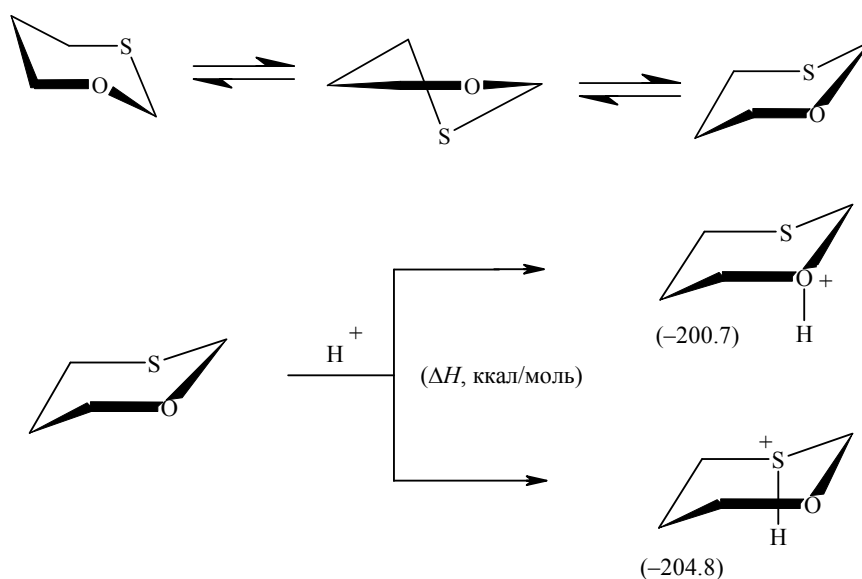


## КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСОНИЕОВОГО И СУЛЬФОНИЕОВОГО ИОНОВ 1,3-ОКСАТИАНА

**Ключевые слова:** 1,3-оксатиан, оксониевый, сульфониевый ионы, конформеры, квантовая химия.

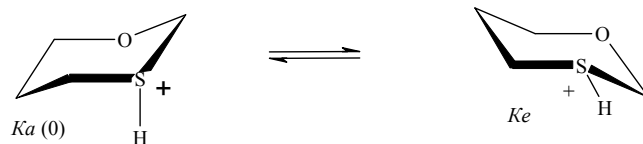
1,3-Оксатианы находят применение в тонком органическом синтезе [1], а также, обладая изначальной асимметрией кольца, являются удачными модельными соединениями для изучения влияния гетероатомов на изменение конформационных характеристик гетероаналогов циклогексана [2]. Известно, что протонирование насыщенных 1,3- и 1,3,2-гетероциклических соединений является начальной стадией разнообразных гетеролитических реакций раскрытия кольца [3, 4]. В настоящей работе методами HF/6-31G(d) и PBE/3z в рамках программного обеспечения HyperChem [5] и ПРИРОДА-04 [6] впервые исследованы конформационные свойства оксониевого и сульфониевого ионов 1,3-оксатиана.

Известно, что инверсия *кресло-кресло* в случае 1,3-оксатиана может осуществляться напрямую, минуя гибкие формы, и осуществляется через переходное состояние *полукресла* (ПК); рассчитанное значение потенциального барьера инверсии составляет 12.3 ккал/моль, HF/6-31G(d) [7].



Образование экзотермичных комплексов с протоном не оказывает заметного влияния на геометрию кольца. Вместе с тем энергия образования сульфониевого иона немного выше, чем оксониевого. Главный минимум на поверхности потенциальной энергии соответствует аксиальному конформеру *кресла* (*Ka*). При этом в случае сульфониевого иона инверсия *кресло-кресло*, как и для самого 1,3-оксатиана, осуществляется напрямую.

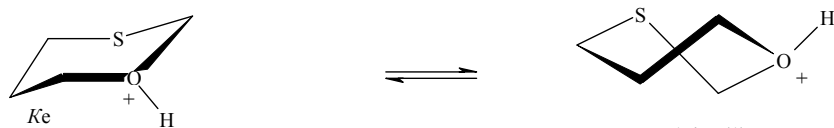
Конформер ( $\Delta E$ , ккал/моль)



$$\Delta E (0 \text{ K}) : 2.5 [6-31\text{G(d)}]; 2.2 (\text{PBE/3z})$$

$$\Delta E (298 \text{ K}) : 2.2 (\text{PBE/3z})$$

$$\Delta G^0_{(298)} : 2.1 (\text{PBE/3z})$$



$$\Delta E (0 \text{ K}) : 1.9 [6-31\text{G(d)}]; 2.0 (\text{PBE/3z})$$

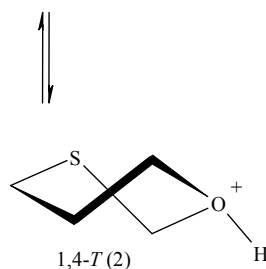
$$\Delta E (298 \text{ K}) : 2.1 (\text{PBE/3z})$$

$$\Delta G^0_{(298)} : 1.9 (\text{PBE/3z})$$

$$\Delta E (0 \text{ K}) : 4.1 [6-31\text{G(d)}]; 3.4 (\text{PBE/3z})$$

$$\Delta E (298 \text{ K}) : 3.6 (\text{PBE/3z})$$

$$\Delta G^0_{(298)} : 3.0 (\text{PBE/3z})$$



$$\Delta E (0 \text{ K}) : 5.2 [6-31\text{G(d)}]; 4.4 (\text{PBE/3z})$$

$$\Delta E (298 \text{ K}) : 4.6 (\text{PBE/3z})$$

$$\Delta G^0_{(298)} : 4.0 (\text{PBE/3z})$$

Однако для оксониевого иона такой процесс невозможен. В этом случае переход  $Ke \leftrightarrow Ka$  реализуется в виде четырёхкомпонентного равновесия через гибкие формы  $1,4-T(1)$  и  $1,4-T(2)$ , являющиеся дополнительными минимумами. Данные расчёта свидетельствуют о незначительной концентрации всех конформеров кроме  $Ka$ . В то же время полученные результаты показывают, что появление заместителя со стороны эфирного фрагмента кольца существенно влияет на характер конформационной изомеризации 1,3-оксатианового цикла, блокируя прямую инверсию кресло-кресло.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. Nakano, К. Takahashi, Y. Suzuki, R. Fujita, *Tetrahedron: Asymmetry*, **16**, 609 (2005).
2. Д. Л. Рахманкулов, В. В. Зорин, Ф. Н. Латыпова, С. С. Злотский, Р. А. Караханов, *Успехи химии*, **52**, 619 (1983).

3. Д. Л. Рахманкулов, Р. А. Караханов, С. С. Злотский, Е. А. Кантор, У. Б. Имашев, А. М. Сыркин, *Итоги науки и техники. Технология органических веществ*, ВИНТИ, Москва, 1979, т. 5, с. 6.
4. В. В. Кузнецов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1499 (2005).
5. HyperChem 7.01. Trial version. [www.hyper.com](http://www.hyper.com).
6. Д. Н. Лайков, Ю. А. Устынюк, *Изв. АН, Сер. хим.*, 804 (2005).
7. В. В. Кузнецов, *ЖОрХ*, **46**, 1576 (2010).

**В. В. Кузнецов\***

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

*Поступило 21.12.2010*