

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.841:541.63

ПУТИ КОНФОРМАЦИОННОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ 4-ФЕНИЛ-1,3-ДИОКСАНА

© 2009 В.В. Кузнецов^{1,2*}, А.Е. Курамшина², С.А. Бочкор²¹Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, Уфа²Уфимский государственный нефтяной технический университет

Статья поступила 14 сентября 2008 г.

Исследование поверхности потенциальной энергии 4-фенил-1,3-диоксана с помощью неэмпирических квантово-химических приближений RHF/STO-3G и 6-31G(*d*) выявило шесть энергетически неэквивалентных маршрутов конформационной изомеризации экваториальной и аксиальной форм *кресла*.

Ключевые слова: 4-фенил-1,3-диоксан, конформер, минимум поверхности потенциальной энергии, *твист*-форма, квантовая химия.

Интерес к структурным исследованиям 1,3-диоксанов — шестичленных гетероаналогов циклогексана — связан с особенностями строения (присутствие двух гетероатомов, разделенных sp^3 -углеродом), наличием ценных фармакологических свойств, а также с использованием в качестве реагентов тонкого органического синтеза [1—5]. В этой связи особое значение приобретает изучение поверхности потенциальной энергии (ППЭ) 1,3-диоксанов с помощью квантово-химических методов [5, 6]. В последнее десятилетие важная роль в конформационных исследованиях таких соединений принадлежит компьютерному моделированию [7—9]. В частности, было показано, что конформационная изомеризация незамещенного 1,3-диоксана проходит между двумя вырожденными по энергии инвертомерами *кресла* (*K* и *K**), а 2-метил-1,3-диоксана — между конформерами экваториального и аксиального *кресла* (*Ke* и *Ka*) по двум практически эквивалентным маршрутам [10, 11]. В то же время известно, что характер ППЭ несимметрично замещенных циклических систем усложняется за счет появления дополнительных минимумов [4].

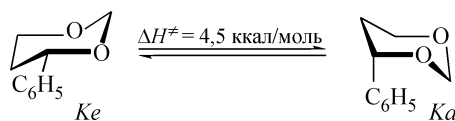
Настоящая работа посвящена компьютерному моделированию путей конформационной изомеризации 4-фенил-1,3-диоксана (**I**) (ограниченный метод Хартри—Фока, RHF) с помощью неэмпирических квантово-химических приближений STO-3G и 6-31G(*d*) в рамках программного обеспечения HyperChem [12] в условиях, моделирующих поведение молекул этого вещества в газовой фазе.

Экспериментальная часть. Моделирование маршрутов конформационной изомеризации осуществляли путем оптимизации геометрии молекулы диоксана **I** при последовательном изменении фиксированных внутрициклических торсионных углов начального конформера в пределах от ± 20 до $\pm 50^\circ$ в рамках программного обеспечения HyperChem [12]. Каждый конформационный переход выполняли путем изменения только одного из торсионных углов. Завершающую процедуру минимизации энергии выделенного таким путем нового конформера проводили уже без фиксации торсионных углов. Принадлежность стационарных точек ППЭ к минимумам подтверждали отсутствием мнимых частот в матрице Гессе.

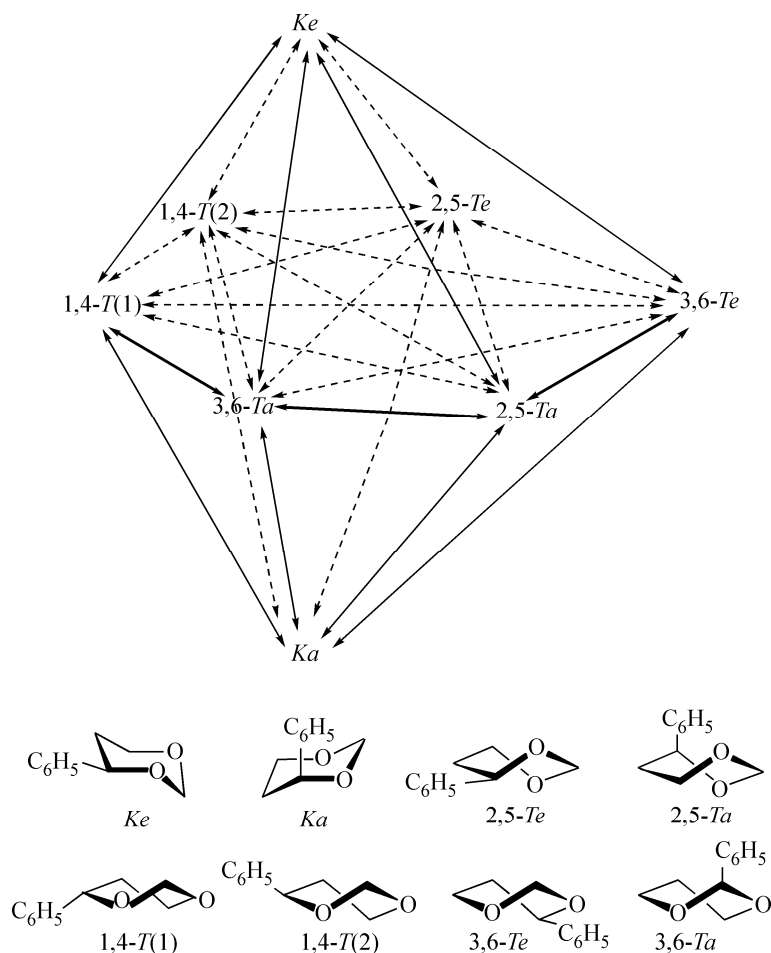
Результаты и их обсуждение. Известно, что конформационные требования фенильного заместителя зависят от характера его электронных и стерических взаимодействий с гетероцик-

* E-mail: kuz@anrb.ru

лическим кольцом. Данные ультразвуковой релаксации однозначно указывают на пребывание молекул 4-фенил-1,3-диоксана при комнатной температуре в преимущественной конформации экваториального кресла (*Ke*) с относительно небольшой величиной энthalпии активации [4].



Нами впервые выявлена общая картина конформационных превращений, а также характер промежуточных минимумов на ППЭ молекул исследуемого соединения. Она предполагает многокомпонентное конформационное равновесие, включающее несколько путей изомеризации $Ke \leftrightarrow Ka$, отличающихся 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 фенильного заместителя. Установлено, что главному минимуму на ППЭ соответствует конформер *Ke*, а ближайшему локальному минимуму — форма *Ka* (см. таблицу). Далее по шкале энергий располагаются гибкие формы в одинаковой последовательности вне зависимости от базиса расчета. Самый лабильный минимум отвечает форме 2,5-*Ta*. Таким образом, конформеры *Ke* и *Ka* превращаются друг в друга по шести неэквивалентным маршрутам. Каждая гибкая форма может участвовать одновременно в семи конформационных превращениях.



Полученные данные свидетельствуют о более сложном характере ППЭ исследуемого соединения по сравнению с незамещенным [10] и 2-метил-1,3-диоксанами [11], конформацион-

Минимумы на ППЭ 4-фенил-1,3-диоксана

Базис	Относительная энергия конформера, ккал/моль*						
	<i>Ka</i>	1,4- <i>T</i> (1)	1,4- <i>T</i> (2)	2,5- <i>Te</i>	2,5- <i>Ta</i>	3,6- <i>Te</i>	3,6- <i>Ta</i>
STO-3G	3,3	5,3	5,7	4,5	7,0	4,9	6,3
6-31G(d)	3,4	6,1	6,3	4,7	7,6	5,4	6,4

* Относительно формы *Ke*.

ная изомеризация которых включала лишь два маршрута: $K(K)e \leftrightarrow 2,5-T \leftrightarrow K^*(Ka)$ и $K(Ke) \leftrightarrow 1,4-T \leftrightarrow K^*(Ka)$. Усложнение характера конформационного равновесия обусловлено увеличением числа *twist*-конформеров: 1,4-*T*(1) и 1,4-*T*(2), 3,6-*T*(*e*) и 3,6-*T*(*a*), а также 2,5-*Te* и 2,5-*Ta*. Это связано с общим снижением симметрии гетероциклического кольца из-за присутствия заместителя у атома C₍₄₎. Можно предполагать, что аналогичный наблюдаемому характер ППЭ характерен для всех 4-R-1,3-диоксанов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 08-03-97021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рахманкулов Д.Л., Караханов Р.А., Злотский С.С. и др. Итоги науки и техники. Технология органических веществ. Химия и технология 1,3-диоксациклоалканов. – М.: ВИНТИ, 1979.
2. Кузнецов В.В. // Химия гетероцикл. соед. – 2006. – № 5. – С. 643 – 654.
3. Кузнецов В.В. // Изв. АН. Сер. хим. – 2005. – № 7. – С. 1499 – 1507.
4. Внутреннее вращение молекул / Под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. – М.: Мир, 1977. – С. 355 – 374.
5. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галлеев Р.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 3. – С. 501 – 506.
6. Freeman F., Uyey Do K. // J. Mol. Struct. (Theochem). – 2002. – **577**. – P. 43 – 54.
7. Кураמיшина А.Е., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Современные наукоемкие технологии. – 2006. – № 4. – С. 8 – 14.
8. Кузнецов В.В., Кураמיшина А.Е., Бочкор С.А. // Фундаментальные исследования. – 2006. – № 3. – С. 87 – 88.
9. Курамишина А.Е., Файзуллин А.А., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Баш. хим. журн. – 2004. – **11**, № 1. – С. 81 – 82.
10. Мазитова Е.Г., Курамишина А.Е., Кузнецов В.В. // Журн. орган. химии. – 2004. – **40**, № 4. – С. 615 – 616.
11. Курамишина А.Е., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Там же. – 2006. – **42**, № 4. – С. 629 – 631.
12. HyperChem 5.02. Trial version. www.hyper.com.