

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ 2-МЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

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

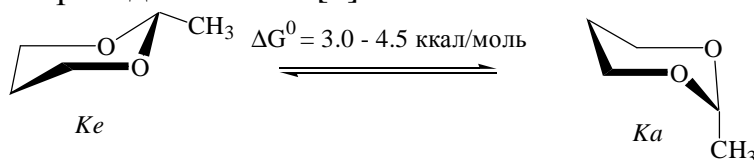
Уфимский государственный нефтяной технический университет

Уфа, Россия

kuzmaggy@mail.ru

Интерес к 1,3-диоксанам, связанный с особенностями строения [1], делает актуальным изучение поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекул этих веществ методами компьютерного моделирования [2-7]. Настоящая работа посвящена исследованию характера конформационных превращений 2-метил-1,3-диоксана методом Хартри-Фока с помощью полуэмпирических (AM1 и PM3), а также неэмпирических (STO-3G и 6-31G**) квантово-химических приближений в рамках программного обеспечения HyperChem [8] в условиях, моделирующих поведение молекул этого вещества в газовой фазе.

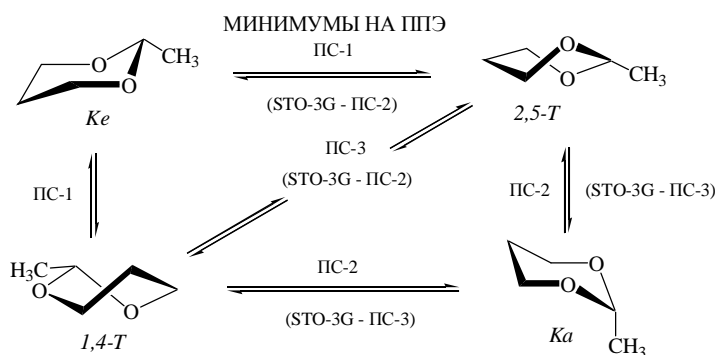
Известно, что главному минимуму на ППЭ 1,3-диоксанов отвечает конформер *кресла* с преимущественно экваториальной ориентацией алкильного заместителя (*Ke*). Данные спектроскопии ЯМР ^1H однозначно указывают на пребывание молекул 2-метил-1,3-диоксана при комнатной температуре в преимущественной конформации *Ke* с достаточно большой свободной энергией конформационного перехода $Ke \leftrightarrow Ka$ [9].



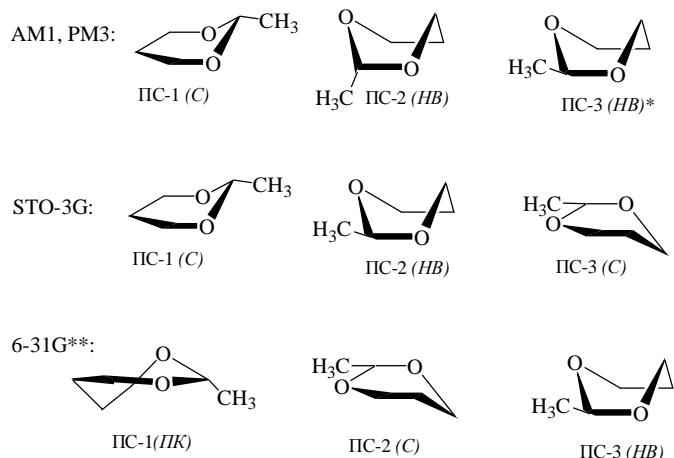
Нами выявлена общая картина конформационных превращений, а также характер промежуточных минимумов и переходных состояний исследуемого соединения (табл.).

Энергетические параметры инверсии $Ke \leftrightarrow Ka$ 2-метил-1,3-диоксана (ккал/моль)

Методы	Минимумы, ΔE				Максимумы, ΔE^\ddagger		
	<i>Ke</i>	<i>Ka</i>	<i>1,4-T</i>	<i>2,5-T</i>	ПС-1	ПС-2	ПС-3
AM1	0.3	0	2.6	2.5	3.8	2.7	2.8
PM3	1.6	0	-	3.4	3.4	5.0	-
STO-3G	0	3.7	4.7	4.7	8.6	5.0	12.5
6-31G**	0	4.8	5.5	5.2	9.3	10.6	5.8



ПЕРЕХОДНЫЕ СОСТОЯНИЯ



* Для PM3 не реализуется.

Полученные данные свидетельствуют о двух маршрутах конформационной изомеризации $Ke \leftrightarrow Ka$, аналогичных наблюдаемым для незамещенного 1,3-диоксана [4] (в PM3 реализуется только направление, включающее форму 2,5-*T*). Формы 1,4-*T* и 2,5-*T* превращаются друг в друга через максимум ПС-3 (в STO-3G – ПС-2). Основному максимуму на ППЭ отвечают формы *соффы* (ПС-1 в приближении AM1 и PM3, а также ПС-2 в приближении 6-31G** и ПС-3 в приближении STO-3G). Однако согласно данным расчета оба маршрута практически равновероятны. Результаты 6-31G** относительно неплохо воспроизводят экспериментальное различие в энергии между конформерами *Ke* и *Ka* (ΔG^0 составляет 4.07 ± 0.46 ккал/моль в пользу *Ke* [9]).

В то же время экспериментальная величина ΔG^\ddagger процесса конформационной изомеризации этого соединения неизвестна; значение ΔE^\ddagger (10.6 ккал/моль, ПС-2 в 6-31G**) близко к экспериментальному барьеру инверсии в незамещенном 1,3-диоксане (9.0-10.1 ккал/моль [9]). Следует также отметить несоответствие глобального минимума, рассчитанного в приближениях AM1 и PM3 (форма *Ka*), данным эксперимента, по всей видимости, из-за несовершенства параметризации этих методов.

Литература

1. Рахманкулов Д.Л., Караханов Р.А., Злотский С.С., Кантор Е.А., Имашев У.Б., Сыркин А.М. Итоги науки и техники. Технология органических веществ. Т.5. Химия и технология 1,3-диоксациклоалканов / Д.Л. // М.: ВИНТИ, 1979. - 288 с.
2. Курамшина А.Е., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Третья Всероссийская научная internet-конференция. Тамбов, 2001. Вып.14. – С.9.
3. Курамшина А.Е., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Четвертая Всероссийская научная internet-конференция. Тамбов, 2002. Вып.18. – С.54.
4. Курамшина А.Е., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Баш. хим. журн. – 2004. – Т.11, № 1. – С.81.
5. Мазитова Е.Г., Курамшина А.Е., Кузнецов В.В. // Журн. орг. химии. – Т.40, вып. 4. – С.615.

6. Шаимова А.Х., Курамшина А.Е., Кузнецов В.В. // Материалы 54-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Уфа. УГНТУ, 2003. Ч.1. – С.169.
7. Сарварова Г.С., Курамшина А.Е., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Интеграция науки и высшего образования в области органической и биоорганической химии и механики многофазных систем. Материалы II Всероссийской научной internet-конференции. Уфа. Реактив, 2003. – С.135.
8. HyperChem 5.02. Trial version. www.hyper.com.
9. Внутреннее вращение молекул / под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1975. – С.355.