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.

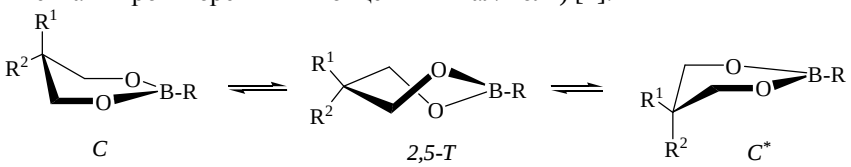
АНАЛИЗ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТАВА 2,5,5-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНОВ

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 1,3-оксаза-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 горюче-смазочных 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 2-алкокси)-5,5-диметил-1,3,2-диоксаборинанов при 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 1,3,2-диоксаборинана (**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 *софы* (*C*), и одним максимумом, соответствующим форме 2,5-*твист* (*2,5-T*) и являющимся переходным состоянием (ПС) на пути инверсии $C \leftrightarrow C^*$. Расчетные значения $\Delta E^{\neq}$ этого процесса, полученные с помощью MM+, не зависят от характера и конформационного объема заместителя у атома бора (H, OCH_3, iC_3H_7, табл.). Из-за относительно низкой температуры коалесценции экспериментальная оценка величины $\Delta G^{\neq}$ эфира **3** с помощью низкотемпературной спектроскопии ЯМР ^{1}H 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 ^{1}H 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 ^{1}H при комнатной температуре с полушириной ($\Delta\nu$), 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**.

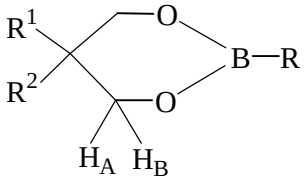
Установленные с помощью MM+ расчетные значения $\Delta E^{\neq}$ процесса инверсии, идущего, как и в предыдущих случаях, через ПС *2,5-T*, близки к экспериментальным $\Delta G^{\neq}$, известным для отдельных соединений. Они возрастают с увеличением массы заместителей и уменьшаются для алкокси- и фенокси-, 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 C^5; характер сигнала метиленовых протонов кольца при комнатной температуре указывает на инверсию между двумя невырожденными по энергии формами *софы*. Величина $\Delta\nu$ 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 MM+ отвечает конформер с аксиальной метокси-группой; это хорошо согласуется с данными ЯМР ^{1}H циклических борных эфиров, содержащих алкокси- либо арилокси-заместители у атома C^5. По данным расчетов аксиальная карбэток-

сильная группа выгоднее, нежели ацетильная (эфир **18**); во всех случая более устойчивому конформеру отвечает экваториальная ориентация аллильного заместителя (эфиры **19, 22, 23**). Значения расчетных активационных барьеров для молекул обсуждаемых соединений растут с увеличением массы заместителей. Нетрудно видеть, что степень смещения конформационного равновесия определяется в основном природой заместителей (конформационный объем, электронные свойства).

В случае эфиров **24-28** (соединения третьей группы) отмеченные различия становятся достаточными для преимущественного смещения равновесия в сторону одной из форм: сигналы метиленовых протонов кольца проявляются как обычная АВ-система (рис. в). Величина Δν составляет 0,20-0.47 м.д. и мало зависит от температуры. Для такого равновесия как и в случае соединений второй группы характерна относительная выгодность конформеров с аксиальной ориентацией электроноакцепторных заместителей, в частности, алкокси- (**20, 24, 27**), фенокси- (**26**), фенил- (**25**), карбэтокси- (**18**), нитро-(АМ1, **28**).

Таблица 1. Параметры конформационного равновесия эфиров 1-28 (ккал/моль)



№	R	R^1	R^2	Метод	Поиск ПС	$\Delta E^{\neq}$(эксп.$\Delta G^{\neq}$)	ΔE	Миним. E	Δν (м.д.) (T,K)
1	H	H	H	MM+	2-3-4-5	7.3	0	-	-
					3-4-5-6	6.9			
				AM1	C3, PK	3.4			
				STO-3G	PK	6.7			
				3-21G	PK	8.1			
				6-31G	PK	7.8			
				6-31G*	PK	7.7			
				6-31G**	PK	7.6			
2	OCH_3	H	H	MM+	2-3-4-5	7.3	0	-	-
					3-4-5-6	6.9			
				AM1	PK	2.8			
3	iC_3H_7	H	H	MM+	3-4-5-6	6.9 (<9.0)*	0	-	0.01 (293)
4	OCH_3	CH_3	CH_3	MM+	3-4-5-6	7.7 (7.0)**	0	-	-
5	C_2H_5	CH_3	CH_3	MM+	3-4-5-6	7.7 (8.0)**	0	-	0.01 (293)
				STO-3G	PK	7.4			
				3-21G	PK	9.1			
				6-31G	PK	8.3			
0	iC_3H_7	CH_3	CH_3	MM+	3-4-5-6	7.8	0	-	0.01(293)
7	OH	CH_3	CH_3	MM+	3-4-5-6	7.7	0	-	0.02(293)
8	iC_3H_7	C_2H_5	C_2H_5	MM+	3-4-5-6	9.1	0	-	0.03(293)
9	iC_3H_7	C_3H_5	C_3H_5	MM+	3-4-5-6	7.7	0	-	0.07(293)
10	iC_3H_7	$C_6H_5CH_2$	$C_6H_5CH_2$	MM+	2-3-4-5	9.8 (9.7)*	0	-	0.02(293)
					3-4-5-6	9.5			0.14(173)
11	iC_3H_7	C_6H_5	C_6H_5	MM+	3-4-5-6	9.3	0	-	0.01(293)
12	iC_3H_7	OC_6H_5	OC_6H_5	MM+	3-4-5-6	8.8	0	-	0.01(293)
13	iC_3H_7	$COOCH_3$	$COOCH_3$	MM+	3-4-5-6	9.5	0	-	0.03(293)
									0.14 (173)
14	iC_3H_7	$CO_2C_2H_5$	$CO_2C_2H_5$	MM+	3-4-5-6	10.0	0	-	0.01(293)
15	iC_3H_7	$O\text{-}iC_3H_7$	$O\text{-}iC_3H_7$	MM+	3-4-5-6	8.2	0	-	0.01(293)
16	C_2H_5	$COOCH_3$	$COOCH_3$	MM+	3-4-5-6	8.3	0	-	0.02(293)
17	iC_4H_9	$COOCH_3$	$COOCH_3$	MM+	3-4-5-6	9.8	0	-	0.02(293)
18	iC_3H_7	$CO_2C_2H_5$	$COCH_3$	MM+	3-4-5-6	10.4	0.5	$COCH_3$ (e)	0.11(293)
19	iC_3H_7	C_3H_5	$C_6H_5CH_2$	MM+	3-4-5-6	8.8	0.2	C_3H_5 (e)	0.09(293)
20	iC_3H_7	CH_3	OCH_3	MM+	3-4-5-6	8.8	1.4	CH_3 (e)	0.09(293)
21	iC_3H_7	CH_3	iC_3H_7	MM+	3-4-5-6	8.7	0.1	iC_3H_7 (e)	0.12(293)
22	iC_3H_7	CH_3	C_3H_5	MM+	3-4-5-6	7.7	0.3	C_3H_5 (e)	0.09(293)
23	iC_3H_7	iC_3H_7	C_3H_5	MM+	3-4-5-6	9.7	0.4	C_3H_5 (e)	0.10(293)
									0.13(203)
24	iC_3H_7	CH_3	CH_2OCH_3	MM+	3-4-5-6	7.9	0.1	CH_3 (e)	0.20(293)
25	iC_3H_7	CH_3	C_6H_5	MM+	3-4-5-6	9.0	1.4	CH_3 (e)	0.21(293)
26	iC_3H_7	CH_3	C_6H_5O	MM+	3-4-5-6	9.0	1.9	CH_3 (e)	0.25(293)
27	iC_3H_7	C_2H_5	CH_2OCH_3	MM+	3-4-5-6	7.9	0.3	C_2H_5 (e)	0.20(293)
28	iC_3H_7	NO_2	Br	MM+	3-4-5-6	9.0	2.2	NO_2 (e)	0.22(193)
				AM1	3-4-5-6	4.5	2.0	Br (e)	0.47(293)
									0.48(213)

* По данным настоящего исследования.

** По данным работы [2]

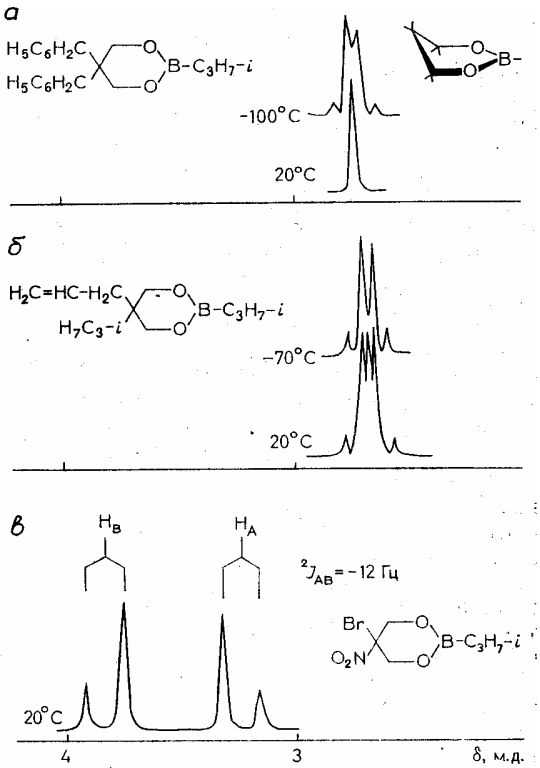


Рисунок 1. Спектры ЯМР ^{1}H метиленовых протонов кольца эфиров **10** (а), **27**(б) и **28** (в).

В то же время аллильный заместитель (эфиры **19, 22, 23**) ориентирован преимущественно экваториально. При этом величины $\Delta E^{\neq}$ близки к рассчитанным для остальных 5,5-дизамещенных 1,3,2-диоксаборинанов. Как и в предыдущих случаях обращает внимание относительно низкое значение активационного барьера, полученного с помощью метода AM1 (эфир **28**).

Полученные результаты дают основание полагать, что характер ППЭ замещенных циклических борных эфиров в отличие от однотипно замещенных 1,3-диоксанов [6] содержит только один максимум и отличается более низкими значениями барьеров активации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов В.В. Диссертация на соиск. уч. степени докт. хим. наук. Уфа, 2002. 325 с.
2. Carton D., Pontier A., Ponet M., Soulie J., Cadiot P. // Tetrahedron Lett., 1975. - № 28. - P.2333.
3. HyperChem 5.02. Trial version. www.hyper.com.
4. Кузнецов В.В., Новиков А.Н. // Химия гетероциклических соединений. 2003. №2. С.295-298.
5. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В // Башкирский химический журнал. 2004. Т.11. №1. С.79-80.
6. Кузнецов В.В., Курамшина А.Е., Файзуллин А.А., Бочкор С.А. // Сб. материалов ИВТН-2003. С.18.

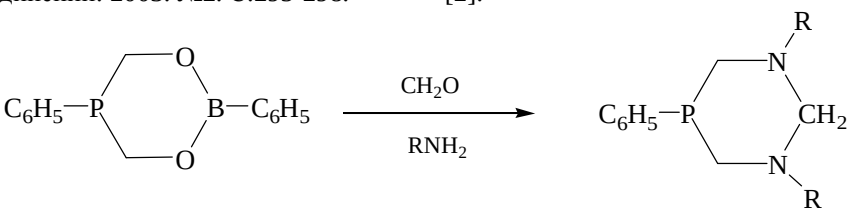
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ БОРНЫХ ЭФИРОВ С КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Кузнецов[1] В.В., Брусиловский[2] Ю.Э.
[1]Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа,
[2]Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса,

Известно, что ациклические тиобораты взаимодействуют с альдегидами и кетонами с образованием соответствующих тиоацеталей и кеталей [1]:

$$2\ (RS)_3B + 3\ R^1C(O)R^2 \rightarrow B_2O_3 + 3\ R^1R^2C(SR)_2$$

2,5-Дифенил-2-бора-1,3,5-диоксафосфоринан в присутствии алифатических аминов вступает в реакцию с параформом с образованием 1,3,5-диазафосфоринанов [2]:



В работе [3] на примере борных эфиров углеводов показана возможность аналогичной реакции с ацетоном; при этом процесс идет селективно и затрагивает только пятичленные циклы.

Ранее [4-6] нами было установлено, что замещенные 1,3,2-диоксаборинаны при реакции с альдегидами превращаются в соответствующие 1,3-диоксаны.