

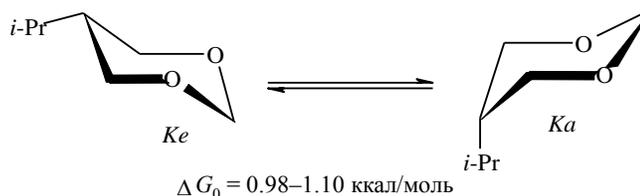
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 5-ИЗОПРОПИЛ-1,3-ДИОКСАНА

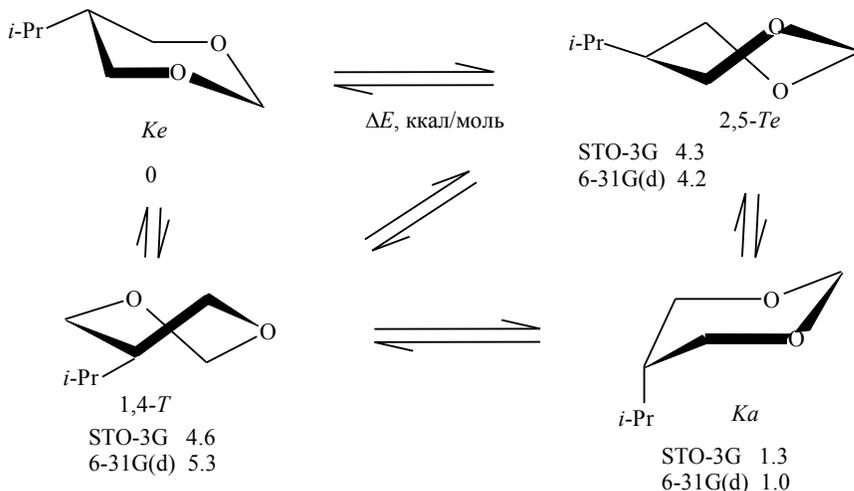
Ключевые слова: 5-изопропил-1,3-диоксан, квантовая химия, конформер, поверхность потенциальной энергии.

Интерес к структурным исследованиям 1,3-диоксанов связан как с особенностями их строения, так и с использованием их в качестве реагентов для тонкого органического синтеза [1–3]. Известно [4–8], что поверхность потенциальной энергии незамещенного диоксана, а также 2-метил-1,3-диоксанов в качестве локальных минимумов содержит конформеры *кресла* (*K*), либо экваториального и аксиального *кресла* (*Ke* и *Ka*), а также гибкие формы 1,4-*твист*- (1,4-*T*), и 2,5-*твист*- (2,5-*T*). В настоящей работе в рамках программного обеспечения HyperChem [9] с помощью неэмпирических квантово-химических приближений RHF//STO-3G и 6-31G(d) впервые исследована конформационная изомеризация 5-изопропил-1,3-диоксана.

По данным спектроскопии ЯМР ^1H , конформационное равновесие молекул исследуемого соединения при комнатной температуре смещено в сторону формы *Ke* [2].



Результаты настоящего исследования свидетельствуют о двух маршрутах конформационной изомеризации $Ke \rightarrow Ka$, аналогичных наблюдаемому для незамещенного диоксана и 2-метил-1,3-диоксанов [4–6]. При этом конформационное равновесие возможно как между *креслом* и *твист*-формой, так и между двумя гибкими формами. Главный минимум отвечает конформеру *Ke*. Таким образом, поверхность потенциальной энергии исследуемого соединения содержит те же минимумы, что и 2-метил-1,3-диоксан [6]. Однако, различие в энергии между формами *Ke* и *Ka* в случае 5-изопропиланалога существенно меньше. В рамках базиса 6-31G(d) оно совпадает с экспериментальным значением ΔG^0 [2]. Самый лабильный минимум во всех случаях соответствует конформеру 1,4-*T*.



Найденные закономерности свидетельствуют о более высокой конформационной гибкости

молекул 5-изопропил-1,3-диоксана по сравнению с 2-метилзамещенным аналогом [6], обусловленной менее значимыми стерическими взаимодействиями аксиальной алкильной группы у атома С-5 с углеводородным фрагментом кольца.

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. 5. Химия и технология 1,3-диоксациклоалканов*, ВИНТИ, Москва, 1979.
2. *Внутреннее вращение молекул*, под ред. В. Дж. Орвилла-Томаса, Мир, Москва, 1975, с. 355.
3. В. В. Кузнецов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1499 (2005).
4. Е. Г. Мазитова, А. Е. Курамшина, В. В. Кузнецов, *ЖОрХ*, **40**, 615 (2004).
5. А. Е. Курамшина, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов, *Башкир. хим. журн.*, **11**, 81 (2004).
6. А. Е. Курамшина, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов, *ЖОрХ*, **42**, 629 (2006).
7. G. D. Smith, R. L. Jaffe, Do.Y. Yoon, *Chem. Phys. Lett.*, **289**, 480 (1998).
8. F. Freeman, K. Uyen Do, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **557**, 43 (2002).
9. HyperChem 7.01. Trial version. www.hyper.com.

А. Е. Курамшина, В. В. Кузнецов^{а*}

Уфимский государственный нефтяной
технический университет, Уфа 450062, Россия

Поступило 16.12.2008

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