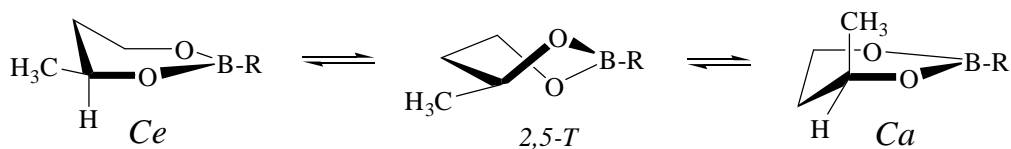




Оптимальный маршрут инверсии включает переходное состояние (ПС), отвечающее форме 2,5-Т.



### Переходное состояние

Величина  $\Delta E^\ddagger$  эфира **1**, рассчитанная различными методами (табл.2), несколько меньше, чем у 2,5-диметиланалога [8]; это, наряду со снижением  $\Delta G^0$  группы  $C^4-CH_3$  по сравнению с аналогичной величиной в 1,3-диоксанах [9], свидетельствует о более высокой конформационной гибкости молекул соединения **1**.

Расчет  $\Delta E^\ddagger$  выполнен с помощью методов AM1 и *ab initio* в рамках алгоритмов собственных значений (СЗ) и реакционных карт (РК) [7], при этом данные AM1 отличаются более низким барьером активации (табл.2). Следует отметить, что для молекул шестичленных циклических борных эфиров характерны

достаточно невысокие – по сравнению с однотипно замещенными 1,3-диоксанами – значения барьеров активации, составляющие в случае алкилзамещенных аналогов 7-8 ккал/моль [5].

Важной характеристикой формы цикла являются параметры складчатости Зефирова-Палюлина-Дашевской [10]. Их расчет для ПС эфира **1** с использованием геометрических данных метода 3-21G показал, что полученные значения ( $s=0.63$ ,  $\Theta=91.0^\circ$ ,  $\Psi=28.5^\circ$ ), близки к характеристикам классической *twist*-формы ( $\Theta=90^\circ$ ,  $\Psi=30^\circ$ ) [10].

**Таблица 2.** Параметры конформационного равновесия (ккал/моль) циклических эфиров 1-3

№	Метод расчета	$\Delta E$	$\Delta E^\ddagger$	$\Delta G^0$	Эксперимент. $\Delta G^0$ в 1,3-диоксанах
1	MM+	0.8	7.0	0.7	2.72-2.92 [9]
	AM1	0.3	3.5		
	STO-3G	0.9	6.8		
	3-21G	0.6	8.1		
2	MM+	1.2	7.1	1.4	-
	AM1	0.2	-	1.4	
3	MM+	1.2	7.1	1.4	-
	AM1	0.2	-	1.4	

Для расчета значений  $\Delta E^\ddagger$  молекул эфиров **2** и **3** методом MM+ в качестве реакционной координаты, определяющей маршрут инверсии, использован торсионный угол 1-6-5-4. Конформационный объем заместителей в этих соединениях заметно превышает размеры метильной группы, что приводит к определенному увеличению величины  $\Delta G^0$  для эфиров **2** и **3**. Однако существенных различий в значениях  $\Delta E^\ddagger$  соединений **1-3** не наблюдается; это также свидетельствует о повышенной конформационной гибкости молекул 4-алкил-1,3,2-диоксаборинанов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Грень А.И., Кузнецов В.В. Химия циклических эфиров борных кислот. Киев: Наукова думка, 1988. – 160 с.
- Кузнецов В.В. Автореф. дисс. докт. хим. наук. Уфа, 2002. – 47 с.
- Rossi K., Pihlaya K. //Acta Chem. Scand. – 1985. – V.В 39, N 8. – P.671.
- Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. //Баш. хим. журн. – 2004. – Т. 11, №1. – С.79.
- Кузнецов В.В., Новиков А.Н. //Химия гетероцикл. соединений. - 2003. - №2. – С.295.
- Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. //Фундаментальные исследования. – 2005. - № 3. – С.38.

7. HyperChem 7.01. Trial version. [www.hyper.com](http://www.hyper.com).

8. Кузнецов В.В., Новиков А.Н. Рублев И.С. Марколенко П.Ю. //Химия гетероцикл. соединений. – 2003. - №3. – 426.

9. Гиттинс В.М., Уин-Джонс Е., Уайт Р.Ф. //в кн. Внутреннее вращение молекул / под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. – М.: Мир, 1977. – С.352.

10. Zefirov N.S., Palyulin V.A., Dashevskaya E.E. //J. Phys. Org. Chem. – 1990. - V.3, №3. - P.147.

#### ВЕРОЯТНОСТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕДУР ПСЕВДОГРАДИЕНТНОГО ОЦЕНИВАНИЯ ПАРАМЕТРОВ ИЗОБРАЖЕНИЙ

Кочкадаев А.В., Левчуков Д.А., Ташлинский А.Г.

Ульяновский государственный  
технический университет,  
Ульяновск

При оценивании параметров изображений весьма привлекательным является использование псевдоградиентных процедур, которые сочетают хорошие точностные характеристики с высоким быстродействием, не требуют предварительной оценки параметров исследуемых изображений и применимы к обработке изображений с плавно меняющейся неоднородно-