

$$u(x,t) = \int_{-1/2}^{T/2} \chi(x,y;t-s) \Phi_0[u(x,t-s)] ds dy; \quad (6)$$

При этом периодическая функция Грина (ПФГ):

$$\chi(x,y;t) = \sum \sin \pi n(x+1/2) \sin \pi n(z+1/2) \chi_n(t), \quad n=0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (7)$$

Внося (4) и (5) в (6), находим, предполагая, что за каждый период искомого периодического движения происходит лишь одно взаимодействие:

$$u(x,t) = \int_{-1/2}^{1/2} J(y) \gamma(y;\Delta) \chi(x,y;t-\varphi(y)) dy + \int_{t_1}^{\theta_1} R(s) \chi(x,0;t-s) ds, \quad (8)$$

где $\varphi(x)$ – распределение фазы удара. Представление решения в виде называется трехфункциональным, ибо три функции $J(x)$, $\varphi(x)$ и $R(t)$, определяемые сформулированными выше условиями и дают описание искомого стоячей периодической волны.

Методы вычислений ПФГ χ , параметров θ_1 и t_1 и др. даны в [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Крупенин В.Л. К описанию динамических эффектов, сопровождающих колебания струн вблизи однотавровых ограничителей // ДАН. № 388 (3). -2003.

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ 2-МЕТИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНА С СЕРОВОДОРОДОМ, МЕТИЛМЕРКАПТАНОМ И ДИМЕТИЛСУЛЬФИДОМ

Валиахметова О.Ю.¹, Бочкор С.А.¹,
Кузнецов В.В.^{1,2}

¹Уфимский государственный нефтяной
технический университет

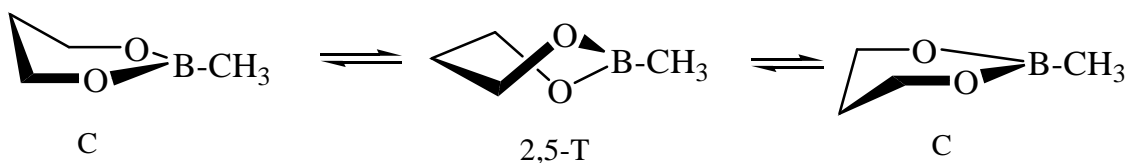
²Институт физики молекул и кристаллов
Уфимского научного центра РАН

Известно, что шестичленные циклические эфиры борных кислот – 1,3,2-диоксаборинаны – являются ценными реагентами тонкого органического синтеза, могут использоваться в качестве добавок к моторному топливу, присадок к смазочным маслам, ингибиторов коррозии, пластификаторов, и потенциальных биологически активных веществ [1,2]. Помимо этого интерес к

строению обсуждаемых соединений обусловлен электронными и стерическими внутримолекулярными взаимодействиями, вызванными присутствием электронодефицитного атома бора и электронодонорных гетероатомов кислорода в одной молекуле [1-5]. Это делает их удобными объектами в компьютерном моделировании механизмов взаимодействия субстрата с растворителями различной природы. Наличие электроноакцепторного и электронодонорного центров должно привести к возникновению устойчивых кластеров борный эфир – растворитель. Начальная фаза исследования таких гетероассоциатов связана с анализом структуры и конформационного поведения молекулярных комплексов состава 1:1. Однако до настоящего времени данные системы остаются практически неизученными.

Известно также, что поверхность потенциальной энергии (ППЭ) шестичленных циклических борных эфиров содержит минимумы – инвертомеры *софы* – и максимум – *2,5-твистформу* (2,5-T) [5-14].

Учитывая все вышесказанное, можно полагать, что соединения этого класса способны к формированию комплексов как с донорами, так и с акцепторами электронной пары. Принципиальная возможность существования таких ассоциатов была ранее подтверждена квантово-химическими расчетами [15]. В этой связи целью настоящей работы является компьютерное моделирование конформационных превращений S→B комплексов: 2-метил-1,3,2-диоксаборинана (I) с молекулами сероводорода (A), метилмеркаптана (B) и диметилсульфида (B), осуществленное с помощью квантово-химического приближения RHF//STO-3G в рамках программного обеспечения HyperChem [16].



Обнаружено, что исследуемые молекулярные комплексы (1:1) существуют в виде смеси энергетически невырожденных инвертомеров C_1 и C_2 , превращающихся друг в друга через переходное состояние 2,5- T .

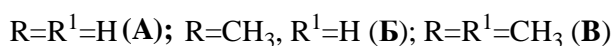
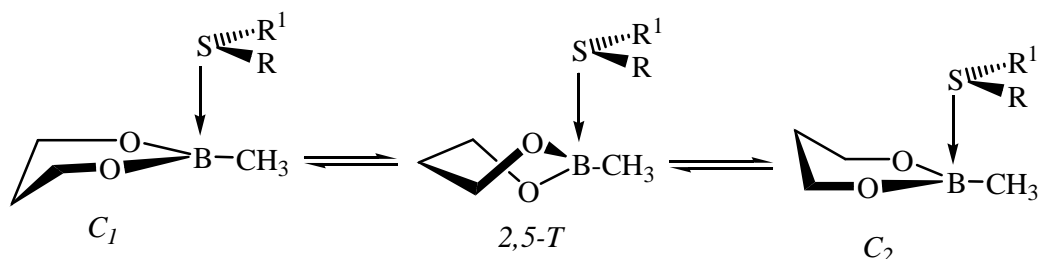


Таблица 1. Структурные и конформационные параметры ассоциатов А, Б и В

Соединение	$r_{S \rightarrow B}(\text{Å})^*$	Энергетические характеристики, ккал/моль		
		ΔE	ΔE^\ddagger	$-\Delta H$
Эфир I	-	0	6.5	-
Ассоциат A	3.114	0.5	6.7	1.6
Ассоциат Б	3.099	0.5	6.7	1.5
Ассоциат B	3.093	0.5	6.7	1.5

^{*)} Для формы C_1

Полученные данные (таблица 1) свидетельствуют об относительно небольшой энергетической предпочтительности формы C_1 . При этом величина потенциального барьера инверсии ΔE^\ddagger практически не отличается от рассчитанной для самого эфира **I**. Расчетное значение длины координационной связи $S \rightarrow B$ существенно превышает данные эксперимента для заведомо прочных комплексов $C_4H_8S \cdot BBr_3$ (**Г**) и $(CH_3)_2S \cdot BBr_3$ (**Д**) (1.966 и 1.934 Å соответственно [17]). Иссле-

дуемые комплексы экзотермичны ($\Delta H < 0$), однако энтальпия их образования много меньше наблюдаемой для аддуктов **Г** и **Д** (23 и 22 ккал/моль соответственно [17]).

Сравнение расчетных значений энтальпии образования ассоциатов эфира **I** с кислородсодержащими донорами электронной пары (**Е**, **Ж**, **З**, таблица 2) свидетельствует о заметном ослаблении донорно-акцепторного взаимодействия при переходе от кислорода к сере.

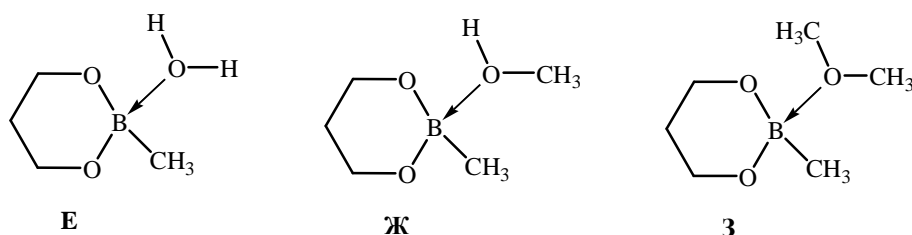


Таблица 2. Расчетная энтальпия образования комплексов А-В и Е-Ж (STO-3G)

- ΔH , ккал/моль					
A	Б	B	Е	Ж	З
1.6	1.5	1.5	9.0	7.5	5.8

Таким образом, полученные результаты являются важным начальным звеном в исследовании структурных, сольватационных и конформационных характеристик кластеров циклический борный эфир – электронодонорный субстрат. Ассоциаты **A-B** относятся к слабым комплексам, однако даже в этом случае можно ожидать образования сольватной оболочки из нескольких молекул серосодержащего растворите-

ля, специфически или неспецифически связанных с гетероциклическим соединением.

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.

3. Rossi K., Pihlaya K. // Acta Chem. Scand. – 1985. – V.В 39, N 8. – P.671.
4. Кузнецов В.В., Калюский А.Р., Грень А.И. // Журн. орг химии. – 1995. – Т.31, вып.3. – С.439.
5. Кузнецов В.В. // Журн. общ. химии. – 1999. – Т.69, вып.3. – С.417.
6. Кузнецов В.В., Алексеева Е.А. // Журн. физ. химии – 1999. – Т.73, вып.5. – С.867.
7. Кузнецов В.В. // Журн. орг. химии. – 2000. – Т.36, вып.2. – С.307.
8. Кузнецов В.В. // Журн. структ. химии – 2001. – Т.42, №3. – С.591.
9. Кузнецов В.В., Спирихин Л.В. // Журн. структ. химии – 2000. – Т.41, №4. – С.844.
10. В.В. Кузнецов, А.Н. Новиков // Химия гетероцикл. соединений. - 2003. - №2. – С.295.
11. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Баш. хим. журн. – 2004. – Т. 11, №1 . – С.79.
12. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Современные наукоемкие технологии. – 2005. - № 9. – С.39.
13. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Современные наукоемкие технологии – 2006. - №2. – С.71.
14. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Фундаментальные исследования – 2006. – № 3. – С.85.
15. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Фундаментальные исследования – 2006. – № 4. – С.81.
16. HyperChem 7.01. Trial version. www.hyper.com.
17. Ромм И.П., Носков Ю.Г., Мальков А.А. // Изв. АН. Сер. хим. – 2007. - №10. – С.1869.

Подробная информация об авторах размещена на сайте
«Учёные России» - <http://www.famous-scientists.ru>