

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА

2-ИЗОПРОПИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНА

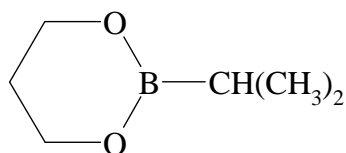
Брусилковский Ю.Э.¹, Кузнецов В.В.^{2,3}

¹Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, г. Одесса

²Уфимский государственный авиационный технический университет

³Уфимский государственный нефтяной технический университет

Интерес к структурным исследованиям шестичленных циклических эфиров борных кислот связан как с особенностями их строения, так и с использованием в качестве реагентов тонкого органического синтеза [1-6]. Ранее [7, 8] были выявлены основные колебательные частоты в ИК и КР спектрах замещенных 1,3,2-диоксаборинанов. Целью настоящей работы является компьютерное моделирование колебательного спектра 2-изопропил-1,3,2-диоксаборинана (**I**) с помощью неэмпирического квантово-химического приближения HF/6-31G(d) в рамках программного обеспечения HyperChem [9].



I

Исследовались колебательные частоты, связанные с гетероатомным фрагментом кольца. Все они принадлежат к так называемой области «отпечатков пальцев» молекулы. Полученные результаты представлены в таблице.

Основные колебательные частоты соединения I

| Частота, см ⁻¹ | Интенсивность, % | Отнесение | Частоты из экспериментальных ИК и КР спектров, см ⁻¹ [8] |
|---------------------------|------------------|--|---|
| 671 | 11 | Внеплоскостные деформационные колебания фрагмента CBO ₂ (δ CBO ₂) | 673 (ср), ИК |
| 713 | 4 | Симметричные валентные колебания BO ₂ (ν_s BO ₂) | 732 (с), КР; 730 (о. сл), ИК |
| 1201 | 36 | Смешанные колебания фрагмента COBC | 1203 (с), ИК |
| 1221 | 15 | Смешанные колебания фрагмента (CO) ₂ BC | 1220 (сл), ИК |
| 1238 | 100 | Смешанные колебания фрагмента CC ₂ O ₂ BC | 1230 (сл), ИК |
| 1274 | 66 | Смешанные колебания фрагмента COBOS | 1270 (с), ИК |
| 1346 | 91 | Валентные колебания BC (ν B-C) | 1337 (с), ИК |
| 1427 | 38 | Асимметричные валентные колебания BO ₂ (ν_{as} BO ₂) | 1420 (с), ИК |

Примечание: с – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, о.сл. – очень слабая

При определении расчетных колебательных мод использовалась процедура масштабирования с коэффициентом 0.8953, соответствующим уровню теории HF/6-31G(d) [10].

Выявленные моды свидетельствуют о заметном вкладе смешанных колебаний, в которых участвуют фрагменты гетероциклического кольца, в общий спектр. При этом для колебаний ν_s VO_2 (КР) и δ CVO_2 (ИК) наблюдается хорошее соответствие расчетных и экспериментальных значений частот. Вместе с тем установлены и существенные расхождения с прежними отнесениями колебаний в ИК спектре соединения I. Так, значение частоты ν В-С на основании данных литературы относилось к полосе при 1203 см^{-1} [8], однако согласно результатам моделирования эта полоса отвечает смешанным колебаниям фрагмента COVC (валентным и деформационным), а колебания ν В-С в экспериментальном ИК спектре проявляются в более высокочастотной области в виде интенсивной полосы при 1337 см^{-1} . Помимо этого асимметричным валентным колебаниям ν_{as} VO_2 отвечает полоса не при 1327 см^{-1} [8], а при 1420 см^{-1} .

Рассмотренные колебательные частоты являются отличительной спектральной характеристикой 1,3,2-диоксаборинанового кольца и могут быть использованы для идентификации и подтверждения структуры соединений этого класса.

Литература

1. Грень А.И., Кузнецов В.В. Химия циклических эфиров борных кислот. Киев: Наукова думка, 1988. 160 с.
2. Кузнецов В.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. № 7. С.1499.
3. Кузнецов В.В. Успехи органического катализа и химии гетероциклов. М: Химия, 2006. С.336.
4. Bhat N.G., Caga-Anan Z., Leija R. // Tetrahedron Lett. 2005. V.46. № 31. P.5109.
5. Marciniec B., Jankowska M., Pietranzuk C. // Chem. Commun. 2005. № 5. P.663.
6. Murata M., Oda T., Watanabe S., Masuda J. // Synthesis. 2007. № 3. P.351.
7. Кузнецов В.В., Грень А.И. // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1984. № 7. С.39.
8. Кузнецов В.В., Алексеенко Л.И., Стайков А.И., Грень А.И. // Укр. хим. ж. 1988. Т.54. № 12. С.1315.
9. HyperChem 7.01. Trial version. www.hyper.com.
10. Scott P.A., Radom L. // J. Phys. Chem., 1996. V.100. N 41. P.16502.