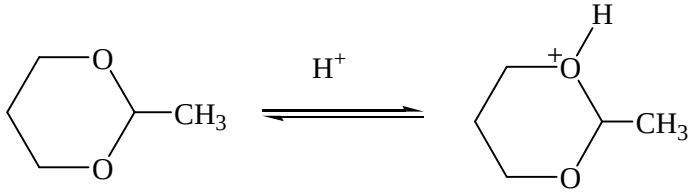
СТАБИЛЬНЫЕ КОНФОРМЕРЫ ОКСОНИЕВОГО ИОНА 2-МЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА

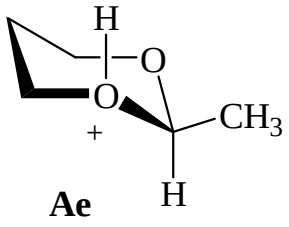
А.Е. Курамшина[1], С.А. Бочкор[1], В.В. Кузнецов[2]
[1]*Уфимский государственный нефтяной технический университет*
[2]*Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН*

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, катализируемых кислотами, в результате которых образуются сложные эфиры, 1,3-диолы, 5,6-дигидро-1,3-оксазины и другие ценные продукты органического и нефтехимического синтеза [1-5]. Вместе с тем в условиях эксперимента оксониевые ионы можно обнаружить лишь при температурах ниже -50^{0}C, что затрудняет использование физико-химических методов для определения тонких особенностей их структуры. Поэтому весьма актуальным становится изучение строения и конформационного поведения данных частиц с помощью квантово-химических методов [6,7]**.**

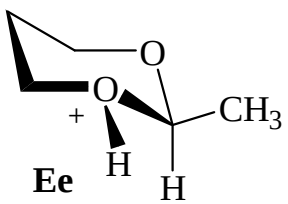
В этой связи целью настоящей работы является исследование минимумов на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) оксониевого иона 2-метил-1,3-диоксана с помощью неэмпирических [RHF//STO-3G, 3-21G, 6-31G(d) и 6-31G(d,p)] методов в рамках программного обеспечения HyperChem [8].



Известно [9,10], что главным минимумом на ППЭ самого 2-метил-1,3-диоксана является конформер *кресла* с экваториальной ориентацией метильного заместителя. (*Ке*). Таким образом, возможно существование двух стабильных конформеров оксониевого иона 2-метил-1,3-диоксана: **A** и **E** - с аксиальной и экваториальной ориентацией протона соответственно.



Ae



Ee

Их относительные энергии, а также расчетные значения теплоты протонирования (форма **Ae**), полученные из сравнения энергий изолированного протона и самого 2-метил-

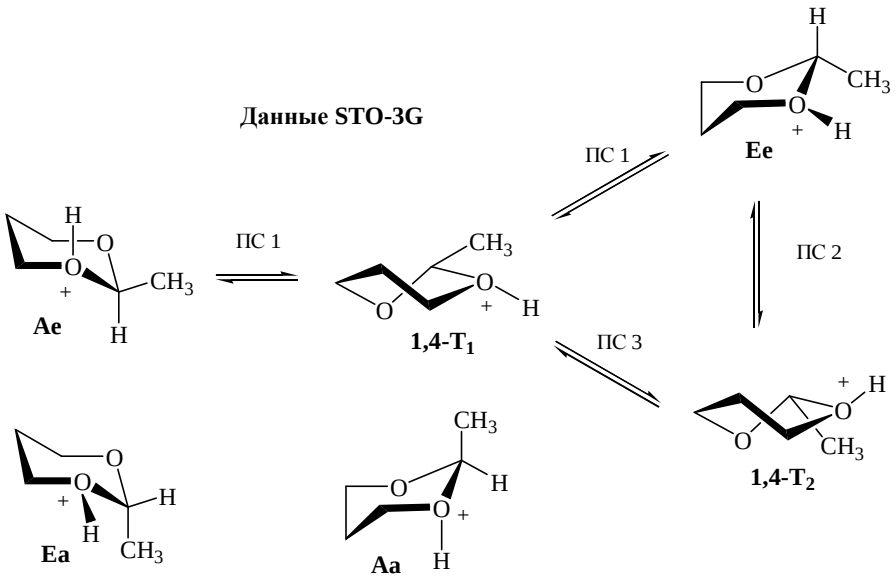
1,3-диоксана с энергией конформера **Ae** представлены в таблице 1.

Таблица 1

Относительная стабильность оксониевых ионов (ΔE) и теплота протонирования (ΔH) (ккал/моль)

Методы	**ΔE**	**-ΔH**
STO-3G	1.9	255.5
3-21G	0	217.4
6-31G(d)	1.4	206.1
6-31G(d, p)	1.3	210.4

Полученные данные (за исключением величины ΔE, полученной с помощью приближения 3-21G) свидетельствуют об энергетической предпочтительности иона **Ae.** Это соответствует ранее полученным результатам конформационного анализа оксониевого иона незамещенного 1,3-диоксана: наиболее устойчивым при прочих равных условиях является конформер с аксиальной ориентацией протона [7]. При этом конформационная изомеризация в менее стабильные альтернативные формы: **Ee, 1,4-T_1** и **1,4-T_2** сопряжена с преодолением барьеров активации (ПС-1, ПС-2 и ПС-3, табл.2).



Переходные состояния (ПС)

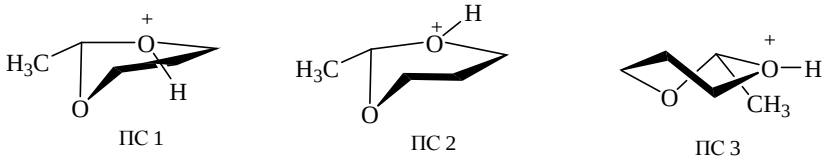
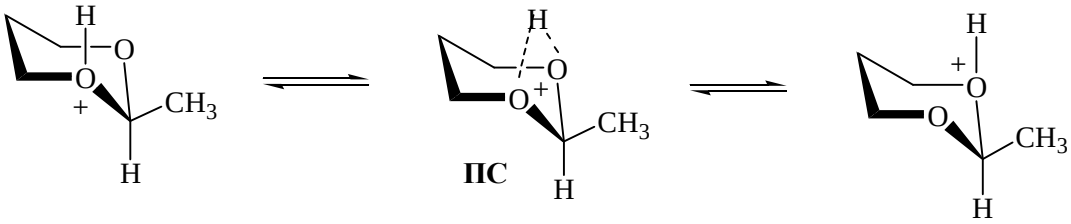


Таблица 2

Параметры конформационной изомеризации (STO-3G, ккал/моль)

Минимумы						Максимумы		
Ae	**Ee**	**1,4-T_1**	**1,4-T_2**	**Ea**	**Aa**	**ПС-1**	**ПС-2**	**ПС-3**
0	1.9	2.5	4.5	5.7	4.1	7.1	8.4	5.6

Из-за относительной невыгодности конформеров с аксиальной метильной группой (**Ea** и **Aa**) процесс конформационной изомеризации с их участием не рассматривался. Вместе с тем вероятность прямого внутримолекулярного протонного обмена между атомами кислорода кольца в конформере **Ae** весьма мала из-за сравнительно высокого значения барьера активации, составляющего по данным STO-3G 32.2 ккал/моль.



Таким образом, детальный анализ конформационных превращений оксониевого иона 2-метил-1,3-диоксана, образующегося на начальной стадии гетеролитических реакций, указывает на возможность конформационной изомеризации с сохранением экваториальной или псевдоэкваториальной ориентации метильной группы во втором положении кольца.

Литература

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. Кузнецов В.В. // Изв. АН. Сер. хим. – 2005. - № 7. – С.1499-1507.
6. Курамшина А.Е., Мазитова Е.Г., Кузнецов В.В. // Современные наукоемкие технологии – 2006. - №2. – с.80-82.
7. Мазитова Е.Г., Курамшина А.Е., Кузнецов В.В. // Журн. орг. химии. – 2004. – Т.40, вып.4. – С.615-616.
8. HyperChem 5.02. Trial version. www.hyper.com.
9. .Курамшина А.Е., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Журн. орг. химии. – 2006. – Т.42, вып.4. – С.629-631.
10. Внутреннее вращение молекул / под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1975. – С.355.