

Таблица 1. Относительная стабильность минимумов и максимумов на ППЭ эфиров 1 и 2

Соединение	Метод расчета	ΔE (ккал/моль)					
		<i>Cee</i>	<i>Caа</i>	<i>C4a5e</i>	<i>C4e5a</i>	<i>2,5-Te</i>	<i>2,5-Ta</i>
1-транс	RHF//STO-3G	0	1.1	-	-	7.0	7.3
	RHF//3-21G	0	0.6	-	-	8.2	8.2
1-цис	RHF//STO-3G	-	-	0	0.1	8.1	9.1
	RHF//3-21G	-	-	0	0.1	9.4	10.4
2-транс	RHF//STO-3G	2.3	0	-	-	6.8	6.1
	RHF//3-21G	3.6	0	-	-	9.1	7.5
2-цис	RHF//STO-3G	-	-	0	2.8	13.3	12.7
	RHF//3-21G	-	-	0	2.0	14.1	13.2

Обнаружено, что, как и для 4-замещенных 1,3,2-диоксаборинанов [15], конформационная изомеризация молекул *цис*- и *транс*-изомеров эфиров **1** и **2** может проходить по двум маршрутам, включающим переходные состояния *2,5-Te* и *2,5-Ta*.

Полученные данные (таблица) свидетельствуют об энергетической предпочтительности формы *C4a5e* для *цис*-изомеров исследованных соединений. В случае эфира **1** конформеры *C4a5e* и *C4e5a* практически вырождены по энергии. Для *транс*-изомеров диэкваториальная форма *Cee* эфира **2** заметно искажена в сторону *полукресла* и, в отличие от эфира **1**, менее стабильна, чем диаксиальный конформер *Caа*. Различия в энергии между переходными состояниями *2,5-Te* и *2,5-Ta* при использованных методах расчета составляют от 0 до 1.0 ккал/моль. При этом увеличение конформационного размера алкильного заместителя у атома С-5 кольца приводит к возрастанию относительной стабильности формы *2,5-Ta*; для молекул эфира **2** последняя в рамках использованных расчетных приближений более выгодна, нежели альтернативная конформация *2,5-Te*. В то же время самый устойчивый конформер *транс*-изомера – за исключением результатов STO-3G для эфира **2** – стабильнее наиболее устойчивого конформера *цис*-формы.

Таким образом, анализ конформационных превращений индивидуальных стереоизомеров 2,4,5-алкилзамещенных 1,3,2-диоксаборинанов указывает на заметное влияние объема заместителя у атома С-5 кольца на конформационное поведение молекул исследованных соединений и относительную высоту потенциальных барьеров интерконверсии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Грень А.И., Кузнецов В.В. Химия циклических эфиров борных кислот, Наукова думка, Киев, 1988. – 160 с.
2. Кузнецов В.В. Синтез, конформационный анализ и химические превращения циклических борных эфиров диолов и аминокспиртов, Дис. докт. хим. наук, Уфа, 2002.
3. Kliegel W. Die Pharmazie. – 1972. – Bd. 27, №1. – S.1-14.
4. Кузнецов В.В. // Изв. АН. Сер. хим. – 2005. - № 7. – С.1499-1507.

5. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Современные наукоемкие технологии – 2006. - №2. – С. 72-74.

6. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Башкир. хим. журн. 2004. – Т.11, №1. – С.79-80.

7. Курамшина А.Е., Файзуллин А.А., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Башкир. хим. журн. 2004. – Т.11, №1. – С.81-82.

8. Мазитова Е.Г., Курамшина А.Е., Кузнецов В.В. // ЖОрХ – 2004. – Т.40, №4. – С. 615-616.

9. Курамшина А.Е., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Фундаментальные исследования – 2006. - № 3. - С.87-88.

10. Кузнецов В.В. // Журн. структ. химии. – 2001. – Т.42, №3. – С.591-597.

11. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Современные наукоемкие технологии – 2006. - №2. – С. 71-72.

12. Кузнецов В.В. // ЖОХ. – 2000. – Т.70, вып.1. – С.71-75.

13. Кузнецов В.В., Алексеева Е.А., Худяков В.В., Левшов Ю.А. // ЖОХ. – 2002. – Т.72, вып.3. – С.429-433.

14. HyperChem 5.02. Trial version. www.hyper.com.

15. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Современные наукоемкие технологии – 2008. - №2. – С.140-142.

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОНФОРМЕРОВ 2-МЕТИЛ-5-НИТРО-1,3,2- ДИОКСАБОРИНАНА

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

¹Уфимский государственный нефтяной
технический университет

²Институт физики молекул и кристаллов
Уфимского научного центра РАН

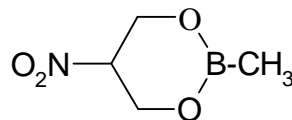
Шестичленные циклические эфиры борных кислот – замещенные 1,3,2-диоксаборинаны – являются удобными модельными соединениями для изучения влияния гетероатомов на изменение конформационных характеристик гетероаналогов циклогексана [1,2]. Особый интерес представляют эфиры, содержащие полярные заместители в

углеродной части кольца, поскольку присутствие электроно-дефицитного атома бора и электроно-донорных гетероатомов кислорода в одной молекуле способствует в этом случае реализации различных типов несвязанных внутримолекулярных взаимодействий, активно влияющих на конформационное поведение молекулы в целом [3].

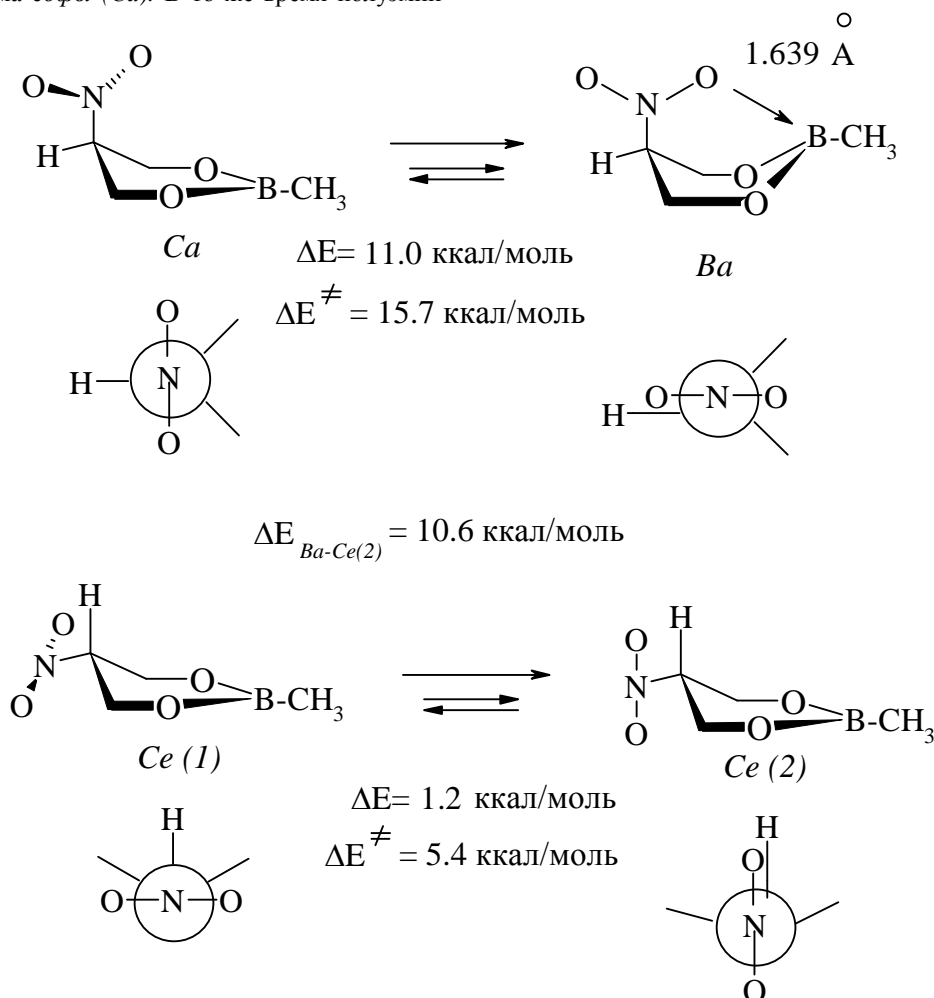
Ранее [1-5] нами было показано, что поверхность потенциальной энергии (ППЭ) молекул 1,3,2-диоксаборинанов содержит один или два (для замещенных аналогов) минимума – конформеры *софы* (*C*) – и один максимум – форму *2,5-твист* (*2,5-T*). Была подробно изучена применимость квантово-химических методов к определению структурных и геометрических характеристик циклических борных эфиров [6,7]. Известно также [1-3,8], что главным минимумом на ППЭ эфиров 2,5-диалкил-1,3,2-диоксаборинанов является экваториальный конформер *софы* (*Ce*). Однако, в случае 2-алкил-5-нитро-1,3,2-диоксаборинанов согласно данным ЯМР ^1H [8], а также результатам рентгеноструктурных [9] и дипольных измерений [10] реализуется аксиальная форма *софы* (*Ca*). В то же время полуэмпи-

рические квантово-химические расчеты указывают на относительную выгодность конформера *Ce* [11], что явно противоречит результатам эксперимента.

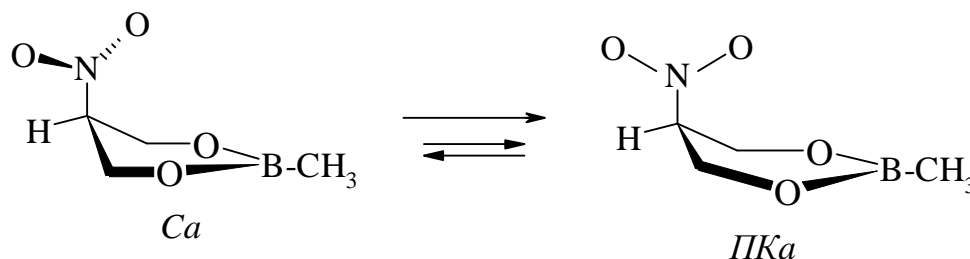
Для разрешения выявленного противоречия нами с помощью неэмпирических приближений RHF//STO-3G, 3-21G, 6-31G(d) и 6-31G(d,p) в рамках программного обеспечения HyperChem [12] исследована относительная устойчивость конформеров 2-метил-5-нитро-1,3,2-диоксаборинана.



В первую очередь с помощью метода RHF//STO-3G была изучена стабильность различных ротамеров внутреннего вращения нитрогруппы как для аксиальной, так и для экваториальной форм. В обоих случаях были выявлены два ротамера.



Нетрудно видеть, что в случае аксиального конформера бисектральный ротамер *Ba* заметно стабильнее ортогональной формы *Ca*. Данные рентгеноструктурных измерений циклического фенилборного эфира бис(оксиалкил)нитрона подтверждают возможность существования такой структуры с экспериментально установленной длиной координационной связи $O \rightarrow B$



1.604 Å [13], весьма близкой к расчетному значению этой величины (1.639 Å).

Однако при использовании приближений 6-31G(d) и 6-31G(d,p) ротамер *Ba* не реализуется; в этом случае помимо конформера *Ca* ПЭ содержит форму полукресла *PKa*. В рамках метода 3-21G реализуется только форма *PKa*.

Результаты расчетов относительной стабильности аксиальной и экваториальной форм исследуемого соединения в виде смеси ротамеров представлены в таблице.

Таблица 1. Относительная устойчивость конформеров 2-метил-5-нитро-1,3,2-диоксиборинана

Методы расчета	ΔE (ккал/моль)*	
	<i>Ca-Ce(2)</i>	<i>Ba-Ce(2)</i> либо <i>PKa-Ce(2)</i>
STO-3G	-0.7	10.6
3-21G	-	1.8
6-31G(d)	-0.5	0.3
6-31G(d,p)	-2.1	-1.3

*) Отрицательные значения свидетельствуют о большей выгодности экваториальной формы

Таким образом, учет существования ротамеров показывает, что в рамках большинства использованных расчетных приближений аксиальная форма более выгодна, чем экваториальная за счет стабилизирующих внутримолекулярных взаимодействий в гетероатомной части кольца, что свидетельствует в пользу смещения конформационного равновесия в сторону аксиального конформера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

- Грень А.И., Кузнецов В.В. Химия циклических эфиров борных кислот. Киев: Наукова думка, 1988. – 160 с.
- Кузнецов В.В. Синтез, конформационный анализ и химические превращения циклических борных эфиров диолов и аминоспиртов. Дис. докт. хим. наук, Уфа, 2002.
- Кузнецов В.В. В кн. Успехи органического катализа и химии гетероциклов. М.: Химия, 2006. – С.336-355.
- Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Современные наукоемкие технологии – 2006. - №2. – С. 72-74.
- Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Башкир. хим. журн. 2004. – Т.11, №1. – С.79-80.
- Кузнецов В.В. // Журн. структ. химии. – 2001. – Т.42, №3. – С.591-597.
- Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Современные наукоемкие технологии – 2006. - №2. – С. 71-72.
- Кузнецов В.В., Захаров К.С., Петровский И.В., Грень А.И. // Химия гетероцикл. соединений. – 1990. - №8. – С.1107-1109.
- Kliegel W., Preu L., Rettig S.J., Trotter J. // Can. J. Chem. – 1986. – V.64, №9. – P.1855-1858.
- Urbański T. // J. Sci. and Ind. Res. – 1974. – V.33, N 3. - P.124-130.
- Кузнецов В.В., Бочкор С.А. // Химия гетероцикл. соединений. – 1999. - №8. – 1065-1072.
- HyperChem 5.02. Trial version. www.hyper.com.
- Kliegel W., Preu L., Rettig S.J., Trotter J. // Can. J. Chem. – 1985. – V.63, №2. – P.509-515.