

периода индукции, в значительной мере зависящую от морфологии, предыстории и способа приготовления полимерных образцов, а также от внешних условий. В большинстве случаев, изменений молекулярной массы и физико-механических свойств полимеров в течение периода индукции не происходит.

Литература

- 1 Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. - М.: Наука, 1988. - 367с.
- 2 Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. - Л.: Химия, 1990. - 432с.
- 3 Максимов В.Л., Агнивцева Т.Г. // Высокомолекул. соед. Б. 1987. т.29. N12. с.920
- 4 Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Заиков Г.Е. // Высокомолекул. соед. Б. 1997. т.39. N6. с.1082.
- 5 Ливанова Н.М. // Высокомолекул. соед. А. 1994. т.36. N1. с.39.
- 6 Шибряева Л.С., Киришкин С.Г., Заиков Г.Е. // Высокомолекул. соед. А. 1989. т. 31. N5. с.1098.
- 7 Старение и стабилизация полимеров. Под ред Неймана М.Б. - М.: Наука, 1964. - 331с.
- 8 Ливанова Н.М., Рапопорт Н.Я., Заиков Г.Е. // Высокомолекул. соед. А. 1988. т.30. N8. с.1640.
- 9 Монахова Т.В., Богаевская Т.А., Шляпников Ю.А. // Высокомолекул. соед. А. 1989. т.31. N3. с.636.

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ГИПОТЕТИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЫ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИТИАНА

Н.М. Голуб

Факультет водоснабжения и гидромелиорации, БПИ
Брест, Республика Беларусь

Квантово-химическим методом рассчитано геометрическое и орбитальное строение гипотетической молекулы 4,4-диметил-1,3-дитиана.

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ОРБИТАЛЬ, КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАССЧЕТЫ, ВЗМО, 1,3-ДИТИАН

В настоящее время, соединения класса ацеталей находят широкое практическое применение в качестве промежуточных продуктов в получении сенсibilизаторов, душистых веществ, цианиновых красителей [1]. Возможно их использование в качестве растворителей, пластификаторов, катализаторов [2]. Замещенные 1,3 - диоксациклоалканы могут быть использованы в производстве полиуретановых материалов с улучшенными качествами [3,4], в синтезе биологически активных соединений [5], в качестве термостабилизирующих добавок к поливинилхлоридным смолам [6]. Высокая склонность циклических ортоэфиров к гидролизу позволяет использовать их в качестве компонентов гидравлических жидкостей [7], а полимерные материалы, включающие ортоэфирную функцию, могут применяться в фармацевтической промышленности как инертные носители биологически активного препарата [8,9].

В силу очевидных причин, исследование структуры и свойств интермедиа тов сложно - катализируемых реакций экспериментальными методами затруднено, а в ряде случаев - невозможно.

Весьма перспективным методом изучения строения таких интермедиа тов является "компьютерный эксперимент", с использованием квантово-химических методов [10]. В настоящее время, все большее внимание уделяется такому теоретическому изучению органических реакций. Однако, возможности современной вычислительной техники пока не позволяют рассчитывать достаточно точные характеристики сложных реагирующих систем. Поэтому, на первый план выходит изучение индивидуальных молекул, их электронной и орбитальной структуры, по характерным признакам которой объясняется и предсказывается реакционная способность. Сравнивая ряды подобных соединений и сопоставляя данные по реакционной способности с особенностью пространственного и орбитального строения, можно, в некоторых случаях, не только интерпретировать, но и предсказывать определенные химические свойства молекул.

Подробные исследования серусодержащих аналогов 1,3-диоксациклоалканов, до настоящего времени, не проводились. В то же время, 1,3-дитиоциклоалканы являются ближайшими аналогами 1,3-диоксациклоалканов, имеют аналогичное пространственное строение, но в значительной степени отличаются в плане реакционной способности.

Введение двух метильных групп в 4-ое положение молекулы 1,3-диоксана приводит к искажению геометрии цикла по сравнению с незамещенным 1,3-диоксаном. Результаты расчетов показали, что, по сравнению с 1,3-диоксаном в 4,4-диметил-1,3-диоксане, связи O(1)-C(2), C(2)-O(3), C(5)-

C(6) и C(6)-O(1) укорачиваются на 0,006...0,007 А, а связи O(3)-C(4) и C(4)-C(5) - удлиняются на 0,009...0,021 А. Уменьшение торсионных углов C(2)-O(3)-C(4)-C(5) и O(3)-C(4)-C(5)-C(6) на 3...4 град. и искажение валентных углов (в пределах 1...2 град.) приводит к уплощению алифатической части цикла.

Аналогичные изменения в геометрии цикла характерны и для 4,4-диметил-1,3-дигидрофурана. Связи S(1)-C(2), C(6)-S(1) укорачиваются на 0,002...0,004 А. Связи S(3)-C(4), C(4)-C(5), C(5)-C(6), C(2)-S(3) удлиняются на 0,016...0,006 А. Валентные углы изменяются на 2...3 град., и торсионные углы C(2)-S(3)-C(4)-C(5), S(3)-C(4)-C(5)-C(6) уменьшаются на 4...5°, вследствие чего алифатическая часть молекулы, как и в случае 4,4-диметил-1,3-диоксана, уплощается.

Можно предположить, что, поскольку расположение заместителя в 4-замещенном-1,3-диоксане таково, что его влияние на ближайший атом кислорода (как через пространство, так и через связи) должно проявляться в большей степени, чем на удаленный, и к тому же заместитель вводится не в плоскость симметрии молекулы, то, в этом случае, воздействие заместителя на орбитальную структуру более существенно, чем для симметричных 1,3-диоксанов.

Введение аксиальной метильной группы в четвертое положение должно оказывать более существенное влияние на энергию и структуру ВЗМО, так как по типу симметрии ВЗМО совпадает с плоскостью расположения аксиального заместителя, кроме того, воздействие может осуществляться и через связь, как и в случае 4-метил-1,3-диоксана. При этом, введение геминальных заместителей в четвертое положение искажает конформацию диоксанового цикла, что не может не отразиться на орбитальной структуре 4,4-диметил-1,3-диоксана.

Полученные в результате расчетов данные, показали, что в 4,4-замещенных 1,3-дигетероциклогексанах происходит перераспределение вкладов АО гетероатомов в ВЗМО, а в 4,4-диметил-1,3-дигидрофуране ВЗМО имеет симметрию А". Замена аксиального атома водорода на метильную группу в 4-ом положении 4-метил-1,3-диоксана существенного влияния на орбитальную структуру цикла практически не оказывает. Энергия В1, по сравнению с 1,3-диоксаном, практически не изменяется. Эта орбиталь, в основном, образована разрыхляющей комбинацией p_y - и p_z - орбиталей атомов кислорода. Достаточно большой вклад вносят в нее p_z - орбитали атомов углерода. Энергия ВЗМО почти не повышается. Она состоит из связывающей комбинации p_y - орбиталей атомов кислорода, значительный вклад в

нее вносят p_y -орбитали атомов углеродов. Изменение строения и состава орбиталей В1 и ВЗМО для 4,4-диметил-1,3-диоксана выражается в локализации электронной плотности на алифатической части молекулы. Коэффициенты при АО атомов кислорода становятся различными. Орбиталь атома О(3) входит в ВЗМО с несколько большим коэффициентом, чем орбиталь атома О(1). Разница в энергиях ВЗМО для незамещенного диоксана и 4,4-диметил-1,3-диоксана составляет 0,195, тогда как для 4-метил-1,3-диоксана она составляет только 0,112.

Незначительное расщепление энергии орбиталей В1 и ВЗМО для 4,4-диметил-1,3-диоксана, вероятно, можно объяснить искажением диоксанового цикла и, следовательно, ослаблением воздействия через пространство на энергию орбитали ВЗМО.

Расчеты, для аналогично замещенной молекулы дитиана, показали, что замена $H_{акс}$ на метильную группу при С(4), искажающая симметрию цикла 1,3-дитиана, в значительной степени влияет на энергию орбиталей В1 и ВЗМО.

Таблица 1 Энергия молекулярных орбиталей 4,4-диметил-1,3-диоксана и 4,4-диметил-1,3-дитиана

Соединение	В1, эВ	ВЗМО, эВ	ΔE , эВ
1,3-диоксан	-11.376	-10.939	0.44
4,4-метил-1,3-диоксан	-11.306	-10.801	0.51
1,3-дитиан	-10.280	-10.266	0.01
4,4-метил-1,3-дитиан	-13.375	-13.540	0.16

Поэтому, наблюдается повышение энергии как орбитали В1 (на 3,55 эВ), так и орбитали ВЗМО (на 3,27 эВ), по сравнению с незамещенным 1,3-дитианом. Однако, значение ΔE невелико, т.к. дополнительное воздействие на орбиталь ближайшего к заместителю атома кислорода, оказываемое аксиальной метильной группой, как и в случае 2,2-диметил-1,3-дитиана, компенсируется воздействием метильной группы, расположенной в экваториальном положении. На орбитали дальнего от заместителя атома О(1) воздействия практически не оказываются.

Большую разницу в изменении энергии орбиталей для 4,4-дизамещенных диоксанов и дитианов можно объяснить различным типом взаимодействия орбиталей атомов кислорода и серы с аксиальным протоном. Для 1,3-диоксанов, в которых ВЗМО имеет тип симметрии A' , более характерно электростатическое взаимодействие, а для 1,3-дитианов, в кото-

рых атомы серы имеют более объемную структуру, взаимодействие, очевидно, проходит по орбитальному типу. Коэффициенты атомных орбиталей, при атомах серы, становятся более различными. При этом, перераспределение доли энергии орбитали атома S(3) более заметно, чем для 4-метил-1,3-дителиана.

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 выражены в меньшей степени.

Литература

1 Межерицкий В.В., Олехнович Е.П., Дорофеенко Г.Н. // Успехи химии.- 1973.- 42.- С.896.

2 Межерицкий В.В., Олехнович Е.П., Лукьянов С.М., Дорофеенко Г.Н. Ортоэфиры в органическом синтезе // Изд. РГУ.- Ростов-на-Дону.- 1976.

3 Кранес И.Ж., Стирна У.К., Алекснис А.Ф. пат. 546.624 // Chem. Abstr.- 86,172465x.- 1977

4 Wipf G. Acid catalysed hydrolysis of acetals and orthoethers facilitated by stereoelectronic effects an ab initio study // Tetrahedron Lett.- 1978.- N35.- P.3269-3270.

5 Dimerisation of 2-phenyl-1,3-dioxan-5-one: X-ray crystal structure of 2,10-diphenyl-1,3,6,9,11,13-hexaoxadispiro [4,1,5,2] tetradecane / Collins P.M., Travis A.S., Tsiquae K.N. e.a. // J. Chem. Soc. Chem. Trans. -1974.- Part I.- N16.- P. 1895-1901.

6 Wood L.L.: U.S. pat. 3.644.276 // Chem. Abstr.-77, 49506e.- 1972.

7 Jayne G.J.J., Hanington C.J., Askeev H.F.: Fr. pat. 2.339.668.// Chem. Abstr.-85, 194319w.- 1978.

8 Choi N.S., Heller J.: Ger. pat. 2.602.944 // Chem. Abstr.- 85, 144014k. - 1976.

9 Capozza R.C.: Ger. pat. 2.715.502 // Chem. Abstr.-88, 51358x. -1978.

10 Жидомиров Г.М., Багатурьянц А.А., Абронин И.А. Прикладная квантовая химия. Расчеты реакционной способности и механизмов химических реакций.-М.: Химия, 1979.- 296 с.