Химические науки

ПРИМЕНИМОСТЬ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ И НЕЭМПИРИЧЕСКИХ ПРИБЛИЖЕНИЙ К КОНФОРМАЦИОННОМУ АНАЛИЗУ 1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНОВ

Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

Проблемы корректного конформационного отнесения молекул замещенных 1,3,2-диоксаборинанов — шестичленных циклических эфиров борных кислот — являющихся интересными модельными соединениями для изучения влияния гетероатомов на изменение конформационных характеристик гетероаналогов циклогексана [1], делают актуальным выбор удобных квантво-химических методов, адекватно описывающих поверхность потенциальной энергии (ППЭ) молекул этих соединений. Ранее [2] мы исследовали применимость метода Хартри-Фока в полуэмпириче-

ской параметризации к анализу строения пяти- и шестичленных циклических борных эфиров (длины связи, валентные и торсионные углы, теплоты образования). Целью настоящей работы является более широкое исследование применимости полуэмпирического (АМ1) и неэмпирических квантово-химических подходов с использованием методов Хартри-Фока, теории возмущений и Даннинга в рамках программного обеспечения HyperChem [3] к конформационному анализу модельного борного эфира - 4-метил-1,3,2-диоксаборинана, - стереохимия которого была подробно изучена в диссертации [1].

Известно, что 1,3,2-диоксаборинаны конформационно подвижны и характеризуются относительно низкими барьерами конформационной изомеризации [1,4-7]. Основными формами, присутствующими в этом случае на ППЭ, являются минимумы, отвечающие конформерам copы Ce и Ca, а также максимум, соответствующий 2,5-msucm-конформации (2,5-T).

$$H_3C$$
 Ce H_3C Ce $B-H$ CH_3 Ca CH_3 Ca

Компьютерное моделирование процесса конформационной изомеризации ($Ce \leftrightarrow Ca$) осуществлялось в режиме "transition state" (метод реакционных карт [3]); соответствующие результаты (относительная энергия конформеров ΔE и высота барьера конформационного перехода ΔE^{\neq}) представлены в таблице.

Полученные данные свидетельствуют о том, что полуэмпирический расчет, а также *ab initio* подход 3-21G* существенно занижают как ΔE , так и ΔE^{\neq} . Среди неэмпирических приближений наиболее близкие к эксперименту значения ΔE наблюдаются при использовании параметризации STO-3G (с учетом электрон-

ной корреляции в рамках теории возмущений второго порядка Меллера-Плессе), 3-21G, D95** и DZ. В то же время большинство неэмпирических приближений достаточно удовлетворительно рассчитывают энергию активации конформационной изомеризации ΔE^{\neq} . При этом наиболее экономными с точки зрения как близости результатов к данным эксперимента, так и ресурсов времени при использовании персонального компьютера Pentium 4 с рабочей частотой 1600 МГц оказался метод Хартри-Фока в минимальном базисе STO-3G и валентно-расщепленном базисе 3-21G.

Таблица 1. Энергетические параметры инверсии Се⇔Са (ккал/моль)

Метод	ΔΕ	$\Delta \mathrm{E}^{\neq}$
AM1	0.3	3.7
STO-3G (MP2)	0.9 (0.6)	7.0 (6.9)
3-21G (MP2)	0.6 (0.5)	8.3 (8.8)
3-21G* (MP2)	0 (0)	7.6 (8.2)
4-31G (MP2)	1.1 (1.0)	8.1 (8.6)
6-31G (MP2)	1.1 (1.0)	8.0 (8.4)
6-31G* (MP2)	1.2 (0.9)	7.8 (8.8)
6-31G** (MP2)	1.3 (0.9)	7.8 (8.7)
6-311G** (MP2)	1.4 (1.0)	7.8 (8.3)
D95** (MP2)	1.2 (0.8)	7.6 (7.9)
6-31++G**	1.3 (1.1)	7.6 (8.3)
DZ (Dunni)	1.1 (0.6)	7.5 (7.5)
721/51/1	1.4 (1.0)	7.7 (8.1)
7111/411/1*	1.5 (1.3)	7.6 (7.9)
Эксперимент [1,3]	0.7	7-8

Полученные результаты позволяют делать более обоснованный выбор квантово-химических приближений для компьютерного моделирования ППЭ шестичленных циклических борных эфиров с алкильными заместителями в кольце.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Кузнецов В.В. Дисс. докт. хим. наук. Уфа, 2002. 325 с.
- 2. Кузнецов В.В. //Журн. структ. химии. 2001. T.42, N 3. - C.591-597.

- 3. HyperChem 7.0. Trial version, www.hyper.com.
- 4. Кузнецов В.В. //Журн. общ. химии. 2000. Т.70, вып.1 С.71-75.
- 5. Кузнецов В.В., Алексеева Е.А. // Журн. физ. химии. 1999. Т.73, вып.5. С.867-870.
- 6. Кузнецов В.В., Алексеева Е.А. //Укр. хим. журн. 1999. Т.65, № 4. С.118-124.
- 7. Кузнецов В.В. //Журн. общ. химии. 1999. Т.69, вып.3. – С.417-421.

АНАЛИЗ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТАВА 2,5,5-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНОВ

Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

Интерес к циклическим эфирам борных кислот с гетероатомами кислорода и азота - 1,3-диокса- и 1,3оксаза-2-борациклоалканам - обусловлен все более возрастающим значением этих соединений в тонком органическом синтезе (получение энантиомерных спиртов и полиенов), комплексом практически полезных свойств (биологически активные вещества, ингибиторы коррозии, компоненты полимерных и горючесмазочных материалов) и особенностями строения (электронные и стерические внутримолекулярные взаимодействия). Примечательны и химические свойства этих веществ, содержащих электронодефицитный атом бора и электронодонорные гетероатомы кислорода и азота в одной молекуле. Однако надежное конформационное отнесение таких соединений в ряде случаев оставалось проблематичным, а порой и вовсе невозможным из-за неоднозначного понимания результатов эксперимента и противоречивых концепций, описывающих их конформационную динамику. В этой связи выявление основных закономерностей пространственного строения и конформационной динамики циклических — в первую очередь шестичленных — борных эфиров диолов остается очень важной и актуальной проблемой [1].

Известно, что молекулы 2-алкил- (либо 2алкокси)-5,5-диметил-1,3,2-диоксаборинанов комнатной температуре пребывают в состоянии быстрой в шкале времен ЯМР инверсии кольца с относительно низким барьером [2]. С целью изучения влияния различных структурных факторов на этот процесс нами в рамках отдельных расчетных методов (пакет HyperChem [3]) исследована поверхность потенциальной энергии (ППЭ) молекул самого 1,3,2диоксаборинана (1), а также 2- и 2,5,5-замещенных аналогов 2-28. Как и в предыдущих случаях маршрут инверсии и высота барьера активации установлены сканированием отдельных торсионных углов (3-4-5-6 либо 2-3-4-5, MM+), а также в режиме "transition state" [методы собственных значений (СЗ) или реакционных карт (РК)] (AM1, ab initio) [1,3-5].

Поверхность потенциальной энергии молекул незамещенного (1) и 2-замещенных (2,3) 1,3,2-диоксаборинанов характеризуется одним минимумом, отвечающим конформеру $co\phi$ ы (C), и одним максимумом, соответствующим форме 2,5-msucm (2,5-T) и являющимся переходным состоянием (ПС) на пути инверсии $C \leftrightarrow C^*$. Расчетные значения ΔE^{\neq} этого процесса, полученные с помощью ММ+, не зависят от характера и конформационного объема заместителя у атома бора (H, OCH₃, iC₃H₇, табл.). Из-за относительно низкой температуры коалесценции экспериментальная оценка величины ΔG^{\neq} эфира 3 с помощью низкотемпературной спектроскопии ЯМР ¹Н позволила установить только верхний ее предел (<9.0 ккал/моль) [4].

Все исследованные 2,5,5-замещенные борные эфиры (4-28) по конформационному поведению, наглядно отражаемому характером ЯМР ¹Н сигнала метиленовых протонов кольца, можно разделить на три группы. Первую составляют вещества с одинаковыми заместителями у атома C^5 кольца (эфиры **4-17**). Синглетный характер сигнала метиленовых протонов кольца в спектрах ЯМР ¹Н при комнатной температуре с полушириной (Δν), в большинстве случаев не превышающей 0.01-0.03 м.д. (табл.), свидетельствует о быстрой в шкале времен ЯМР инверсии цикла. При понижении температуры образца происходит уширение отмеченного сигнала (рис. а), однако из-за низкой температуры коалесценции определить экспериментальную величину свободной энергии активации ранее удалось только для эфиров 4 и 5 [2], а также для соединения 10.

Установленные с помощью ММ+ расчетные значения ΔE^{\neq} процесса инверсии, идущего, как и в предыдущих случаях, через ΠC 2,5-T, близки к экспериментальным ΔG^{\neq} , известным для отдельных соедине-

ний. Они возрастают с увеличением массы заместителей и уменьшаются для алкокси- и фенокси-, а также аллил-замещенных аналогов (эфиры 8 и 9, 11 и 12, 8 и 15)

Ко второй группе относятся эфиры (18-23) с различными заместителями у атома C⁵; характер сигнала метиленовых протонов кольца при комнатной температуре указывает на инверсию между двумя невырожденными по энергии формами софы. Величина Δv составляет в этом случае 0,09-0,12 м.д.(293 К) и, как и для соединений первой группы, заметно возрастает при понижении температуры образца. (рис. б). Значения ΔE между двумя конформерами, отвечающими минимумам энергии на ППЭ, укладываются в интервал 0.1-1.4 ккал/моль. Необходимо отметить, что для молекул 5-метил-5-метоксианалога 20 главному минимуму согласно ММ+ отвечает конформер с аксиальной метокси-группой; это хорошо согласуется с данными ЯМР 1Н циклических борных эфиров, содержащих алкокси- либо арилокси-заместители у атома С⁵. По данным расчетов аксиальная карбэток-