

# ОТНОСИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОНФОРМЕРОВ

## 2-МЕТИЛ-5-НИТРО-1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНА

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

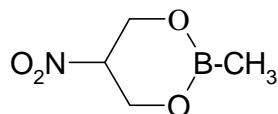
<sup>1</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет

<sup>2</sup>Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН

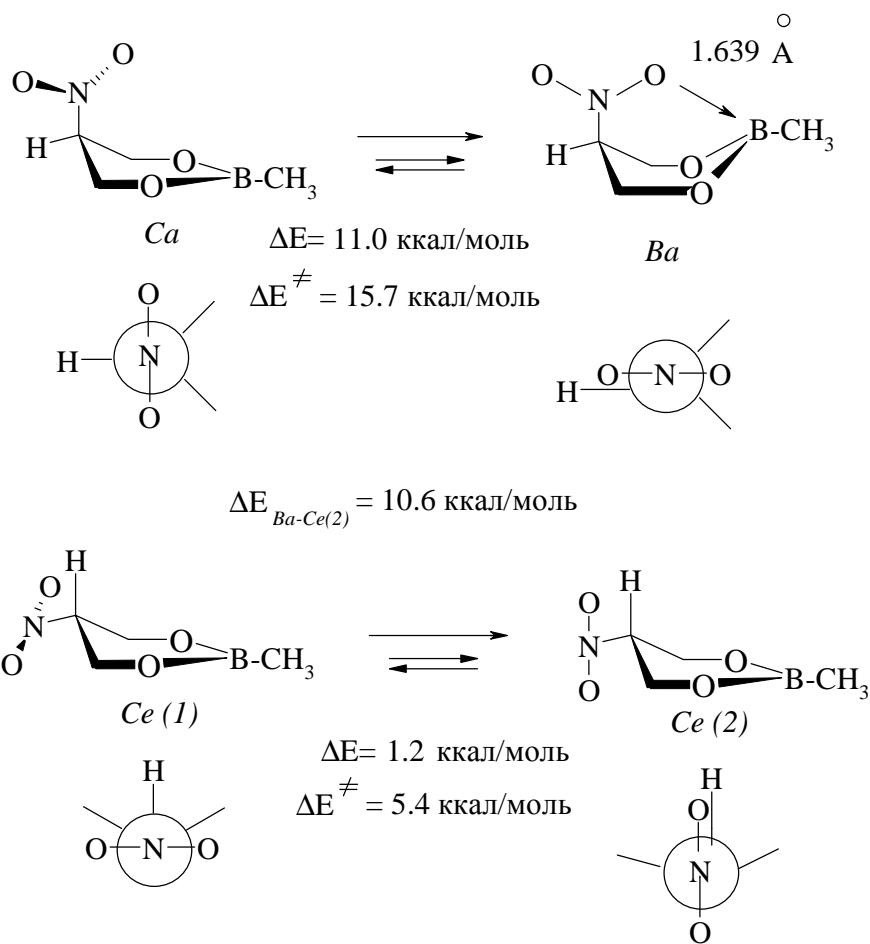
Шестичленные циклические эфиры борных кислот – замещенные 1,3,2-диоксаборинаны – являются удобными модельными соединениями для изучения влияния гетероатомов на изменение конформационных характеристик гетероаналогов циклогексана [1,2]. Особый интерес представляют эфиры, содержащие полярные заместители в углеродной части кольца, поскольку присутствие электроно-дефицитного атома бора и электроно-донорных гетероатомов кислорода в одной молекуле способствует в этом случае реализации различных типов несвязанных внутримолекулярных взаимодействий, активно влияющих на конформационное поведение молекулы в целом [3].

Ранее [1-5] нами было показано, что поверхность потенциальной энергии (ППЭ) молекул 1,3,2-диоксаборинанов содержит один или два (для замещенных аналогов) минимума – конформеры *софы* (*C*) – и один максимум – форму *2,5-твист* (*2,5-T*). Была подробно изучена применимость квантово-химических методов к определению структурных и геометрических характеристик циклических борных эфиров [6,7]. Известно также [1-3,8], что главным минимумом на ППЭ эфиров 2,5-диалкил-1,3,2-диоксаборинанов является экваториальный конформер *софы* (*Se*). Однако, в случае 2-алкил-5-нитро-1,3,2-диоксаборинанов согласно данным ЯМР <sup>1</sup>H [8], а также результатам рентгеноструктурных [9] и дипольных измерений [10] реализуется аксиальная форма *софы* (*Ca*). В то же время полуэмпирические квантово-химические расчеты указывают на относительную выгодность конформера *Se* [11], что явно противоречит результатам эксперимента.

Для разрешения выявленного противоречия нами с помощью неэмпирических приближений RHF//STO-3G, 3-21G, 6-31G(d) и 6-31G(d,p) в рамках программного обеспечения HyperChem [12] исследована относительная устойчивость конформеров 2-метил-5-нитро-1,3,2-диоксаборинана.

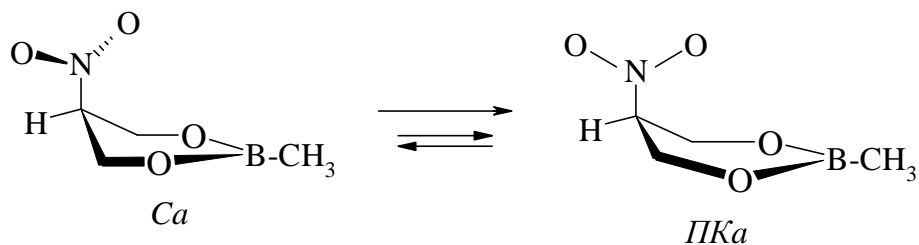


В первую очередь с помощью метода RHF//STO-3G была изучена стабильность различных ротамеров внутреннего вращения нитрогруппы как для аксиальной, так и для экваториальной форм. В обоих случаях были выявлены два ротамера.



Нетрудно видеть, что в случае аксиального конформера биссектральный ротамер *Ba* заметно стабильнее ортогональной формы *Ca*. Данные рентгеноструктурных измерений циклического фенилборного эфира бис(оксиалкил)нитрона подтверждают возможность существования такой структуры с экспериментально установленной длиной координационной связи  $O \rightarrow B$  1.604 Å [13], весьма близкой к расчетному значению этой величины (1.639 Å).

Однако при использовании приближений 6-31G(d) и 6-31G(d,p) ротамер *Ba* не реализуется; в этом случае помимо конформера *Ca* ППЭ содержит форму *полукресла ПКa*. В рамках метода 3-21G реализуется только форма *ПКa*.



Результаты расчетов относительной стабильности аксиальной и экваториальной форм исследуемого соединения в виде смеси ротамеров представлены в таблице.

### Относительная устойчивость конформеров 2-метил-5-нитро-1,3,2-диоксаборинана

Методы расчета	$\Delta E$ (ккал/моль)*	
	<i>Ca-Ce(2)</i>	<i>Ba-Ce(2)</i> либо <i>PKa-Ce(2)</i>
STO-3G	-0.7	10.6
3-21G	-	1.8
6-31G(d)	-0.5	0.3
6-31G(d,p)	-2.1	-1.3

\*) Отрицательные значения свидетельствуют о большей выгодности экваториальной формы

Таким образом, учет существования ротамеров показывает, что в рамках большинства использованных расчетных приближений аксиальная форма более выгодна, чем экваториальная за счет стабилизирующих внутримолекулярных взаимодействий в гетероатомной части кольца, что свидетельствует в пользу смещения конформационного равновесия в сторону аксиального конформера.

### Литература

1. Грень А.И., Кузнецов В.В. *Химия циклических эфиров борных кислот*. Киев: Наукова думка, 1988. – 160 с.
2. Кузнецов В.В. *Синтез, конформационный анализ и химические превращения циклических борных эфиров диолов и аминокспиртов*. Дис. докт. хим. наук, Уфа, 2002.
3. Кузнецов В.В. В кн. *Успехи органического катализа и химии гетероциклов*. М.: Химия, 2006. – С.336-355.
4. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // *Современные наукоемкие технологии* – 2006. - №2. – С. 72-74.
5. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // *Башкир. хим. журн.* 2004. – Т.11, №1. – С.79-80.
6. Кузнецов В.В. // *Журн. структ. химии*. – 2001. – Т.42, №3. – С.591-597.
7. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // *Современные наукоемкие технологии* – 2006. - №2. – С. 71-72.
8. Кузнецов В.В., Захаров К.С., Петровский И.В., Грень А.И. // *Химия гетероцикл. соединений*. – 1990. - №8. – С.1107-1109.
9. Kliegel W., Preu L., Rettig S.J., Trotter J. // *Can. J. Chem.* – 1986. – V.64, №9. – P.1855-1858.
10. *Urbański T.* // *J. Sci. and Ind. Res.* – 1974. – V.33, N 3. - P.124-130.
11. Кузнецов В.В., Бочкор С.А. // *Химия гетероцикл. соединений*. – 1999. - №8. – 1065-1072.
12. HyperChem 5.02. Trial version. www.hyper.com.
13. Kliegel W., Preu L., Rettig S.J., Trotter J. // *Can. J. Chem.* – 1985. – V.63, №2. – P.509-515.