## КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНОВ

О.Ю. Валиахметова<sup>1</sup>, С.А. Бочкор<sup>1</sup>, В.В. Кузнецов<sup>2</sup>

 $^{1}$  Уфимский государственный нефтяной технический университет

Интерес к циклическим эфирам борных кислот с гетероатомами кислорода - 1,3-диокса-2-борациклоалканам — обусловлен все более возрастающим значением этих соединений в тонком органическом синтезе (получение энантиомерных спиртов и полиенов), комплексом практически полезных свойств (биологически активные вещества, ингибиторы коррозии, компоненты полимерных и горюче-смазочных материалов), а также особенностями строения (электронные и стерические внутримолекулярные взаимодействия) [1-6]. Последнее в немалой степени обусловлено присутствием электроно-дефицитного атома бора и электроно-донорных гетероатомов кислорода в одной молекуле [1,2].

Известно, что поверхность потенциальной энергии (ППЭ) молекул шестичленных борных эфиров – 1,3,2-диоксаборинанов – содержит один или два (для замещенных аналогов) минимума – конформеры  $co\phi$ ы (C) – и один максимум – форму 2,5-mвисm (2,5-T), а конформационная изомеризация в отличие от неборных аналогов – 1,3-диоксанов - предполагает однобарьерный переход между минимумами [2,5-9].

Ранее [10,11] нами была подробно изучена применимость квантово-химических методов к определению структурных и геометрических характеристик циклических борных эфиров. Целью настоящей работы является исследование маршрута конформационной изомеризации молекул модельных 4-замещенных 1,3,2-диоксаборинанов **1-6** с помощью полуэмпирического (АМ1) и неэмпирических (RHF//STO-3G, RHF//3-21G) методов в рамках программного обеспечения HyperChem [12].

 $<sup>^{2}</sup>$ Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра PAH

Известно [1,2.5,6], что главным минимумом на ППЭ эфиров **1-4** является экваториальный конформер  $co\phi$ ы (Ce). Нами обнаружено, что конформационная изомеризация между минимумами Ce и Ca (аксиальный конформер софы) может проходить по двум маршрутам, включающим переходные состояния 2,5-Te и 2,5-Ta.

Относительная стабильность минимумов и максимумов на ППЭ эфиров 1-6 (ккал/моль)

~		(RRash Mostb		+
Соединение	Метод расчета	ΔE*	$\Delta\Delta { m E}^{ eq}*$	$\Delta \mathrm{E}^{\neq}$
1	AM1	0.3	0.02	3.7
	STO-3G	0.9	0.4	7.0 - 8.0
	3-21G	0.6	0.1	8.3 - 8.4
2	AM1	1.8	0.4	4.1 - 4.5
	STO-3G	3.5	1.1	6.9 - 8.0
	3-21G	3.8	2.0	8,0 - 10.0
3	AM1	0.3	0.04	3.8
	STO-3G	1.0	0.6	6.9 – 7.5
	3-21G	0.7	0.4	8.2 - 8.6
4	AM1	0.3	0.06	3.9
	STO-3G	1.0	1.0	7.2 - 8.2
	3-21G	0.1	1.3	8.6 – 9.9
5	AM1	0.1	-0.1	3.7 - 3.8
	STO-3G	0.7	0.2	7.1 - 7.3
	3-21G	0.5	0.3	8.5 - 8.8
6	AM1	-0.7	-0.8	3.7 - 4.5
	STO-3G	-0.3	0	7.4
	3-21G	-2.1	-1.4	9.1 - 10.4

<sup>\*)</sup> Отрицательные значения свидетельствует о более стабильных формах Са либо 2,5-Та

Полученные данные (таблица) свидетельствуют об энергетической предпочтительности формы 2,5-Te для эфиров **1-5.** При этом различия в энергии между переходными состояниями 2,5-Te и 2,5-Ta ( $\Delta\Delta E^{\neq}$ ) в зависимости от метода расчета и характера заместителя R составляют от 0.1 и менее до 2.0 ккал/моль. Как и следовало ожидать, увеличение конформа-

ционного размера алкильного заместителя (эфиры **1-3**) приводит к возрастанию  $\Delta E$  и  $\Delta \Delta E^{\neq}$ . При этом метильная и пентильная группы достаточно схожи между собой. Уменьшение конформационного объема R за счет появления двойной связи (эфир **5**) обуславливает уменьшение значений  $\Delta E$  и  $\Delta \Delta E^{\neq}$ . В случае 4-этинил-1,3,2-диоксаборинана (**6**) аксиальная ориентация заместителя R становится более предпочтительной. Выигрыш в энергии между формами Ce и Ca достигает 2.1 ккал/моль в пользу последней (RHF//3-21G). Максимум – форма 2,5-Ta — в этом случае также более стабильна, чем 2,5-Te. Во всех случаях характер заместителя R слабо влияет на высоту потенциального барьера  $\Delta E^{\neq}$ .

Таким образом, детальный анализ конформационных превращений 4-замещенных 1,3,2-диоксаборинанов указывает на два различных маршрута конформационного перехода  $Ce \leftrightarrow Ca$ ; их относительный вклад определяется стерическими и электронными характеристиками заместителя у атома C-4 гетероциклического кольца.

## Литература

- 1. Грень А.И., Кузнецов В.В. *Химия циклических эфиров борных кислот*, Наукова думка, Киев, 1988. 160 с.
- 2. Кузнецов В.В. Синтез, конформационный анализ и химические превращения циклических борных эфиров диолов и аминоспиртов, Дис. докт. хим. наук, Уфа, 2002.
- 3. Kliegel W. *Die Pharmazie*, **27**, 1 (1972).
- 4. Кузнецов В.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 7. С.1499-1507.
- 5. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // *Современные наукоемкие технологии* 2006. №2. С. 72-74.
- 6. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // *Башкир. хим. журн.* 2004. Т.11, №1. С.79-80.
- 7. Курамшина А.Е., Файзуллин А.А., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // *Башкир. хим. журн.* 2004. Т.11, №1. С.81-82.
- 8. Мазитова Е.Г., Курамшина А.Е., Кузнецов В.В. // ЖОрХ 2004. Т.40, №4. С. 615-616.
- 9. Курамшина А.Е., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // *Фундаментальные исследования* 2006. № 3. С.87-88.
- 10. Кузнецов В.В. // Журн. структ. химии. 2001. Т.42, №3. С.591-597.
- 11. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // *Современные наукоемкие технологии* 2006. №2. С. 71-72.
- 12. HyperChem 5.02. Trial version. www.hyper.com.