

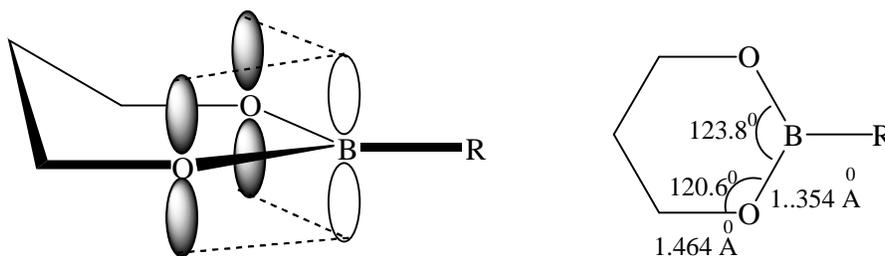
ОЦЕНКА КОНФОРМАЦИОННОЙ СТАБИЛЬНОСТИ КОМПЛЕКСА: 2-МЕТИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНАН – МОЛЕКУЛА ВОДЫ

О.Ю. Валиахметова¹, С.А. Бочкор¹, В.В. Кузнецов^{1,2}

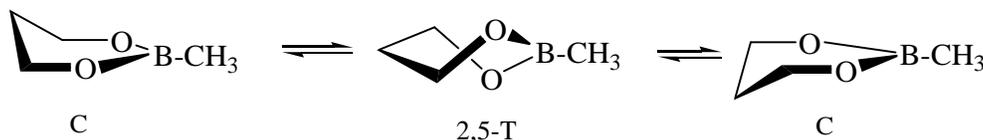
¹Уфимский государственный нефтяной технический университет

²Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН

Известно, что шестичленные циклические эфиры борных кислот – 1,3,2-диоксаборинаны – являются ценными реагентами тонкого органического синтеза, могут использоваться в качестве добавок к моторному топливу, присадок к смазочным маслам, ингибиторов коррозии, пластификаторов, и потенциальных биологически активных веществ [1,2]. Помимо этого интерес к строению обсуждаемых соединений обусловлен электронными и стерическими внутримолекулярными взаимодействиями, вызванными присутствием электронодефицитного атома бора и электронодонорных гетероатомов кислорода в одной молекуле [1-5].



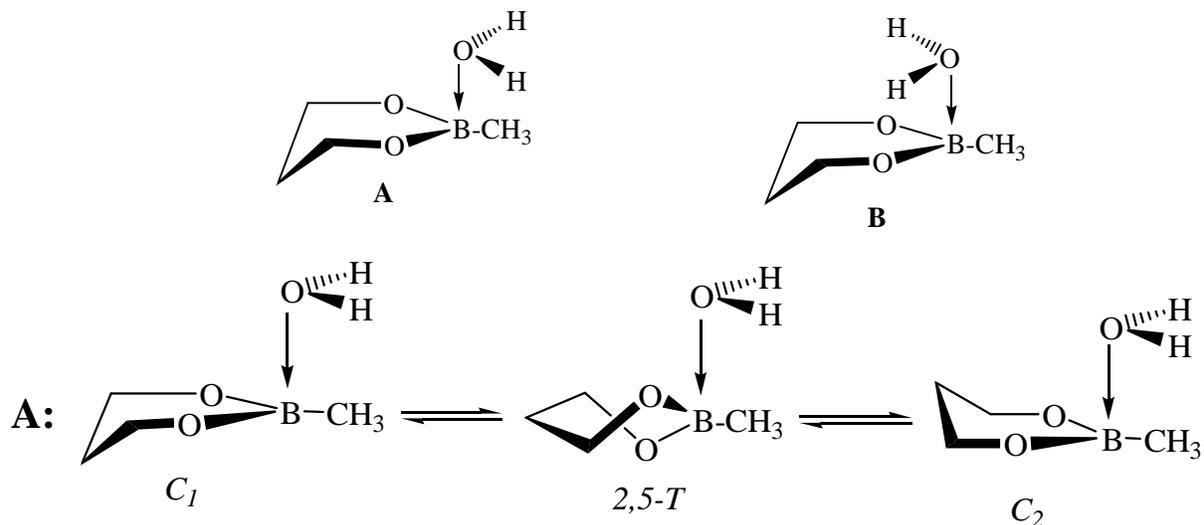
Известно также, что поверхность потенциальной энергии (ППЭ) шестичленных циклических борных эфиров содержит минимумы – инвертомеры *софы* – и максимум – 2,5-*твист-форму* (2,5-Т) [5-14].



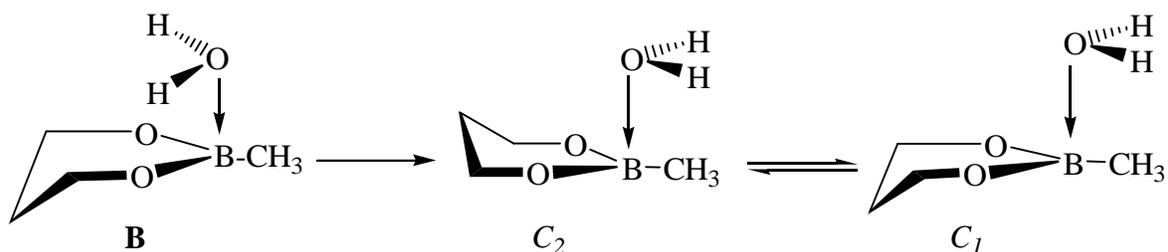
Учитывая все вышесказанное, можно полагать, что соединения этого класса способны к формированию комплексов как с донорами, так и с акцепторами электронной пары. Принципиальная возможность существования таких ассоциатов была ранее подтверждена квантово-химическими расчетами [15]. В этой связи целью настоящей работы является компьютерное моделирование конформационных превращений O→B комплекса: 2-метил-1,3,2-диоксаборинан (I) - молекула воды, осуществленное с помощью неэмпирического приближения RHF//3-21G в рамках программного обеспечения HyperChem [16].

Обнаружено, что исследуемый молекулярный комплекс эфира I с водой (1:1) может существовать в двух формах: A и B - отличающихся ориентацией молекулы воды относительно гетероциклического кольца. Их относительная устойчивость, энтальпия образования и характер конформационного поведения имеют существенные отличия. Конформационная изомеризация формы A сходна с наблюдаемой для изолированной молекулы эфира I и пред-

полагает однобарьерное равновесие между двумя конформерами слегка искаженной *софы* через переходное состояние 2,5-*T*. При этом главному минимуму на ППЭ отвечает конформер C_2 .



Ассоциат **B**, напротив, в ходе конформационной изомеризации претерпевает необратимое превращение в конформер C_2 , который далее обратимо превращается в форму C_1 .



Структурные и конформационные параметры ассоциатов А и В

| Соединение | $r_{O \rightarrow B}(\text{Å})^*$ | Энергетические характеристики, ккал/моль | | |
|-------------------|-----------------------------------|--|---------------------|-------------|
| | | ΔE | ΔE^\ddagger | $-\Delta H$ |
| Эфир I | - | 0 | 7.9 | - |
| Ассоциат A | 1.76 | 0.5 | 6.2 | 11.0 |
| Ассоциат B | 2.13 | 2.5 | - | 8.5 |

*) В случае ассоциата **A** - относительно конформера C_2

Полученные данные (таблица) свидетельствуют об энергетической предпочтительности ассоциата **A**: его наиболее устойчивый конформер C_2 отличается меньшей длиной $O \rightarrow B$ связи и на 2.5 ккал/моль стабильнее ассоциата **B**. Расчетное значение длины координационной связи $O \rightarrow B$ в ассоциате **A** находится в хорошем согласии с данными эксперимента (1.75 Å для комплекса диметилэфира – трехфтористый бор [17]). Следует также отметить, что образование комплекса с молекулой воды приводит к снижению барьера конформационной изомеризации по сравнению с изолированной молекулой эфира **I** на 1.7 ккал/моль.

Таким образом, анализ конформационных превращений исследованных молекулярных комплексов подчеркивает определяющее влияние ориентации молекулы воды на их относительную стабильность. Полученные результаты являются важным начальным звеном в исследовании структурных, сольватационных и конформационных характеристик кластеров циклический борный эфир – вода.

Литература

1. А.И. Грень, В.В. Кузнецов Химия циклических эфиров борных кислот. - Киев: Наукова думка, 1988. 160 с.
2. В.В. Кузнецов Автореф. дисс. докт. хим. наук. Уфа, 2002. – 47 с.
3. K. Rossi., K. Pihlaya // Acta Chem. Scand. – 1985. – V.В 39, N 8. – P.671.
4. В.В. Кузнецов, А.Р. Калюский, А.И. Грень // Журн. орг химии. – 1995. – Т.31, вып.3. – С.439.
5. В.В. Кузнецов // Журн. общ. химии. – 1999. – Т.69, вып.3. – С.417.
6. В.В. Кузнецов, Е.А. Алексеева // Журн. физ. химии – 1999. – Т.73, вып.5. – С.867.
7. В.В. Кузнецов // Журн. орг. химии. – 2000. – Т.36, вып.2. – С.307.
8. В.В. Кузнецов // Журн. структ. химии – 2001. – Т.42, №3. – С.591.
9. В.В. Кузнецов, Л.В. Спирихин // Журн. структ. химии – 2000. – Т.41, №4. – С.844.
10. В.В. Кузнецов, А.Н. Новиков // Химия гетероцикл. соединений. - 2003. - №2. – С.295.
11. О.Ю. Валиахметова, С.А. Бочкор, В.В. Кузнецов // Баш. хим. журн. – 2004. – Т. 11, №1 . – С.79.
12. О.Ю. Валиахметова, С.А. Бочкор, В.В. Кузнецов // Современные наукоемкие технологии. – 2005. - № 9. – С.39.
13. О.Ю. Валиахметова, С.А. Бочкор, В.В. Кузнецов // Современные наукоемкие технологии – 2006. - №2. – С.71.
14. О.Ю. Валиахметова, С.А. Бочкор, В.В. Кузнецов // Фундаментальные исследования – 2006. – № 3. – С.85.
15. О.Ю. Валиахметова, С.А. Бочкор, В.В. Кузнецов // Фундаментальные исследования – 2006. – № 4. – С.81.
16. HyperChem 7.01. Trial version. www.hyper.com.
17. И.П. Ромм, Ю.Г. Носков, А.А. Мальков // Изв. АН. Сер. хим. – 2007. - №10. – С.1869.