

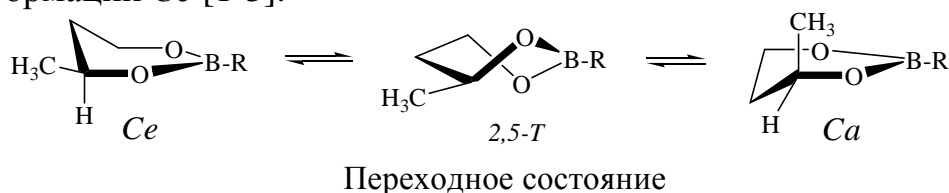
Конформационный анализ 2-замещенных-4-метил-1,3,2-диоксаборинанов

О.Ю.Валиахметова, С.А. Бочкор, В.В. Кузнецов

Уфимский государственный нефтяной технический университет
e-mail: kuzmaggy@mail.ru

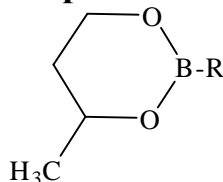
Интерес к строению циклических эфиров борных кислот обусловлен электронными и стерическими внутримолекулярными взаимодействиями, вызванными присутствием электронодефицитного атома бора и электронодонорных гетероатомов кислорода в одной молекуле [1-3]. Поверхность потенциальной энергии (ППЭ) таких молекул содержит минимумы, отвечающие конформерам *софы* с различной ориентацией заместителей в углеродной части кольца (*Ce*, *Ca*) и максимум, соответствующий 2,5-*твист*-форме (2,5-*T*). Целью настоящей работы является изучение влияния характера заместителя у атома бора на относительную выгодность форм *Ce* и *Ca* и высоту потенциального барьера перехода между ними на примере конформационной изомеризации 2-замещенных-4-метил-1,3,2-диоксаборинанов (**I-XVIII**) методом Хартри-Фока с помощью полуэмпирических AM1 и PM3 приближений в рамках программного обеспечения HyperChem [4].

Данные спектроскопии ЯМР ^1H при комнатной температуре однозначно указывают на пребывание молекул исследуемых соединений в преимущественной конформации *Ce* [1-3].



Результаты расчета ППЭ исследуемых эфиров представлены в таблице. Данные PM3 свидетельствуют о почти вырожденном по энергии характере минимумов *Ce* и *Ca* и об относительно слабой зависимости величины потенциального барьера инверсии (ΔE^\ddagger) от характера заместителя у атома бора. Согласно AM1 повышение электронодонорной способности группы R, отражаемое изменением величины заряда на атоме бора (q_B), понижает значение ΔE^\ddagger . Наиболее заметно этот эффект проявляется в случае эфиров **V-VIII** и **XVII**, где он обусловлен эффективным взаимодействием n-электронных пар гетероатомов с вакантной орбиталью бора. Однако в ряде случаев, например для галогензамещенных эфиров **X-XIII**, наблюдаются вторичные эффекты, связанные с увеличением стерического объема заместителя и ослаблением его мезомерного влияния из-за больших различий в энергии взаимодействующих орбиталей [1,2]. Для эфиров **I-III** увеличение размера заместителя у бора приводит к определенному снижению величины потенциального барьера инверсии. Необходимо также отметить отсутствие заметного влияния электронного и стерического характера заместителя R на относительную стабильность форм *Ce* и *Ca*.

Энергетические параметры инверсии цикла эфиров I-XVIII (ккал/моль)



№№	R	Метод	q _B	ΔE	ΔE [‡]
I	H	AM1	0.16	0.3	3.7
		PM3	0.22	-0.02	3.3
II	CH ₃	AM1	0.19	0.3	3.5
		PM3	0.23	-0.04	3.2
III	iC ₄ H ₉	AM1	0.20	0.3	3.4
		PM3	0.23	-0.02	3.4
IV	OH	AM1	0.22	0.3	3.2
		PM3	0.30	-0.08	3.6
V	OCH ₃	AM1	0.23	0.3	3.1
		PM3	0.30	-0.07	3.3
VI	ONa*	AM1	0.18	0.5	1.9
VII	NH ₂	AM1	0.23	0.3	1.6
		PM3	0.15	-0.08	3.1
VIII	N(CH ₃) ₂	AM1	0.27	0.3	1.3
		PM3	0.20	-0.08	3.2
IX	SH	AM1	0.08	0.3	3.2
		PM3	0.19	-0.07	3.1
X	F	AM1	0.30	0.3	3.4
		PM3	0.30	-0.08	3.6
XI	Cl	AM1	0.23	0.3	3.0
		PM3	0.23	-0.07	3.3
XII	Br	AM1	0.16	0.3	3.1
		PM3	0.25	-0.08	3.4
XIII	I	AM1	0.07	0.3	3.5
		PM3	0.18	-0.05	3.3
XIV	CH=CH ₂	AM1	0.23	0.3	3.4
		PM3	0.27	-0.05	3.3
XV	C≡CH	AM1	0.33	0.3	3.4
		PM3	0.38	-0.06	3.6
XVI	C ₆ H ₅	AM1	0.25	0.3	3.3
		PM3	0.29	-0.08	3.3
XVII	OC ₆ H ₅	AM1	0.24	0.2	2.8
		PM3	0.31	-0.07	3.6
XVIII	NO ₂	AM1	0.26	0.3	3.1
		PM3	0.10	-0.1	3.4

*Расчет методом PM3 невозможен из-за отсутствия параметров для атома натрия.

1. Грень А.И., Кузнецов В.В. Химия циклических эфиров борных кислот. Киев: Наукова думка, 1988. – 160 с.
2. Кузнецов В.В. Автореф. дисс. докт. хим. наук. Уфа, 2002. – 47 с.
3. Rossi K., Pihlaya K. // Acta Chem. Scand. – 1985. – V. B 39, N 8. – P.671.
4. HyperChem 7.01. Trial version. www.hyper.com.