

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ НЕСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3-ДИОКСАНОВ И 1,3-ДИТИАНОВ

Голуб Н.М.

При введении заместителя в 4-ое положение 1,3-дигетероциклогексана не нарушается геометрия цикла, вследствие экваториального расположения заместителя. Наличие двух метильных групп при С(4) в 1,3-диоксане и 1,3-дитиане приводит к искажению геометрии цикла. Результаты объясняются взаимным отталкиванием аксиальных протонов и метильной группы, расположенной в аксиальном положении, изменяет конформации цикла от "кресла" до формы "искаженного кресла". При этом в кислородсодержащих гетероциклах искажение молекулы заметнее, очевидно за счет меньших длин связей О-С, по сравнению с С-С.

Расположение метильного заместителя в несимметричнозамещенных 1,3-диоксане и 1,3-дитиане таково, что и через пространство и через связи его влияние на ближайший атом кислорода должно проявляться в большей степени, чем на удаленный, кроме того заместитель вводится не в плоскость симметрии молекулы, то можно ожидать существенного воздействия заместителя на орбитальную структуру. Действительно, в 4-метил- и 4,4-дизамещенных 1,3-дигетероциклогексанах происходит перераспределение вкладов АО гетероатомов в ВЗМО, а электронная плотность на гетероатомах практически не изменяется.

*Таблица*

Энергия МО 4-метил-, 4,4-диметил-1,3-диоксанов и 1,3-дитианов

Орбитали	4-метил- -1,3-диоксан	4,4-диметил- -1,3-диоксан	4-метил- -1,3-дитиан	4,4-диметил- -1,3-дитиан
В1	-11.306	-11.306	-12.958	-13.375
ВЗМО	-10.906	-10.801	-12.244	-13.540

В 4-метил-1,3-диоксане ориентация метильного заместителя такова, что ее влияние на ВЗМО не проявляется в значительной степени. В 4-метил-1,3-дитиане, в связи с объемной структурой ВЗМО, воздействие более выражено. Наличие аксиальной метильной группы в 4,4-диметил-1,3-дитиане вызывает снижение расщепления ВЗМО и В1. Таким образом тенденции в изменении энергии и орбитального строения в 4- и 4,4-замещенных гетероциклах аналогичны изменениям наблюдаемым в 2- и 2,2-замещенных, но выражаются в меньшей степени.