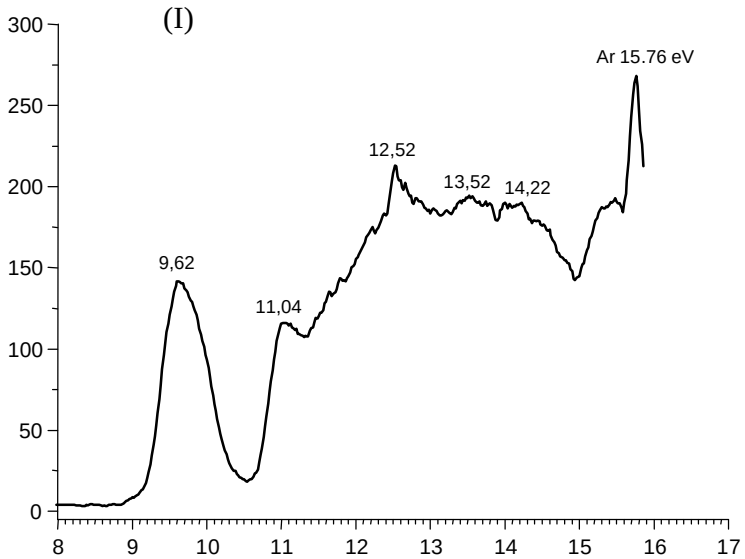


Рисунок 1. Фотоэлектронный спектр 4,4-диметил-1,3-диоксана

Он содержит первую полосу с двумя близко расположенными максимумами, соответствующими отрыву электрона высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) – связывающей -и второй занятой молекулярной орбитали (ЗМО) - разрыхляющей комбинации двух неподеленных электронных пар атомов кислорода (n_o). При этом рассматриваемая полоса имеет сложную форму, которая обусловлена наложением колебательной структуры полос двух ЗМО и определенной ассиметрией, выражающейся в наличии “плеч” на ее низко- и высокоэнергетичном склонах. Последнее служит первым экспериментальным подтверждением расчетных результатов, полученным на основе ФЭС, поскольку указывает на присутствие у молекулы неэквивалентных конформеров, характеризующихся разными значениями энергий ионизации двух высших ЗМО. Вторым экспериментальным подтверждением служит изученная нами зависимость этих спектров от температуры исследуемого образца (30 и 150 ^{0}C): при повышении температуры наблюдается рост относительной интенсивности второстепенных пиков кривой фотоионизации, образующих «плечи» на склонах полос [3].

Из теории известно, что молекула, имеющая два конформационных минимума на ППЭ, E_1 и E_2, разделенных небольшим барьером, инвертирует между двумя состояниями, находясь с большей вероятностью в конформации с меньшей энергией ($E_1 < E_2$). И тогда соотношение вероятностей пребывания ее в двух конформациях составит величину $K_2/K_1 = e^{-\Delta E/kT}$, где $\Delta E = E_2 - E_1$. Отсюда видно, что при любой температуре соотношение $K_2/K_1 < 1$, а при $T \to \infty$ величина K_2/K_1 стремится к 1. Это означает, что при повышении температуры вещества (увеличение энергии колебательного возбуждения молекулы), должен наблюдаться рост спектральных пиков, соответствующих менее выгодным конформерам, то есть, тех пиков, которые составляют “плечи” на спектральных полосах. Именно такая картина была обнаружена нами для исследованного 1,3-диоксана (рис. 2).

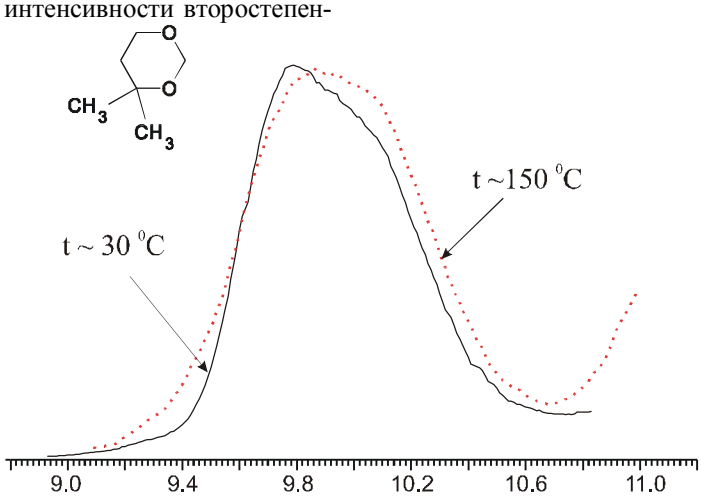


Рисунок 2. Влияние температуры на вид первой полосы фотоэлектронного спектра 4,4-диметил-1,3-диоксана

Полоса в области 9-11 эВ из ФЭС ДМД соответствует двум высшим занятым МО, соответствующим неподеленным парам электронов атомов кислорода, а сама молекула, согласно результатам описанных выше квантово-химических расчетов, имеет три конформационных минимума. Отсюда следует, что указанная полоса является, во-первых, суммарной и, во-вторых, должна состоять, по меньшей мере из шести пиков. Последние должны при этом соответствовать постоянной энергии в спектрах, записанных при разных температурах, но изменяться по относительным интенсивностям синхронно по трем группам при изменении температуры, причем так, чтобы с ростом температура росли именно те пики, которые изначально (равно как и впоследствие) являются меньшими по интенсивности. Такое сочетание трех условий создает жесткие ограничения числа вариантов при математической обработке полученных спектров, что позволило получить однозначное разложение полосы при 9-11 эВ на функции Гаусса, выполненное с помощью стандартной программы Origin (рис. 3,4). В результате были получены экспериментальные значения энергий ионизации ($ЭИ_{эксп}$) молекулы ДМД как в ее основной конформации (К), так и в двух ее промежуточных твист формах: 2,5-Т и 1,4-Т (табл. 2, рис. 5). Сравнение найденных таким образом величин $ЭИ_{эксп}$ с аналогичными расчетными $ЭИ_{расч}$, полученными методом HF 6-31G** (табл. 1, рис. 6), выявило хорошее качественное соответствие данных разложения расчетным значениям энергий МО.

Таблица 2. Экспериментальные (ЭИ, метод ФЭС) и расчетные (метод HF 6-31G**) энергии двух высших занятых молекулярных орбиталей $ЗМО_1$ и $ЗМО_2$ - (эВ) для молекулы ДМД

Орбитали → $ЗМО_1$			$ЗМО_2$	
Конформер	ЭИ (эксп)	$E_{ЗМО}$ (расч) HF 6-31G**	ЭИ (эксп)	$E_{ЗМО}$ (расч) HF 6-31G**
К	9,6	-11,21	9,64	-11,29
1,4-Т	9,52	-10,85	9,96	-11,34
2,5-Т	9,48	-10,81	10,06	-11,74

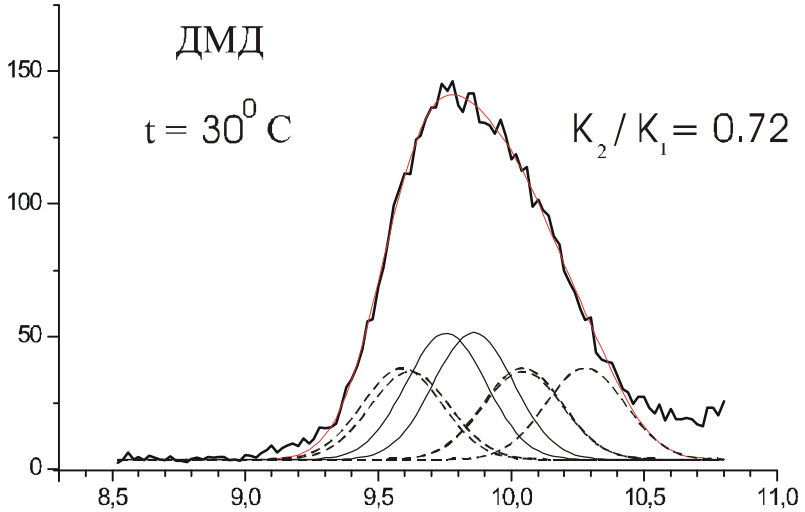


Рисунок 3. Разложение первой полосы ФЭС ДМД при 30^{0}С на функции Гаусса

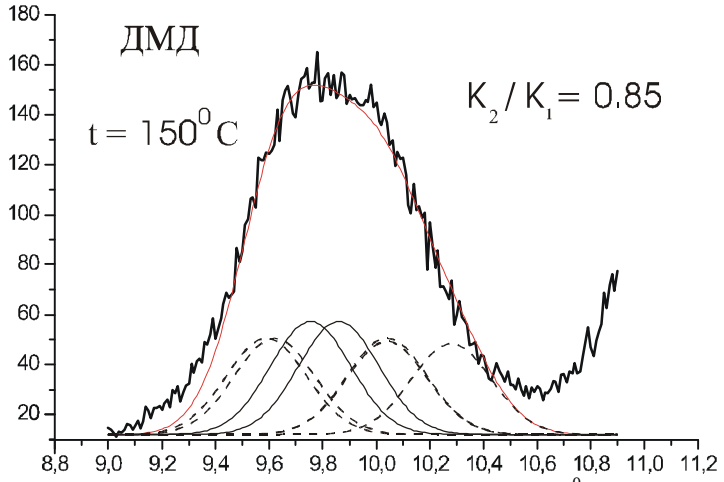


Рисунок 4. Разложение первой полосы ФЭС ДМД при 150^{0}С на функции Гаусса

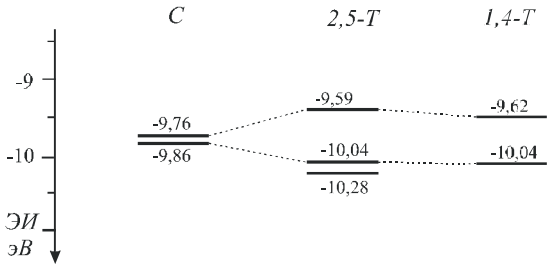


Рисунок 5. Расположение высших занятых молекулярных орбиталей ДМД на шкале энергии по данным разложения экспериментальной кривой фотоионизации на гауссианы.

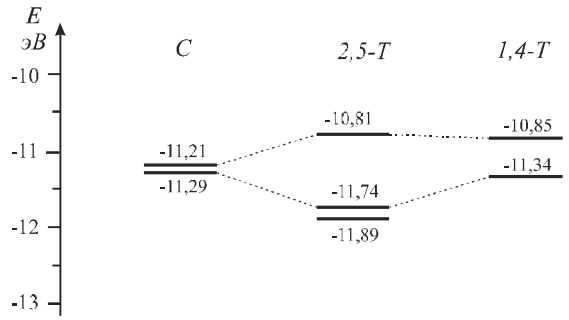


Рисунок 6. Расположение высших занятых молекулярных орбиталей ДМД на шкале энергии по данным расчета ab initio HF 6-31G**.

Все в совокупности позволяет сделать важные для настоящей работы выводы о правомерности использованных квантово-химических расчетов, а, следовательно, о справедливости полученных на их основе выводов о характере ППЭ молекул изученного соединения, их конформационной динамике, а также особенностях пространственного и электронного строения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиттинс В.М., Уин-Джонс Е., Уайт Р.Ф. Инверсия колец некоторых шестичленных гетероциклических соединений //Внутреннее вращение молекул /Под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса. – М.: Мир, 1977. - С.352-404.

2. HyperChem 5.02. Trial version. http://www.hyper.com.

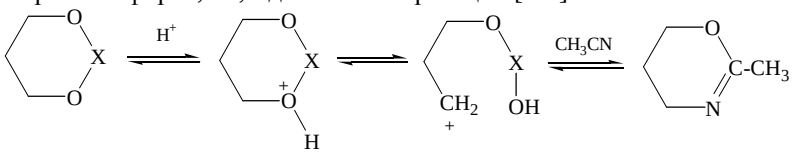
3. Курамшина А.Е., Цеплин Е.Е., Бочкор С.А., Хвостенко О.Г., Кузнецов В.В. Региональная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых

ученых по математике и физике. Уфа, РИО БашГУ, 2003. С.107-108.

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ 1,3-ДИОКСАНА И ЕГО ОКСОНИЕВОГО ИОНА

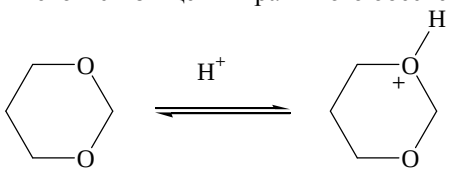
Курамшина А.Е., Мазитова Е.Г., Кузнецов В.В.
Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

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 с участием циклических борных эфиров, 1,3-диокса-2-силациклогексанов, циклических ацеталей, катализируемых кислотами, в результате которых образуются сложные эфиры, 1,3-диолы 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^{0}С, 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 исследования**.** В частности, указанный подход оказался весьма плодотворным при анализе механизмов реакций 1,3-диоксанов и 1,3,2-диоксаборинанов, а также 1,3-диокса-2-гетероциклогексанов с нитрилами, где циклические оксониевые ионы образуются уже на первой стадии реакции [2-4].



X = CH_2, B-R, SiR_2, S=O, $As(O)C_6H_5$, GeR_2

Полученные данные выявили необходимость детального анализа путей конформационной изомеризации молекул протонированной формы 1,3- и 1,3,2-гетероциклов, сведения о которых до настоящего времени в литературе отсутствуют. В этой связи целью настоящей работы является конформационный анализ протонированной формы незамещенного 1,3-диоксана **1** - оксониевого иона **2** – с помощью неэмпирических методов STO-3G и 6-31G** в рамках программного обеспечения HyperChem [5].



1 **2**

На первой стадии работы нами с помощью неэмпирических методов STO-3G и 6-31G исследована поверхность потенциальной энергии (ППЭ) незамещенного 1,3-диоксана **1**. Согласно литературным данным молекулы этого соединения в растворах пребывают в состоянии быстрой в шкале времен ЯМР интерконверсии цикла с величиной потенциального барьера 9.7-10.1 ккал/моль [6]. Вероятные пути конформационной изомеризации диоксана **1**, моделируюшие поведение его молекул в газовой фазе, представлены ниже.

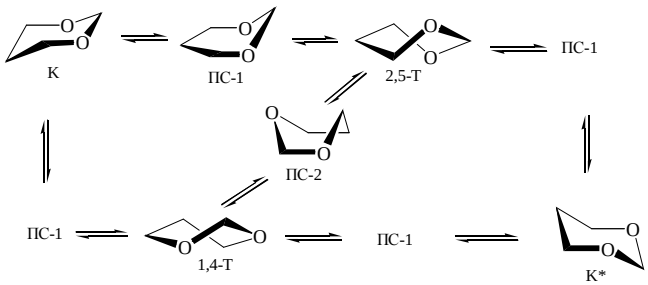


Таблица 1. Энергетические параметры инверсии К⇔К* (ккал/моль)

Методы	Параметры	2,5-Т	1,4-Т	ПС-1	ПС-2
STO-3G	ΔE	3,6	4,5	-	-
	$\Delta E^{\neq}$	-	-	6,9	5,3
6-31G	ΔE	4,4	4,8	-	-
	$\Delta E^{\neq}$	-	-	8,7	5,0

Полученные данные свидетельствуют о двух вероятных маршрутах конформационной изомеризации К↔К*, из которых несколько более предпочтителен идущий через промежуточный минимум 2,5-Т. Отмеченные гибкие формы способны превращаться друг в друга через переходное состояние ПС-2. Основному максимуму на ППЭ (ПС-1) отвечает форма *софы* [7].