

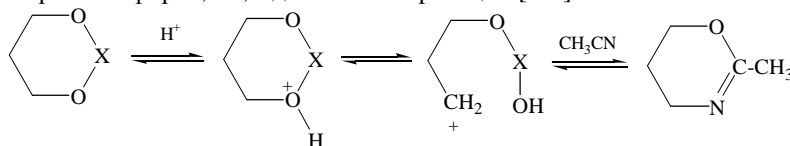
ученых по математике и физике. Уфа, РИО БашГУ, 2003. С.107-108.

### 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-

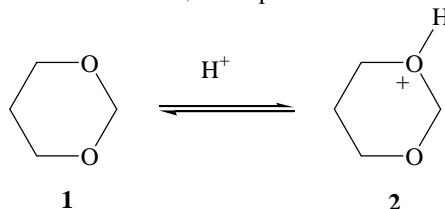


X = CH<sub>2</sub>, B-R, SiR<sub>2</sub>, S=O, As(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, GeR<sub>2</sub>

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 це-

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<sup>0</sup>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].

лью 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].



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 ин-

терконверсии цикла с величиной потенциального барьера 9.7-10.1 ккал/моль [6]. Вероятные пути конформационной изомеризации диоксана **1**, моделирующие поведение его молекул в газовой фазе, представлены ниже.

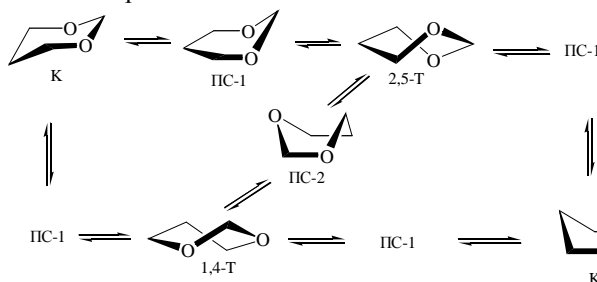


Таблица 1. Энергетические параметры инверсии К $\leftrightarrow$ К\* (ккал/моль)

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

Полученные данные свидетельствуют о двух вероятных маршрутах конформационной изомеризации К $\leftrightarrow$ К\*, из которых несколько более предпочтителен идущий через промежуточный минимум 2,5-Т. Отме-

ченные гибкие формы способны превращаться друг в друга через переходное состояние ПС-2. Основному максимуму на ППЭ (ПС-1) отвечает форма *соффы* [7].

Аналогичный подход был использован для проведения конформационного анализа протонированной формы 1,3-диоксана в условиях, моделирующих состояние молекулы в газовой фазе. В результате расчетов установлено, что на ППЭ иона **2** присутствуют два конформера *кресла* с аксиальной (**Ка**) и экватори-

альной (**Ке**) ориентацией протона при атоме О-1 (из которых **Ка** отвечает главному минимуму), а также конформеры 1,4-*твист*-формы (**1,4-Та** и **1,4-Те**), соответствующие вместе с **Ке** локальным минимумам на ППЭ.

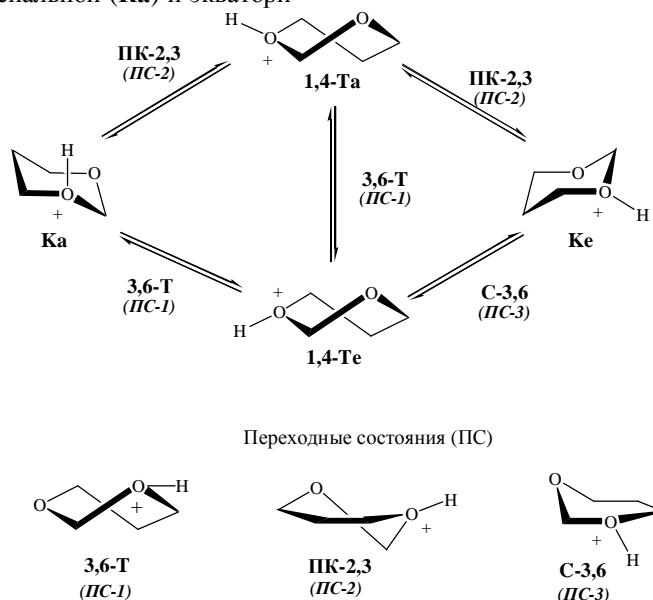


Схема 1. Результаты расчета методом STO-3G

Возможные маршруты интерконверсии **Ка**  $\leftrightarrow$  **Ке** представлены на схемах 1 и 2, а относительные энергии минимумов ( $\Delta E$ ) и максимумов ( $\Delta E^\ddagger$ ) – в таблице 2.

Таблица 2. Энергетические параметры инверсии **Ка**  $\leftrightarrow$  **Ке** (ккал/моль)

Методы	Параметры	Ка	Ке	1,4-Та	1,4-Те	ПС-1	ПС-2	ПС-3
STO-3G	$\Delta E$	0	1.7	2.5	4.3	-	-	-
	$\Delta E^\ddagger$	-	-	-	-	10.9	7.2	8.2
6-31G**	$\Delta E$	0	1.7	2.9	4.3	-	-	-
	$\Delta E^\ddagger$	-	-	-	-	13.2	7.5	11.3

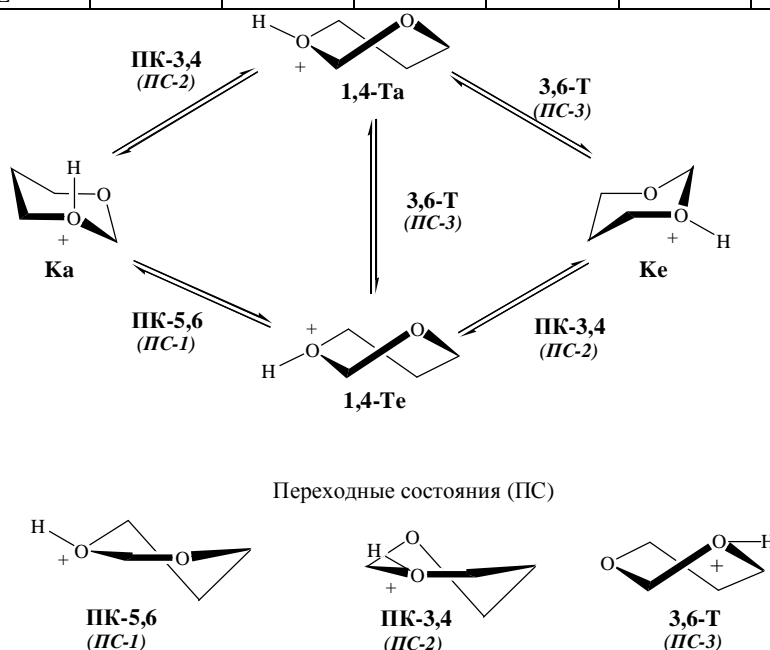
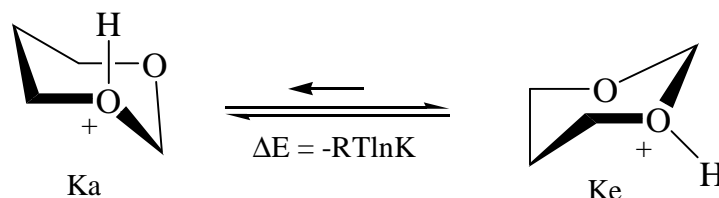


Схема 2. Результаты расчета методом 6-31G\*\*

Нетрудно видеть, что конформационная изомеризация **Ка**  $\leftrightarrow$  **Ке** предполагает два маршрута, из которых путь **Ка**  $\leftrightarrow$  **1,4-Та**  $\leftrightarrow$  **Ке** более предпочтителен из-за менее высокого барьера инверсии **ПС-2** по сравнению

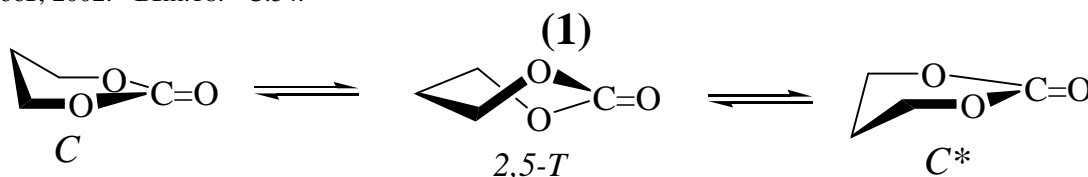
с **ПС-1**. В рамках расчетной идеологии обоих методов концентрация альтернативного *кресла* **Ке** выше, чем форм **1,4-Та** и **1,4-Те**. В то же время конформационное равновесие заметно смещено в сторону формы **Ка**.



Содержание конформера Ка при 20 °С должно составлять не менее 95%. Можно также утверждать, что барьер процесса конформационной изомеризации *кресло-кресло* 1,3-диоксана **1**, заметно ниже, чем у его оксониевого иона **2** (STO-3G, 6.9 и 10.9 ккал/моль соответственно). Таким образом, протонирование одного из кислородных атомов кольца не только приводит к появлению невырожденной по энергии альтернативной формы *кресла*, но и заметно повышает барьер инверсии цикла в газовой фазе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Итоги науки и техники. Технология органических веществ. Т.5. Химия и технология 1,3-диоксациклоалканов / Д.Л. Рахманкулов, Р.А. Караханов, С.С. Злотский и др. // М.: ВИНТИ, 1979. - 288 с.
2. Кузнецов В.В. Автореф. дисс. докт. хим. наук. – Уфа, 2002. – 47 с.
3. Кузнецов В.В. //Журн. орг. химии. – 2000. - Т.36, вып. 7. - С.1097-1098.
4. Кузнецов В.В. //Теорет. эксперим. химия. - 2000. - Т.36, № 3. - С.159-161.
5. HyperChem 5.02. Trial version. [www.hyper.com](http://www.hyper.com).
6. Внутреннее вращение молекул / под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1975. – С.355.
7. Курамшина А.Е., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. Четвертая Всероссийская научная интернет-конференция "Компьютерное и математическое моделирование в естественных и технических науках". Тамбов, 2002. - Вып.18. - С.54.



**Таблица 1.** Энергетические параметры инверсии  $C\hat{U}C^*$  (ккал/моль)

Метод	AM1	PM3	STO-3G	6-31G
$\Delta E^\ddagger$	0.9	1.9	0.5	1.3

Полученные данные, моделирующие конформационное поведение молекул обсуждаемого соединения в газовой фазе, свидетельствуют о присутствии на ППЭ двух вырожденных по энергии минимумов, отвечающих конформерам *софы* (*C* и *C\**), и переходного состояния, соответствующего 2,5-*твист*-форме (2,5-*T*). Обращает внимание сравнительно невысокая величина барьера активации  $\Delta E^\ddagger$ , полученная в рамках всех использованных расчетных методов.

Характер ППЭ соединения **1** отличается от наблюдаемого для незамещенного 1,3-диоксана (**2**) не только характером основного минимума и числом локальных минимумов и максимумов (см. схему), но

#### КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 2-ОКСО-1,3-ДИОКСАНА

Курамшина А.Е., Бочкор С.А., Кузнецов В.В.

Уфимский государственный  
нефтяной технический университет,  
Уфа

Известно, что главному минимуму на ППЭ 1,3-диоксанов – интересных в стереохимическом отношении гетероаналогов циклогексана - отвечает конформер *кресла*. В то же время появление вблизи гетероатомов кислорода карбонильной группы, характеризующейся повышенной  $p$ - $\pi$ -электронной плотностью, должно привести к существенной перестройке электронных и пространственных влияний в гетероатомной части кольца и, как следствие, вызвать изменение характера преимущественной конформации цикла. В работах [1-6] было показано, что для молекул этих соединений характерна конформация кресла с преимущественно экваториальной ориентацией алкильных заместителей в углеродной части кольца. В то же время данные о компьютерном моделировании процесса конформационной изомеризации молекул циклических карбонатов в литературе отсутствуют.

В этой связи нами в рамках пакета HyperChem [7] методом Хартри-Фока с помощью полуэмпирического (AM1) и неэмпирических (STO-3G и 6-31G) приближений исследована поверхность потенциальной энергии (ППЭ) молекулы 2-оксо-1,3-диоксана (**1**).

и величиной активационного барьера конформационной изомеризации  $K \leftrightarrow K^*$ , составляющего в последнем случае по данным *ab initio* приближений STO-3G и 6-31G 6,9 и 8,7 ккал/моль соответственно [8]. С другой стороны конформационное поведение молекул 2-оксо-1,3-диоксана идентично наблюдаемому для представителя шестичленных циклических эфиров борных кислот – 1,3,2-диоксаборинана (**3**), ППЭ которого также содержит только один максимум – 2,5-*твист*-форму [9,10].