

# КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ 2,4,5-ТРИАЛКИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНОВ

Валиахметова О.Ю.<sup>1</sup>, Бочкор С.А.<sup>1</sup>, Кузнецов В.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, г.Уфа

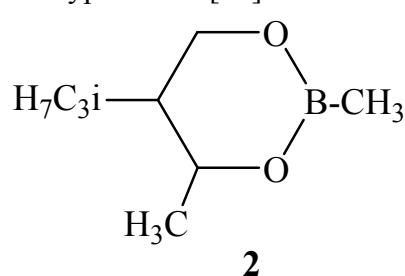
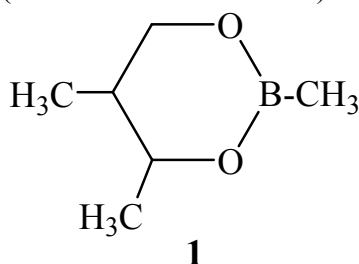
<sup>2</sup>Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН, г.Уфа

[kuzmaggy@mail.ru](mailto:kuzmaggy@mail.ru)

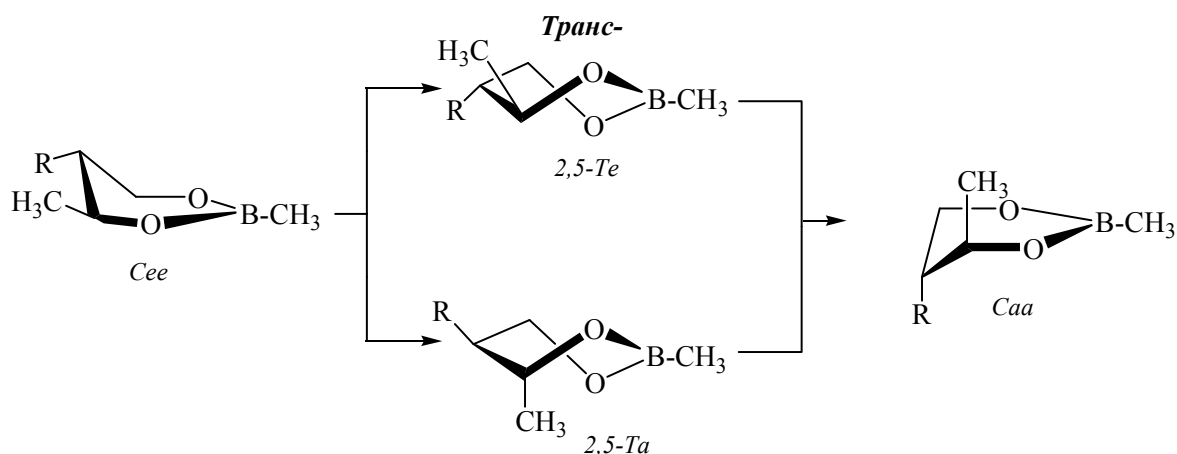
*Методом RHF с использованием расчетных приближений STO-3G и 3-21G исследована конформационная изомеризация индивидуальных стереоизомеров 2,4,5-триметил- и 2,4-диметил-5-изопропил-1,3,2-диоксаборинанов. Выявлено определяющее влияние заместителя у атома С-5 кольца на конформационное поведение молекул исследованных соединений и относительную высоту потенциальных барьеров интерконверсии.*

Интерес к циклическим эфирам борных кислот с гетероатомами кислорода - 1,3-диокса-2-бора-циклоалканам – обусловлен все более возрастающим значением этих соединений в тонком органическом синтезе (получение энантиомерных спиртов и полиенов), комплексом практически полезных свойств (биологически активные вещества, ингибиторы коррозии, компоненты полимерных и горюче-смазочных материалов), а также особенностями строения (электронные и стерические внутримолекулярные взаимодействия) [1-6]. Последнее в небольшой степени обусловлено присутствием электронодефицитного атома бора и электронодонорных гетероатомов кислорода в одной молекуле [1,2]. Известно, что поверхность потенциальной энергии (ППЭ) молекул шестичленных борных эфиров – 1,3,2-диоксаборинанов – содержит один или два (для замещенных аналогов) минимума – конформеры *софы* (С) – и один максимум – форму *2,5-твист* (2,5-Т), а конформационная изомеризация в отличие от неборных аналогов – 1,3-диоксанов - предполагает однобарьерный переход между минимумами [2,5-9].

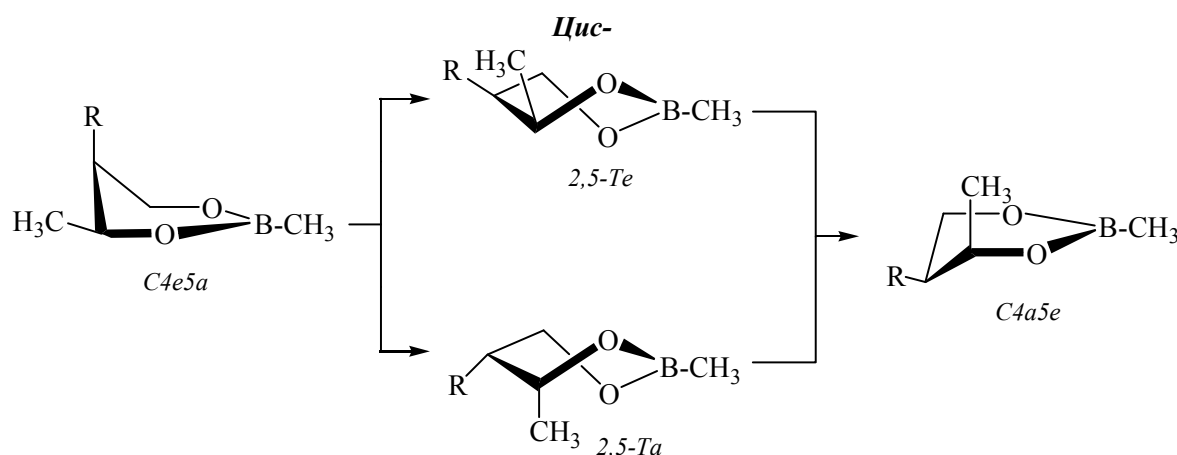
Ранее нами была подробно изучена применимость квантово-химических методов к определению структурных и геометрических характеристик молекул циклических борных эфиров [10,11], а также исследована относительная устойчивость стереоизомеров 2,4,5-замещенных 1,3,2-диоксаборинанов [12,13]. Целью настоящей работы является теоретическое исследование маршрутов конформационной изомеризации молекул индивидуальных стереоизомеров 2,4,5-триметил- и 2,4-диметил-5-изопропил-1,3,2-диоксаборинанов **1** и **2** с помощью неэмпирических (RHF//STO-3G и 3-21G) методов в рамках пакета HyperChem [14].



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-Те* и *2,5-Та*.



R = CH<sub>3</sub> (1), iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (2)



### Относительная стабильность минимумов и максимумов на ППЭ эфиров 1 и 2

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

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 C-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.

### Литература

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 аминспиртов, 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. Кураמיшина 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., Кураמיшина А.Е., Кузнецов В.В. // ЖОХ – 2004. – Т.40, №4. – С. 615-616.
9. Кураמיшина 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.