

КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

транс-2,5-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА

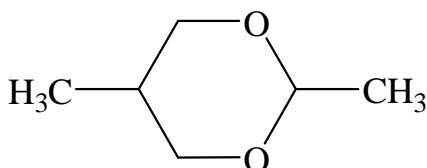
А.Е. Курамшина А.Е.,¹ С.А. Бочкор С.А.,¹ В.В. Кузнецов В.В.^{1,2}

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 [5-9] было показано, что главным минимумом на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) незамещенного, а также 2-метил- и 4,4-диметил-1,3-диоксанов 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 *полукресла*, *софы* и несимметричной *ванны*. Аналогичная ситуация наблюдается и для ППЭ *цис*-2,5-диметил-1,3-диоксана [10]. Целью настоящей работы является исследование конформационной изомеризации молекул *транс*-2,5-диметил-1,3-диоксана (**I**) с помощью неэмпирических квантово-химических приближений RHF//STO-3G и RHF//3-21G в рамках программного обеспечения HyperChem [11].

Транс-



I

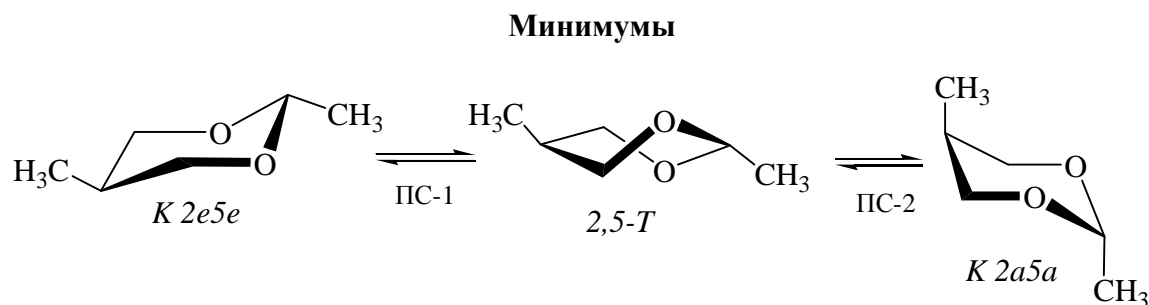
Известно [12,13], что согласно данным ЯМР ¹H для молекул *транс*-2,5-диалкил-1,3-диоксанов в качестве наиболее стабильной постулируется конформация *кресла* с диэкваториальной *2e5e*-ориентацией заместителей (*K 2e5e*). Нами установлено, что ППЭ соединения **I**, в отличие от незамещенного, а также 2-метил- и 4,4-диметил-1,3-диоксанов, содержит 3 минимума; их относительные энергии, а также энергии максимумов (переходные состояния, ПС) представлены в таблице.

Стационарные точки на ППЭ диоксана **I** (ккал/моль)

| Расчетные базисы | Минимумы* | | Максимумы* | |
|------------------|---------------|--------------|------------|------|
| | <i>K 2a5a</i> | <i>2,5-T</i> | ПС-1 | ПС-2 |
| RHF//STO-3G | 4.3 | 5.0 | 10.0 | 13.4 |
| RHF//3-21G | 2.8 | 3.7 | 7.9 | 8.5 |

*) Относительно формы *K 2e5e*

Полученные данные свидетельствуют об энергетической предпочтительности формы *K 2e5e*, что соответствует данным ЯМР ^1H [12,13]. Ближайший локальный минимум в рамках обоих расчетных базисов отвечает конформеру *K 2a5a*. Можно предположить, что конформационное равновесие между ними значительно смещено в сторону формы *K 2e5e*. В отличие от *цис*-изомера [10] локальный минимум *1,4-T* в данном случае не реализуется.



Переходные состояния

STO-3G



3-21G



Переходные состояния, или максимумы на ППЭ, отвечают конформациям *софы* и *полукресла*. В рамках обоих расчетных базисов наиболее высокий потенциальный барьер (ПС-2) реализуется между формами *2,5-T* и *K 2a5a*.

Таким образом, анализ относительной стабильности конформеров *транс-2,5*-диметил-1,3-диоксана **I** указывает на высокую концентрацию формы *K 2e5e*. Полученный результат хорошо согласуется с известными данными ЯМР эксперимента [12,13]. Необходимо также отметить, что основная причина низкой стабильности формы *K 2a5a* связана в основном с невыгодностью аксиальной ориентации алкильного заместителя у атома С-2 в 1,3-диоксановом кольце [2,8,14].

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. Внутреннее вращение молекул / под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1975. – С.355..
3. Кузнецов В.В. *ХГС*. – 2006. С.643.
4. Кузнецов В.В. *Изв. АН. Сер. хим.* - 2005. С.1499.
5. Freeman F., Uyey Do K. *J. Mol. Struct. (Theochem)*. – 2002. V.577. P.43.
6. Курамшина А.Е., Файзуллин А.А., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. *Баш. хим. ж.* – 2004. Т.11. С.81.
7. Мазитова Е.Г., Курамшина А.Е., Кузнецов В.В. *ЖОрХ*. - 2004. Т.40. С.615.
8. Курамшина А.Е., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. *ЖОрХ*. – 2006. Т.42. С.629.
9. Кузнецов В.В., Курамшина А.Е., Цеплин Е.Е., Бочкор С.А., Хвостенко О.Г. *Современные наукоемкие технологии*. – 2006. N 2. С.76.
10. Курамшина А.Е., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. *Фундаментальные исследования*. – 2008. N 11. С.77.
11. HyperChem 5.02. Trial version. www.hyper.com.
12. Самитов Ю.Ю. Атлас спектров ЯМР пространственных изомеров. Т.1. Казань: Казанский университет, 1978.
13. Eliel E., Knoeber M.C. *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. V.90. P.3444.
14. Богатский А.В., Гарковик Н.Л. *Усп. химии*. – 1968. Т.37. С.581.