

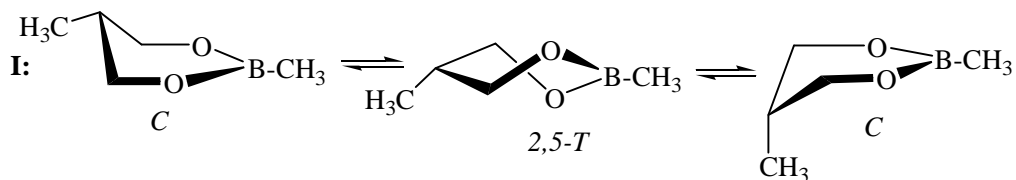
КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА 2,5-ДИМЕТИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНА В ВОДНОМ КЛАСТЕРЕ

Валиахметова О.Ю.¹ В.В. Кузнецов В.В.^{1,2}

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет

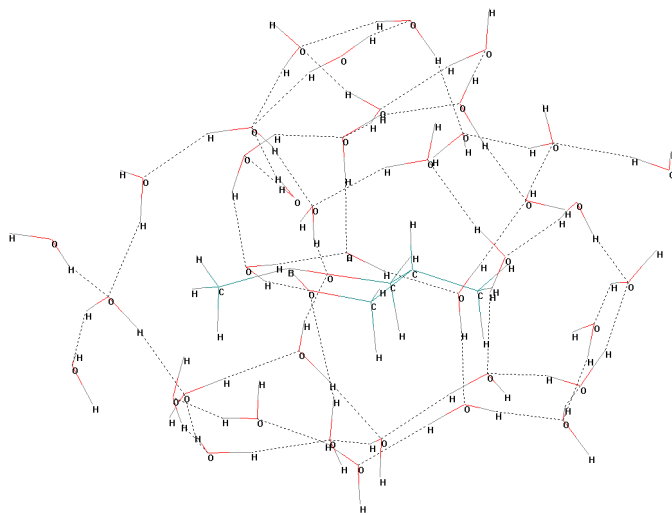
²Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН

Известно, что циклические эфиры борных кислот способны к формированию молекулярных комплексов как с донорами, так и с акцепторами электронной пары и, таким образом, являются удобными объектами в компьютерном моделировании механизмов взаимодействия субстрата с растворителями различной природы [1-5]. Ранее [6] было показано, что главным минимумом на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) 2,5-диметил-1,3,2-диоксаборинана (**I**) является конформер экваториальной *софы* (*Se*), локальный минимум соответствует форме аксиальной *софы* (*Ca*), а переходное состояние – конформации 2,5-*твист* (2,5-*T*).



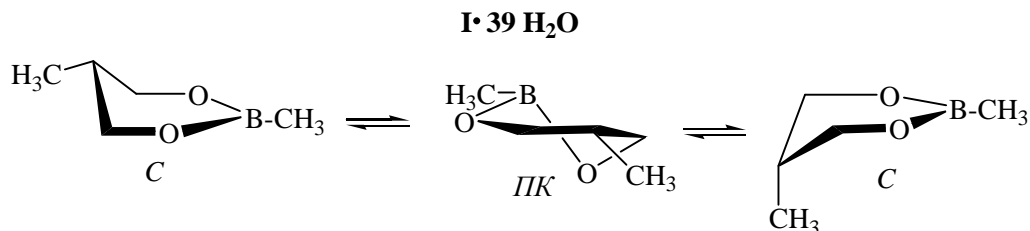
Настоящая работа посвящена исследованию конформационной изомеризации молекул эфира **I** в кластере из 39 молекул воды с помощью полуэмпирического приближения PM3 в рамках программного обеспечения HyperChem [7].

Исследуемый кластер был сформирован последовательным добавлением молекул воды к эфиру-**I** таким образом, чтобы возникала водородная связь вода-боринан либо вода-вода; при этом одна из молекул воды образует координационную связь O→B. После прибавления очередной молекулы воды проводилась минимизация энергии полученной системы. Общий вид кластера для основного минимума (конформер *Se*) показан на схеме. Пунктирными линиями обозначены водородные связи.



Нами установлено, что конформационное поведение соединения **I** в водном кластере, также как и в разряженной газовой фазе, содержит 2 минимума и одно переходное состояние (ПС) – *полукресло*; их относительные энергии в сравнении с данными для изолированного

борного эфира **I** представлены в таблице.



Минимумы на ППЭ диоксана **I и его водного кластера (ккал/моль)***

Соединение	<i>Ca</i>	ПС
Эфир- I	0.8	3.5
Кластер: эфир- I · 39 H ₂ O	1.8	4.1

^{*)} Относительно формы *Ce*.

Полученные результаты свидетельствуют о заметном возрастании различий между главным и локальными минимумами в случае кластера (примерно в 2.3 раза). Второй особенностью конформационной изомеризации борного эфира-**I** в окружении воды является изменение характера ПС (*полукресло* вместо формы *2,5-T*) и увеличение барьера инверсии примерно в 1.2 раза. Координационная связь O→B сохраняется во всех формах; ее длина в конформерах *Ce*, *Ca* и *ПК* составляет 1.5708, 1.5757 и 1.5756 Å соответственно, а средняя длина водородной связи молекул воды с гетероатомами кислорода равна 1.803 Å.

Таким образом, моделирование конформационной изомеризации 2,5-диметил-1,3,2-диоксаборинана в кластере, сформированном из 39 молекул воды, выявило заметное влияние растворителя на конформационные свойства этого соединения.

Литература

1. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Современные проблемы физики и физико-математического образования. Материалы V Уральской региональной научн.-практ. конф. Уфа: БГПУ, 2006. С. 123.
2. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // XIII Всероссийская конф. «Структура и динамика молекулярных систем». Яльчик-2006. Сб. статей. Вып. 13. Ч.I. Уфа – Казань – Москва – Йошкар-Ола. 2006. С. 163.
3. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Фундаментальные исследования. 2006. № 4. С. 81.
4. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Журн. общ. химии. 2009. Т.79, вып.3. С.396.
5. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Журн. орг. химии. 2009. Т.45, вып.5. С.796.
6. Кузнецов В.В., Новиков А.Н., Рублев И.С., Марколенко П.Ю. // Химия гетероцикл. соединений. 2003. № 3. С.426.
7. HyperChem 7.01. Trial version. www.hyper.com.