

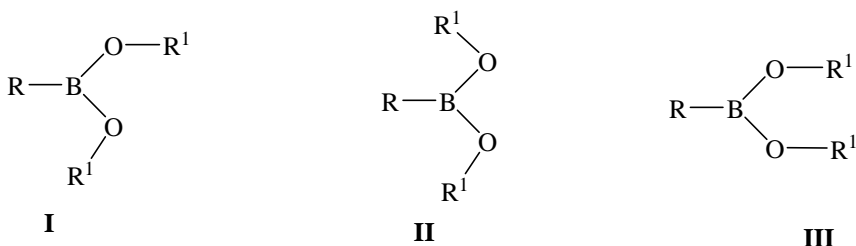
# КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЭФИРОВ МЕТИЛБОРНОЙ КИСЛОТЫ

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

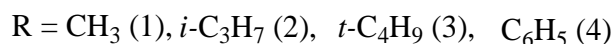
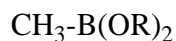
<sup>1</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет

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

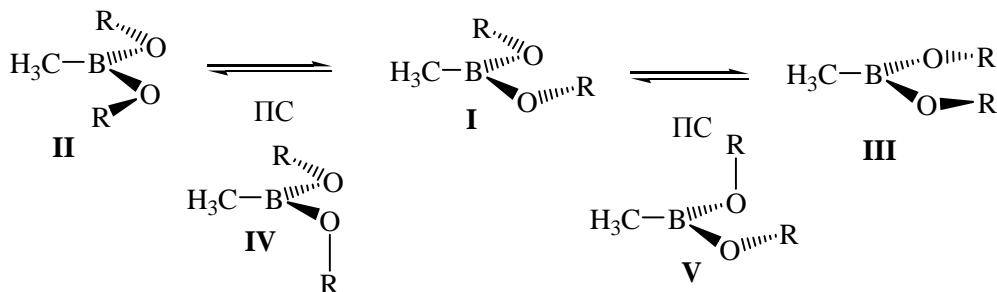
Интерес к монозамещенным борным кислотам и их эфирам связан с особенностями строения, обусловленными наличием частично двойной В-О связи, и комплексом практически полезных свойств [1-5]. Известно [6], что поверхность потенциальной энергии (ППЭ) монозамещенных борных кислот и их эфиров содержит в качестве главного минимума планарный *цис-транс*-конформер (**I**); концентрация менее стабильных планарных форм *транс-транс*- (**II**) и *цис-цис*- (**III**) весьма мала.



Настоящая работа посвящена изучению путей конформационной изомеризации эфиров метилборной кислоты,  $\text{CH}_3\text{B}(\text{OR})_2$  (**1-4**) с помощью неэмпирических квантово-химических приближений RHF/STO-3G и 3-21G в рамках пакета программ HyperChem [7].



Установлено, что ППЭ исследуемых соединений (кроме эфира **3**) содержит три минимума (конформеры **I-III**), и два переходных состояния (ПС), отвечающих ортогональным формам **IV** и **V**.



Параметры конформационной изомеризации, представленные в таблице, свидетельствуют о том, что главному минимуму на ППЭ отвечает *цис-транс*-форма **I**. Конформеры **II** и **III** соответствуют локальным минимумам и менее стабильны на 2-8 ккал/моль ( $\Delta E$ ). Наиболее высокий потенциальный барьер конформационной изомеризации ( $\Delta E^\ddagger$ ), вне зависимости

от расчетного базиса, лежит на пути превращения формы **I** в конформер **II** и отвечает ортогональной форме **IV**. Величина  $\Delta E^\ddagger$  близка к экспериментальной величине барьера вращения вокруг связи В-О [8].

**Расчетные энергетические параметры конформационной  
изомеризации эфиров метилборной кислоты (ккал/моль)**

№	Параметры*	RHF/STO-3G	RHF/3-21G
<b>1</b>	$\Delta E_{I,II}$	8.1	4.5
	$\Delta E_{I,III}$	3.7	5.1
	$\Delta E^\ddagger_{I,II}$	13.5	10.0
	$\Delta E^\ddagger_{I,III}$	12.1	7.4
<b>2</b>	$\Delta E_{I,II}$	4.2	4.6
	$\Delta E_{I,III}$	6.2	3.2
	$\Delta E^\ddagger_{I,II}$	10.8	8.2
	$\Delta E^\ddagger_{I,III}$	8.7	5.3
<b>3</b>	$\Delta E_{I,II}$	6.7	6.5
	$\Delta E^\ddagger_{I,II}$	10.1	9.0
<b>4</b>	$\Delta E_{I,II}$	2.2	3.7
	$\Delta E_{I,III}$	4.6	4.6
	$\Delta E^\ddagger_{I,II}$	12.4	8.5
	$\Delta E^\ddagger_{I,III}$	8.9	6.0

\*) Относительно конформера **I**

Для эфира **3** реализуются только формы **I**, **II** и переходное состояние **IV**. В случае эфира **4** сочетание пространственных и электронных факторов приводит к ортогональной ориентации обеих фенильных групп в конформерах **II** и **III** и одной - в форме **I**. При этом из-за пространственных взаимодействий фрагмент СОВОС в конформере **III** искажен.

Таким образом, анализ конформационных превращений эфиров метилборной кислоты дает основание полагать, что преобладающей формой молекул этих соединений в газовой фазе является *цис-транс*-конформер **I**.

### Литература

1. *Ferrier R.J.* Methods in Carbohydrate Chemistry. New York-London, 1972. V.6. P.419.
2. *Carlsohn H., Hartmann M.* // Acta Polymerica. 1979. V. 30. N 7. P.420.
3. *Kliegel W.* // Die Pharmazie. 1972. V.27. N 1. P.1.
4. *Caujolle F., Chanh P.H., Maciotta J.C.* // Agressologie. 1969. V.10. N 2. P.155.
5. *Несмеянов А.Н., Соколик Р.А.* Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. М.: Наука, 1964. 499 с.
6. *Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В.* // Успехи современного естествознания. 2008. № 10. С.57.
7. HyperChem 7.01. Trial version. www.hyper.com.
8. *Грень А.И., Кузнецов В.В.* Химия циклических эфиров борных кислот. Киев: Наукова думка, 1988. 160 с.