

## КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 5-МЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА В ВОДНОМ КЛАСТЕРЕ

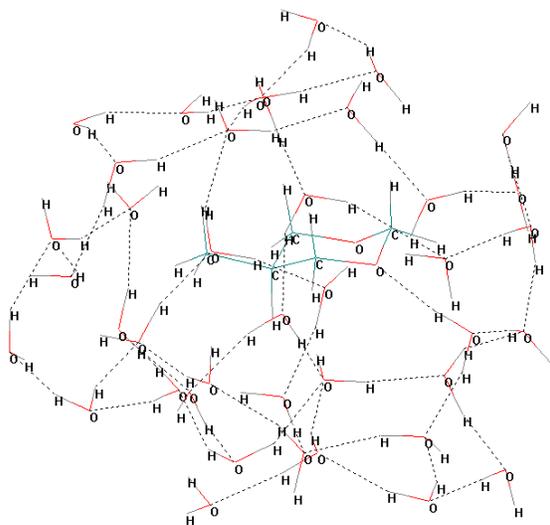
А.Е. Курамшина А.Е.,<sup>1</sup> В.В. Кузнецов В.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет

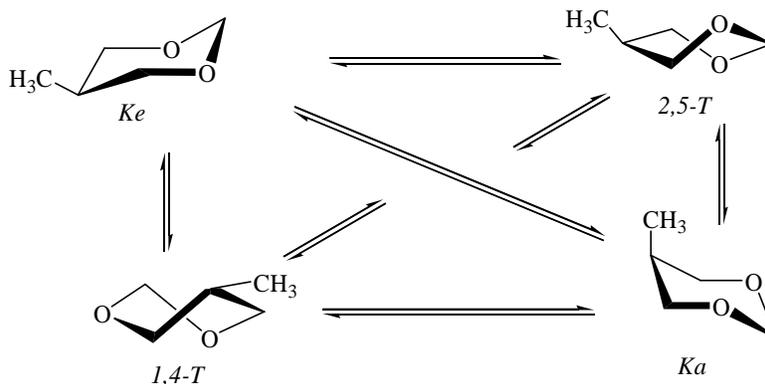
<sup>2</sup>Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН

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] было показано, что главным минимумом на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) 5-метил-1,3-диоксана (**I**) является конформер экваториального кресла (*Ke*), а локальные минимумы соответствуют формам аксиального кресла (*Ka*), 1,4-твист- (*1,4-T*), и 2,5-твист- (*2,5-T*). Настоящая работа посвящена исследованию конформационной изомеризации молекул 1,3-диоксана **I** в кластере из 39 молекул воды с помощью полуэмпирического приближения PM3 в рамках программного обеспечения HyperChem [6].

Исследуемый кластер был сформирован последовательным добавлением молекул воды к диоксану-**I** таким образом, чтобы возникала водородная связь вода-диоксан либо вода-вода. После каждого прибавления очередной молекулы воды проводилась минимизация энергии полученной системы. Общий вид кластера для основного минимума (1,3-диоксан в конформации *Ke*) представлен на схеме. Пунктирными линиями обозначены водородные связи.



Нами установлено, что конформационное поведение соединения **I** в водном кластере, также как и в разреженной газовой фазе, содержит 4 минимума; их относительные энергии в сравнении с данными для изолированного диоксана **I** представлены в таблице.



### Минимумы на ППЭ диоксана I и его водного кластера (ккал/моль)\*

| Соединение                               | <i>Ka</i> | <i>2,5-T</i> | <i>1,4-T</i> |
|--|-----------|--------------|--------------|
| Диоксан-I                                | 0.8       | 3.4          | 3.2          |
| Кластер: диоксан-I • 39 H <sub>2</sub> O | 3.0       | 5.1          | 5.5          |

\* Относительно формы *Ke*.

Полученные результаты свидетельствуют о заметном возрастании различий между главным и локальными минимумами при конформационной изомеризации соединения I в водном кластере. Подобный эффект проявляется при исследовании конформационного поведения незамещенного 1,3-диоксана в присутствии одной [7] либо двух молекул воды [8], однако в данном случае он становится особенно заметным: различия между локальными минимумами возрастают в 1.5-3.7 раза. Второй особенностью конформационной изомеризации диоксана-I в окружении воды является реализация прямого перехода  $Ka \leftrightarrow Ke$ , невозможного при конформационных превращениях этого соединения в разряженной газовой фазе.

Таким образом, моделирование конформационной изомеризации 5-метил-1,3-диоксана в кластере, сформированном из 39 молекул воды, выявило существенные отличия в относительной стабильности локальных минимумов и доказало возможность прямой конформационной изомеризации кресло – кресло, минуя гибкие формы. Вероятной причиной таких отличий является повышение конформационной гибкости молекул исследуемого соединения в присутствии высокополярного растворителя.

### 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, Е.А. Кантор 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. Курамшина А.Е., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. *ЖОрХ*. – 2009. Т.45. С.511.
6. HyperChem 5.02. Trial version. www.hyper.com.
7. Курамшина А.Е., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. *Современные наукоемкие технологии*. – 2008. № 9. С.47.
8. Курамшина А.Е., Кузнецов В.В. Материалы международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук». Уфа: УГНТУ, 2009. Вып.4. С.160.