

# СТРОЕНИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ 5,5-БИС(БРОММЕТИЛ)-2,2-ДИФЕНИЛ- 1,3-ДИОКСАНА

© 2020 г. Ш. Ю. Хажиев<sup>a</sup>, М. А. Хусаинов<sup>b</sup>, Р. А. Халиков<sup>c</sup>, В. А. Катаев<sup>c</sup>,  
Т. В. Тюмкина<sup>d</sup>, Е. С. Мещерякова<sup>d</sup>, Л. М. Халилов<sup>d</sup>, В. В. Кузнецов<sup>b, e, \*</sup>

<sup>a</sup> ПАО АНК Башнефть, 450077, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. К. Маркса 30, к. 1

<sup>b</sup> ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,  
450062, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов 1

<sup>c</sup> ФГБОУ ВО «Башкирский государственный медицинский университет»,  
450008, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Ленина 3

<sup>d</sup> ФГБУН «Институт нефтехимии и катализа РАН»,  
450075, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября 141

<sup>e</sup> ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет»,  
450008, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. К. Маркса 12

\*e-mail: kuzmaggy@mail.ru

Поступила в редакцию 04 июня 2019 г.

После доработки 19 ноября 2019 г.

Принята к публикации 22 ноября 2019 г.

Методами спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и рентгеноструктурного анализа исследовано строение 5,5-бис-(бромметил)-2,2-дифенил-1,3-диоксана. Молекулы этого соединения в кристаллическом состоянии пребывают в конформации «кресло», а в растворе при комнатной температуре – в состоянии равновесия между вырожденными по энергии инвертомерами «кресла». Величина барьера интерконверсии по данным низкотемпературного ЯМР составляет 8.9 ккал/моль. С помощью компьютерного моделирования в рамках DFT метода PBE/3ξ и в отдельных случаях riMP2/λ2 установлен маршрут интерконверсии кольца, а также расчетное значение ее потенциального барьера в различных растворителях (кластерная модель). Результаты расчета геометрии цикла соответствуют данным рентгеноструктурных измерений, а расчетная величина потенциального барьера интерконверсии согласуется с кластером, содержащим 5 молекул хлористого метилена в ближайшей сольватной оболочке молекулы исследуемого 1,3-диоксана.

**Ключевые слова:** 1,3-диоксан, рентгеноструктурный анализ, конформер, барьер интерконверсии, кластерная модель, компьютерное моделирование.

**DOI:** 10.31857/S0514749220010012

Замещенные 1,3-диоксаны являются классическими объектами конформационного анализа, а также используются в качестве реагентов тонкого органического синтеза [1–4]. Интерес к 5,5-бис-(галогенметил)аналогам обусловлен наличием дополнительных реакционных центров – атомов галогенов, способных вступать в реакции нуклеофильного замещения [5]. Конформационные свойства формалей 5,5-бис(галогенметил)-1,3-диоксанов при комнатной температуре характеризуются быстрой в шкале времен ЯМР интерконверсией цикла [6, 7],

а для 2-замещенных аналогов – преимущественной формой «кресло» с экваториальным заместителем у атома C<sup>2</sup> кольца [8–11].

Настоящая работа посвящена изучению строения и конформационных превращений неопищенного ранее 5,5-бис(бромметил)-2,2-дифенил-1,3-диоксана (**1**) с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, рентгеноструктурного анализа и апробированного для соединений этого класса [11] DFT-метода PBE/3ξ (программное обеспечение

Схема 1.

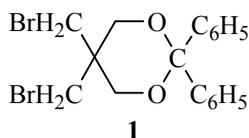
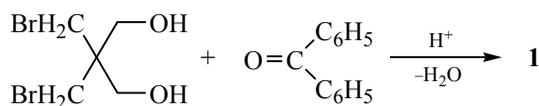


Схема 2.



ПРИРОДА [12]), а также исследованию влияния природы и числа молекул растворителя на относительные энергии минимумов и переходного состояния на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) данного соединения (кластерная модель) (схема 1).

Образец диоксана **1** получен конденсацией 2,2-бис(бромметил)-1,3-пропандиола с бензофеноном (схема 2).

Было проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов **1**. Кристаллографические детали приведены в экспериментальной части, а диоксан **1** зарегистрирован в Кембриджской базе структурных данных под номером CCDC 1880875.

Установлено, что структура молекулы кетала **1** отвечает конформации «кресло». При этом молекулы исследуемого соединения формируют нецентросимметричные триклинные кристаллы с пространственной группой  $P_{-1}$ . Согласно данным рентгеноструктурного анализа, асимметричная ячейка включает в себя 3 независимые молекулы со схожей геометрией (рис. 1, табл. 1). Для гетероатомной части гетероциклического кольца харак-

терны ожидаемые длины связей C–O (1.410–1.431 Å) и значения валентных углов, близкие к 110–114°. Торсионные углы также отвечают наблюдаемым в конформации «кресло» значениям (табл. 1) [2, 11]. Необходимо отметить, что бромметильные заместители находятся в *gash*-положении относительно друг друга (рис. 1); ранее с помощью квантово-химических расчетов [13] было показано, что такая форма отвечает минимуму энергии по сравнению с альтернативными конформациями связей углерод-галоген в замещающих группах у атома C<sup>5</sup> 1,3-диоксанового цикла.

Данные 1D и 2D спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C (табл. 2) в различных растворителях с использованием режимов NOESY, COSYHN и HSQC свидетельствуют о пребывании молекул кетала **1** при комнатной температуре в виде равновесной смеси инвертных форм. На это указывает синглетный характер метиленовых протонов дибромметильных заместителей и метиленовых протонов при магнитно-эквивалентных углеродных атомах C<sup>4</sup> и C<sup>6</sup> гетероциклического кольца. Последние в ходе проведения низкотемпературного эксперимента

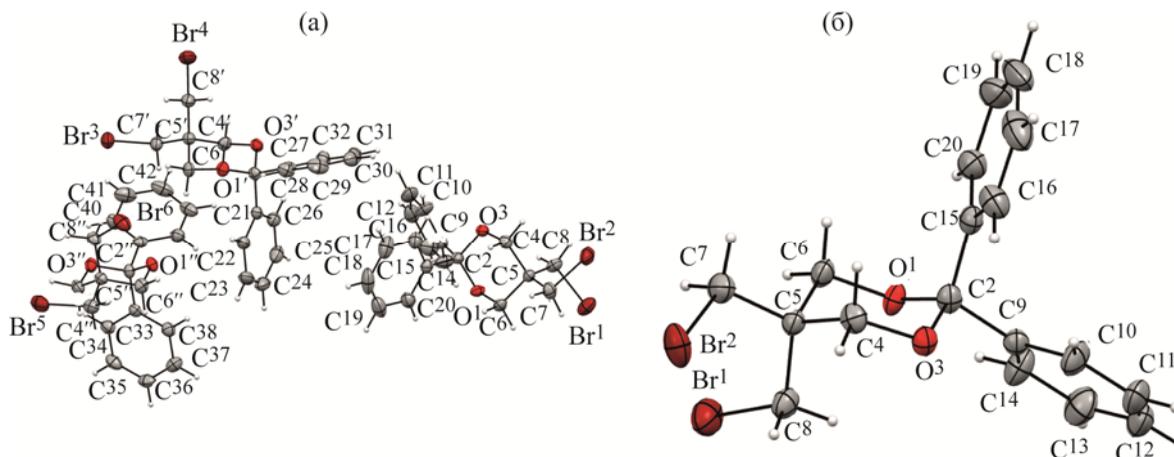


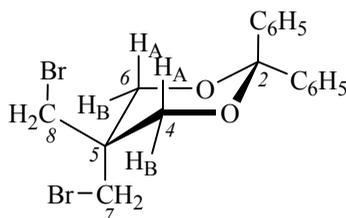
Рис. 1. Асимметричная ячейка соединения **1** с (а) 3 независимыми молекулами, (б) молекула соединения **1** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ( $p = 50\%$ ).

**Таблица 1.** Избранные длины связей, валентные и торсионные углы в молекуле диоксана **1** (данные расчета приведены для изолированной молекулы в вакууме, конформер «кресло», РВЕ/3 $\zeta$ ).

Связь	Длина связи, Å		Валентный угол	$\phi$ , град		Торсионный угол	$\tau$ , град	
	расчет	эксперимент		расчет	эксперимент		расчет	эксперимент
Br <sub>1</sub> -C <sub>8</sub>	1.987	1.944(4)	O <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	110.6	110.3(3)	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -O <sub>1</sub>	54.9	55.3(4)
C <sub>2</sub> -O <sub>1</sub>	1.432	1.410(4)	C <sub>2</sub> -O <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	113.5	114.0(3)	C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub> -O <sub>3</sub>	-54.2	-55.3(4)
C <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	1.432	1.431(4)	C <sub>2</sub> -O <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	113.7	114.1(2)	C <sub>2</sub> -O <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	56.9	58.1(4)
C <sub>4</sub> -O <sub>3</sub>	1.432	1.420(4)	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -O <sub>1</sub>	111.2	110.4(3)	C <sub>2</sub> -O <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	-58.7	-57.3(4)
C <sub>2</sub> -C <sub>9</sub>	1.529	1.516(5)	C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub> -O <sub>3</sub>	111.9	111.7(3)	C <sub>4</sub> -O <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> -O <sub>1</sub>	-55.3	-56.1(4)
C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	1.529	1.511(5)	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	105.2	104.8(3)	C <sub>6</sub> -O <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	56.4	55.5(4)

ЯМР  $^1\text{H}$  в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  расщепляются в дублет с температурой коалесценции 213 К. Соответствующее расщепление наблюдается и в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Исходя из этого, экспериментальная величина барьера интерконверсии  $\Delta G_{298}^\ddagger$  составила 8.9 ккал/моль.

Полученные результаты подтверждаются данными конформационного анализа диоксана **1** в рамках расчетных приближений РВЕ/3 $\zeta$  и для изолированной молекулы –  $\text{rM}P2/\lambda 2$ . На ППЭ этого соединения выявлены 2 минимума:

**Таблица 2.** Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  диоксана **1**.

Растворитель	Протоны	ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м.д. <sup>a</sup>	Атомы углерода	ЯМР $^{13}\text{C}$ , $\delta$ , м.д.
$\text{CDCl}_3$	$\text{CH}_2\text{Br}$	3.6 с	$\text{C}^2$	101.8
	$\text{CH}_2\text{O}$	4.0 с	$\text{C}^4, \text{C}^6$	66.5
	$\text{C}_6\text{H}_5$	7.3–7.6 м	$\text{C}^5$	38.0
			$\text{C}^7, \text{C}^8$	35.5
$\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (298 К)	$\text{CH}_2\text{Br}$	3.6 с	$\text{C}_{\text{аром.}}$	126.4–140.9
	$\text{CH}_2\text{O}$	4.0 с	$\text{C}^2$	101.6
	$\text{C}_6\text{H}_5$	7.3–7.5 м	$\text{C}^4, \text{C}^6$	66.4
			$\text{C}^5$	37.9
(213 К)	$\text{CH}_2\text{Br}$	3.6 д	$\text{C}^7, \text{C}^8$	35.6
	$\text{CH}_2\text{O}$	3.9 с	$\text{C}_{\text{аром.}}$	126.2–141.2
	$\text{C}_6\text{H}_5$	7.3–7.5 м	$\text{C}^2$	101.2
			$\text{C}^4, \text{C}^6$	66.2
ДМСО- $d_6$	$\text{CH}_2\text{Br}$	3.4 с	$\text{C}^5$	37.9
	$\text{CH}_2\text{O}$	3.9 с	$\text{C}^7, \text{C}^8$	35.3, 36.7
	$\text{C}_6\text{H}_5$	7.3–7.5 м	$\text{C}_{\text{аром.}}$	124.6–128.3
			$\text{C}^2$	100.9
$\text{C}_6\text{D}_6$	$\text{CH}_2\text{Br}$	3.1 с	$\text{C}^4, \text{C}^6$	66.6
	$\text{CH}_2\text{O}$	3.6 с	$\text{C}^5$	37.3
	$\text{C}_6\text{H}_5$	7.0–7.5 м	$\text{C}^7, \text{C}^8$	36.2
			$\text{C}_{\text{аром.}}$	125.9–141.1
	$\text{CH}_2\text{Br}$	3.1 с	$\text{C}^2$	101.9
	$\text{CH}_2\text{O}$	3.6 с	$\text{C}^4, \text{C}^6$	66.2
	$\text{C}_6\text{H}_5$	7.0–7.5 м	$\text{C}^5$	37.8
			$\text{C}^7, \text{C}^8$	35.5
			$\text{C}_{\text{аром.}}$	126.6–141.9

<sup>a</sup>с – синглет; д – дублет; м – мультиплет.

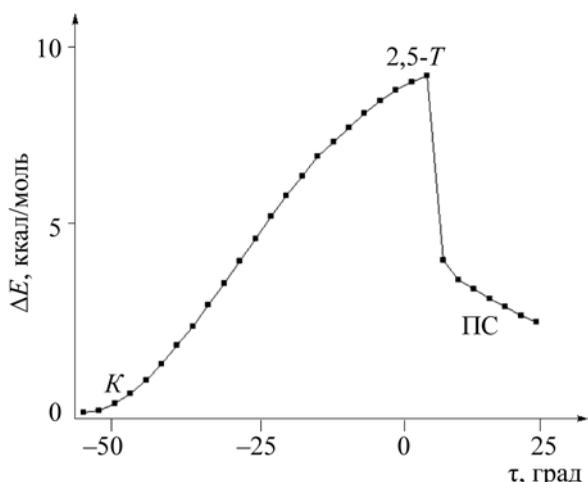


Рис. 2. Зависимость энергии кластера диоксан 1@5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> от величины торсионного угла  $\tau$  O<sup>3</sup>-C<sup>4</sup>-C<sup>5</sup>-C<sup>6</sup> при 0 К.

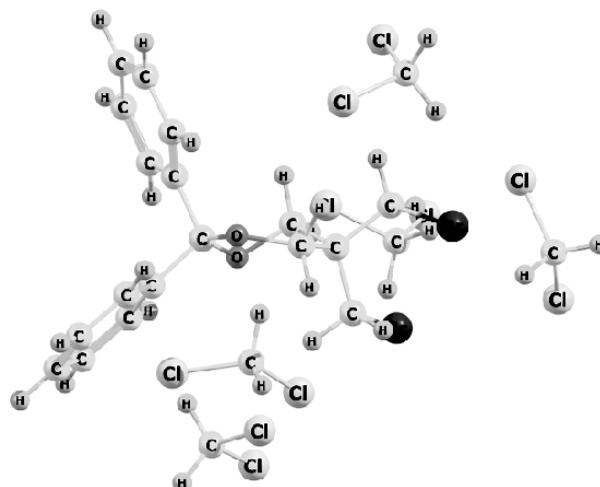


Рис. 3. Переходное состояние кластера 1@5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

«кресло» (*K*) и 2,5-твист-форма (2,5-*T*), а также переходное состояние (ПС), отвечающее конформации «полукресло» (схема 3). Расчетные значения длин связей, а также валентных и торсионных углов для конформера *K* близки к данным рентгеноструктурного эксперимента (табл. 1).

Относительные энергии всех форм, отвечающих стационарным точкам на ППЭ для изолированной

молекулы диоксана **1**, а также для кластеров с растворителями представлены в табл. 3.

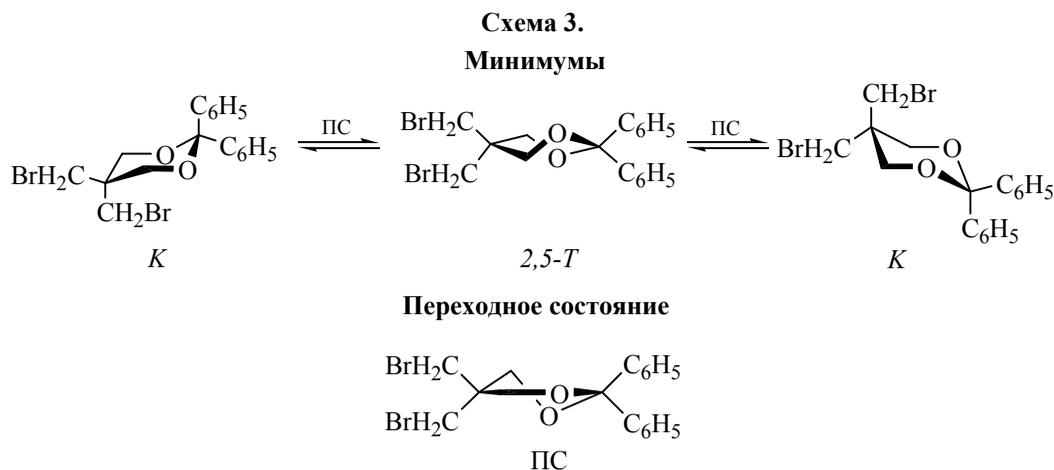
Расчетные различия в энергии между формами *K* и 2,5-*T* в кластерах с растворителем (PBE/3 $\zeta$ ,  $\Delta G_{298}^0$ ) растут по сравнению со свободной молекулой диоксана **1** (табл. 3). Возрастает также и значение высоты потенциального барьера  $\Delta G_{298}^\ddagger$ . При этом в случае кластера 1@5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> расчетный

Таблица 3. Энергетические параметры конформационных превращений молекул диоксана **1** по данным PBE/3 $\zeta$  и  $\text{giMP2}/\lambda_2^a$ .

Растворитель	Конформер (конформация)	$-E_0^b$ , Хартри	$\Delta E_0^0$ , ккал/моль ( $\Delta E_0^\ddagger$ )	$\Delta H_{298}^0$ , ккал/моль ( $\Delta H_{298}^\ddagger$ )	$\Delta G_{298}^0$ , ккал/моль ( $\Delta G_{298}^\ddagger$ )	$\Delta S_{298}^0$ , кал/моль · К ( $\Delta S_{298}^\ddagger$ )
—	<i>K</i>	5993.778232	0	0	0	0
—	2,5- <i>T</i>	5993.776440	1.12	1.21	0.41	2.67
—	(ПС)	5993.766142	(7.59)	(7.37)	(7.06)	(1.04)
—	<i>K</i> <sup>a</sup>	5990.487591	0	0	0	0
—	2,5- <i>T</i> <sup>a</sup>	5990.484313	2.06	2.14	1.23	3.04
—	(ПС) <sup>a</sup>	5990.472571	(9.04)	(9.22)	(8.60)	(2.10)
5 CHCl <sub>3</sub>	<i>K</i>	13087.561564	0	0	0	0
	2,5- <i>T</i>	13087.560206	0.85	0.91	0.78	0.43
	(ПС)	13087.550008	(7.25)	(6.98)	(7.72)	(-2.48)
5 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<i>K</i>	10790.348269	0	0	0	0
	2,5- <i>T</i>	10790.344978	2.07	2.16	0.86	4.38
	(ПС)	10790.335995	(7.70)	(7.41)	(8.33)	(-3.07)
10 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<i>K</i>	15586.918992	0	0	0	0
	2,5- <i>T</i>	15586.916788	1.38	1.38	1.78	-1.37
	(ПС)	15586.906675	(7.73)	(7.31)	(9.67)	(-7.91)
5 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	<i>K</i>	7153.408643	0	0	0	0
	2,5- <i>T</i>	7153.406458	1.37	1.36	2.45	-3.67
	(ПС)	7153.394712	(8.74)	(8.36)	(10.57)	(-7.44)

<sup>a</sup> Расчет в приближении  $\text{giMP2}/\lambda_2$ .

<sup>b</sup> С учетом ZPE.



и экспериментальные результаты достаточно близки (8.9 и 8.33 ккал/моль соответственно). Расчетная зависимость энергии данного кластера от внутрициклического торсионного угла представлена на рис. 2. Следовательно, первичная сольватная оболочка в данном случае с высокой вероятностью может содержать 5–6 молекул хлористого метилена (рис. 3). Ранее нами было показано, что вероятное число молекул растворителя в кластере с молекулами насыщенных гетероциклов – 1,3-диоксанов [14] и тетрагидро-1,3-оксазинов [15] – при стандартных условиях не должно превышать 10. При этом растворитель оказывает определенное влияние на величину  $\Delta G_{298}^\ddagger$ . Это следует как из данных табл. 3, так и из экспериментальных результатов. В частности, значение  $\Delta G_{298}^\ddagger$  для ближайшего аналога диоксана **1** – 5,5-диметил-2,2-дифенил-1,3-диоксана – в растворе  $\text{CS}_2$  составляет 9.6 ккал/моль [2].

Следует также отметить отсутствие на ППЭ промежуточного минимума (1,4-*твист*-формы), характерного для равновесия молекул незамещенного, а также 2-, 4-, 5-, 2,5- и 4,4-замещенных 1,3-диоксанов [11].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР получены на спектрометре Bruker Avance 400 (ФРГ) с рабочими частотами 400.13 ( $^1\text{H}$ ) и 100.62 ( $^{13}\text{C}$ ) МГц (растворы в  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ); внутренним стандартом является сигнал соответствующего растворителя. Все растворители ЯМР обладают чистотой 99.5–99.8% (Sigma-Aldrich).

Рентгеноструктурный анализ проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре

XCalibur Eos (США), (графитовый монохроматор,  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda$  0.71073 Å,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta_{\text{max}}$  62°). Сбор и обработка данных произведены с помощью программы CrysAlis<sup>Pro</sup> Oxford Diffraction Ltd., версия 1.171.36.20. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода локализованы в разностном синтезе Фурье и уточнены изотропно. Расчеты выполнены по программе SHELX97 [16]. Кристаллографические данные и детали рентгеноструктурного эксперимента:  $T$  293(2) К; кристаллическая система – триклинная; пространственная группа  $P\bar{1}$ ;  $a$  9.8063(5) Å,  $b$  11.4309(4) Å,  $c$  23.4002(15) Å;  $\beta$  91.837(4)°,  $V$  2559.5(2) Å<sup>3</sup>;  $Z$  6;  $\rho_{\text{выч}}$  1.659 мг/мм<sup>3</sup>;  $\mu$  4.755 мм<sup>-1</sup>;  $F(000)$  1272.0; область сканирования по  $\theta$  4.54–58.52°; область индекса отражений  $-10 \leq h \leq 12$ ,  $-13 \leq k \leq 15$ ,  $-27 \leq l \leq 29$ ; независимых отражений 11759 ( $R_{\text{int}}$  0.0289), GOOF 0.976; для отражений с  $I_{\text{hkl}} > 2\sigma(I)$   $R_1$  0.0477,  $wR_2$  0.0788; для всех отражений  $R_1$  0.1170,  $wR_2$  0.0969;  $\Delta\rho_{\text{min/max}}$  0.66/–0.74 еÅ<sup>-3</sup>.

Первоначальная оптимизация геометрии конформера «кресло» кетала **1** проводилась в рамках программного обеспечения HyperChem 8.0 (метод AM1) [17], далее – с помощью метода РВЕ/3 $\zeta$  и для свободной молекулы – приближения  $\text{gIMPr2}/\lambda_2$  (ПРИРОДА [12]). Моделирование интерконверсии цикла проводили сканированием торсионного угла  $\text{C}_{\text{SSCO}}$  в пределах  $-60 \div 25^\circ$  (рис. 2). Значения потенциальных барьеров установлены с помощью процедуры поиска ПС в рамках программного обеспечения ПРИРОДА. Принадлежность стационарных точек ППЭ к ПС подтверждалась наличием одной мнимой частоты в соответствующем гессиане, а к минимуму – отсутствием мнимых частот. Модель-

ные кластеры формировали последовательным добавлением молекул растворителя в окрестность исследуемого 1,3-диоксана с помощью программных средств HyperChem, после чего полученную систему оптимизировали в рамках РВЕ/3 $\zeta$ .

**5,5-Бис(бромметил)-2,2-дифенил-1,3-диоксан (1).** Эквимольярную смесь (0.02 моль, 5.24 г) 2,2-бис(бромметил)-1,3-пропандиола (Sigma-Aldrich) и бензальдегида (3.64 г) в 50 мл бензола кипятили в присутствии 0.1 г *n*-толуолсульфокислоты (ПТСК) с обратным холодильником до прекращения выделения воды в ловушке Дина-Старка, промывали 5%-ным раствором гидрокарбоната натрия (10 мл), затем водой (2 $\times$ 10 мл), растворитель отгоняли, а остаток дважды перекристаллизовывали из 95% EtOH. Выход продукта составил 0.85 г (10%). Температура плавления 78–79 $^{\circ}$ C.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Структурные исследования диоксана **1** проведены в Центре коллективного пользования «Агидель» при Институте нефтехимии и катализа РАН.

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках реализации проекта № 16.1969.2017/4.6.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рахманкулов Д.Л., Караханов Р.А., Злотский С.С., Кантор Е.А., Имашев У.Б., Сыркин А.М. *Итоги науки и техники. Технология органических веществ*. М.: ВИНТИ, **1979**, 5, 6.
2. *Внутреннее вращение молекул*. Ред. В.Дж. Орвилл-Томас. М.: Мир, **1977**, 355.
3. Кузнецов В.В. *ХТС*. **2006**, 42, 643–654. [Kuznetsov V.V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2006**, 42, 559–569.] doi 10.1007/s10593-006-0127-x
4. Кузнецов В.В. *Изв. АН. Сер. хим.* **2005**, 54, 1499–1507. [Kuznetsov V.V. *Russ. Chem. Bull.* **2005**, 54, 1543–1551.] doi 10.1007/s11172-006-0001-0
5. Курмаева Е.С., Чалова О.Б., Чистоедова Г.И., Лапука Л.Ф., Киладзе Т.К., Кантор Е.А., Рахманкулов Д.Л. *ЖОрХ*. **1985**, 21, 131–135.
6. Бочкор С.А., Лапука Л.Ф., Курмаева Е.С., Чалова О.Б., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. *ХТС*. **1987**, 607–608. [Bochkor S.A., Lapuka L.F., Kurmaeva E.S., Chalova O.B., Zlotskii S.S., Rakhmankulov D.L. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1987**, 23, 500–502.] doi 10.1007/BF00476374
7. Хажиев Ш.Ю., Хусаинов М.А., Кантор Е.А. *ЖОХ*. **2011**, 81, 155–156. [Khazhiev Sh.Yu., Khusainov M.A., Kantor E.A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2011**, 81, 153–154.] doi 10.1134/S1070363211010282
8. Хажиев Ш.Ю., Хусаинов М.А., Халиков Р.А., Тюмкина Т.В., Мещерякова Е.С., Халилов Л.М., Кузнецов В.В. *ЖОрХ*. **2018**, 54, 1069–1072. [Khazhiev Sh.Yu., Khusainov M.A., Khalikov R.A., Tyumkina T.V., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Kuznetsov V.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, 54, 1076–1079.] doi 10.1134/S1070428018070175
9. Хажиев Ш.Ю., Хусаинов М.А., Халиков Р.А., Тюмкина Т.В., Мещерякова Е.С., Халилов Л.М., Кузнецов В.В. *ЖОХ*. **2018**, 88, 369–374. [Khazhiev Sh.Yu., Khusainov M. A., Khalikov R.A., Tyumkina T.V., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Kuznetsov V.V. *Russ. J. Gen. Chem.* **2018**, 88, 397–402.] doi 10.1134/S1070363218030040
10. Хажиев Ш.Ю., Хусаинов М.А., Халиков Р.А., Тюмкина Т.В., Мещерякова Е.С., Халилов Л.М., Кузнецов В.В. *ЖОХ*. **2019**, 89, 197–201. [Khazhiev Sh.Yu., Khusainov M.A., Khalikov R.A., Tyumkina T.V., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Kuznetsov V.V. *Russ. J. Gen. Chem.* **2019**, 89, 199–203.] doi 10.1134/S0044460X19020057
11. Кузнецов В.В. *ЖОрХ*. **2014**, 50, 1247–1265. [Kuznetsov V.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, 50, 1227–1246.] doi 10.1134/S1070428014090012
12. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. *Изв. РАН. Сер. хим.* **2005**, 804–810. [Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A. *Russ. Chem. Bull.* **2005**, 54, 820–826.] doi 10.1007/s11172-005-0329-x
13. Хажиев Ш.Ю., Хусаинов М.А., Кантор Е.А. *ЖОрХ*. **2011**, 47, 454–456. [Khazhiev Sh.Yu., Khusainov M.A., Kantor E.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, 47, 450–452.] doi 10.1134/S1070428011030225
14. Раскильдина Г.З., Спирихин Л.В., Злотский С.С., Кузнецов В.В. *ЖОрХ*. **2019**, 55, 601–607. [Raskildina G.Z., Spirikhin L.V., Zlotskij S.S., Kuznetsov V.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, 55, 502–507.] doi 10.1134/S1070428019040146
15. Кузнецов В.В. *ЖСХ*. **2018**, 59, 1425–1430. [Kuznetsov V.V. *Russ. J. Struct. Chem.* **2018**, 59, 1374–1380.] doi 10.26902/JSC20180617
16. Sheldrick G. M. *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112–122. doi 10.1107/S0108767307043930
17. HyperChem 8.0. <http://www.hyper.com>.

## Structure and Conformational Analysis of 5,5-Bis(bromomethyl)-2,2-diphenyl-1,3-dioxane

Sh. Yu. Khazhiev<sup>a</sup>, M. A. Khusainov<sup>b</sup>, R. A. Khalikov<sup>c</sup>, V. A. Kataev<sup>c</sup>,  
T. V. Tyumkina<sup>d</sup>, E. S. Mesheryakova<sup>d</sup>, L. M. Khalilov<sup>d</sup>, and V. V. Kuznetsov<sup>b, e, \*</sup>

<sup>a</sup> PAO ANK Bashneft, 450077, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, ul. K. Maksa 30, k. 1

<sup>b</sup> Ufa State Petroleum Technological University,  
450062, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, ul. Kosmonavtov 1

<sup>c</sup> Bashkir State Medical University, 450008, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, ul. Lenina 3

<sup>d</sup> Institute of Petrochemistry and Catalysis of Russian Academy of Science,  
450075, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, pr. Oktyabrya 141

<sup>e</sup> Ufa State Aviation Technical University, 450008, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, ul. K. Marksa 12  
\*e-mail: kuzmaggy@mail.ru

Received June 4, 2019; revised November 19, 2019; accepted November 22, 2019

The structure of 5,5-bis(bromomethyl)-2,2-diphenyl-1,3-dioxane was investigated using NMR <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and X-ray data. Molecules of this compound in crystalline phase have a *chair* conformation and in solution at room temperature are in the equilibrium state between two degenerated in energy *chair* invertomers. According to the low-temperature NMR result the barrier of interconversion is 8.9 kcal/mol. The route and the calculative barrier of ring interconversion in different solvents (cluster model) were established by the computer simulation using DFT approach PBE/3ξ and in certain cases by riMP2/λ2. Results of geometry calculation correspond to the X-ray data and the calculative value of interconversion barrier quite agrees with cluster that contains 5 molecules of methylene chloride in the nearest solvate shell of investigated 1,3-dioxane.

**Keywords:** 1,3-dioxane, X-ray analysis, conformer, barrier of interconversion, cluster model, computer simulation