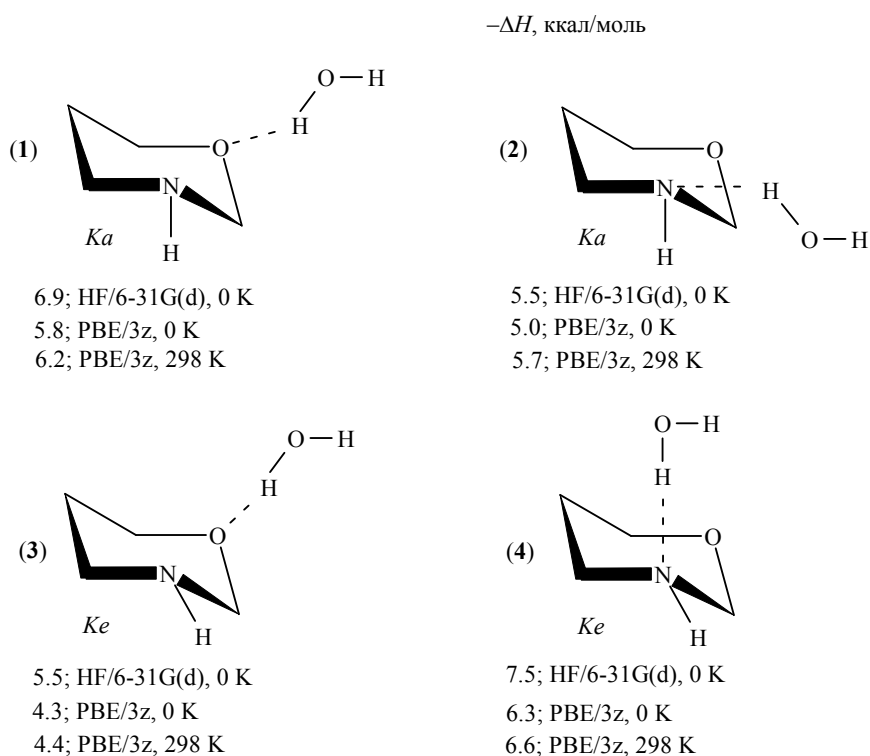


ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ОТНОСИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ АССОЦИАТОВ ТЕТРАГИДРО-1,3-ОКСАЗИНА С МОЛЕКУЛОЙ ВОДЫ

Ключевые слова: вода, конформер, тетрагидро-1,3-оксазин, водородная связь, квантовая химия, комплекс, энтальпия образования.

Интерес к тетрагидро-1,3-оксазинам связан с особенностями строения, наличием ценных фармакологических свойств и с использованием в качестве реагентов тонкого органического синтеза [1–4]. Благодаря присутствию гетероатомов с *n*-электронными парами, эти соединения способны к формированию комплексов с кислотами Льюиса, что делает их удобными объектами в компьютерном моделировании механизмов взаимодействия гетероциклического субстрата с растворителями различной природы. В настоящей работе методами HF/6-31G(d) и PBE/3z в рамках программного обеспечения HyperChem [5] и ПРИРОДА [6], соответственно, впервые исследованы относительная стабильность и конформационное поведение ассоциатов тетрагидро-1,3-оксазина с молекулой воды.

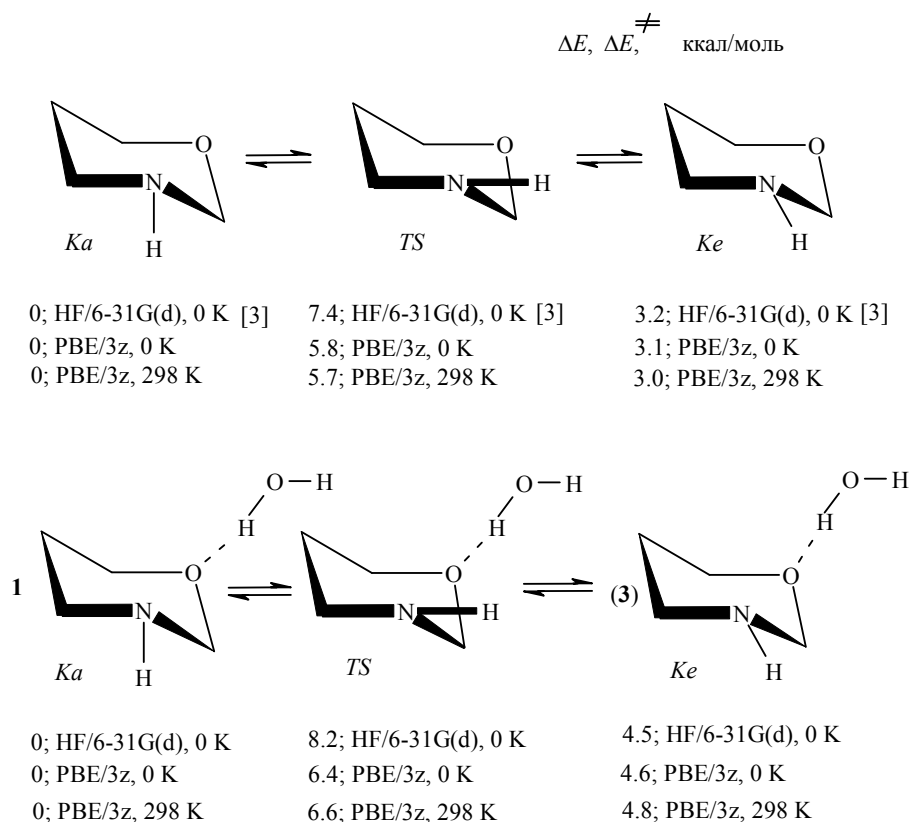
Установлено, что возможно образование четырех типов экзотермичных ассоциатов **1–4**.



Рассчитанные значения ΔH относительно близки к полученным экспериментально для воды (4.8–6.0 ккал/моль [7]) и зависят как от вида

водородной связи, так и от её ориентации (аксиальная, экваториальная). В конформерах *Ka* **1** и **2** связь O···H прочнее связи N···H. Однако для форм *Ke* (комплексы **3** и **4**) наблюдается обратная зависимость. Следует также отметить, что значение ΔH O···H (ассоциаты **1** и **3**) выше рассчитанного для аддукта 1,3-диоксана с молекулой воды: -5.0 ккал/моль, HF/6-31G(d) [8]. Связь N···H (**2**, *Ka*, 2.101 Å, HF/6-31G(d), 1.889 Å, PBE/3z, **4**, *Ke*, 2.199 Å, HF/6-31G(d), 1.938 Å, PBE/3z) длиннее O···H связи (**1**, *Ka*, 2.019 Å, HF/6-31G(d), 1.845 Å, PBE/3z, **3**, *Ke*, 2.062 Å, HF/6-31G(d), 1.916 Å, PBE/3z), а значение последней короче соответствующего экспериментального для воды (2.74–2.77 Å, [7]).

Необходимо также отметить, что в ходе пирамидальной инверсии атома азота связь O···H сохраняется. Её длина в переходном состоянии с плоской конфигурацией азота (*TS*) (2.019 Å, HF/6-31G(d), 1.869 Å, PBE/3z) короче, чем в комплексе **3**, и немного больше (PBE/3z), чем в ассоциате **1**.



Полученные результаты показывают, что вероятность образования молекулярных комплексов **1–4** примерно одинакова. В то же время

различия в энергии ассоциатов **1** и **3** по сравнению с соответствующими конформерами несвязанной молекулы тетрагидро-1,3-оксазина возрастают. Формирование межмолекулярной водородной связи приводит и к увеличению барьера пирамидальной инверсии атома азота. Таким образом, налицо заметное влияние комплексообразования на характер поверхности потенциальной энергии тетрагидро-1,3-оксазина. Исследованные ассоциаты относятся к слабым комплексам. Тем не менее, можно полагать, что присутствие нескольких молекул воды приведет к формированию своеобразной сольватной оболочки вокруг молекулы оксазина за счёт образования ассоциатов всех типов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. F. N. Latypova, V. V. Zorin, S. S. Zlotskii, D. L. Rakhmankulov, R. A. Karakhanov, M. Bartók, A. Molnár, *Acta Phys. Chem.*, **27**, 87 (1981).
2. Д. В. Каторов, Г. Ф. Рудаков, В. Ф. Жилин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2240 (2009).
3. В. В. Кузнецов, *ЖОрХ*, **46**, 117 (2010).
4. В. В. Кузнецов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1499 (2005).
5. HyperChem 7.01. Trial version. www.hyper.com.
6. Д. Н. Лайков, Ю. А. Устынюк, *Изв. АН, Сер. хим.*, 804 (2005).
7. К. С. Краснов, *Молекулы и химическая связь*, Высшая школа, Москва, 1977, с. 266.
8. А. Е. Курамшина, В. В. Кузнецов, *ЖОрХ*, **46**, 676 (2010).

В. В. Кузнецов*

*Уфимский государственный авиационный
технический университет,
ул. К. Маркса, 12, Уфа 450000,
Республика Башкортостан, Россия*

Поступило 19.02.2011

*Уфимский государственный нефтяной
технический университет,
ул. Космонавтов, 1, Уфа 450062,
Республика Башкортостан, Россия
e-mail: kuztaggy@mail.ru*

ХГС. – 2011. – № 4. – С. 628
