

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ 2,4-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНОВ

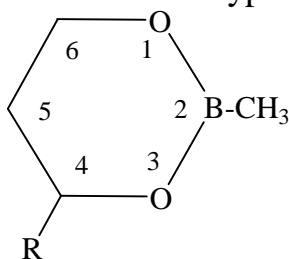
Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В.

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Уфа, Россия

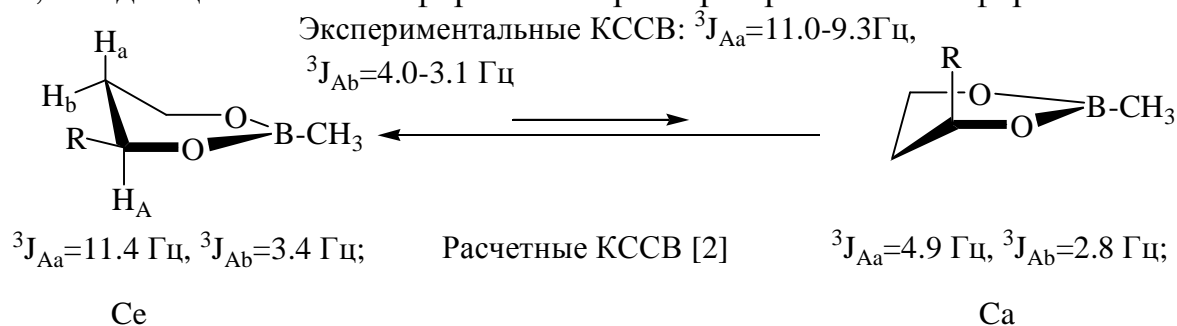
kuzmaggy@mail.ru

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]. Известно, что поверхность потенциальной энергии (ППЭ) таких молекул содержит минимумы, отвечающие конформерам *софы* с различной ориентацией заместителей в углеродной части кольца (*Се*, *Са*) и максимум, соответствующий 2,5-*твист*-форме (2,5-*T*) [4-6]. Целью настоящей работы является конформационный анализ 2,4-замещенных 1,3,2-диоксаборинанов **1-3** (выявление минимумов и максимумов на ППЭ и барьеров перехода между ними) с использованием спектроскопии ЯМР ^1H и компьютерного моделирования конформационной изомеризации методом Хартри-Фока в рамках эмпирического (MM+), полуэмпирических (AM1 и PM3) и неэмпирических (STO-3G, 3-21G) приближений (программное обеспечение HyperChem [7]).



R=CH₃ (**1**), C₅H₁₁ (**2**), C₆H₁₃ (**3**)

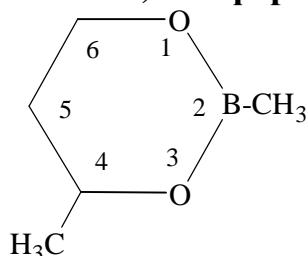
Для молекул 4-алкил-1,3,2-диоксаборинанов, благодаря снижению числа несвязанных взаимодействий из-за плоской конфигурации тригонального атома бора, можно ожидать более высокого – по сравнению с однотипно замещенными 1,3-диоксанами - содержания альтернативного конформера. Это должно отразиться на параметрах конформационного равновесия (значения свободной конформационной энергии заместителя у атома C⁴ ΔG^0 и расчетной высоты активационного барьера ΔE^\ddagger). Данные настоящей работы показывают, что для циклических эфиров **1-3** характерна равновесная форма *Се*.



На примере эфира **1** показано (ММ+), что наиболее оптимальный маршрут инверсии кольца связан с изменением (сканированием) торсионного угла 1-6-5-4 (табл.1). Сканирование углов 1-2-3-4 и 3-4-6-1 к инверсии не ведет.

Таблица 1

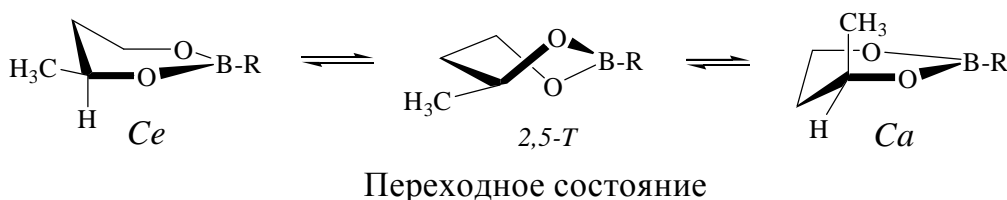
Барьеры инверсии (ккал/моль) конформеров Се↔Са эфира (1)



Угол	2-3-4-5	3-4-5-6	1-6-5-4	2-1-6-5	2-3-5-6
ΔE^\ddagger	8.2	7.4	7.0	7.4	8.6
ПС	2,5-Т	2,5-Т	2,5-Т	2,5-Т	2,5-Т
Угол	2-1-5-4	2-1-6-4	2-3-4-6	1-2-3-5	4-5-6-2
ΔE^\ddagger	9.1	18.6	17.0	36.4	9.8
ПС	2,5-Т	2,5-Т	2,5-Т	C*	2,5-Т

* Конформация *софы* с планарным фрагментом 3-4-5-6.

Оптимальный маршрут инверсии включает переходное состояние (ПС), отвечающее форме 2,5-Т.



Величина ΔE^\ddagger эфира **1**, рассчитанная различными методами (табл.2), несколько меньше, чем у 2,5-диметиланалога [8]; это, наряду со снижением ΔG^0 группы C⁴-CH₃ по сравнению с аналогичной величиной в 1,3-диоксанах [9], свидетельствует о более высокой конформационной гибкости молекул соединения **1**.

Расчет ΔE^\ddagger выполнен с помощью методов AM1 и ab initio в рамках алгоритмов собственных значений (СЗ) и реакционных карт (РК) [7], при этом данные AM1 отличаются более низким барьером активации (табл.2). Следует отметить, что для молекул шестичленных циклических борных эфиров характерны достаточно невысокие – по сравнению с однотипно замещенными 1,3-диоксанами - значения барьеров активации, составляющие в случае алкилзамещенных аналогов 7-8 ккал/моль [5].

Важной характеристикой формы цикла являются параметры складчатости Зефирова-Палюлина-Дашевской [10]. Их расчет для ПС эфира **1** с использованием геометрических данных метода 3-21G показал, что полученные значения ($s=0.63$, $\Theta=91.0^\circ$, $\Psi=28.5^\circ$), близки к характеристикам классической *твист*-формы ($\Theta=90^\circ$, $\Psi=30^\circ$) [10].

Параметры конформационного равновесия (ккал/моль) циклических эфиров 1-3

№	Метод расчета	ΔE	ΔE^\ddagger	ΔG^0	Эксперимент. ΔG^0 в 1,3-диоксанах
1	MM+	0.8	7.0	0.7	2.72-2.92 [9]
	AM1	0.3	3.5		
	STO-3G	0.9	6.8		
	3-21G	0.6	8.1		
2	MM+	1.2	7.1	1.4	-
	AM1	0.2	-		
3	MM+	1.2	7.1	1.4	-
	AM1	0.2	-		

Для расчета значений ΔE^\ddagger молекул эфиров **2** и **3** методом MM+ в качестве реакционной координаты, определяющей маршрут инверсии, использован торсионный угол 1-6-5-4. Конформационный объем заместителей в этих соединениях заметно превышает размеры метильной группы, что приводит к определенному увеличению величины ΔG^0 для эфиров **2** и **3**. Однако существенных различий в значениях ΔE^\ddagger соединений **1-3** не наблюдается; это также свидетельствует о повышенной конформационной гибкости молекул 4-алкил-1,3,2-диоксаборинанов.

Литература

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.В 39, N 8. – P.671.
4. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Баш. хим. журн. – 2004. – Т. 11, №1 . – С.79.
5. Кузнецов В.В., Новиков А.Н. // Химия гетероцикл. соединений. - 2003. - №2. – С.295.
6. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Фундаментальные исследования. – 2005. - № 3. – С.38.
7. HyperChem 7.01. Trial version. www.hyper.com.
8. Кузнецов В.В., Новиков А.Н. Рублев И.С. Марколенко П.Ю. // Химия гетероцикл. соединений. – 2003. - №3. – 426.
9. Гиттинс В.М., Уин-Джонс Е., Уайт Р.Ф. // в кн. Внутреннее вращение молекул / под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. – М.: Мир, 1977. – С.352.
10. Zefirov N.S., Palyulin V.A., Dashevskaya E.E. // J. Phys. Org. Chem. – 1990. - V.3, №3. - P.147.