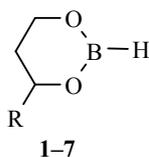


О. Ю. Валиахметова, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов<sup>а\*</sup>ПУТИ КОНФОРМАЦИОННОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ  
4-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНОВ

С помощью неэмпирических квантово-химических приближений исследовано конформационное равновесие в ряду 4-замещенных-1,3,2-диоксаборинанов. Показано, что его маршрут включает минимумы, соответствующие экваториальной и аксиальной формам *софы*, и максимумы, отвечающие экваториальной и аксиальной конформациям 2,5-*твист*-формы.

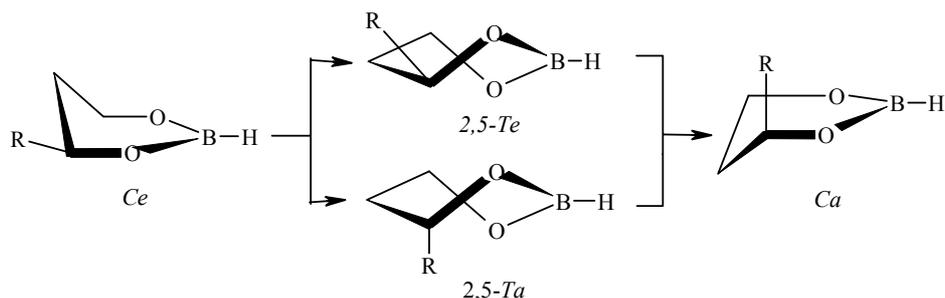
**Ключевые слова:** 1,3,2-диоксаборинан, циклический борный эфир, конформер, квантовая химия, конформационное равновесие, поверхность потенциальной энергии.

Молекулы шестичленных циклических борных эфиров – 1,3,2-диоксаборинанов – содержат электронодефицитный атом бора и электронодонорные гетероатомы кислорода. Поэтому конформационные свойства этих соединений определяются не только стерическими, но и электронными эффектами заместителей, а также характером *p*- $\pi$ -сопряжения в гетероатомном фрагменте кольца. Немалое значение имеют также положение и характер замещающей группы [1–7]. Недавно мы обнаружили, что для 4-замещенных 1,3,2-диоксаборинанов возможна инверсия цикла через два невырожденных по энергии переходных состояния [8]. Настоящая работа посвящена изучению путей конформационной изомеризации модельных 4-*R*-1,3,2-диоксаборинанов **1–7** с помощью неэмпирических (RHF//STO-3G и 3-21G) методов в рамках программного обеспечения *HyperChem* [9].



**1** R = Me, **2** R = *i*-Pr, **3** R = *t*-Bu, **4** R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, **5** R = Ph, **6** R = CH=CH<sub>2</sub>, **7** R = C≡CH

Известно [1, 2, 10, 11], что главным минимумом на ППЭ эфиров **1** и **4** является экваториальный конформер *софы* (*Se*). Нами обнаружено, что конформационная изомеризация между минимумами *Se* и *Са* (аксиальный конформер *софы*) может проходить по двум маршрутам, включающим переходные состояния 2,5-*Те* (экваториальный конформер *твист*-формы) и 2,5-*Та* (аксиальный конформер *твист*-формы).



Полученные данные (таблица) свидетельствуют об энергетической предпочтительности формы *Ce* для эфиров **1–6**. При этом относительная выгодность экваториальной ориентации заместителей ( $\Delta E$ ) в рамках использованных расчетных приближений определяется в основном конформационным объемом заместителей и в большинстве случаев укладывается в интервал значений от 0.5 (эфир **6**) до 3.8 ккал/моль (эфир **3**). Исключение составляет только весьма низкое значение  $\Delta E$  фенильного заместителя в эфире **5** (0.1 ккал/моль, *RHF//3-21G*). Следует отметить, что полученные данные существенно ниже, чем расчетные и экспериментальные значения конформационной энергии заместителей в неборных аналогах – 4R-1,3-диоксанах [12–14]. Это хорошо согласуется с плоской конфигурацией тригонального атома бора, уменьшающей число несвязанных взаимодействий в цикле [1, 2]. Различия в энергии между переходными состояниями 2,5-*Te* и 2,5-*Ta* ( $\Delta\Delta E^\ddagger$ ) в зависимости от метода расчета и характера заместителя R составляют от 0.1 до 2.0 ккал/моль. Как и следовало ожидать, возрастание конформационного размера алкильного заместителя (эфиры **1–4**) увеличивает  $\Delta\Delta E^\ddagger$ . Метильная и пентильная группы (конформация последней рассматривалась как неискаженный фрагмент углеродной цепи) достаточно схожи между собой. Уменьшение конформационного объема заместителя R за счет появления двойной

#### Энергетические параметры конформационного равновесия эфиров **1–7** (ккал/моль)

Со-единение	Метод	$\Delta E$	$\Delta\Delta E$	$\Delta E^\ddagger$	Со-единение	Метод	$\Delta E^*$	$\Delta\Delta E^{*\ddagger}$	$\Delta E^\ddagger$
<b>1</b>	STO-3G	0.9	0.4	7.0–8.0	<b>5</b>	STO-3G	1.0	1.0	7.2–8.2
	3-21G	0.6	0.1	8.3–8.4		3-21G	0.1	1.3	8.6–9.9
<b>2</b>	STO-3G	1.3	1.0	7.0–8.0	<b>6</b>	STO-3G	0.7	0.2	7.1–7.3
	3-21G	1.0	1.3	8.1–9.4		3-21G	0.5	0.3	8.5–8.8
<b>3</b>	STO-3G	3.5	1.1	6.9–8.0	<b>7</b>	STO-3G	-0.3	0	7.4
	3-21G	3.8	2.0	8.0–10.0		3-21G	-2.1	-1.4	9.1–10.4
<b>4</b>	STO-3G	1.0	0.6	6.9–7.5					
	3-21G	0.7	0.4	8.2–8.6					

\* Отрицательные значения свидетельствуют о более стабильных формах *Ca* либо 2,5-*Ta*.

связи (эфир **6**) обуславливает понижение значений  $\Delta E$  и  $\Delta\Delta E^\ddagger$ . В случае 4-этинил-1,3,2-диоксаборинана (**7**) аксиальная ориентация заместителя R становится более предпочтительной. Выигрыш в энергии между формами *Se* и *Ca* достигает в этом случае 2.1 ккал/моль в пользу последней (3-21*G*). Для максимумов форма 2,5-*Ta* – также более стабильна, чем 2,5-*Te*. Однако во всех случаях характер заместителя R относительно слабо влияет на высоту расчетного потенциального барьера ( $\Delta E^\ddagger$ ), которая находится в хорошем согласии с данными эксперимента [15–17].

Таким образом, детальный анализ конформационных превращений 4-замещенных 1,3,2-диоксаборинанов указывает на два различных маршрута конформационного перехода *Se* ↔ *Ca*; их относительный вклад определяется стерическими и электронными характеристиками заместителя у атома С-4 гетероциклического кольца.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Маршрут инверсии и величина барьера интерконверсии установлены с помощью процедуры "transition state" в рамках программного обеспечения *HyperChem* [9]. Принадлежность стационарных точек поверхности потенциальной энергии к максимумам (формы 2,5-*Te* и 2,5-*Ta*) подтверждалась наличием одной отрицательной частоты в соответствующей матрице Гессе. Применимость расчетных методов к анализу структурных и энергетических характеристик циклических борных эфиров подробно обсуждалась в работах [18, 19].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. И. Грень, В. В. Кузнецов, *Химия циклических эфиров борных кислот*, Наукова думка, Киев, 1988, 160 с.
2. В. В. Кузнецов, *Успехи органического катализа и химия гетероциклов*, Химия, Москва, 2006, с. 336.
3. Н. Matsubara, Т. Tanaka, Y. Takai, М. Sawada, К. Seto, Н. Imazaki, S. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 2103 (1991).
4. К. Rossi, К. Pihlaja, *Acta Chem. Scand.*, **B39**, 671 (1985).
5. W. Kliegel, L. Preu, S. J. Rettig, J. Trotter, *Can. J. Chem.*, **63**, 509 (1985).
6. W. Kliegel, L. Preu, S. J. Rettig, J. Trotter, *Can. J. Chem.*, **64**, 1855 (1986).
7. В. В. Кузнецов, Е. А. Алексеева, *Журн. физ. химии*, **73**, 867 (1999).
8. О. Ю. Валиахметова, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов, *Современные наукоемкие технологии*, № 2, 140 (2008).
9. HyperChem 5.02. Trial version. www.hyper.com.
10. В. В. Кузнецов, Е. А. Алексеева, Е. Г. Пыхтеева, И. С. Рублев, А. И. Грень, *XTC*, 1574 (1997). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **33**, 1362 (1997)].
11. В. В. Кузнецов, Е. А. Алексеева, *Укр. хим. журн.*, **65**, 118 (1999).
12. *Внутреннее вращение молекул*, под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса, Мир, Москва, 1977, 355.
13. В. В. Кузнецов, С. А. Бочкор, *Журн. структур. химии*, **42**, 173 (2001).
14. В. В. Кузнецов, Е. А. Алексеева, *XTC*, 839 (2003). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **39**, 713 (2003)].

15. В. В. Кузнецов, О. Ю. Валиахметова, С. А. Бочкор, *XГС*, 1860 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 1577 (2007)].
16. D. Carton, A. Pontier, M. Ponet, J. Soulie, P. Cadiot, *Tetrahedron Lett.*, 2333 (1975).
17. В. В. Кузнецов, А. Н. Новиков, *XГС*, 295 (2003). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **39**, 263 (2003)].
18. В. В. Кузнецов, *Журн. структур. химии*, **42**, 591 (2001).
19. О. Ю. Валиахметова, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов, *Современные наукоемкие технологии*, № 2, 71 (2006).

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

*Поступило 15.05.2008*

*<sup>a</sup>Уфимский государственный нефтяной  
технический университет, Уфа 450062, Россия  
e-mail: kuzmaggy@mail.ru*

---