

Рис 1

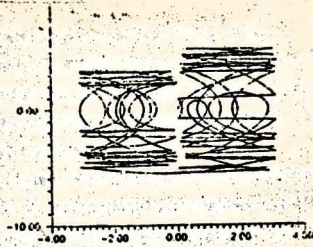


Рис 3

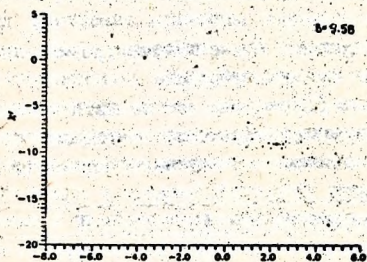


Рис 2

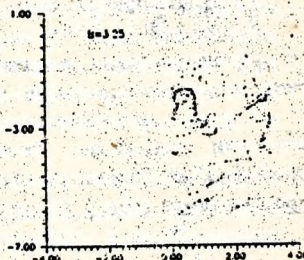


Рис 4

Литература.

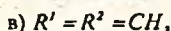
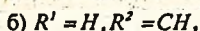
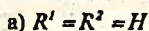
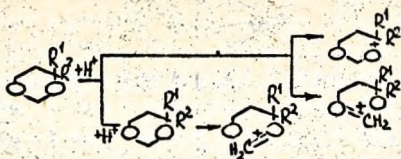
Немарк И.И., Ланда П.С. Стохастические и хаотические колебания. - Москва. "Наука", 1987.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ПРОТОНИРОВАННЫХ ФОРМ НЕСИММЕТРИЧНО- ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3-ДИОКСАНОВ МЕТОДОМ МПДП

Н.М. Сигаева

Особенностью гидролиза 4- и 4,4-Дизамещенных 1,3-диоксанов заключается в разрушении цикла не только по связям $O(1)-C(2)$ и $C(2)-O(3)$, а также и по связям $O(3)-C(4)$.

Учитывая, что лимитирующей стадией гидрирования является раскрытие цикла, были просчитаны возможные интермедианты начальной стадии кислотно-катализируемой реакции 1,3-диоксанов.



Структура	Теплота образования (реакций), кДж/моль					
	$\Delta H_f(I)$	$\Delta H_f(II)$	$\Delta H_f(III)$	$\Delta H_f(IV)$	$\Delta H_f(V)$	$\Delta H_f(VI)$
а	-375,8	409,1	409,1	-	428,8	428,8
б	-394,2	389,1	393,1	479,2	517,8	518,2
в	-394,9	391,1	401,3	435,4	442,4	434,8

Результаты расчетов показывают, что оксониевые ионы Пав, более стабильны, чем III а-в. Введение заместителей в четвертое положение уменьшает стабильность оксониевых ионов. Алкоксикорбсниеые ионы VI б-в более стабильны, чем соответствующие V б-в, т.е. более вероятен разрыв 0(1)-C(2) связи. Алкоксикорбсниеые ионы IV б-в по теплотам образования стабильнее V-VI а-в.

На основании этого можно предположить, что механизм-катализируемых реакций не симметрично замещенных 1,3-диоксанов включает в себя дополнительное направление связанное с разрывом связей 0(3)-C(4).

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ГИДРОЛИЗА ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3-ДИОКСАНОВ И ИНДЕКСЫ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Н.М.Сигаева

Механизм гидролиза 4- и 4,4-дизамещенных 1,3-диоксанов до настоящего времени являются дискуссионными. Одни авторы утверждают, что раскрытие цикла происходит как по связям 0(1)-C(2), 0(3)-C(2), так и 0(3)-C(4), другие считают, что связь 0(3)-C(4) не затрагивается. Различия в механизме определяются электронным и пространственным строением оксониевых и алкоксикарбсниеых ионов этих соединений. Единственной возможностью оценки строения таких интермедиантов в настоящее время, являются квантово-химические расчеты.