

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СТРОЕНИЕ  
2,2,4-ТРИАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ 1,3-ДИОКСОЛАНОВ****Ю.Г. Борисова<sup>1</sup>, А.И. Мусин<sup>1</sup>, Г.З. Раскильдина<sup>1,2</sup>, Л.В. Спирихин<sup>3</sup>,  
С.С. Злотский<sup>1</sup>, В.В. Кузнецов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ФГБОУ 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

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

E-mail: graskildina444@mail.ru

<sup>3</sup>Уфимский 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 С(4) кольца. Методами ЯМР-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии изучены структуры полученных соединений. В спектрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C 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 CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> и/или R<sup>2</sup>.*

**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. Borisova<sup>1</sup>, A.I. Musin<sup>1</sup>, G.Z. Raskildina<sup>1,2</sup>, L.V. Spirikhin<sup>3</sup>, S.S. Zlotzky<sup>1</sup>, V.V. Kuznetsov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Ufa 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

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

E-mail: graskildina444@mail.ru

<sup>3</sup>Ufa 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  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  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  $\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_1$  and/or  $\text{R}_2$  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  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (ЯМР) регистрировали на спектрометре «Bruker AM-500» (*Bruker Corporation*, США) с рабочими частотами 500 и 125 МГц, соответственно; растворитель –  $\text{CDCl}_3$ . Химические сдвиги приведены по шкале  $\delta$  (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 $\zeta$  (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 $\zeta$ , 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 $\zeta$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}$  и  $\text{CH}_2\text{OH}$ , 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  $\text{OSSO}$  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  $\text{CHCl}_3$  с помощью программных средств ChemCraft [16], после чего полученная система оптимизировалась в рамках РВЕ/3 $\zeta$ . 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  $\text{OSSO}$  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  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.) *син*-форма: 0.93 (кв., 3H,  $\text{C}^8\text{H}_3$ ,  $J = 4$ ; 8), 1.34 (с., 3H,  $\text{C}^9\text{H}_3$ ), 1.62-1.73 (м., 2H,  $\text{C}^7\text{H}_2$ ), 3.49 (т., 1H,  $\text{C}^5\text{H}_a$ ,  $J = 8.44$ ), 3.69 (т., 1H,  $\text{C}^6\text{H}_a$ ,  $J = 8.41$ ), 3.77 (дд., 1H,  $\text{C}^6\text{H}_b$ ,  $J = 8.67$ ), 3.94 (дд, 1H,  $\text{C}^5\text{H}_b$ ,  $J = 8$ ), 4.10-4.15 (м., 1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.)

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

Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.) *анти*-форма: 0.93 (кв., 3H,  $\text{C}^8\text{H}_3$ ,  $J = 4$ ; 8), 1.41 (с., 3H,  $\text{C}^9\text{H}_3$ ), 1.62-1.73 (м., 2H,  $\text{C}^7\text{H}_2$ ), 3.49 (т., 1H,  $\text{C}^5\text{H}_a$ ,  $J = 7.88$ ), 3.69 (т., 1H,  $\text{C}^6\text{H}_a$ ,  $J = 8.22$ ), 3.77 (дд., 1H,  $\text{C}^6\text{H}_b$ ,  $J = 7.54$ ), 3.94 (дд, 1H,  $\text{C}^5\text{H}_b$ ,  $J = 8.03$ ), 4.10-4.15 (м., 1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.) *анти*-форма: 8.39 ( $\text{C}^8$ ), 24.25 ( $\text{C}^9$ ), 32.56 ( $\text{C}^7$ ), 44.59 ( $\text{C}^6$ ), 67.74 ( $\text{C}^5$ ), 75.67 ( $\text{C}^4$ ), 112.34 ( $\text{C}^2$ ).

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  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.) *син*-форма: 0.86 (т., 3H,  $\text{C}^{11}\text{H}_3$ ,  $J = 4.39$ ), 0.91 (т., 3H,  $\text{C}^{10}\text{H}_3$ ,  $J = 3.99$ ), 1.26 (с., 3H,  $\text{C}^9\text{H}_3$ ), 1.47 (д., 2H,  $\text{C}^7\text{H}_2$ ,  $J = 7.01$ ), 1.69-1.82 (м., 1H,  $\text{C}^8\text{H}$ ), 3.56 (тд., 1H,  $\text{C}^5\text{H}_a$ ,  $J = 8.03$ ), 3.65 (тд., 1H,  $\text{C}^6\text{H}_a$ ,  $J = 9.01$ ), 3.71 (дд., 1H,  $\text{C}^6\text{H}_b$ ,  $J = 9.00$ ), 3.97 (т, 1H,  $\text{C}^5\text{H}_b$ ,  $J = 7.88$ ), 4.11-4.15 (м., 1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.) *син*-форма: 23.74 ( $\text{C}^{11}$ ), 23.82 ( $\text{C}^{10}$ ), 23.86 ( $\text{C}^8$ ), 24.12 ( $\text{C}^9$ ), 46.89 ( $\text{C}^7$ ), 63.01 ( $\text{C}^6$ ), 65.69 ( $\text{C}^5$ ), 75.66 ( $\text{C}^4$ ), 111.06 ( $\text{C}^2$ ).

Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.) *анти*-форма: 0.86 (т., 3H,  $\text{C}^{11}\text{H}_3$ ,  $J = 4.39$ ), 0.91 (т., 3H,  $\text{C}^{10}\text{H}_3$ ,  $J = 3.99$ ), 1.33 (с., 3H,  $\text{C}^9\text{H}_3$ ), 1.57 (д., 2H,  $\text{C}^7\text{H}_2$ ,  $J = 6.88$ ), 1.69-1.82 (м., 1H,  $\text{C}^8\text{H}$ ), 3.56 (тд., 1H,  $\text{C}^5\text{H}_a$ ,  $J = 8.01$ ), 3.65 (тд., 1H,  $\text{C}^6\text{H}_a$ ,  $J = 8.82$ ), 3.71 (дд., 1H,  $\text{C}^6\text{H}_b$ ,  $J = 8.72$ ), 3.97 (т, 1H,  $\text{C}^5\text{H}_b$ ,  $J = 7.56$ ), 4.17-4.22 (м., 1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.) *анти*-форма: 23.74 ( $\text{C}^{11}$ ), 23.82 ( $\text{C}^{10}$ ), 23.88 ( $\text{C}^8$ ), 24.35 ( $\text{C}^9$ ), 48.12 ( $\text{C}^7$ ), 63.11 ( $\text{C}^6$ ), 65.72 ( $\text{C}^5$ ), 76.23 ( $\text{C}^4$ ), 111.20 ( $\text{C}^2$ ).

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].

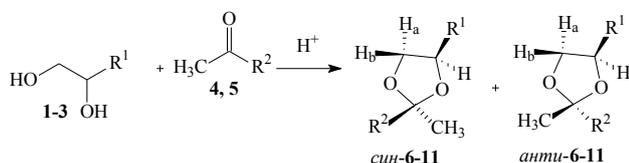


Таблица 1

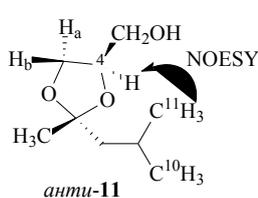
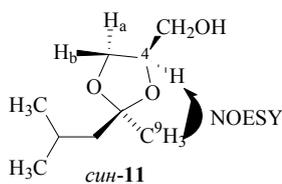
Условия синтеза\* и выход *син/анти* 1,3-диоксоланов **6-11**

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	t/ч	Выход, %	Вид нагрева
<b>6</b>	CH <sub>3</sub>		1,5	95	МВИ
			3		Термический
<b>7</b>	CH <sub>2</sub> Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	95	МВИ
			4		Термический
<b>8</b>	CH <sub>2</sub> OH		1	90	МВИ
			4		Термический
<b>9</b>	CH <sub>3</sub>		2	95	МВИ
			3		Термический
<b>10</b>	CH <sub>2</sub> Cl	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2	90	МВИ
			5		Термический
<b>11</b>	CH <sub>2</sub> 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 <sup>13</sup>С и <sup>1</sup>Н ЯМР, а так же 2D гетероядерных <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С ЯМР HSQC и HMBC методов. Для молекул соединений **6-11** в спектрах <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С ЯМР для каждого изомера наблюдается удвоенный набор сигналов одинаковой интенсивности, что свидетельствует об образовании диастереомерных пар, отличающихся положением заместителей у атомов С<sup>2</sup> 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)Н<sub>3</sub> 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)Н<sub>3</sub> или С(11)Н<sub>3</sub> для **11** и образование *анти*-конфигурации.

Отметим, что в спектрах <sup>13</sup>С 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<sup>‡</sup><sub>298</sub> составляет 73.79 см<sup>-1</sup> (0,21 ккал/моль) [21], а для 2-метил-1,3-диоксолана – 882,0 см<sup>-1</sup> (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**@5CHCl<sub>3</sub>, отвечающий главному минимуму на ППЭ, представлен на рис. 2.

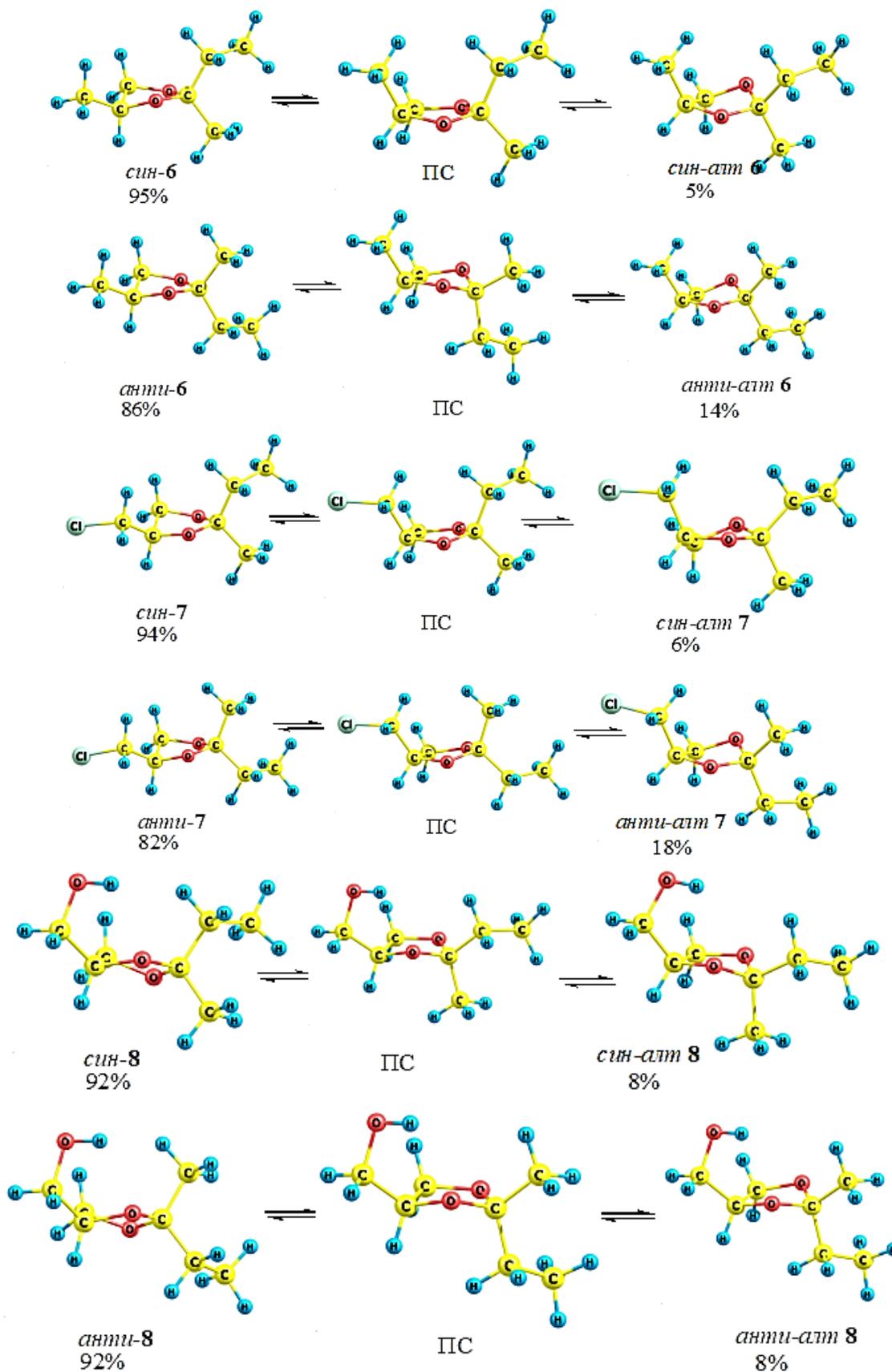
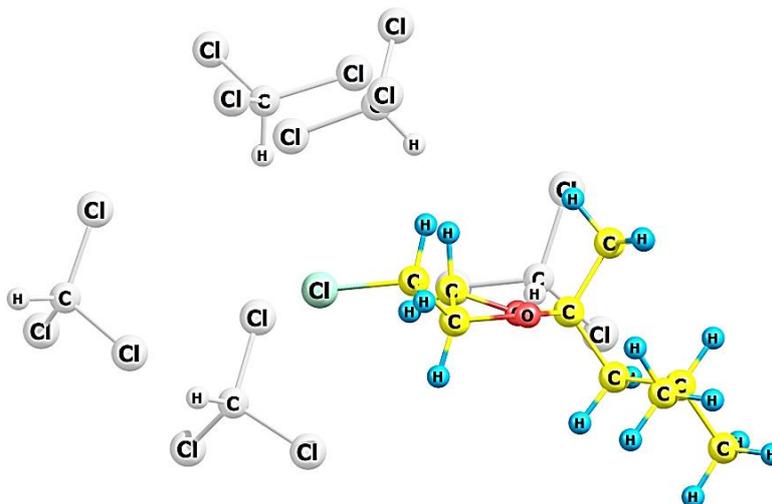


Рис. 1. Равновесие молекул стереоизомеров диоксоланов 6-8 в кластерах @10CHCl<sub>3</sub> и @5CHCl<sub>3</sub> (для соединения 7); молекулы растворителя не показаны

Рис. 2. Кластер *анти-10*@5CHCl<sub>3</sub>, 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  $\Delta G^0_{298}$ , 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.

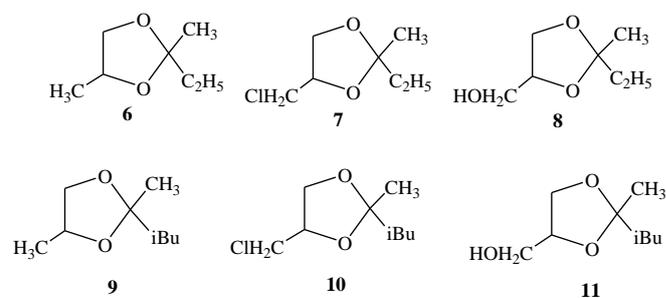


Таблица 2

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

Соединение	$\Delta G^0_{298}$	$\Delta S^0_{298}$	$\Delta G^{\ddagger}_{298}$	$\Delta S^{\ddagger}_{298}$	Заселенность, %
1	2	3	4	5	6
<b>6</b> , <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
<b>6</b> @10CHCl <sub>3</sub> ; <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
<b>7</b> , <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
<b>7</b> @5CHCl <sub>3</sub> ; <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
<b>7</b> @10CHCl <sub>3</sub> ; <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
<b>8</b> , <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
<b>8</b> @10CHCl <sub>3</sub> ; <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
<b>9</b> , <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
<b>9</b> @10CHCl <sub>3</sub> ; <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
<b>10</b> , <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

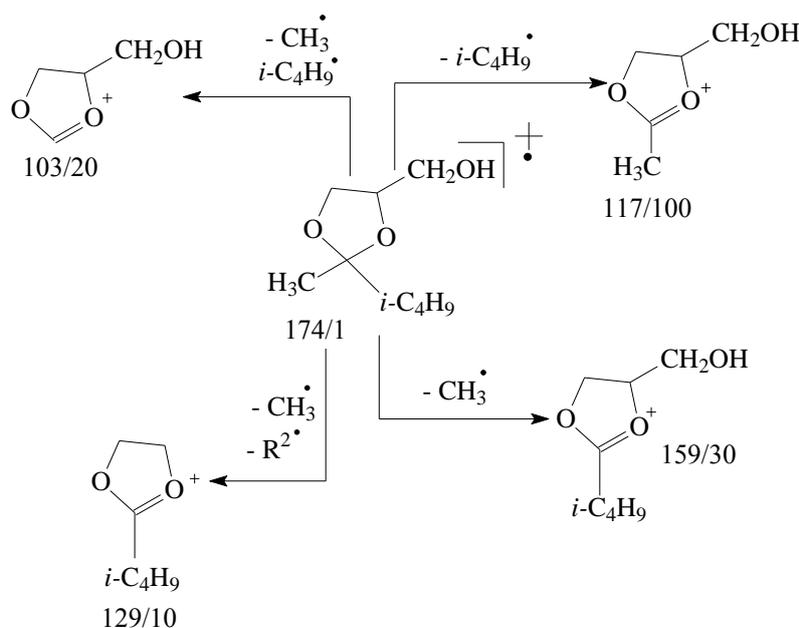
Продолжение таблицы

<b>10</b> @5CHCl <sub>3</sub> ; <i>син-анти-</i>	1,90	-10,06	2,30	-7,91	96:4
	0,78	-3,23	1,84	-5,52	79:21
<b>10</b> @10CHCl <sub>3</sub> ; <i>син-анти-</i>	0,33	0,86	2,80	-1,13	64:36
	0,11	1,04	2,16	0,47	55:45
<b>11</b> , <i>син-анти-</i>	0,67	-0,25	1,59	-4,66	76:24
	0,42	-0,90	1,38	5,13	67:33
<b>11</b> @10CHCl <sub>3</sub> ; <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**@5CHCl<sub>3</sub> и **10**@5CHCl<sub>3</sub>; для остальных диоксоланов корректными являются кластеры @10CHCl<sub>3</sub>. Все конформеры, отвечающие главному минимуму на ППЭ, пребывают в *твист*-форме с экваториальной или псевдоэкваториальной ориентацией заместителя у атома C(4) кольца

(рис. 1 и 2). Следует также отметить, что за исключением кластеров **7**@10CHCl<sub>3</sub> и **8**@10CHCl<sub>3</sub> величина  $\Delta G^0_{298}$  *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 CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> и/или R<sup>2</sup>. Максимальной интенсивностью обладают пики ионов катионов [M-R<sup>1</sup>]<sup>+</sup>, что объясняется легкостью элиминирования более длинных радикалов при C<sup>2</sup> углеродном атоме [17]. Для молекул **6**, **9** и **11** зарегистрировано наличие катионов [M-R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup>]<sup>+</sup> образованных выбросом из молекулярного ион-радикала сразу двух радикалов при C<sup>2</sup> 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-гидрокси-симетил-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., Мецеражкова 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