

## КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОСТРАНСТВЕННОГО И ОРБИТАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ 1,3-ДИОКСАНА, 2-МЕТИЛ- И 2,2-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНОВ.

Курамшин А.Х., Голуб Н.М.

Приведены результаты расчетов методом MNDO(MПДП) в приближении ОХФ 1,3-диоксана, 2-метил-1,3-диоксана и 2,2-диметил-1,3-диоксана, причем для второй молекулы рассматривались как экваториальное, так и аксиальное положения метильного заместителя. Никаких ограничений по симметрии при оптимизации не применялось.

Рассчитанные значения длин связей для 1,3-диоксана в пределах указанных опытных погрешностей совпадают с экспериментальными. Для валентных углов наблюдается меньшее значение угла СОС. Среди торсионных углов наибольшее отличие от экспериментальных имеют расчетные значения торсионных углов алифатического фрагмента.

При анализе расчетных данных подтверждены экспериментальные факты о том, что аксиальный заместитель при С(2) увеличивает СОС-углы и углощает цикл по ацетальному фрагменту, а также увеличивает угол ОСО, тогда как экваториальный заместитель при С(2) уменьшает валентный угол ОСО.

Верхняя занятая молекулярная орбиталь 1,3-диоксана (ВЗМО) симметрична относительно плоскости симметрии молекулы. Она образована в основном р-орбиталями атомов кислорода, углерода и орбиталями аксиальных атомов водорода, причем вклад атомов кислорода на 20% превышает вклад углеродных атомов цикла.

Следующая по энергии орбиталь (В1) антисимметрична относительно плоскости симметрии цикла и состоит из р-орбиталей атомов кислорода и углерода и орбиталей водородных атомов при С4 и С6.

Энергии ВЗМО исследуемых диоксанов удовлетворительно совпадают с их потенциалами ионизации.

Введение в молекулу 1,3-диоксана метильных групп повышает энергии орбиталей В1 и ВЗМО. Также при этом уменьшается вклад в ВЗМО атомов кислорода.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ 5-ЭТИЛ-5-ГИДРОКСИМЕТИЛ-2-(ФУРИЛ-2)-1,3-ДИОКСАНА - РЕГУЛЯТОРА РОСТА РАСТЕНИЙ.

Хлебникова Т.Д., Мельницкая Г.А.

Согласно технологии, разработанной в Краснодарском политехническом институте, 5-этил-5-гидроксиметил-2-(фурил-2)-1,3-диоксан широко применяемый в сельском хозяйстве в качестве регулятора роста препарата "Краснодар-1", получают путем взаимодействия 1,1,1-

триметилпропана (этриола) с фурфуролом в кипящем безноле с азетропной отгонкой образующейся воды в присутствии катионита КУ-2 в качестве катализатора. Продукт выделяют вакуумной перегонкой и очищают перекристаллизацией. Выход продукта не превышает 70%.

Нами предложена усовершенствованная технология синтеза, позволяющая проводить реакцию при комнатной температуре без растворителя в присутствии каталитических количеств разбавленной серной кислоты. Образующийся 5-этил-5-гидроксиметил-2-(фурил-2)-1,3-диоксан выделяется из реакционной смеси при добавлении к ней избыточного количества воды с выходом, близким к количественному. Продукт не загрязнен смолами и растворителем и не требует дополнительной очистки.

В ходе дальнейших исследований нами было установлено, что изомерный состав 5-этил-5-гидроксиметил-2-(фурил-2)-1,3-диоксана в значительной мере зависит от способа его синтеза. Так, новая технология, исключая нагрев продукта, приводит к образованию практически индивидуального вещества, представляющего, согласно данным ПМР- и  $C^{13}$ -спектрометрии, конфигурационный транс-изомер с аксиальным расположением фурильного и гидроксиметильного заместителей.

В результате проведенного скрининга росторегулирующей активности, а также первичных тепличных испытаний установлено, что синтезируемый таким образом препарат значительно эффективнее, чем получаемый по традиционной технологии в условиях 2х-3-часового нагревания до  $80^{\circ}C$  и содержащий до 30% другого конфигурационного изомера, характеризующегося экваториальным расположением гидроксиметильного заместителя.

Таким образом, разработанная в УГНТУ усовершенствованная технология производства регулятора роста растений "Краснодар-1" позволяет не только значительно повысить выход продукта при значительном упрощении аппаратурного оформления процесса и снижении энергозатрат, но и осуществлять реакцию с высокой селективностью, получая при этом конфигурационный изомер, обладающий максимальной биологической активностью.