

А. Е. Курамшина, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов^{а*}

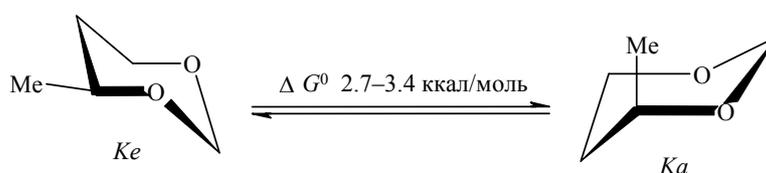
КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 4-МЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА

С помощью эмпирического (ММ⁺) и неэмпирических [STO-3G, 3-21G, 6-31G(d) и 6-31G(d,p)] приближений в рамках ограниченного метода Хартри–Фока установлены все возможные маршруты конформационной изомеризации 4-метил-1,3-диоксана. Показано, что поверхность потенциальной энергии этого соединения содержит главный (конформер экваториального *кресла*) и локальный минимумы, отвечающие конформерам аксиального *кресла* и семейству гибких форм.

Ключевые слова: 4-метил-1,3-диоксан, квантовая химия, конформер, конформационное равновесие, форма *кресла*, поверхность потенциальной энергии.

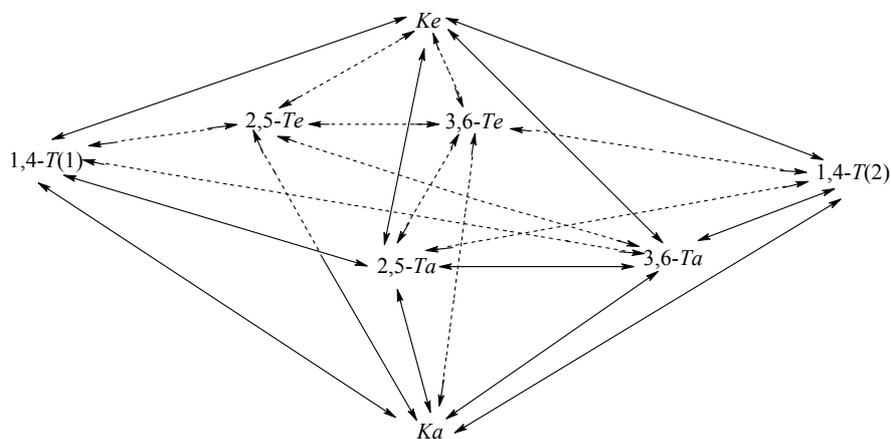
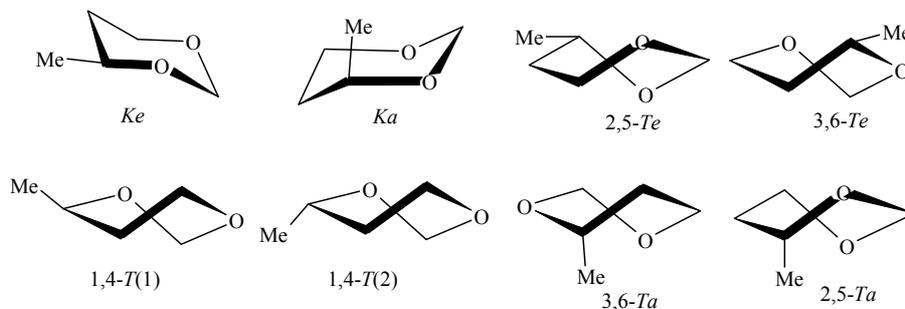
Интерес к 1,3-диоксанам, связанный с особенностями строения, химического поведения и комплексом практически полезных свойств [1], делает актуальным изучение поверхности потенциальной энергии молекул этих соединений методами компьютерного моделирования [2–7]. Настоящая работа посвящена исследованию путей конформационной изомеризации 4-метил-1,3-диоксана с помощью эмпирического (ММ⁺), а также неэмпирических (STO-3G, 3-21G, 6-31G(d) и 6-31G(d, p), ограниченный метод Хартри–Фока) квантово-химических приближений в условиях, моделирующих поведение молекул данного вещества в газовой фазе в рамках программного обеспечения HyperChem [8].

Известно, что главному минимуму на поверхности потенциальной энергии 1,3-диоксанов отвечает конформер *кресла* с экваториальной ориентацией алкильного заместителя (*Ke*). Данные спектроскопии ЯМР ¹H однозначно указывают на пребывание молекул 4-метил-1,3-диоксана при комнатной температуре в преимущественной форме *Ke* с достаточно большой свободной конформационной энергией метильной группы [9].



Нами впервые выявлена общая картина конформационных превра-

щений, а также характер промежуточных минимумов на поверхности потенциальной энергии молекул исследуемого соединения. Она предполагает несколько маршрутов конформационной изомеризации $Ke \leftrightarrow Ka$, отличающихся более высокой степенью участия гибких форм: 1,4-, 2,5- и 3,6-*твист* (1,4-, 2,5-, 3,6-*T*) с аксиальной (*a*) и экваториальной (*e*) ориентацией метильного заместителя.



Относительные энергии минимумов на поверхности потенциальной энергии 4-метил-1,3-диоксана

Метод	ΔE , ккал/моль*						
	<i>Ka</i>	2,5- <i>Te</i>	3,6- <i>Te</i>	1,4- <i>T</i> (1)	1,4- <i>T</i> (2)	3,6- <i>Ta</i>	2,5- <i>Ta</i>
MM [†] **	2.4	4.8(4)	4.4	4.8(2)	5.1	5.7	6.8
MM ^{†***}	2.8	4.7	4.5	8.8	5.4	5.8	6.7
STO-3G	2.6	4.4	4.9	5.0	5.4	5.9(7)	6.0(1)
3-21G	2.4	3.5	4.0	4.1(6)	4.5(1)	4.4(8)	4.2(0)
6-31G (d)	4.6	5.7	5.8	7.2	7.4	8.2	7.9
6-31G (d, p)	3.4	4.5	5.8	6.7	6.3	7.1	7.5

* Относительно формы *Ke*.

** В режиме учета дипольных моментов связей.

*** В режиме учета частичных зарядов на атомах.

Каждый конформационный переход осуществляется путем изменения

одного из внутрициклических торсионных углов. В результате выявлено, что главному минимуму на поверхности потенциальной энергии соответствует конформер *Ke*, а ближайшему локальному минимуму – форма *Ka* (таблица). Далее по шкале энергий располагаются гибкие формы в различной, в зависимости от метода расчета, последовательности. В отдельных случаях, например при использовании приближений ММ⁺, STO-3G и 3-21G, некоторые из них практически вырождены по энергии (различаются менее чем на 0.1 ккал/моль). Необходимо отметить, что в рамках полуэмпирических приближений (AM1, PM3, TNDO) реализуются не все конформеры данного набора: отсутствуют отдельные гибкие формы.

Полученные данные свидетельствуют о более сложном характере поверхности потенциальной энергии исследуемого соединения по сравнению с незамещенным [2, 3, 6] и 2-метил-1,3-диоксанами [4] за счет увеличения числа *твист*-конформеров: 1,4-*T*(1) и 1,4-*T*(2), 3,6-*T*(*e*) и 3,6-*T*(*a*), а также 2,5-*Ta*. Это обусловлено общим снижением симметрии гетероциклического кольца из-за присутствия заместителя у атома С-4.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 08-03-97021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д. Л. Рахманкулов, Р. А. Караханов, С. С. Злотский, А. М. Сыркин, Е. А. Кантор, У. Б. Имашев, *Итоги науки и техники. Технология органических веществ*. т. 5. *Химия и технология 1,3-диоксациклоалканов*, ВИНТИ, Москва, 1979.
2. Е. Г. Мазитова, А. Е. Курамшина, В. В. Кузнецов, *ЖОрХ*, **40**, 615 (2004).
3. А. Е. Курамшина, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов, *Башкир. хим. журн.*, **11**, 81 (2004).
4. А. Е. Курамшина, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов, *ЖОрХ*, **42**, 629 (2006).
5. G. D. Smith, R. L. Jaffe, Do. Y. Yoon, *Chem. Phys. Lett.*, **289**, 480 (1998).
6. F. Freeman, K. Uyen Do, *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **557**, 43 (2002).
7. А. Х. Мамлеев, Л. Н. Гундерова, Р. В. Галлеев, А. А. Шапкин, М. Г. Файзуллин, Н. В. Горбунова, Д. В. Шорников, Е. А. Кантор, *Журн. структур. химии*, **48**, 501 (2007).
8. HyperChem 7.01. Trial version. www.hyper.com
9. *Внутреннее вращение молекул*, под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса, Мир, Москва, 1977, 352.

Уфимский государственный нефтяной
технический университет,
Уфа 450062, Россия

Поступило 05.02.2008

^aИнститут физики молекул и кристаллов
Уфимского научного центра РАН,
Уфа 450075, Россия
e-mail: kuzmaggy@mail.ru