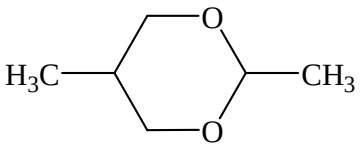
Современная теория информации в естественных науках

КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ *ТРАНС*-2,5-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА

Курамшина А.Е.[1], Бочкор С.А.[1], Кузнецов В.В.[1,2]
[1]*Уфимский государственный нефтяной технический университет*
[2]*Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН*

Интерес к структурным исследованиям 1,3-диоксанов связан как с особенностями их строения, так и с использованием в качестве реагентов тонкого органического синтеза [1-4]. Ранее [5-9] было показано, что главным минимумом на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) незамещенного, а также 2-метил- и 4,4-диметил-1,3-диоксанов является конформер *кресла* (*К*), либо экваториального *кресла* (*Ке*). Локальные минимумы соответствуют формам аксиального *кресла* (*Ка*), *1,4-твист-* (*1,4-Т*), и *2,5-твист-* (*2,5-Т*), а максимумы - конформациям *полукресла*, *софы* и несимметричной *ванны*. Аналогичная ситуация наблюдается и для ППЭ *цис*-2,5-диметил-1,3-диоксана [10]. Целью настоящей работы является исследование конформационной изомеризации молекул *транс*-2,5-диметил-1,3-диоксана (**I**) с помощью неэмпирических квантово-химических приближений RHF//STO-3G и RHF//3-21G в рамках программного обеспечения HyperChem [11].

Транс-



I

Известно [12,13], что согласно данным ЯМР ^{1}H для молекул *трансс*-2,5-диалкил-1,3-диоксанов в качестве наиболее стабильной постулируется конформация *кресла* с диэкваториальной 2e5e-ориентацией заместителей (*К 2е5е*). Нами установлено, что ППЭ соединения **I**, в отличие от незамещенного, а также 2-метил- и 4,4-диметил-1,3-диоксанов, содержит 3 минимума; их относительные энергии, а также энергии максимумов (переходные состояния, ПС) представлены в таблице.

Таблица 1.

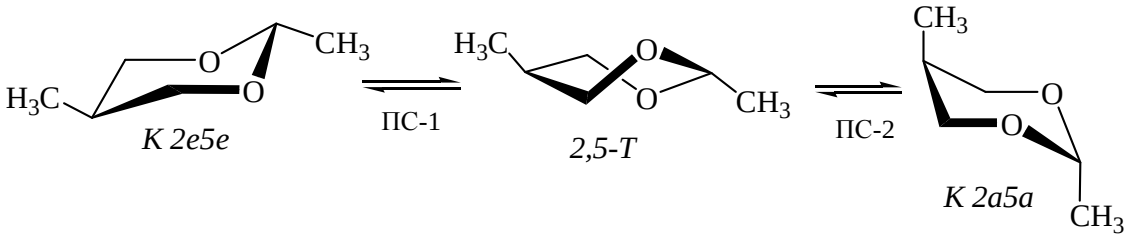
Стационарные точки на ППЭ диоксана I (ккал/моль)

Расчетные базисы	Минимумы*		Максимумы*	
	К 2а5а	*2,5-Т*	ПС-1	ПС-2
RHF//STO-3G	4.3	5.0	10.0	13.4
RHF//3-21G	2.8	3.7	7.9	8.5

*) Относительно формы *К 2е5е*

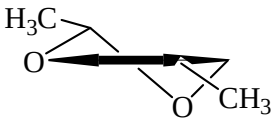
Полученные данные свидетельствуют об энергетической предпочтительности формы *К 2е5е*, что соответствует данным ЯМР ^{1}H [12,13]. Ближайший локальный минимум в рамках обоих расчетных базисов отвечает конформеру *К 2а5а*. Можно предположить, что конформационное равновесие между ними значительно смещено в сторону формы *К 2е5е*. В отличие от *цис*-изомера [10] локальный минимум *1,4-Т* в данном случае не реализуется.

Минимумы

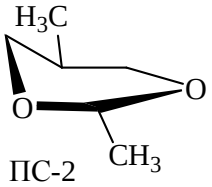


Переходные состояния

STO-3G

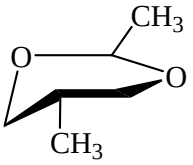


ПС-1

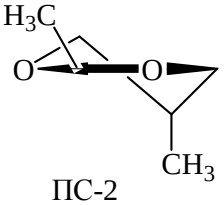


ПС-2

3-21G



ПС-1



ПС-2

Переходные состояния, или максимумы на ППЭ, отвечают конформациям *софы* и *полукресла*. В рамках обоих расчетных базисов наиболее высокий потенциальный барьер (ПС-2) реализуется между формами *2,5-Т* и *К 2а5а*.

Таким образом, анализ относительной стабильности конформеров *транс*-2,5-диметил-1,3-диоксана **I** указывает на высокую концентрацию формы *К 2е5е*. Полученный результат хорошо согласуется с известными данными ЯМР эксперимента [12,13]. Необходимо также отметить, что основная причина низкой стабильности формы *К 2а5а* связана в основном с невыгодностью аксиальной ориентации алкильного заместителя у атома С-2 в 1,3-диоксановом кольце [2,8,14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Итоги науки и техники. Технология органических веществ. Т.5. Химия и технология 1,3-диоксациклоалканов / Д.Л. Рахманкулов, Р.А. Караханов, С.С. Злотский и др. // М.: ВИНИТИ, 1979. - 288 с.
2. Внутреннее вращение молекул / под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1975. – С.355.
3. Кузнецов В.В. *ХГС*. – 2006. С.643.
4. Кузнецов В.В. *Изв. АН. Сер. хим.* - 2005. С.1499.
5. Freeman F., Uyen Do K. *J. Mol. Struct. (Theochem)*. – 2002. V.577. P.43.
6. Курамшина А.Е., Файзуллин А.А., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. *Баш. хим. ж.* – 2004. Т.11. С.81.
7. Мазитова Е.Г., Курамшина А.Е., Кузнецов В.В. *ЖОрХ*. - 2004. Т.40. С.615.
8. Курамшина А.Е., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. *ЖОрХ*. – 2006. Т.42. С.629.
9. Кузнецов В.В., Курамшина А.Е., Цеплин Е.Е., Бочкор С.А., Хвостенко О.Г. *Современные наукоемкие технологии*. – 2006. N 2. С.76.
10. Курамшина А.Е., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. *Фундаментальные исследования*. – 2008. N 11. С.77.
11. HyperChem 5.02. Trial version. www.hyper.com.
12. Самитов Ю.Ю. Атлас спектров ЯМР пространственных изомеров. Т.1. Казань: Казанский университет, 1978.
13. Eliel E., Knoeber M.C. *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. V.90. P.3444.
14. Богатский А.В., Гарковик Н.Л. *Усп. химии*. – 1968. Т.37. С.581.

Современные проблемы науки и образования

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ ИММУНИТЕТА

Петренко В.М.
Санкт-Петербургская государственная медицинская академия имени И.И.Мечникова
Санкт-Петербург, Россия

На гребне повышенного интереса к иммунитету получила распространение идея, что лимфатические сосуды (ЛС) играют вспомагательную роль в обслуживании иммунных образований. ЛС рассматриваются как придаток лимфоидной системы, к которой относят лимфатические узлы (ЛУ). В Международной анатомической терминологии (Нью-Йорк, 1998) термин «лимфатическая система» отсутствует, в разделе «Сердечно-сосудистая система» описаны лимфатические протоки и стволы, упоминаются ЛУ, но их подробное описание проводится в разделе «Лимфоидная система». В литературе не найти ее опреде-