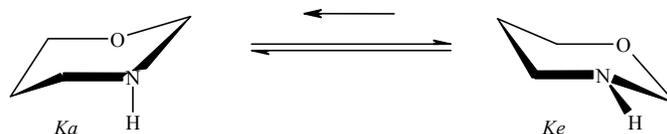


ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ГЕОМЕТРИИ И КОНФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОКСОНИЕВЫХ И АММОНИЕВЫХ ИОНОВ ТЕТРАГИДРО-1,3-ОКСАЗИНА

Ключевые слова: тетрагидро-1,3-оксазин, аммониевый и оксониевый ионы, протонирование, квантовая химия.

Интерес к структурным исследованиям тетрагидро-1,3-оксазинов – несимметричных 1,3-гетероаналогов циклогексана – связан с особенностями строения, во многом определяемыми конформационным поведением атома азота, а также с наличием ценных фармакологических свойств

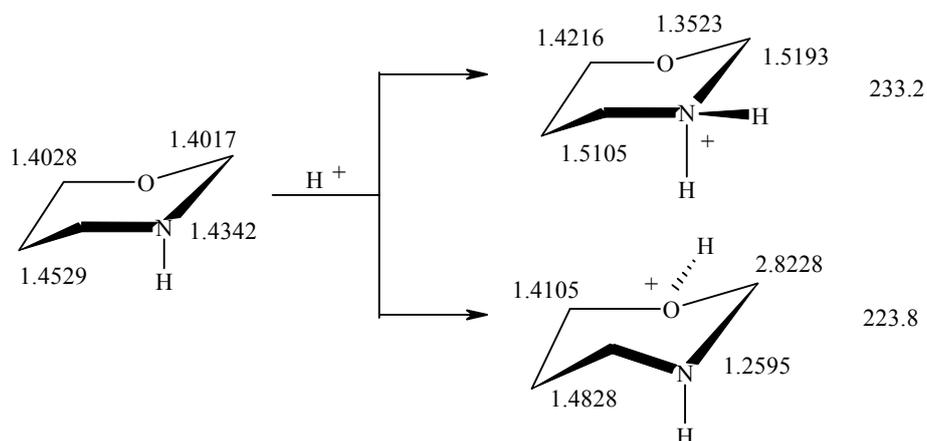
и с использованием в качестве реагентов для тонкого органического синтеза [1, 2]. Расчет конформационного равновесия тетрагидро-1,3-оксазина с помощью полуэмпирических приближений подтвердил данные эксперимента о преобладании конформера *Ka* в смеси [3].



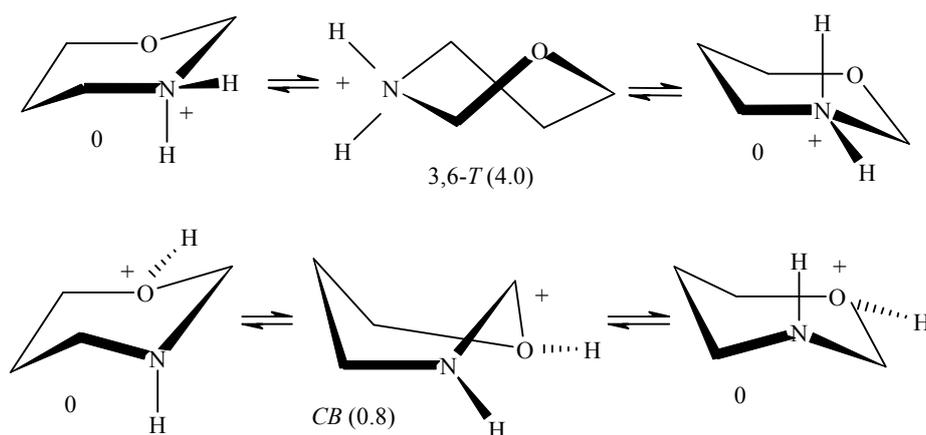
В настоящей работе методом *ab initio* RHF/6-31G(d) в рамках программного обеспечения HyperChem [4] впервые исследована относительная стабильность аммониевого и оксониевого ионов тетрагидро-1,3-оксазина, образующихся в результате протонирования на начальной стадии раскрытия гетероциклического кольца [5].

Длины связей C–O и C–N, Å

– ΔH , ккал/моль



ΔE , ккал/моль



Согласно расчету исследуемые ионы экзотермичны ($\Delta H < 0$). Аксиальная форма *Ka* исходного тетрагидро-1,3-оксазина, относительно которой определялось значение ΔH , по результатам RHF/6-31G(d) на 3.2 ккал/моль стабильнее конформера *Ke*. Для всех ионов характерно изменение длин связей и валентных углов в гетероатомном фрагменте кольца по сравнению с исходным оксазином. При этом молекула более лабильного оксониевого иона заметно искажена за счет значительного удлинения связи C(2)–O и более короткой связи C(2)–N.

Компьютерное моделирование свидетельствует о возможности конформационных превращений аммониевого и оксониевого ионов в вырожденные по энергии альтернативные формы через промежуточные минимумы: конформеры *3,6-твист* (3,6-*T*) и искаженной *симметричной ванны* (*CB*).

Полученные результаты показывают, что протонирование, которое должно преимущественно проходить по атому азота, заметно меняет геометрию 1,3-оксазинового кольца и влияет на его конформационные свойства. Используемый подход открывает дополнительные возможности для исследования механизмов химических превращений этих соединений.

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. Ю. Ю. Самитов, Б. В. Унковский, И. П. Бойко, О. И. Жук, Ю. Ф. Малина, *ЖОрХ*, **9**, 193 (1973).
3. А. Е. Курамшина, А. А. Файзуллин, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов, *Баш. хим. журн.*, **11**, 81 (2004).
4. HyperChem 7.01. Trial version. www.hyper.com.
5. В. В. Кузнецов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 1499 (2005).

В. В. Кузнецов

*Институт физики молекул и кристаллов
Уфимского научного центра РАН,
Уфа 450054, Россия*

Поступило 30.11.2009

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

ХГС. – 2010. – № 1. – С. 147