

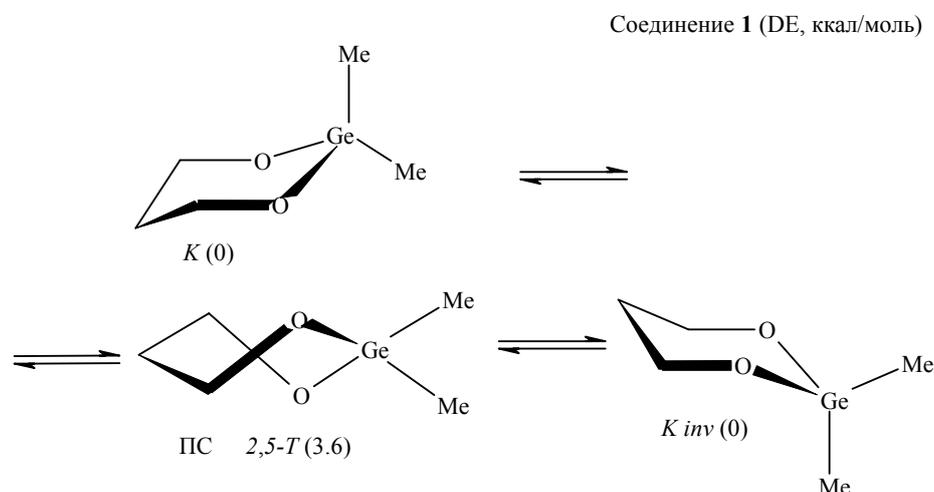
НЕОБЫЧНЫЙ ХАРАКТЕР КОНФОРМАЦИОННОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ 2,2-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСА-2-ГЕРМАЦИКЛОГЕКСАНА

Ключевые слова: 2,2-диметил-1,3-диокса-2-гермациклогексан, 2,2-диметил-1,3-диоксан, конформеры, квантовая химия, поверхность потенциальной энергии.

Поверхность потенциальной энергии (ППЭ) 1,3-диоксанов характеризуется группой минимумов: конформерами *кресла* и гибкими формами, которые разделены несколькими потенциальными барьерами [1–3]. Однако, в случае 1,3-диокса-2-силациклогексанов число минимумов сокраща-

еся до двух [4]. Для оценки применимости этого вывода к другим насыщенным гетероциклическим системам нами с помощью метода RHF/3-21G(d) в рамках программного обеспечения *HyperChem* [5] исследована конформационная изомеризация 2,2-диметил-1,3-диокса-2-герма-циклогексана (**1**) в сравнении с его углеродным аналогом – 2,2-диметил-1,3-диоксаном (**2**), молекулы которых при комнатной температуре пребывают в состоянии быстрой в шкале времен ЯМР инверсии кольца [6, 7].

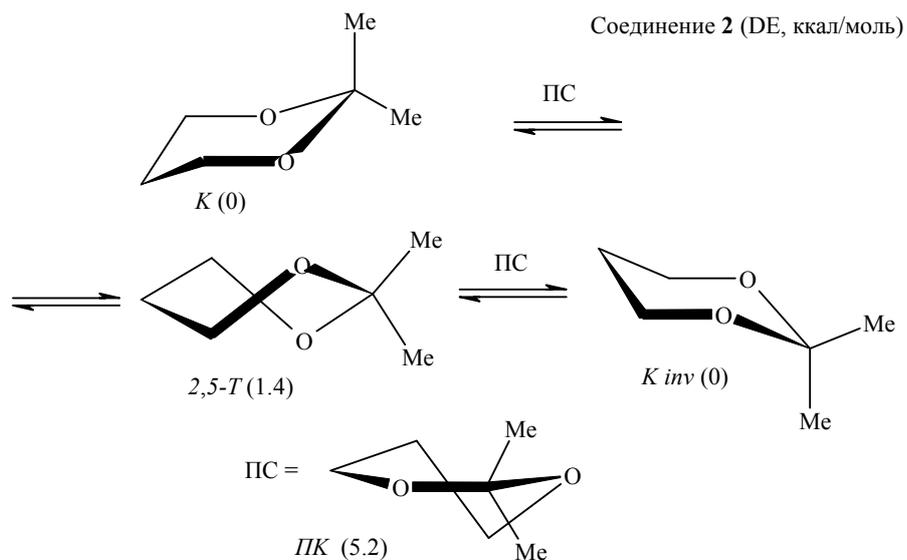
Полученный результат сходен с наблюдаемым для кремнийсодержащих аналогов: ППЭ соединения **1** содержит только два минимума, отвечающих вырожденным по энергии конформерам *кресла* (*K* и *K inv*); они разделены переходным состоянием (ПС) *2,5-твист*- (*2,5-T*). Корректность отнесения последней формы подтверждена наличием одной мнимой частоты в соответствующем гессиане.



Других минимумов и переходных состояний в данном случае нет. Помимо 1,3-диокса-2-силациклогексанов [4] такой однобарьерный переход в альтернативную форму ранее был установлен лишь для гетероаналогов циклогексана с sp^2 -атомом во втором положении кольца, в частности, для 2-оксо-1,3-диоксанов [8] и замещенных 1,3,2-диоксаборинанов [9, 10].

В отличие от соединения **1**, на ППЭ диоксана **2** присутствуют вырожденные по энергии конформеры *кресла* и форма *2,5-T*, которые отвечают минимумам, поскольку соответствующие гессианы не содержат мнимых частот. Все минимумы разделены переходным состоянием, отвечающим конформации *полукресла* (*ПК*). Необходимо отметить более высокое значение расчетного потенциального барьера конформационной изомеризации (энергия ПС) для диоксана **2**.

Полученные результаты свидетельствуют об ослаблении конформационной жесткости молекул 1,3-диокса-2-гермациклогексанов по сравнению с 1,3-диоксанами. Это обусловлено снижением энергии несвязанных взаимодействий в молекулах соединения **1** в силу заметного увеличения длин связей (по данным расчета $r_{\text{Ge-O}} = 1.7717$, а $r_{\text{C-O}} = 1.4328$ Å) и перераспределения электронной плотности в гетероатомном фрагменте кольца за счет наличия вакантных *d*-орбиталей атома германия [6].



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. Г. Файзуллин, А. Е. Курамшина, А. Х. Мамлеев, В. В. Кузнецов, *ЖОХ*, **79**, 2046 (2009).
2. Е. Г. Мазитова, А. Е. Курамшина, В. В. Кузнецов, *ЖОрХ*, **40**, 615 (2004).
3. А. Е. Курамшина, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов, *ЖОрХ*, **42**, 629 (2006).
4. С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов, *ЖОрХ*, **46**, 943 (2010).
5. HyperChem 7.01. Trial version. www.hyper.com.
6. А. И. Грень, Н. Е. Ясиненко, К. С. Захаров, *ЖОХ*, **56**, 353 (1986).
7. *Внутреннее вращение молекул*, под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса, Мир, М., 1977, с. 352.
8. А. Е. Курамшина, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов, *ЖОХ*, **79**, 624 (2009).
9. В. В. Кузнецов, *Успехи органического катализа и химия гетероциклов*, Химия, М., 2006, с. 336.
10. В. В. Кузнецов, О. Ю. Валиахметова, С. А. Бочкор, *ХГС*, 1860 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 1577 (2007)].

В. В. Кузнецов*

*Институт физики молекул и кристаллов
Уфимского научного центра РАН,
Уфа 450054, проспект Октября, 71, Россия
e-mail: kuzmaggy@mail.ru*

Поступило 10.12.2009

*Уфимский государственный нефтяной
технический университет,
Уфа 450062, ул. Космонавтов, 1, Россия*

ХГС. – 2011. – № 1. – С. 144