

повысить время жизни носители заряда в облученном кремнии.

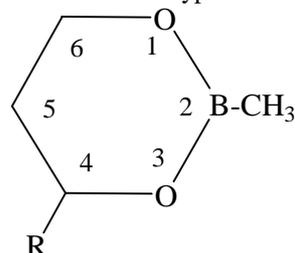
КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ 2,4-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНОВ

Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В.

Уфимский государственный
нефтяной технический университет,
Уфа

Интерес к строению циклических эфиров борных кислот обусловлен электронными и стерическими внутримолекулярными взаимодействиями, вызванными присутствием электронодефицитного атома бора и электронодонорных гетероатомов кислорода в одной молекуле [1-3]. Известно, что поверхность потенциальной энергии (ППЭ) таких молекул содержит минимумы, отвечающие конформерам *софы* с различной ориентацией заместителей в углеродной части кольца (*Се*, *Са*) и максимум, соответствующий 2,5-*твист*-форме (2,5-*Т*) [4-6]. Целью настоящей работы является конформационный анализ 2,4-замещенных 1,3,2-диоксаборинанов **1-3** (выявление минимумов и максимумов на ППЭ и барьеров перехода между ними) с использованием спектроскопии ЯМР ^1H и компьютерного моделирования конформационной изме-

ризации методом Хартри-Фока в рамках эмпирического (ММ+), полуэмпирических (АМ1 и РМ3) и неэмпирических (STO-3G, 3-21G) приближений (программное обеспечение HyperChem [7]).



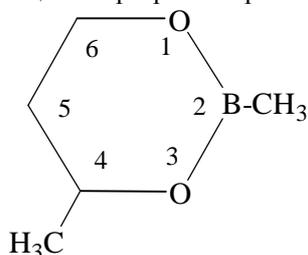
R=CH₃ (1), C₅H₁₁ (2), C₆H₁₃ (3)

Для молекул 4-алкил-1,3,2-диоксаборинанов, благодаря снижению числа несвязанных взаимодействий из-за плоской конфигурации тригонального атома бора, можно ожидать более высокого – по сравнению с однотипно замещенными 1,3-диоксанами – содержания альтернативного конформера. Это должно отразиться на параметрах конформационного равновесия (значения свободной конформационной энергии заместителя у атома C⁴ ΔG^0 и расчетной высоты активационного барьера ΔE^\ddagger). Данные настоящей работы показывают, что для циклических эфиров **1-3** характерна равновесная форма *Се*.



На примере эфира **1** показано (ММ+), что наиболее оптимальный маршрут инверсии кольца связан с изменением (сканированием) торсионного угла 1-6-5-4 (табл.1). Сканирование углов 1-2-3-4 и 3-4-6-1 к инверсии не ведет.

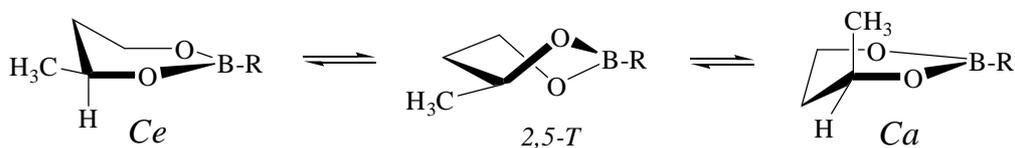
Таблица 1. Барьеры инверсии (ккал/моль) конформеров *Се*↔*Са* эфира (1)



Угол	2-3-4-5	3-4-5-6	1-6-5-4	2-1-6-5	2-3-5-6
ΔE^\ddagger	8.2	7.4	7.0	7.4	8.6
ПС	2,5-Т	2,5-Т	2,5-Т	2,5-Т	2,5-Т
Угол	2-1-5-4	2-1-6-4	2-3-4-6	1-2-3-5	4-5-6-2
ΔE^\ddagger	9.1	18.6	17.0	36.4	9.8
ПС	2,5-Т	2,5-Т	2,5-Т	C*	2,5-Т

* Конформация *софы* с планарным фрагментом 3-4-5-6.

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



Переходное состояние

Величина ΔE^\ddagger эфира **1**, рассчитанная различными методами (табл.2), несколько меньше, чем у 2,5-диметиланалога [8]; это, наряду со снижением ΔG^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 ΔE^\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 *твист*-формы ($\Theta=90^\circ$, $\Psi=30^\circ$) [10].

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

№	Метод расчета	ΔE	ΔE^\ddagger	ΔG^0	Эксперимент. ΔG^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 ΔE^\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 ΔG^0 для эфиров **2** и **3**. Однако существенных различий в значениях ΔE^\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.

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-