

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СТРОЕНИЕ
2,2,4-ТРИАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ 1,3-ДИОКСОЛАНОВ****Ю.Г. Борисова¹, А.И. Мусин¹, Г.З. Раскильдина^{1,2}, Л.В. Спирихин³,
С.С. Злотский¹, В.В. Кузнецов¹**

¹ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», ул. Космонавтов, 1, Уфа, Россия, 450064

E-mail: yulianna_borisova@mail.ru, musin_1995@list.ru, graskildina444@mail.ru, nocturne@mail.ru, kuzmaggy@mail.ru

²ГБНУ «Академия наук Республики Башкортостан», ул. Кирова, д. 15, Уфа, Россия, 450008

E-mail: graskildina444@mail.ru

³Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, пр. Октября, 71, Уфа, Россия, 450054

E-mail: spirleonid@yandex.ru

Приведены физико-химические характеристики диастереомерных 2-этил-2,4-диметил-, 2-метил-2-этил-4-хлорметил-, 2-метил-2-этил-4-гидроксиметил-, 2-изобутил-2,4-диметил-, 2-метил-2-изобутил-4-хлорметил- и 2-метил-2-изобутил-4-гидроксиметил-1,3-диоксоланов, которые синтезированы в условиях микроволнового излучения и термического нагрева. Определено, что в 2,2,4-триалкилзамещенных 1,3-диоксоланах конформационное равновесие во всех случаях смещено в сторону твист-формы с экваториальной или псевдоэкваториальной ориентацией замещающей группы у атома C(4) кольца. Методами ЯМР-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии изучены структуры полученных соединений. В спектрах ¹H и ¹³C ЯМР для каждого вещества наблюдается удвоенный набор сигналов одинаковой интенсивности, что свидетельствует об образовании диастереомерных пар – син- и анти-диастереомеров в соотношении 1 : 1. Для 2-метил-2-изобутил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолана и его аналогов методом хроматомасс-спектропии установлено, что направление фрагментации 2,2,4-триалкилзамещенных-1,3-диоксоланов обусловлено элиминированием из молекулярного иона радикалов заместителей CH₃, R¹ и/или R².

Ключевые слова: 2,2,4-триалкилзамещенные-1,3-диоксоланы, квантово-химический расчет, конформационное равновесие, молекулярный ион-радикал

**PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS AND STRUCTURE
OF 2,2,4-TRIALKYL-SUBSTITUTED 1,3-DIOXOLANES****Yu.G. Borisova¹, A.I. Musin¹, G.Z. Raskildina^{1,2}, L.V. Spirikhin³, S.S. Zlotzky¹, V.V. Kuznetsov¹**

¹Ufa State Petroleum Technological University (USPTU), Kosmonavtov st 1, Ufa, 450064

E-mail: yulianna_borisova@mail.ru, musin_1995@list.ru, graskildina444@mail.ru, nocturne@mail.ru, kuzmaggy@mail.ru

²SBSI «Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan» st. Kirova, 15, Ufa, Republic of Bashkortostan, 450008

E-mail: graskildina444@mail.ru

³Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Oktyabrya Ave., 71, Ufa, Russia, 450054

E-mail: spirleonid@yandex.ru

The physico-chemical characteristics of diastereomeric 2-ethyl-2,4-dimethyl-, 2-methyl-2-ethyl-4-chloromethyl-, 2-methyl-2-ethyl-4-hydroxymethyl-, 2-isobutyl-2,4-dimethyl-, 2-methyl-2-isobutyl-4-chloromethyl- and 2-methyl-2-isobutyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolanes, which were

synthesized under microwave radiation and thermal heating. It is determined that in 2,2,4-trialkyl-substituted 1,3-dioxolanes, the conformational equilibrium in all cases is shifted towards the twist shape with the equatorial or pseudo-equatorial orientation of the substitution group at the C(4) ring atom. The structures of the obtained compounds were studied by NMR spectroscopy and chromatography-mass spectrometry. In the ^1H and ^{13}C NMR spectra, a doubled set of signals of the same intensity is observed for each substance, which indicates the formation of diastereomeric pairs – syn- and anti-diastereomers in the ratio 1 : 1. For 2-methyl-2-isobutyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan and its analogues, it was found by chromatomass spectrometry that the direction of fragmentation of 2,2,4-trialkyl-substituted-1,3-dioxolanes is due to the elimination of radical substituents CH_3 , R_1 and/or R_2 from the molecular ion.

Key words: 2,2,4-trialkyl-substituted-1,3-dioxolanes, quantum chemical calculation, conformational equilibrium, molecular radical ion

Для цитирования:

Борисова Ю.Г., Мусин А.И., Раскильдина Г.З., Спирихин Л.В., Злотский С.С., Кузнецов В.В. Физико-химические характеристики и строение 2,2,4-триалкилзамещенных 1,3-диоксоланов. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 2. С. 67–75. DOI: 10.6060/RCJ.2024682.9.

For citation:

Borisova Yu.G., Musin A.I., Raskildina G.Z., Spirikhin L.V., Zlotsky S.S., Kuznetsov V.V. Physico-chemical characteristics and structure of 2,2,4-trialkyl-substituted 1,3-dioxolanes. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 2. P. 67–75. DOI: 10.6060/RCJ.2024682.9.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что при переработке биоглицерина образуется 2,2-диметил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолан – один из компонентов добавок к моторным топливам, положительно влияющих на эксплуатационные характеристики последнего [1–5]. Так же описано применение замещенных 1,3-диоксоланов для синтеза фармацевтических продуктов, проявляющих противораковые свойства [6, 7], гербицидов [8], присадок к полимерным материалам [9].

Ранее были получены 2- и 4-замещенные циклические ацетали и описаны реакции на их основе [10].

Расширяя эти исследования, мы изучили пространственное строение методами ЯМР, квантовой химии и масс-спектрометрии синтезированных в условиях микроволнового излучения (МВИ) и термического нагрева диастереомерных 2,2,4-триалкилзамещенных-1,3-диоксоланов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Анализ реакционных масс и запись масс-спектров соединений осуществляли на аппаратно-программном комплексе «Хроматэк-Кристалл 5000М» (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия) с установленной базой NIST MS Search 2020 (*National Institute of Standards and Technology*, США). Условия анализа: капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, длительность анализа – 20 мин,

температура источника ионов – 260 °С, температура переходной линии – 300 °С, диапазон сканирования – 30-300 Да, давление – 37-43 мТорр, газ-носитель – гелий, скорость нагрева – 20 град/мин). Для получения масс-спектров соединений использовали метод ионизации электронным ударом. Спектры ядерного магнитного резонанса ^1H и ^{13}C (ЯМР) регистрировали на спектрометре «Bruker AM-500» (*Bruker Corporation*, США) с рабочими частотами 500 и 125 МГц, соответственно; растворитель – CDCl_3 . Химические сдвиги приведены по шкале δ (м.д.) относительно тетраметилсилана как внутреннего стандарта. Константы спин-спинового взаимодействия (J) приведены в Гц.

Квантовохимические расчеты конформационных превращений замещенных 1,3-диоксоланов **6-11** выполнены с помощью DFT-приближения PBE/3 ζ (программный пакет ПРИРОДА) [11]. Метод PBE основан на принципе обобщенного градиентного приближения (GGA) и хорошо зарекомендовал себя при анализе различных молекулярных систем [12]. Базисный набор тройного валентного расщепления 3 ζ , разработанный Д.Н. Лайковым [13], является полноэлектронным нерелятивистским атомным базисом гауссового типа, содержащим ускоряющую *aux*-часть и поляризационные функции. Ранее [14, 15] нами было показано, что метод PBE/3 ζ дает надежные результаты в ходе конформационного анализа молекул циклических ацеталей. На этапе расчетов изолированных моле-

кул 1,3-диоксоланов **7**, **8**, **10** и **11** осуществлялся поиск наиболее выгодной конформации заместителей CH_2Cl и CH_2OH , после чего дальнейшее моделирование конформационных превращений как *син*-, так и *анти*-изомеров данных соединений проводилось только для форм, отвечающих минимуму энергии. Во всех случаях интерконверсия цикла осуществлялась при сканировании эндоциклического торсионного угла OSSO в пределах $\pm 30^\circ$. Выбор данного маршрута обусловлен невозможностью моделирования этого процесса при других углах сканирования из-за разрыва эндоциклических связей в ходе реализации альтернативного конформера. Изучение конформационных превращений диоксоланов **6-11** в растворе проводилось в рамках кластерной модели при участии 5 и 10 молекул хлороформа (ранее [14, 15] было показано, что оптимальное число молекул растворителя в ближайшей сольватной оболочке молекул 1,3-диоксациклоалканов находится в этом диапазоне). Первоначально молекула *анти*-**6** окружалась 5 либо 10 молекулами CHCl_3 с помощью программных средств ChemCraft [16], после чего полученная система оптимизировалась в рамках РВЕ/3 ζ . Построение всех последующих кластерных комплексов как для *син*-**6**, так и для *син*- и *анти*-изомеров соединений **7-11** проводилось по следующему алгоритму: в оптимизированной матрице молекул растворителя для *син*-**6**@ $n\text{CHCl}_3$ ($n=5$ или 10) молекула *син*-**6** средствами ChemCraft преобразовывалась в *син*- или *анти*-изомер другого диоксолана, после чего новая система проходила процедуру оптимизации и далее – сканирование торсионного угла OSSO для перехода в альтернативную форму. Такой подход минимизирует влияние начального распределения молекул хлороформа на расчетные результаты.

Общая методика синтеза соединений **6-11** в условиях микроволнового излучения (МВИ) представлена в работе [17].

По данной методике получены:

2-Этил-2,4-диметил-1,3-диоксолан 6. Бесцветная жидкость. Выход 90%. Т.кип. = 125-127 °С. Спектральные характеристики представлены в статье [18].

2-Метил-2-этил-4-хлорметил-1,3-диоксолан 7. Бесцветная жидкость. Выход 95 %. Т.кип. = 60-62 °С (10 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м. д.) *син*-форма: 0.93 (кв., 3H, C^8H_3 , $J = 4$; 8), 1.34 (с., 3H, C^9H_3), 1.62-1.73 (м., 2H, C^7H_2), 3.49 (т., 1H, C^5H_a , $J = 8.44$), 3.69 (т., 1H, C^6H_a , $J = 8.41$), 3.77 (дд., 1H, C^6H_b , $J = 8.67$), 3.94 (дд, 1H, C^5H_b , $J = 8$), 4.10-4.15 (м., 1H, C^4H). Спектр ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.)

син-форма: 8.12 (C^8), 23.05 (C^9), 31.60 (C^7), 44.49 (C^6), 67.61 (C^5), 75.19 (C^4), 112.07 (C^2).

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.) *анти*-форма: 0.93 (кв., 3H, C^8H_3 , $J = 4$; 8), 1.41 (с., 3H, C^9H_3), 1.62-1.73 (м., 2H, C^7H_2), 3.49 (т., 1H, C^5H_a , $J = 7.88$), 3.69 (т., 1H, C^6H_a , $J = 8.22$), 3.77 (дд., 1H, C^6H_b , $J = 7.54$), 3.94 (дд, 1H, C^5H_b , $J = 8.03$), 4.10-4.15 (м., 1H, C^4H). Спектр ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.) *анти*-форма: 8.39 (C^8), 24.25 (C^9), 32.56 (C^7), 44.59 (C^6), 67.74 (C^5), 75.67 (C^4), 112.34 (C^2).

Масс-спектр m/e , ($I_{\text{отн}}$, %): (164/166)/(1/0.3), 115/30, (147/149)/(90/40), (135/137)/(100/50), 101/30.

2-Метил-2-этил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолан 8. Бесцветная жидкость. Выход 90%. Т.кип. = 69-71 °С (10 мм рт. ст.). Спектральные характеристики представлены в статье [19].

2-Изобутил-2,4-диметил-1,3-диоксолан 9. Бесцветная жидкость. Выход 90 %. Т.кип. = 61-62 °С (7 мм рт. ст.). Спектральные характеристики представлены в статье [17].

2-Метил-2-изобутил-4-хлорметил-1,3-диоксолан 10. Бесцветная жидкость. Выход 90%. Т.кип. = 65-67 °С (5 мм рт. ст.). Спектральные характеристики представлены в статье [20].

2-Метил-2-изобутил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолан 11. Бесцветная жидкость. Выход 95 %. Т.кип. = 70-71 °С (5 мм рт. ст.).

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.) *син*-форма: 0.86 (т., 3H, C^{11}H_3 , $J = 4.39$), 0.91 (т., 3H, C^{10}H_3 , $J = 3.99$), 1.26 (с., 3H, C^9H_3), 1.47 (д., 2H, C^7H_2 , $J = 7.01$), 1.69-1.82 (м., 1H, C^8H), 3.56 (тд., 1H, C^5H_a , $J = 8.03$), 3.65 (тд., 1H, C^6H_a , $J = 9.01$), 3.71 (дд., 1H, C^6H_b , $J = 9.00$), 3.97 (т, 1H, C^5H_b , $J = 7.88$), 4.11-4.15 (м., 1H, C^4H). Спектр ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.) *син*-форма: 23.74 (C^{11}), 23.82 (C^{10}), 23.86 (C^8), 24.12 (C^9), 46.89 (C^7), 63.01 (C^6), 65.69 (C^5), 75.66 (C^4), 111.06 (C^2).

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.) *анти*-форма: 0.86 (т., 3H, C^{11}H_3 , $J = 4.39$), 0.91 (т., 3H, C^{10}H_3 , $J = 3.99$), 1.33 (с., 3H, C^9H_3), 1.57 (д., 2H, C^7H_2 , $J = 6.88$), 1.69-1.82 (м., 1H, C^8H), 3.56 (тд., 1H, C^5H_a , $J = 8.01$), 3.65 (тд., 1H, C^6H_a , $J = 8.82$), 3.71 (дд., 1H, C^6H_b , $J = 8.72$), 3.97 (т, 1H, C^5H_b , $J = 7.56$), 4.17-4.22 (м., 1H, C^4H). Спектр ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.) *анти*-форма: 23.74 (C^{11}), 23.82 (C^{10}), 23.88 (C^8), 24.35 (C^9), 48.12 (C^7), 63.11 (C^6), 65.72 (C^5), 76.23 (C^4), 111.20 (C^2).

Масс-спектр m/e , ($I_{\text{отн}}$, %): 174/1, 143/30, 117/100, 159/30, 129/10, 103/20.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2,2,4-Тризамещенные 1,3-диоксоланы **6-11** были получены конденсацией диолов **1-3** с кето-

нами различного строения **4, 5** в присутствии кислотного катализатора в условиях МВИ и термического нагрева по методике, представленной ранее [17].

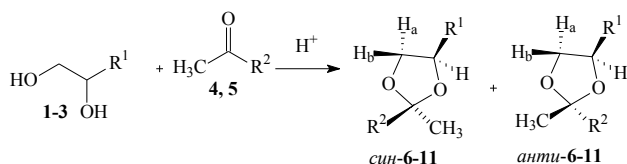


Таблица 1

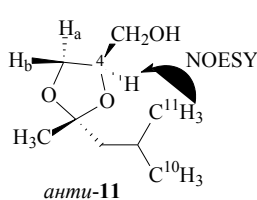
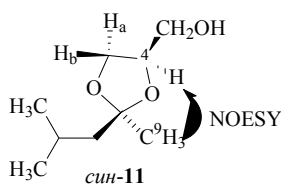
Условия синтеза* и выход *син/анти* 1,3-диоксоланов **6-11**

	R ¹	R ²	t/ч	Выход, %	Вид нагрева
6	CH ₃		1,5	95	МВИ
			3		Термический
7	CH ₂ Cl	C ₂ H ₅	2	95	МВИ
			4		Термический
8	CH ₂ OH		1	90	МВИ
			4		Термический
9	CH ₃		2	95	МВИ
			3		Термический
10	CH ₂ Cl	<i>i</i> -C ₄ H ₉	2	90	МВИ
			5		Термический
11	CH ₂ OH		1	95	МВИ
			4		Термический

*мольное соотношение **1-3** : **4, 5** = 1 : 3, 80 мл бензола

Конденсация диолов **1-3** в выбранных условиях с кетонами **4,5** проходила в условиях микроволнового излучения (40 °С и мощность 250 Вт) в течении 1-2 ч. Получение **6-11** в условиях термического нагрева (80 °С) занимает 3-5 ч.

Строение полученных 2,2,4-тризамещенных 1,3-диоксоланов **6-11** подтверждено данными ¹³С и ¹Н ЯМР, а так же 2D гетероядерных ¹Н и ¹³С ЯМР HSQC и HMBC методов. Для молекул соединений **6-11** в спектрах ¹Н и ¹³С ЯМР для каждого изомера наблюдается удвоенный набор сигналов одинаковой интенсивности, что свидетельствует об образовании диастереомерных пар, отличающихся положением заместителей у атомов С² в соотношении 1:1.



На примере анализа спектра 2D NOESY для 2-метил-2-изобутил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолана **11** установлено, что наблюдаются кросс-пики взаимодействия протонов с ХС (химический сдвиг) в области 4,11-4,15 м.д. с протонами с ХС при 1,26 м.д., что указывает на сближенность С(4)Н протонов с протонами С(9)Н₃ и образовании *син*-конфигурации для **11**, так же для протонов с ХС в области 4,17-4,22 м.д. наблюдаются кросс-пики взаимодействия с протонами с ХС при 0,86 и 0,91 м.д., что указывает на сближенность протонов С(4)Н с протонами С(10)Н₃ или С(11)Н₃ для **11** и образование *анти*-конфигурации.

Отметим, что в спектрах ¹³С ЯМР для всех исследуемых соединений характеристичными являются сигналы атома С(2) 1,3-диоксоланового фрагмента в области 110,61-112,34 м.д., а природа заместителей во 4-ом положении 1,3-диоксоланов влияет на ХС углеродного атома цикла С(4) [17]. Аналогичное влияние заместителей обнаруживается и для производных метилэтилкетона **6-8**. Помимо этого по данным ЯМР конформационное равновесие в рядах *син*- и *анти*-изомеров соединений **6-11** смещено в сторону предпочтительной формы не менее чем на 70-80%.

Данные квантовохимического моделирования строения и конформационного поведения соединений **6-11** (табл. 2) находятся в хорошем соответствии с результатами ЯМР. Известно, что молекулы 1,3-диоксоланов отличаются невысокими барьерами интерконверсии кольца: для незамещенного аналога согласно микроволновым измерениям максимальная величина потенциального барьера ΔG[‡]₂₉₈ составляет 73.79 см⁻¹ (0,21 ккал/моль) [21], а для 2-метил-1,3-диоксолана – 882,0 см⁻¹ (2,53 ккал/моль) [22]. Согласно данным работы [23] молекула 1,3-диоксолана сохраняет высокую конформационную подвижность и в жидкой фазе.

Для каждого из индивидуальных стереоизомеров, расчет которых осуществлялся как в приближении изолированной молекулы в вакууме, так и для кластеров с растворителем-хлороформом, на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) выявлены две альтернативные формы: *син*- и *син-алт*-; *анти*- и *анти-алт* – а также переходные состояния (ПС) между ними (рис. 1); при этом конформационное равновесие исследуемых 1,3-диоксоланов смещено в сторону одной из форм. Оптимизированный кластер *анти*-**10**@5CHCl₃, отвечающий главному минимуму на ППЭ, представлен на рис. 2.

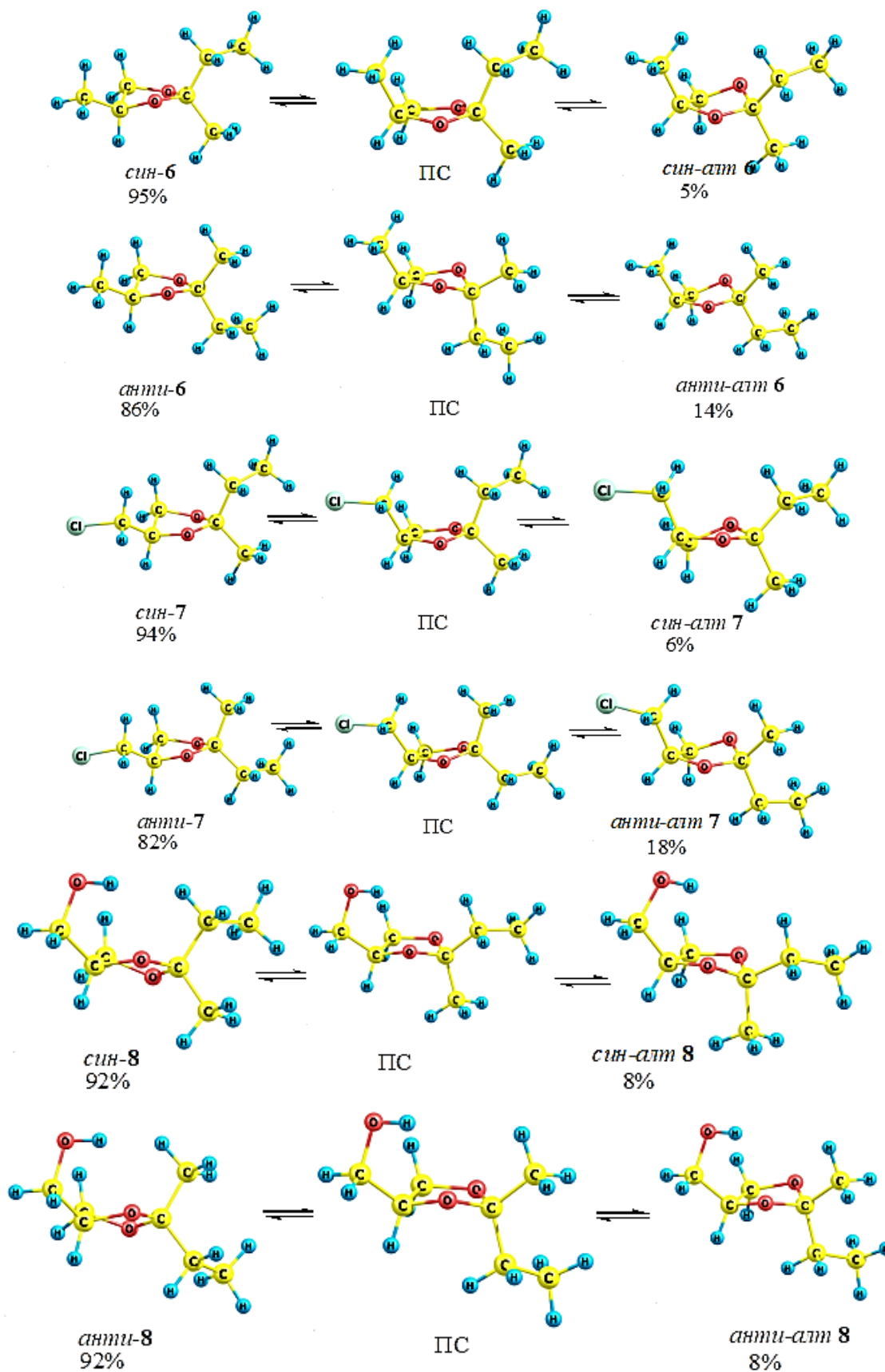
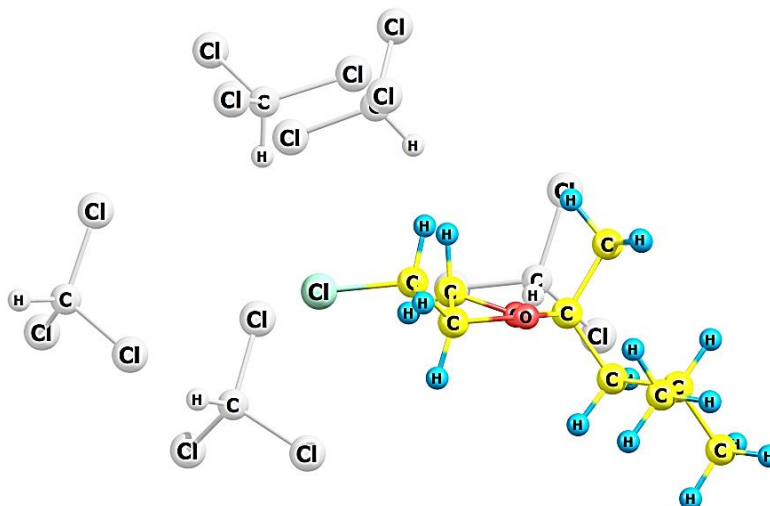


Рис. 1. Равновесие молекул стереоизомеров диоксоланов 6-8 в кластерах @10CHCl₃ и @5CHCl₃ (для соединения 7); молекулы растворителя не показаны

Рис. 2. Кластер *анти-10@5CHCl₃*, отвечающий минимуму на ППЭ

Следует отметить, что основные различия в энергетических характеристиках конформационного равновесия индивидуальных стереоизомеров соединений **6-11** для единичной молекулы и соответствующего кластера касаются в первую очередь высоты потенциального барьера интерконверсии $\Delta G^{\ddagger}_{298}$ (табл. 2). В целом, однако, его значения ожидаемо близки данным эксперимента для 2-метил-1,3-диоксолана [23]. Величина свободной энергии Гиббса ΔG^0_{298} , определяющая относительное соотношение конформеров для индивидуальных стереоизомеров ($\Delta G^0 = -RT \ln K$), также зависит от

числа молекул растворителя в ближайшей сольватной оболочке исследуемых кластеров.

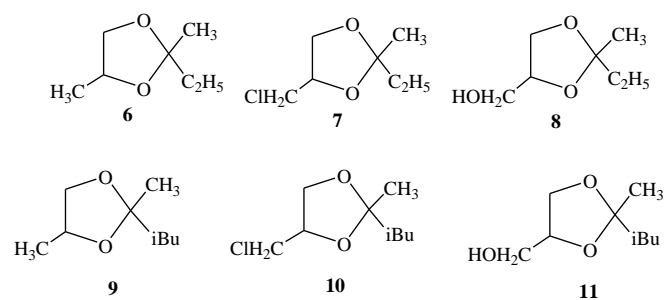


Таблица 2

Параметры конформационного равновесия 1,3-диоксоланов **6-11**
по данным РВЕ/3 ζ (ΔG^0_{298} , $\Delta G^{\ddagger}_{298}$ – в ккал/моль, ΔS^0_{298} , $\Delta S^{\ddagger}_{298}$ – в кал/моль К)

Соединение	ΔG^0_{298}	ΔS^0_{298}	$\Delta G^{\ddagger}_{298}$	$\Delta S^{\ddagger}_{298}$	Заселенность, %
1	2	3	4	5	6
6 , <i>син-</i>	1,22	-0,31	3,74	-3,67	89:11
<i>анти-</i>	1,07	-0,78	1,99	-5,45	86:14
6@10CHCl₃ ; <i>син-</i>	1,71	-2,20	2,96	-7,87	95:5
<i>анти-</i>	1,06	-2,63	5,16	-7,93	86:14
7 , <i>син-</i>	0,12	-1,06	2,84	-2,75	55:45
<i>анти-</i>	0,56	-0,91	3,06	-2,74	72:28
7@5CHCl₃ ; <i>син-</i>	1,58	-8,98	2,78	-9,08	94:6
<i>анти-</i>	0,91	-4,60	2,01	-6,02	82:18
7@10CHCl₃ ; <i>син-</i>	0,50	-0,36	2,60	-1,23	70:30
<i>анти-</i>	1,25	-3,52	3,89	-6,16	89:11
8 , <i>син-</i>	0,58	0,38	1,41	-3,99	73:27
<i>анти-</i>	0,44	-0,54	1,55	-5,30	68:32
8@10CHCl₃ ; <i>син-</i>	1,46	-8,19	3,20	-8,30	92:8
<i>анти-</i>	1,47	-14,62	2,51	-12,41	92:8
9 , <i>син-</i>	1,21	-0,28	2,07	-4,76	89:11
<i>анти-</i>	1,11	-1,21	2,16	-6,71	87:13
9@10CHCl₃ ; <i>син-</i>	2,96	-5,86	4,33	-12,16	99:1
<i>анти-</i>	1,86	-4,00	5,72	-8,40	96:4
10 , <i>син-</i>	0,05	-2,23	1,89	-5,07	50:50
<i>анти-</i>	0,37	1,78	3,07	-2,45	65:35

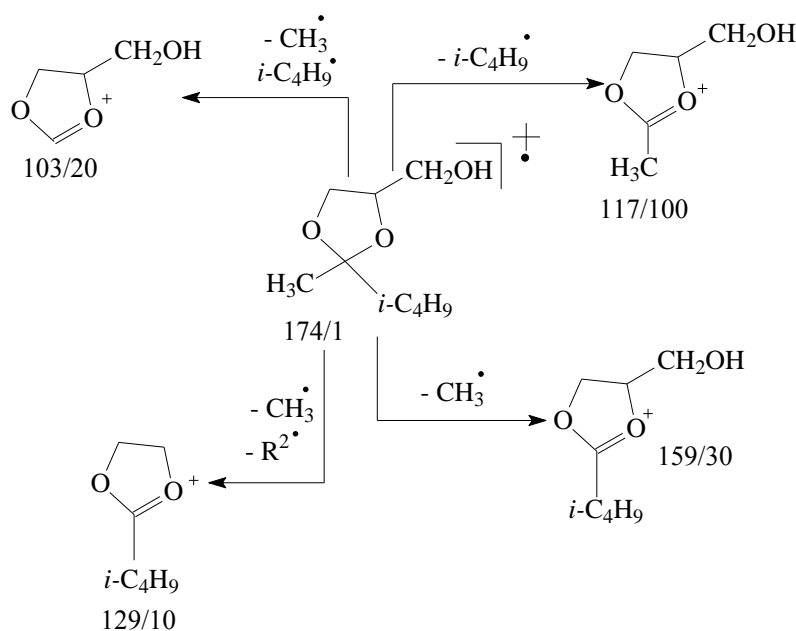
Продолжение таблицы

10 @5CHCl ₃ ; <i>син-анти-</i>	1,90	-10,06	2,30	-7,91	96:4
	0,78	-3,23	1,84	-5,52	79:21
10 @10CHCl ₃ ; <i>син-анти-</i>	0,33	0,86	2,80	-1,13	64:36
	0,11	1,04	2,16	0,47	55:45
11 , <i>син-анти-</i>	0,67	-0,25	1,59	-4,66	76:24
	0,42	-0,90	1,38	5,13	67:33
11 @10CHCl ₃ ; <i>син-анти-</i>	1,62	0,32	2,20	-3,39	94:6
	1,02	-2,90	1,16	-6,42	85:15

В случае диоксоланов **7**, **10** и **11** заселенность наиболее стабильной формы в кластерах заметно повышается. При этом лучшее соответствие результатам ЯМР, как показывает сравнительная характеристика параметров в табл. 2, наблюдается для систем **7**@5CHCl₃ и **10**@5CHCl₃; для остальных диоксоланов корректными являются кластеры @10CHCl₃. Все конформеры, отвечающие главному минимуму на ППЭ, пребывают в *твист*-форме с экваториальной или псевдоэкваториальной ориентацией заместителя у атома С(4) кольца

(рис. 1 и 2). Следует также отметить, что за исключением кластеров **7**@10CHCl₃ и **8**@10CHCl₃ величина ΔG^0_{298} *син*-изомеров выше, чем для *анти*-формы. Геометрия переходного состояния во всех случаях близка к конформации искаженного *конверта*.

На примере 2-метил-2-изобутил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолана **11** были изучены закономерности распада под электронным ударом, а также влияние природы заместителя на пути фрагментации – *m/z*.



Для 2-метил-2-изобутил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолана **11** и его аналогов **6-10** направление фрагментации обусловлено элиминированием из молекулярного иона радикалов CH₃, R¹ и/или R². Максимальной интенсивностью обладают пики ионов катионов [M-R¹]⁺, что объясняется легкостью элиминирования более длинных радикалов при С² углеродном атоме [17]. Для молекул **6**, **9** и **11** зарегистрировано наличие катионов [M-R¹-R²]⁺ образованных выбросом из молекулярного ион-радикала сразу двух радикалов при С² углеродном

атоме, однако для хлорпроизводных **7** и **10** подобных осколков зарегистрировано не было.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в условиях микроволнового излучения и термического нагрева получен ряд замещенных 2,2,4-триалкил-1,3-диоксоланов (смесь *син-анти*-изомеров). Методами ЯМР и компьютерного моделирования (кластерная модель) показано, что конформационное равновесие во всех случаях смещено в сторону *твист*-формы с

экваториальной или псевдоэкваториальной ориентацией замещающей группы у атома С(4) кольца. Так же на примере 2-метил-2-изобутил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолана изучены закономерности распада молекул полученных 1,3-диоксоланов под электронным ударом.

Работа выполнена в рамках гранта в форме субсидий в области науки из бюджета Республики Башкортостан для государственной поддержки молодых ученых» (приказ № 2987 от 29.11.

2022 г.) по теме: «Каталитическое восстановление гетероциклических кетонов как новый способ получения нефтехимических полиолов и малотонажных продуктов».

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Maximov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N. *Pet. Chem.* 2015. V. 55. N 1. P. 1–21.
2. Oparina L.A., Kolyvanov N.A., Gusarova N.K., Saprygina V.N., Trofimov B.A. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya.* 2018. V. 8. N 1. P. 19–34 (in Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-1-19-34.
3. Samoilov V.O., Ni D.S., Goncharova A.V., Knyazeva M.I., Ramazanov D.N., Maksimov A.L. *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2020. V. 93. N 1. P. 108–117.
4. Михайлова Н.Н., Шавшукова С.Ю., Гасан-заде Э.И., Злотский С.С. *Российский химический журнал.* 2022. Т. 66(4). С. 49–54.
5. Raskil'dina G.Z., Sultanova R.M., Zlotskii S.S. *Rev. and Adv. in Chem.* 2023. V. 13. P. 15–27.
6. Раскильдина Г.З., Султанова Р.М., Злотский С.С. *Известия Уфимского научного центра РАН.* № 3. С. 5–18.
7. Хуснутдинова Н.С., Сахабутдинова Г.Н., Раскильдина Г.З., Мецеракова С.А., Злотский С.С., Султанова Р.М. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 4. С. 6–12. DOI: 10.6060/ivkkt.20226504.6516.
8. Раскильдина Г.З., Яковенко Е.А., Мрясова Л.М., Злотский С.С. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 1. С. 91–97. DOI: 10.6060/ivkkt.20196201.5753.
9. Sedrik R., Bonjour O., Laanesoo S., Liblikas I., Pehk T., Jannasch P., Vares L. *Biomacromolecules.* 2022. V. 23(6). P. 2685–2696. DOI: 10.1021/acs.biomac.2c00452.
10. Султанова Р.М., Борисова Ю.Г., Хуснутдинова Н.С., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. *Изв. РАН. Сер. хим.* 2023. Т. 72. Вып. 10. С. 2297–2318.
11. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. *Изв. РАН. Сер. хим.* 2005. N 3. С. 804–810
12. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
13. Laikov D.N. *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 281. N 1–3. P. 151–156. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)01206-2.
14. Раскильдина Г.З., Спирихин Л.В., Злотский С.С., Кузнецов В.В. *ЖОрХ.* 2019. Т. 55. С. 601–607.
15. Khazhiev Sh.Yu., M.A. Khusainov M.A., Khalikov R.A., V.A. Kataev V.A., Tyumkina T.V., Mesheryakova E.S., Khalilov L.M., Kuznetsov V.V. *J. Mol. Struct.* 2022. V. 1254. 132326. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.132326.
16. ChemCraft 1.6. 2010. <http://rutracker.org/forum/viewtopic.php?t=2696638>.
17. Мусин А.И., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Спирихин Л.В., Султанова Р.М., Злотский С.С. *Изв. вузов. Химия*

REFERENCES

1. Maximov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N. *Pet. Chem.* 2015. V. 55. N 1. P. 1–21.
2. Oparina L.A., Kolyvanov N.A., Gusarova N.K., Saprygina V.N., Trofimov B.A. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya.* 2018. V. 8. N 1. P. 19–34 (in Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-1-19-34.
3. Samoilov V.O., Ni D.S., Goncharova A.V., Knyazeva M.I., Ramazanov D.N., Maksimov A.L. *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2020. V. 93. N 1. P. 108–117.
4. Mikhailova N.N., Shavshukova S.Yu., Gasan-zade E.I., Zlotskii S.S. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. 66. N 4. P. 49–54
5. Raskil'dina G.Z., Sultanova R.M., Zlotskii S.S. *Rev. and Adv. in Chem.* 2023. V. 13. P. 15–27.
6. Raskildina G.Z., Sultanova R.M., Zlotsky S.S. *Proceedings of the Ufa Scientific Center of the Russian Academy of Sciences.* 2019. N 3. P. 5–18.
7. Khusnutdinova N.S., Sakhabutdinova G.N., Raskil'dina G.Z., Meshcheryakova S.A., Zlotsky S.S., Sultanova R.M. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2022. V. 65. N 4. P. 6–12. DOI: 10.6060/ivkkt.20226504.6516.
8. Raskil'dina G.Z., Yakovenko E.A., Mryasova L.M., Zlotskii S.S. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2019. V. 62. N 1. P. 91–97. DOI: 10.6060/ivkkt.20196201.5753.
9. Sedrik R., Bonjour O., Laanesoo S., Liblikas I., Pehk T., Jannasch P., Vares L. *Biomacromolecules.* 2022. V. 23(6). P. 2685–2696. DOI: 10.1021/acs.biomac.2c00452.
10. Sultanova R.M., Borisova Y.G., Khusnutdinova N.S. *et al. Russ. Chem. Bull.* 2023. V. 72. P. 2297–2318. DOI: 10.1007/s11172-023-4027-3.
11. Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2005. V. 54. N 3. P. 820–826. DOI: 10.1007/s11172-005-0329-x.
12. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
13. Laikov D.N. *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 281. N 1–3. P. 151–156. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)01206-2.
14. Raskil'dina G.Z., Spirikhin L.V., Zlotskij S.S., Kuznetsov V.V. *Russ. J. Org. Chem.* 2019. V. 55. P. 502–507. DOI: 10.1134/S1070428019040146.
15. Khazhiev Sh.Yu., M.A. Khusainov M.A., Khalikov R.A., V.A. Kataev V.A., Tyumkina T.V., Mesheryakova E.S., Khalilov L.M., Kuznetsov V.V. *J. Mol. Struct.* 2022. V. 1254. 132326. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.132326.
16. ChemCraft 1.6. 2010. <http://rutracker.org/forum/viewtopic.php?t=2696638>.
17. Musin A.I., Borisova Yu.G., Raskildina G.Z., Spirikhin L.V., Sultanova R.M., Zlotsky S.S. *ChemChemTech [Izv. Vyssh.*

- и хим. технология. 2023. Т. 66. № 9. С. 20–27. DOI: 10.6060/ivkkt.20236609.6829.
18. Wynberg H., Lorand J. P. The Journal of Organic Chemistry. 1981. V. 46. N 12. P. 2538–2542. DOI: 10.1021/jo00325a020.
 19. Fadnavis N., Gowrisankar R., Ramakrishna G., Mishra M., Sheelu G. Synthesis. 2009. N 4. P. 557–560. DOI: 10.1055/s-0028-1083319.
 20. Kissa E. Journal of Chromatography A. 1992. V. 605. N 1. P. 134–138. DOI: 10.1016/0021-9673(92)85038-u.
 21. Мамлеев А.Х., Гундерова Л.Н., Галеев Р.В., Шапкин А.А. Электронный журнал «Исследовано в России». <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/006.pdf>.
 22. Фаизуллин М.Г., Галеев Р.В. Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 3. С. 402–405
 23. Mohaček-Grošev V., Furič K., Ivankovič H. Vibr. Spectroscopy. 2013. V. 64. P. 101–107. DOI: 10.1016/j.vibspec.2012.11.007.
 - Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.J. 2023. V. 66. N 9. P. 20–27. DOI: 10.6060/ivkkt.20236609.6829.
 18. Wynberg H., Lorand J. P. The Journal of Organic Chemistry. 1981. V. 46. N 12. P. 2538–2542. DOI: 10.1021/jo00325a020.
 19. Fadnavis N., Gowrisankar R., Ramakrishna G., Mishra M., Sheelu G. Synthesis. 2009. N 4. P. 557–560. DOI: 10.1055/s-0028-1083319.
 20. Kissa E. Journal of Chromatography A. 1992. V. 605. N 1. P. 134–138. DOI: 10.1016/0021-9673(92)85038-u.
 21. Mamleev A.H., Gunderova L.N., Galeev R.V., Shapkin A.A. Investigated in Russia. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/006.pdf>.
 22. Faizullin M.G., Galeev R.V. Russ. J. Phys. Chem. 2022, V. 96. N 3. P. 584–587. DOI: 10.1134/S0036024422030116].
 23. Mohaček-Grošev V., Furič K., Ivankovič H. Vibr. Spectroscopy. 2013. V. 64. P. 101–107. DOI: 10.1016/j.vibspec.2012.11.007.

Поступила в редакцию 26.01.2024
Принята к опубликованию 06.03.2024

Received 26.01.2024
Accepted 06.03.2024