

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ НЕЗАМЕЩЕННЫХ 1,3-ДИОКСАНА И 1,3-ДИТИАНА

Голуб Н.М.

Результаты расчета 1,3-диоксана и 1,3-дитиана свидетельствуют о том, что выбранный метод (MNDO) позволяет получить геометрические параметры молекул, хорошо совпадающие с экспериментальными данными. Следует отметить, что геометрические параметры во фрагментах, связанных с атомом серы, передаются несколько хуже, чем для алифатических или фрагментов молекул, содержащих атом кислорода. Однако и в этом случае относительная ошибка не превышает 12-13%.

В исследуемых молекулах ВЗМО является орбиталью А' типа, которая образована в основном связывающей комбинацией р_у-орбиталей гетероатомов. Следующая за ней по энергии МО (В1) образована в основном разрыхляющей комбинацией р_у- и р_z-орбиталей этих гетероатомов, особенно в 1,3-дитиане. Определенный вклад в эту орбиталь вносят так же р_z-орбитали атомов углерода, а так же S-орбитали аксиальных и экваториальных атомов водорода. Природа гетероатома не влияет на орбитальную структуру ВЗМО и В1.

В то же время сопоставление энергий указанных орбиталей показывает, что в 1,3-диоксане разница в энергиях между В1 и ВЗМО, а также между граничными орбиталями существеннее, чем в 1,3-дитиане. При этом в 1,3-дитиане расщепление орбиталей ВЗМО и В1 составляет 0.01 эВ, а НСМО, хотя и положительна по энергии, но почти на 2 эВ ниже по энергии, чем НСМО в 1,3-диоксане.

Таблица

Энергия молекулярных орбиталей 1,3-диоксана и 1,3-дитиана

Соединение	В1, эВ	ВЗМО, эВ	НСМО, эВ
1,3-диоксан	-11.376	-10.939	3.037
1,3-дитиан	-10.280	-10.266	0.874

Таким образом, судя по структуре и энергии рассматриваемых орбиталей, в 1,3-дитиане возможно (под влиянием заместителя, или под действием активных атакующих частиц) изменение орбитальной структуры, связанное с симметрией ВЗМО и В1. Для 1,3-дитиана по сравнению с 1,3-диоксаном в большей степени возможно проявление электрофильных свойств.