

В. В. Кузнецов\*, О. Ю. Валиахметова<sup>а</sup>, С. А. Бочкор<sup>а</sup>

НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ  
2-МЕТИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНАН – МЕТАНОЛ

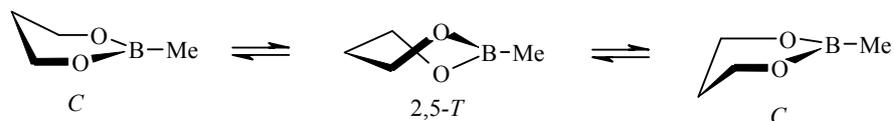
Методом компьютерного моделирования с использованием неэмпирических квантово-химических приближений RHF/STO-3G, 3-21G и 6-31G(d) исследованы конформационные свойства молекулярных ассоциатов 2-метил-1,3,2-диоксаборинана с метанолом (1:1). Установлено, что образуются комплексы как с донорно-акцепторной связью O→B, так и с межмолекулярной водородной связью OH...O. Их относительная стабильность и конформационное поведение определяются не только взаимной ориентацией молекул исследуемых соединений, но и идеологией используемого расчетного приближения.

**Ключевые слова:** 1,3,2-диоксаборинан, конформер, метанол, молекулярный комплекс, квантовая химия, координационная и водородная связь, поверхность потенциальной энергии.

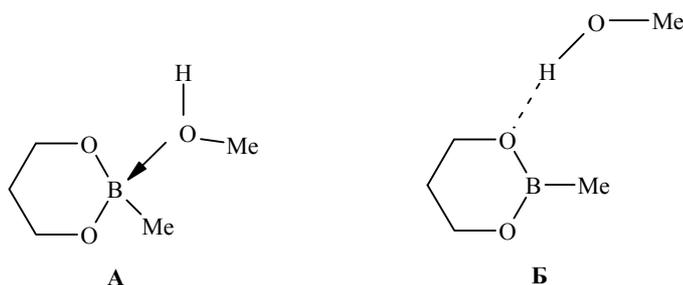
Одна из актуальных проблем современного конформационного анализа связана с корректным учетом и прогнозом влияния растворителя на параметры конформационного равновесия в растворе [1]. К числу достаточно интересных и перспективных объектов такого исследования относятся циклические эфиры борных кислот, молекулы которых содержат электронодефицитный атом бора и электронодонорные атомы кислорода. Данное сочетание свойств обуславливает существование различных типов ассоциатов этих соединений с растворителями из-за способности формирования молекулярных комплексов как с донорами, так и с акцепторами электронной пары [2]. Это обстоятельство открывает широкие возможности для компьютерного моделирования механизмов взаимодействия борных эфиров с растворителями различной природы.

Ранее [3–5] с помощью полуэмпирических расчетов была установлена принципиальная возможность существования ассоциатов замещенных 1,3,2-диоксаборинанов с водой. Настоящая работа посвящена компьютерному моделированию поверхности потенциальной энергии 2-метил-1,3,2-диоксаборинана (**1**) в присутствии молекулы метанола с помощью неэмпирических приближений RHF/STO-3G, 3-21G и 6-31G(d) в рамках программного обеспечения HyperChem [6].

Известно, что молекулы 2-алкил-1,3,2-диоксаборинанов при комнатной температуре пребывают в состоянии быстрой в шкале времен ЯМР инверсии кольца с относительно низким барьером [7–10], а поверхность потенциальной энергии эфира **1** содержит минимумы (вырожденные по энергии конформеры *софы*, *C*) и переходное состояние, отвечающее конформации 2,5-*твист*-формы (2,5-*T*) [11].



Мы обнаружили, что для молекулярной системы эфир **1** – метанол, 1:1, среди множества типов бинарных структур существуют лишь два наиболее стабильных ассоциата **A** и **B**: с координационной связью O→B и межмолекулярной водородной связью MeO–H···O

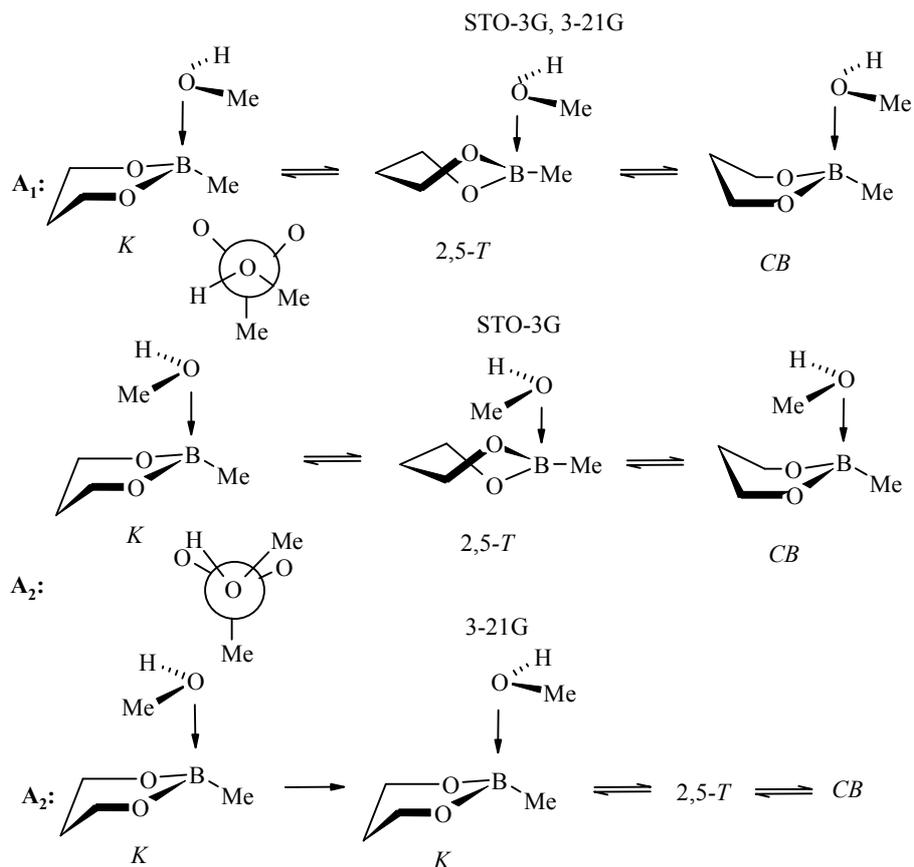


Комплекс **A** может существовать в виде двух ротамеров, определяемых относительной ориентацией молекулы метанола и гетероциклического кольца (**A**<sub>1</sub> и **A**<sub>2</sub>).

Характер конформационной изомеризации ассоциатов мало отличается от существующего для эфира **1** и предполагает интерконверсию между двумя конформерами. В то же время свойства исследуемых аддуктов определяются не только взаимной ориентацией молекул донора и акцептора, но и идеологией используемого расчетного базиса.

Для комплекса **A**<sub>1</sub> характерно состояние равновесия между двумя невырожденными по энергии минимумами ( $\Delta E \neq 0$ ). В приближениях STO-3G и 3-21G это конформеры уплощенных кресла (*K*) и симметричной ванны (*CB*); при этом главный минимум соответствует форме *K*, а единственное переходное состояние отвечает конформации 2,5-*T*. Необходимо отметить, что значение потенциального барьера интерконверсии ( $\Delta E^\ddagger$ ) комплекса **A**<sub>1</sub> существенно ниже, чем для эфира **1**, и данный ассоциат, согласно расчетной энтальпии образования ( $\Delta H$ ) в приближении STO-3G, на 2.2 ккал/моль стабильнее комплекса **A**<sub>2</sub> (таблица).

Поверхность потенциальной энергии комплекса **A**<sub>2</sub> в приближении STO-3G также содержит два невырожденных по энергии минимума: уплощенные конформеры *K* и *CB*, разделенные потенциальным барьером, отвечающим конформации 2,5-*T*; при этом значение  $\Delta E^\ddagger$  также ниже рассчитанного для эфира **1**. Переходное состояние (ПС) между формами кресла,



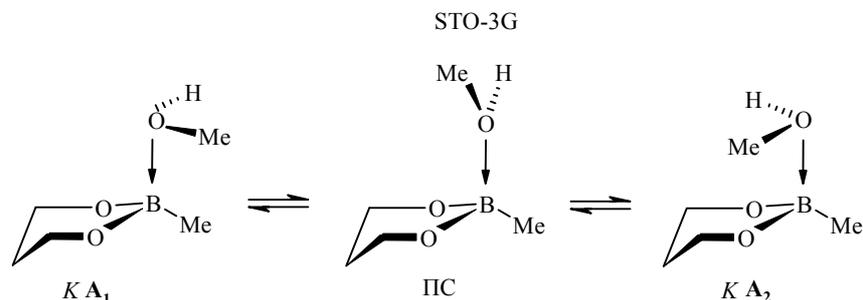
**Расчетные структурные (Å) и энергетические (ккал/моль) параметры комплексов A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> и Б**

Комплекс	Параметры	Расчетные базисы (метод RHF)		
		STO-3G	3-21G	6-31G(d)
<b>1</b>	$\Delta E^\ddagger$ [11]	6.5	7.9	7.5
<b>A<sub>1</sub></b>	$\Delta E^*$	1.4	0.6	—
	$\Delta E^{\ddagger*}$	5.2	6.0	—
	$\Delta E_{O \rightarrow B}^{\ddagger*}$	2.1	—	—
	$-\Delta H$	7.5	10.4	—
	$r_{O \rightarrow B}$ (ПС)	1.80–1.83 (1.75)	2.05–2.30 (1.78)	—
<b>A<sub>2</sub></b>	$\Delta E^*$	1.1	—	—
	$\Delta E^{\ddagger*}$	4.2	—	—
	$-\Delta H$	5.3	—	—
	$r_{O \rightarrow B}$ (ПС)	1.82–1.84 (1.73)	—	—
<b>Б</b>	$\Delta E^\ddagger$	6.5	7.6	7.6
	$-\Delta H$	5.1	10.1	5.0
	$r_{OH \cdot O}$ (ПС)	1.75 (1.75)	1.86 (1.84)	2.03–2.04 (2.03)

\* По отношению к наиболее стабильной форме.

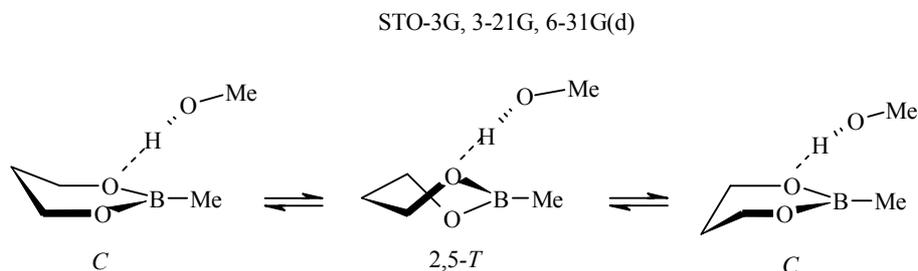
отвечающими главным минимумам на поверхности потенциальной энергии

аддуктов  $A_1$  и  $A_2$  ( $\Delta E_{O \rightarrow B}^\ddagger$ ), соответствует конформации *кресла* с ортогональной ориентацией молекулы метанола.



Комплекс  $A_2$  в приближении 3-21G локализовать не удалось: в ходе минимизации он необратимо превращается в конформер *K* ассоциата  $A_1$ , который далее обратимо изомеризуется в форму *CB* через переходное состояние 2,5-*T*. Длина координационной связи  $O \rightarrow B$  в переходном состоянии немного короче, чем в основном и, вне зависимости от использованного расчетного базиса, превышает экспериментальное значение  $r_{O \rightarrow B}$  в относительно прочном ассоциате  $Me_2O \cdot BF_3$  (1.75 Å [12, 13]).

Аддукты  $A_1$  и  $A_2$  в приближении 6-31G(d) не реализуются: оптимизация начальной структуры сопровождается необратимым превращением в ассоциат **B**. Поверхность потенциальной энергии комплекса **B** содержит минимумы: два практически вырожденных по энергии инвертомера *софы* и переходное состояние, соответствующее форме 2,5-*T*.



Межмолекулярная водородная связь вне зависимости от использованного расчетного базиса сохраняется в ходе конформационных превращений и практически не меняет свою длину как в основном, так и в переходном состояниях. Значение  $r_{OH \cdots O}$ , полученное в рамках всех расчетных приближений, короче экспериментального значения длины водородной связи для воды (2.74–2.77 Å [14]). Потенциальный барьер интерконверсии практически совпадает с таковым для изолированной молекулы эфира **1**.

Таким образом, расширение используемого базисного набора приводит к снижению относительной устойчивости комплексов  $A_1$  и  $A_2$  по сравнению с ассоциатом **B**. Энергия водородной связи в последнем, рассчитанная в рамках приближений STO-3G и 6-31G(d), хорошо согласуется с экспериментальным значением  $-\Delta H$  для воды (4.8–6.0 ккал/моль [14]).

Полученные результаты свидетельствуют о заметном влиянии комп-

лексообразования на характер поверхности потенциальной энергии эфира **1**. Исследованные ассоциаты относятся к слабым комплексам. Тем не менее, можно полагать, что присутствие нескольких молекул метанола приведет к формированию своеобразной сольватной оболочки вокруг молекулы борного эфира за счет образования ассоциатов обоих типов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конформационная изомеризация осуществлялась путем оптимизации геометрии молекул ассоциатов при изменении внутрициклического торсионного угла  $\text{OCCS}$  в пределах  $\pm 50^\circ$ . Маршрут интерконверсии и значения потенциальных барьеров установлены с помощью процедуры поиска переходных состояний в рамках программного обеспечения HyperChem [6]. Принадлежность стационарных точек поверхности потенциальной энергии к переходным состояниям подтверждалась наличием одной мнимой частоты в соответствующей матрице Гесса.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. В. Самошин, Н. С. Зефилов, *ЖВХО*, **29**, 521 (1984).
2. В. Г. Цветков, В. Н. Алясов, Н. В. Балакшина, В. П. Маслеников, Ю. А. Александров, *ЖОХ*, **51**, 269 (1981).
3. О. Ю. Валиахметова, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов, в кн.: *VI Региональная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых по математике, физике и химии. Сб. тр. Химия*, РИО БашГУ, Уфа, 2006, т. 3, с. 9.
4. О. Ю. Валиахметова, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов, в кн.: *XIII Всероссийская конф. Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик-2006. Сб. статей*, Уфа, Казань, Москва, Йошкар-Ола, 2006, вып. 13, ч. 1, с. 163.
5. О. Ю. Валиахметова, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов, *Фундаментальные исследования*, № 4, 81 (2006).
6. HyperChem 7.01. Trial version. [www.hyper.com](http://www.hyper.com).
7. А. И. Грень, В. В. Кузнецов, *Химия циклических эфиров борных кислот*, Наукова думка, Киев, 1988, 160 с.
8. D. Carton, A. Pontier, M. Ponet, J. Soulie, P. Cadiot, *Tetrahedron Lett.*, 2333 (1975).
9. В. В. Кузнецов, *Успехи органического катализа и химии гетероциклов*, Химия, Москва, 2006, с. 336.
10. В. В. Кузнецов, О. Ю. Валиахметова, С. А. Бочкор, *ХГС*, 1860 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 1577 (2007)].
11. О. Ю. Валиахметова, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов, *ЖОрХ*, **44**, 783 (2008).
12. И. П. Ромм, Ю. Г. Носков, А. А. Мальков, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1869 (2007).
13. K. Iijima, T. Yamada, S. Shibata, *J. Mol. Struct.*, **39**, 79 (1977).
14. К. С. Краснов, *Молекулы и химическая связь*, Высшая школа, Москва, 1977, с. 266.

Институт физики молекул и кристаллов  
Уфимского научного центра РАН,  
Уфа 450075, Россия

Поступило 02.09.2008

<sup>a</sup>Уфимский государственный нефтяной  
технический университет, Уфа 450062, Россия  
e-mail: [kuz@anrb.ru](mailto:kuz@anrb.ru)