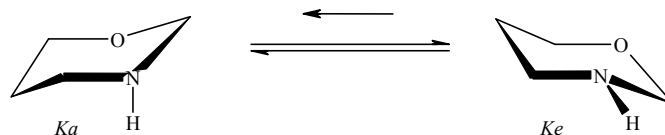


## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ГЕОМЕТРИИ И КОНФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОКСОНИЕВЫХ И АММОНИЕВЫХ ИОНОВ ТЕТРАГИДРО-1,3-ОКСАЗИНА

**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

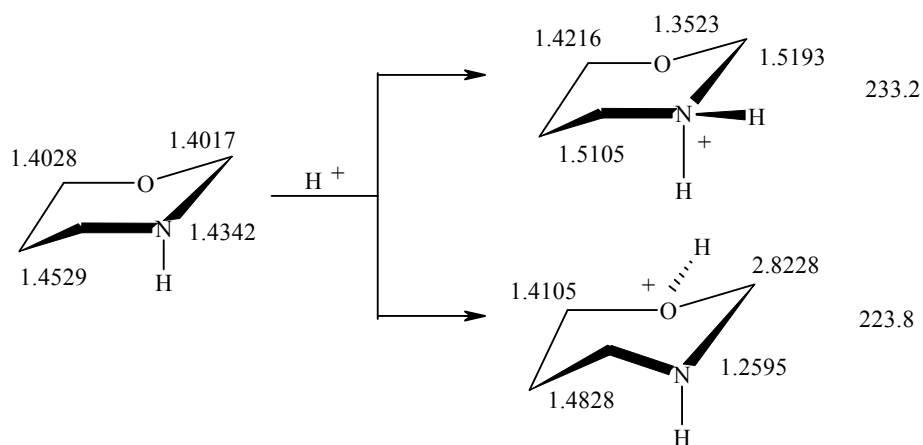
и с использованием в качестве реагентов для тонкого органического синтеза [1, 2]. Расчет конформационного равновесия тетрагидро-1,3-оксазина с помощью полуэмпирических приближений подтвердил данные эксперимента о преобладании конформера *Ka* в смеси [3].



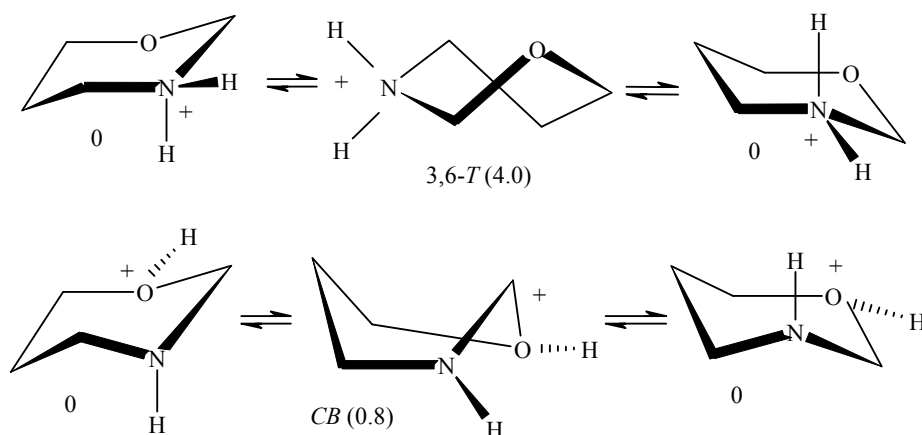
В настоящей работе методом *ab initio* RHF/6-31G(d) в рамках программного обеспечения HyperChem [4] впервые исследована относительная стабильность аммониевого и оксониевого ионов тетрагидро-1,3-оксазина, образующихся в результате протонирования на начальной стадии раскрытия гетероциклического кольца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

Длины связей C–O и C–N, Å

– $\Delta H$ , ккал/моль



$\Delta E$ , ккал/моль



Согласно расчету исследуемые ионы экзотермичны ( $\Delta H < 0$ ). Аксиальная форма *Ka* исходного тетрагидро-1,3-оксазина, относительно которой определялось значение  $\Delta H$ , 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