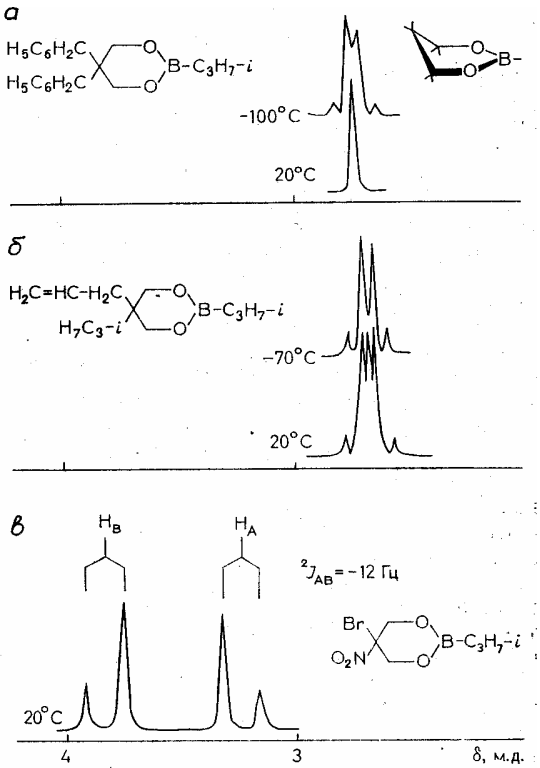


Рисунок 1. Спектры ЯМР ^{1}H метиленовых протонов кольца эфиров **10** (а), **27**(б) и **28** (в).

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.

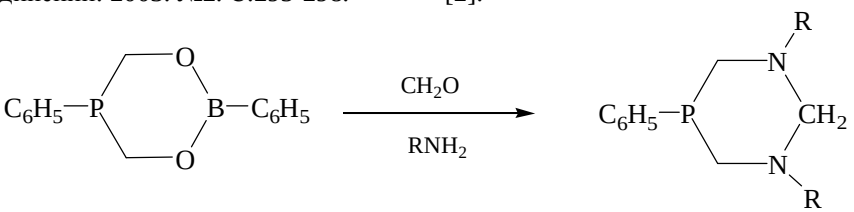
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ БОРНЫХ ЭФИРОВ С КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

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]:

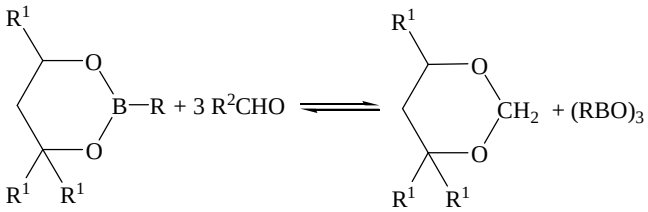
$$2\ (RS)_3B + 3\ R^1C(O)R^2 \rightarrow B_2O_3 + 3\ R^1R^2C(SR)_2$$

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]:



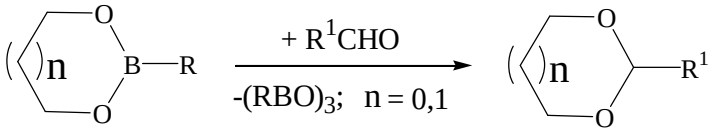
В работе [3] на примере борных эфиров углеводов показана возможность аналогичной реакции с ацетоном; при этом процесс идет селективно и затрагивает только пятичленные циклы.

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



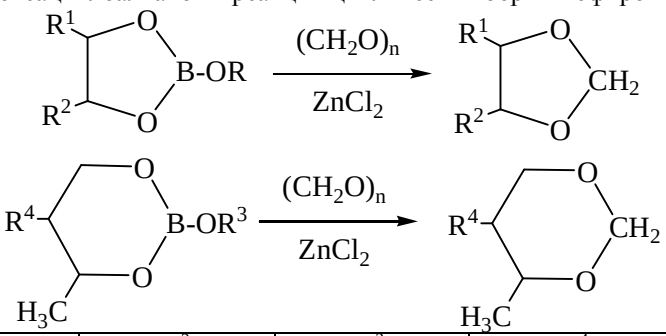
Целью настоящего исследования является изучение взаимодействия пяти- и шестичленных циклических борных эфиров с альдегидами и кетонами.

Реакция 1,3-диокса-2-борациклоалканов с альдегидами приводит к соответствующим 1,3-диоксациклоалканам.



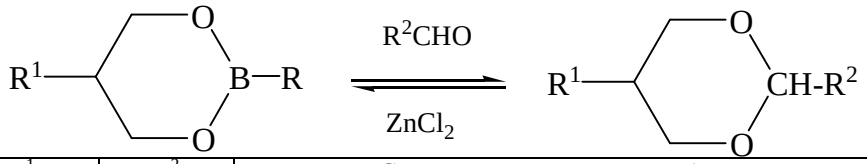
Процесс идет в присутствии каталитических количеств $ZnCl_2$. Выходы легкокипящих 1,3-диоксоланов и 1,3-диоксанов, выделенных при взаимодействии 2-алкокси- и 2-алкилзамещенных циклических борных эфиров с параформальдегидом, составляют от 24 до 82 % (табл.1). В случае высококипящих продуктов мы ограничились аналитическим изучением обсуждаемого взаимодействия; при этом рассматривалось соотношение исходного и конечного соединений (ГЖХ) через 30 мин нагрева при 140 ^{0}C в присутствии каталитических количеств $ZnCl_2$ с учетом калибровочных коэффициентов, установленных по методике [7] (табл.2).

Таблица 1. Выходы 1,3-диоксациклоалканов в реакции циклических борных эфиров с параформальдегидом



R	R^1	R^2	R^3	R^4	Выход, %
C_4H_9	H	H	-	-	77
iC_5H_{11}	H	H	-	-	24
C_6H_{13}	H	H	-	-	27
C_7H_{15}	H	H	-	-	31
iC_4H_9	CH_3	H	-	-	82
C_7H_{15}	CH_3	H	-	-	53
iC_4H_9	CH_3	CH_3	-	-	30
-	-	-	iC_4H_9	H	36
-	-	-	C_4H_9	CH_3	30

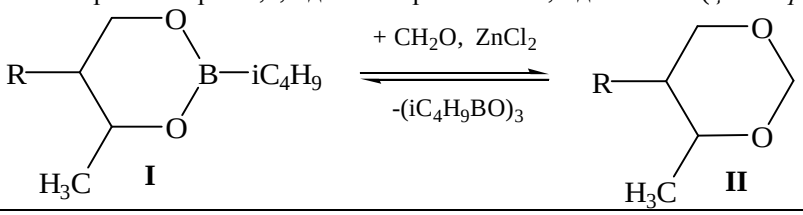
Таблица 2. Соотношение 1,3.2-диоксаборинанов и 1,3-диоксанов в реакции циклических борных эфиров с альдегидами (ГЖХ)



R	R^1	R^2	Соотношение 1,3,2-диоксаборинан : 1,3-диоксан
iC_3H_7	C_6H_5	H	70 : 30
iC_3H_7	C_6H_5	C_2H_5	91 : 9
iC_4H_9	CH_3	iC_3H_7	65 : 35

Необходимо также отметить, что для конфигурационно устойчивых 2,4,5-замещенных 1,3,2-диоксаборинанов, существующих в виде смеси стереоизомеров, скорость реакции *транс*-изомеров с параформальдегидом выше, чем *цис*-, благодаря чему образующиеся 1,3-диоксаны отличаются повышенным против ожидаемого содержанием *транс*-формы (табл.3).

Таблица 3. Соотношение стереоизомеров 1,3,2-диоксаборинанов и 1,3-диоксанов (*цис : транс*-, ГЖХ)



R	*Цис : транс*			
	I		II	
	До реакции	В равновесной смеси	До реакции*	В равновесной смеси
iC_3H_7	77 : 23 35 : 65	88 : 12 48 : 52	67 : 33 39 : 61	62 : 38 33 : 67
$C_6H_5CH_2$	66 : 34	68 : 32	66 : 34	57 : 43

* Соотношение стереоизомеров в образце 1,3-диоксана, полученном прямой реакцией параформальдегида с соответствующим 1,3-диолом.

Степень конверсии циклических борных эфиров **I** в 1,3-диоксаны **II** составила в условиях данного эксперимента 20-25%.

В реакцию с кетонами 1,3,2-диоксаборинаны практически не вступают.

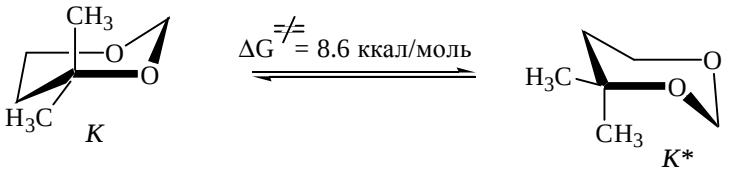
ССПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cragg R.H., Husband J.P.N. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. – 1970. – V.6, № 9. – P.773-774.
2. Арбузов Б.А., Ерастов О.А., Никонов Г.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1980. - № 4. – С.952-954.
3. Griffths C.J., Weigel H. // Carbohydr. Res. – 1980. – V.81, № 1. – P.17-21.
4. Кузнецов В.В. Автореф. дисс. канд. хим. наук. – Одесса, 1983. – 23 с.
5. Кузнецов В.В., Грень А.И. // Журн. общ. химии. – 1983. – Т.53, вып.6. – С.1432-1433.
6. Кузнецов В.В., Брусиловский Ю.Э. XX Укр. конф. по орг. химии. Тезисы докл. Одесса, 2004. – С.235.
7. Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. – М.: Высшая школа, 1975. – 302 с.

АНАЛИЗ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА МЕТОДОМ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Курамшина[1] А.Е., Цеплин[2] Е.Е.,
Бочкор[1] С.А., Хвостенко[2] О.Г., Кузнецов[1] В.В.
[1]Уфимский государственный нефтяной технический университет,
[2]Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, Уфа

Согласно данных ЯМР ^{1}H [1] молекулы 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД) при комнатной температуре пребывают в состоянии быстрой инверсии между двумя вырожденными по энергии формами *кресла К* и *К** с довольно низким энергетическим барьером.



Нами с помощью квантово-химических методов в рамках пакета HyperChem 5.02 [2] исследована поверхность потенциальной энергии (ППЭ) молекул этого соединения. Расчеты подтверждают данные ЯМР. Показано, что конформационная изомеризация включает несколько равновесных процессов, представленных на схеме, которые содержат *1,4-* и *2,5-Т* формы, соответствующие локальным минимумам на ППЭ. Максимумы (переходные состояния, ПС) отвечают 4 конформациям по данным 6-31G** и двум – согласно AM1. В рамках последнего метода пути конформационной изомеризации (1) и (2) характеризуются близкими значениями $\Delta E^{\neq}$ но различными величинами ΔE для *2,5-Т* и *1,4-Т* форм. Ab initio подход демонстрирует одинаковые ΔE для *твист*-конформеров, но различные $\Delta E^{\neq}$ для двух отмеченных маршрутов (табл. 1). В соответствие с этим маршрут, предполагающий образование *1,4-Т*-формы несколько более предпочтителен.