

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА 1,3-ДИОКСАН-ВОДА

А.Е. Курамшина А.Е.,¹ С.А. Бочкор С.А.,¹ В.В. Кузнецов В.В.^{1,2}

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет

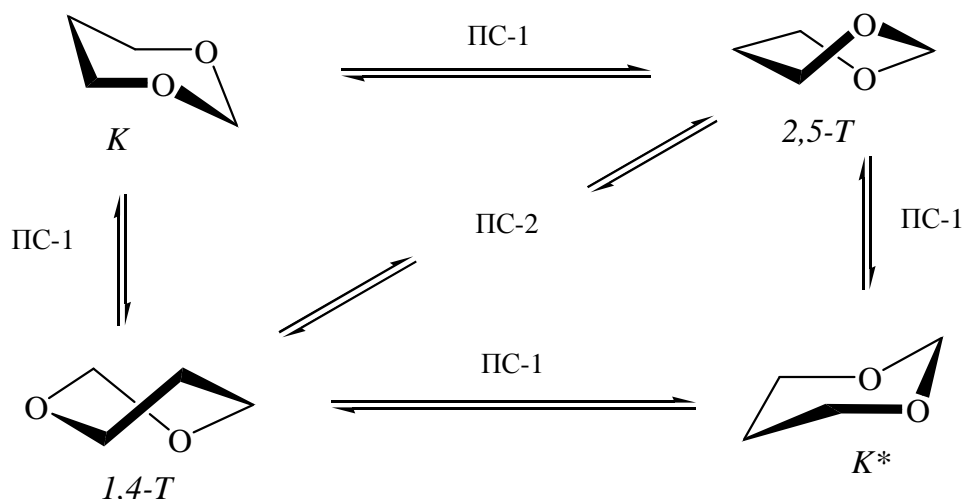
²Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН

Интерес к структурным исследованиям 1,3-диоксанов связан как с особенностями их строения, так и с использованием в качестве реагентов тонкого органического синтеза [1-4]. Ранее [4-9] было показано, что главным минимумом на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) незамещенного, а также 2-метил-1,3-диоксанов и их оксониевых ионов является конформер *кресла* (*K*), либо экваториального *кресла* (*Ke*). Локальные минимумы соответствуют формам аксиального *кресла* (*Ka*), *1,4-твист*- (*1,4-T*), и *2,5-твист*- (*2,5-T*), а максимумы - конформациям *софы*, а также симметричной и несимметричной *ванны*. С другой стороны присутствие электронодонорных гетероатомов кислорода приводит к возникновению ассоциатов в растворе; это обстоятельство открывает широкие возможности для компьютерного моделирования механизмов взаимодействия циклических ацеталей с растворителями различной природы.

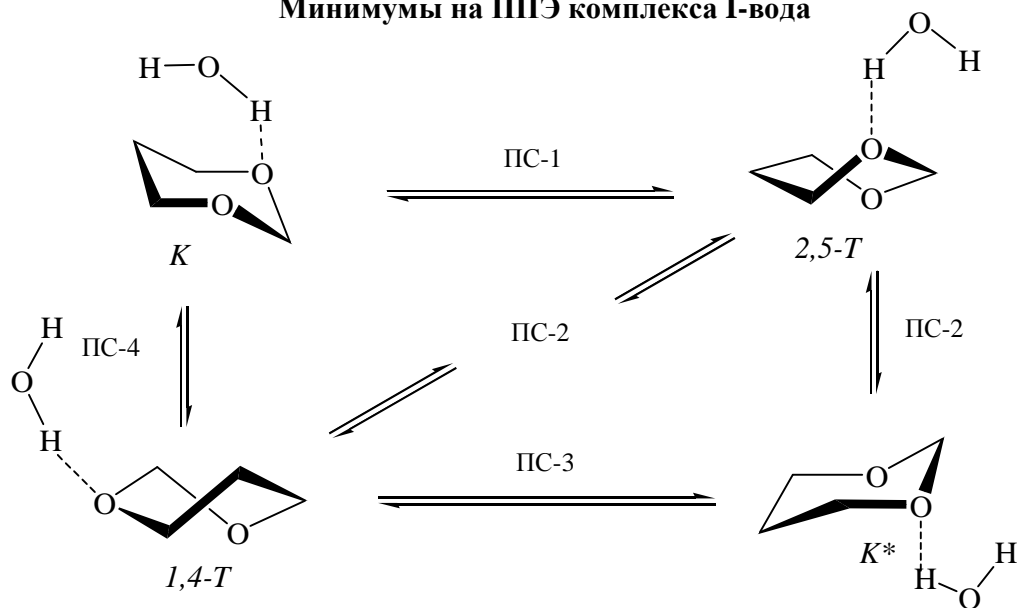
В этой связи целью настоящей работы является исследование конформационного поведения молекулярного комплекса 1,3-диоксан(I)-вода (1:1) с помощью ограниченного метода Хартри-Фока в базисе STO-3G в рамках программного обеспечения HyperChem [10].

Нами установлено, что данный комплекс образован за счет межмолекулярной водородной связи H...O; его конформационное поведение в принципе не отличается от наблюдаемого для изолированной молекулы 1,3-диоксана I.

Минимумы на ППЭ диоксана I



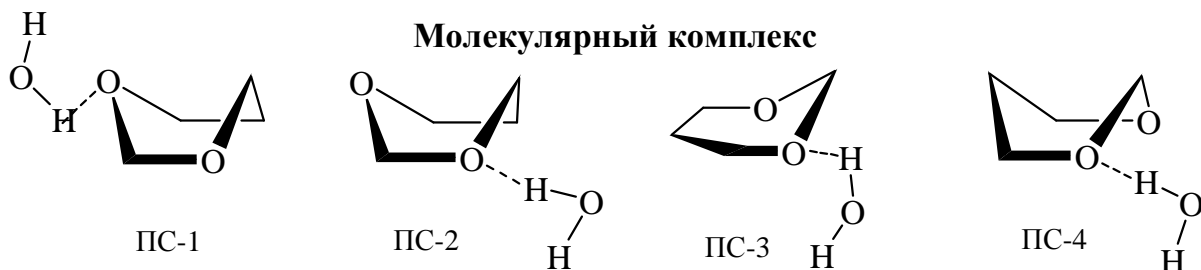
Минимумы на ППЭ комплекса I-вода



Переходные состояния



Молекулярный комплекс



Относительные энергии минимумов и максимумов на ППЭ 1,3-диоксана I и его молекулярного комплекса с водой (ккал/моль)

С-ние	Минимумы			Максимумы			
	<i>K*</i>	<i>2,5-T</i>	<i>1,4-T</i>	PC-1	PC-2	PC-3	PC-4
I [5,6]	0	3.6	4.5	6.9	5.3	-	-
I-H ₂ O	0.1	4.5	4.7	5.3	4.9	8.7	6.0

Однако, в отличие от самого диоксана I, ППЭ молекулярного ассоциата с водой отличается большим числом переходных состояний (ПС): четыре против двух. При этом межмолекулярная водородная связь реализуется и в переходном состоянии. Из данных таблицы следует, что формы *кресла* и инвертного *кресла* (*K* и *K** соответственно) остаются практиче-

ски вырожденными по энергии, однако относительная стабильность других минимумов (2,5-*T* и 1,4-*T*) заметно уменьшается. Присутствие ассоциированной молекулы воды сказывается и на относительной высоте потенциального барьера интерконверсии: его максимальное значение по сравнению с диоксаном **I** возрастает с 6.9 до 8.7 ккал/моль.

Расчетная энтальпия образования комплекса **I**-вода составляет -4.5 ккал/моль, длина водородной связи для минимумов меняется в интервале 1.816-1.787 Å, а для максимумов – в диапазоне 1.811-1.787 Å. Таким образом, исследуемый ассоциат относится к слабым комплексам. Однако, анализ его конформационных превращений свидетельствует об определяющем влиянии присутствия молекулы воды на характер ППЭ. Полученные результаты являются важным начальным звеном в исследовании структурных, сольватационных и конформационных характеристик кластеров: циклические ацетали – молекулы воды.

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.: ВИНТИ, 1979. - 288 с.
2. Кузнецов В.В. // ХГС. - 2006. - № 5. - С.643.
3. Кузнецов В.В. // Изв. АН. Сер. хим. – 2005. - № 7. – С.1499.
4. Внутреннее вращение молекул / под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1975. – С.355.
5. Курамшина А.Е., Мазитова Е.Г., Кузнецов В.В. // Современные наукоемкие технологии – 2006. - №2. – С.80.
6. Мазитова Е.Г., Курамшина А.Е., Кузнецов В.В. // Журн. орг. химии. – 2004. – Т.40, вып.4. – С.615.
7. Курамшина А.Е., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Современные наукоемкие технологии . 2007. - № 12. С.164.
8. Кузнецов В.В., Курамшина А.Е. // Информационно-вычислительные технологии в решении фундаментальных проблем и прикладных научных задач. Сборник материалов. Москва, 2007. – С.10.
9. Курамшина А.Е., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Современные наукоемкие технологии 2008. - № 2. С.147.
10. HyperChem 5.02. Trial version. www.hyper.com.