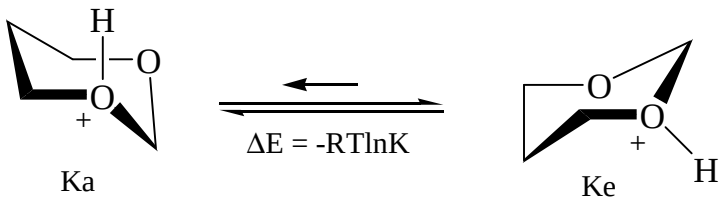


Содержание конформера Ка при 20 ^{0}С должно составлять не менее 95%. Можно также утверждать, что барьер процесса конформационной изомеризации *кресло-кресло* 1,3-диоксана **1**, заметно ниже, чем у его оксониевого иона **2** (STO-3G, 6.9 и 10.9 ккал/моль соответственно). Таким образом, протонирование 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.: ВИНИТИ, 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.
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 internet-конференция "Компьютерное и математическое моделирование в естественных и технических науках". Тамбов, 2002. - Вып.18. - С.54.

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, характеризуемой повышенной р-π-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**).

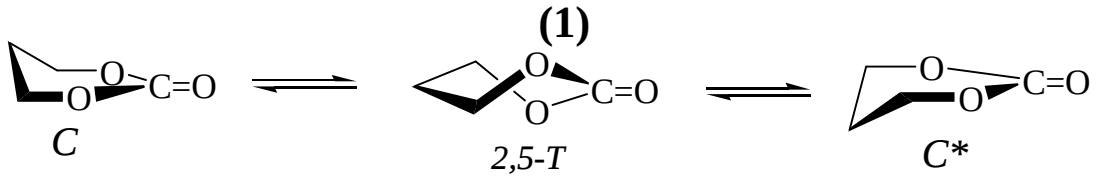


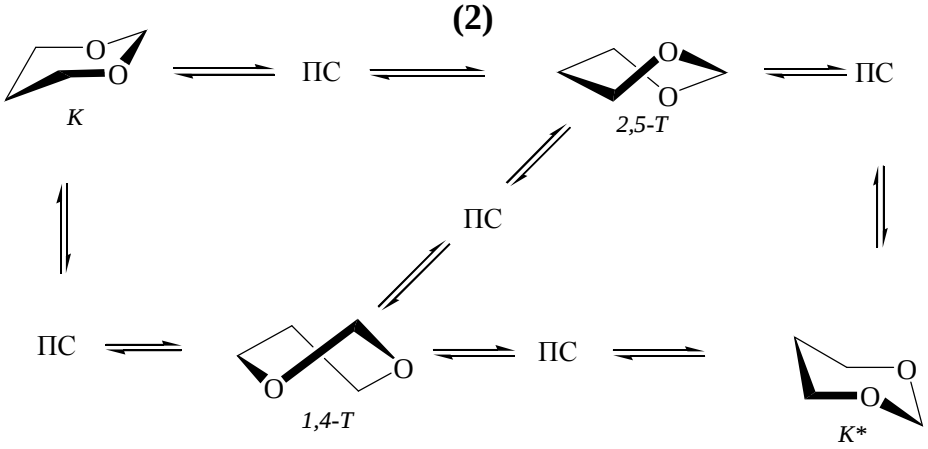
Таблица 1. Энергетические параметры инверсии *C Û C** (ккал/моль)

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

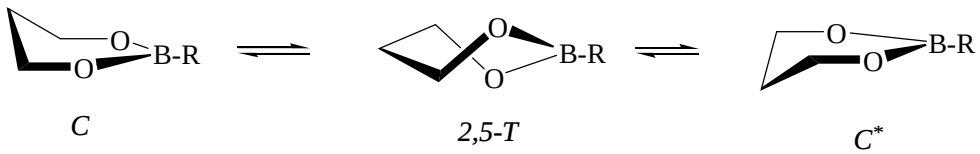
Полученные данные, моделирующие конформационное поведение молекул обсуждаемого соединения в газовой фазе, свидетельствуют о присутствии на ППЭ двух вырожденных по энергии минимумов, отвечающих конформерам *софы* (*C и C**), и переходного состояния, соответствующего 2,5-*твист*-форме (*2,5-T*). Обращает внимание сравнительно невысокая величина барьера активации $\Delta E^{\neq}$, 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 и величиной активационного барьера конформационной изомеризации *K* ↔ *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].

(2)



(3)



Полученные данные свидетельствуют об определенной аналогии в строении гетероатомной части кольца и реализации сходных пространственных и орбитальных эффектов в молекулах соединений **1** и **3** из-за присутствия в цикле sp^2-гибридных атомов X (карбонильный углерод либо тригональный бор), создающих p-π сопряженный электронный фрагмент O-X-O.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самитов Ю.Ю., Аминова Р.М. //Журн. структ. химии. – 1964. – Т.5. – С.207.
2. Арбузов Б.А., Самитов Ю.Ю., Мамина Р.М. // Докл. АН СССР. - 1962. – Т.143. – С.338.
3. Katzhendler J., Poles L.A., Sarel S. //Israel J. Chem. – 1972. – V.10. – P.111.
4. Pihlaja K., Nurmi T. // Israel J. Chem. – 1980. – V.20. – P.160.
5. Pihlaja K., Teinonen K.-J., Äyräs P. //Suom. Kemistil. – 1970. – V. B 43. – P.41.
6. Pihlaja K., Rossi K. //Acta Chem. Scand. – 1983. – V. B 37. – P.289.
7. HyperChem 5.02. Trial version. www.hyper.com.
8. Курамшина А.Е., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. Четвертая Всероссийская научная internet-конференция. Тамбов, 2002. Вып.18. С.54.
9. Кузнецов В.В., Новиков А.Н. //Химия гетероциклических соединений. 2003. №2. С.295.
10. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В // Башкирский химический журнал. 2004. Т.11. №1. С.79.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $NiFe_{2-x}Cr_xO_4$

Шабельская Н.П., Таланов В.М., Ульянов А.К.

Отличительной особенностью некоторых сложных оксидных систем, в частности, $NiFe_{2-x}Cr_xO_4$ является наличие критических элементов на фазовых *T-x*-диаграммах: мультикритических и многофазных точек, морфотропных областей и линий фазовых переходов. Известно, что в кристаллах, содержащих катионы переходных элементов в орбитально вырожденных состояниях, при снятии вырождения происходит спонтанное понижение симметрии координационного многогранника (эффект Яна-Теллера). Образование низкосимметричных модификаций шпинели сопровождается спонтанным появлением необычных физико-химических свойств. Поэтому изучение процессов получения таких твердых растворов является актуальной задачей.

Для приготовления образцов твердых растворов $NiFe_{2-x}Cr_xO_4$ были составлены сырьевые смеси из оксидов железа (III), хрома (III) и никеля (II) марки хч, отвечающие стехиометрическому соотношению компонентов NiO, Fe_2O_3, Cr_2O_3 в твердых растворах шпинелей. Навеска исходных оксидов была тщательно перемешана в течение часа на воздухе и отформована в виде таблетки диаметром 20 мм под давлением 150 кг/см^2. Синтезировали шпинели при температурах 1100-1200°C. Термообработку проводили циклами по 10 часов. Полноту синтеза контролировали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5. Для идентификации фаз использовали картотеку ASTM, параметры элементарных ячеек определяли по линии (440) (кубическая фаза), (440) и (404) (тетрагональная фаза).

В области существования тетрагональной фазы отмечено увеличение энергии активации диффузии (на 12 – 13 %). По-видимому, в этом интервале составов возникают дополнительные кинетические затруднения. Аналогичный скачок отмечен на зависимости предэкспоненциального множителя $D_0(x)$ (приблизительно в 6 раз). Для объяснения такого хода кривых $Q(x)$ и $D_0(x)$ высказано предположение, что на кинетику процесса оказывает влияние структурный фактор. В связи с тем, что синтез шпинели проводили циклами по 10 часов, реально процесс формирования