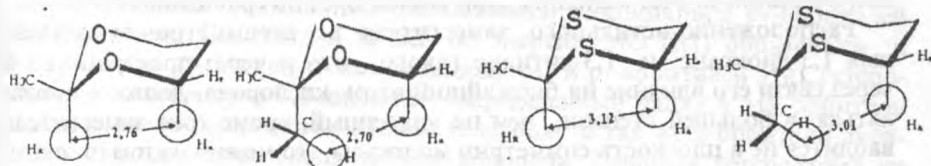


КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СИММЕТРИЧНО-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3-ДИОКСАНОВ И 1,3-ДИТИАНОВ

Голуб П.М.

Анализ полученных результатов свидетельствуют о том, что геометрические параметры циклов 2-метил-1,3-диоксана и 2-метил-1,3-дитиана практически не отличаются от таковых для незамещенных молекул. Это объясняется тем, что экваториальное замещение в шестичленных циклах практически не изменяет не связывающие взаимодействия в молекуле. Однако и в этом случае изменения невелики, что определяется достаточно большим расстоянием между атомами водорода аксиальной метильной группы и аксиальными атомами водорода при С(4), С(6).



В 2-метил- и 2,2-диметил- 1,3-диоксане и 1,3-дитиане заместители при С(2) не нарушают симметрию цикла. Ориентация в пространстве экваториального метильного заместителя по отношению к ВЗМО такова, что в 1,3-диоксане его влияние на ВЗМО минимально. При наличии двух метильных заместителей в 1,3-диоксане, по всей вероятности, возможно проявление стереоэлектронного взаимодействия между ВЗМО и связывающей орбиталью, локализованной на связи С(2)-СН₃ (акс.). В 1,3-дитиане взаимодействие выражено в меньшей степени из-за распределения ВЗМО и В1 по направлениям всех осей.

Таблица

Энергия МО 2-метил-, 2,2-диметил-1,3-диоксана и 1,3-дитиана

Орбитали	2-метил- -1,3-диоксан	2,2-диметил- -1,3-диоксан	2-метил- -1,3-дитиан	2,2-диметил- -1,3-дитиан
В1	-11.298	-11.365	-13.109	-13.309
ВЗМО	-10.905	-10.483	-12.284	-13.270

Это приводит к тому, что практически совпадают по величине разница в энергиях В1 и ВЗМО для 1,3-диоксана и 2-метил-1,3-диоксана и возрастает для 2,2-диметил-1,3-диоксана. В 2-метил-1,3-дитиане происходит расщепление уровней ВЗМО и В1, а в 2,2-диметил-1,3-дитиане влияние экваториального заместителя компенсируется вкладом аксиального заместителя.