КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ 2,5,5-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНОВ

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

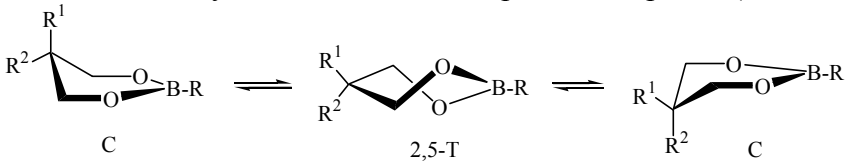
Уфимский государственный нефтяной технический университет, г.Уфа

С помощью квантово-химических расчетных методов и данных ЯМР показано, что молекулы 2,5,5-замещенных 1,3,2-диоксаборинанов при комнатной температуре пребывают в состоянии равновесия между инвертомерами софы, которое, в зависимости от характера заместителей у атома С-5 кольца, может быть смещено в сторону одной из форм. Маршрут конформационной изомеризации включает переходное состояние 2,5-твист.

Интерес к циклическим эфирам борных кислот с гетероатомами кислорода и азота - 1,3-диокса- и 1,3-оксаза-2-борациклоалканам – 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) и особенностями строения (электронные и стерические внутримолекулярные взаимодействия). Примечательны и химические свойства этих веществ, содержащих электронодефицитный атом бора и электронодонорные гетероатомы кислорода и азота в одной молекуле. Однако надежное конформационное отнесение таких соединений в ряде случаев оставалось проблематичным, а порой и вовсе невозможным из-за неоднозначного понимания результатов эксперимента и противоречивых концепций, описывающих их конформационную динамику. В этой связи выявление основных закономерностей пространственного строения и конформационной динамики циклических – в первую очередь шестичленных – борных эфиров диолов остается очень важной и актуальной проблемой [1].

Известно, что молекулы 2-алкил- (либо 2-алкокси)-5,5-диметил-1,3,2-диоксаборинанов при комнатной температуре пребывают в состоянии быстрой в шкале времен ЯМР инверсии кольца с относительно низким барьером [2]. С целью изучения влияния различных структурных факторов на этот процесс нами в рамках отдельных расчетных методов (пакет HyperChem [3]) исследована поверхность потенциальной энергии (ППЭ) молекул самого 1,3,2-диоксаборинана (**1**), а также 2- и 2,5,5-замещенных аналогов **2-28**. Как и в предыдущих случаях маршрут инверсии и высота барьера активации установлены сканированием отдельных торсионных углов (3-4-5-6 либо 2-3-4-5, MM+), а также в режиме "transition state" [методы собственных значений (СЗ) или реакционных карт (РК)] (AM1, ab initio) [1,3-5].

Поверхность потенциальной энергии молекул незамещенного (**1**) и 2-замещенных (**2,3**) 1,3,2-диоксаборинанов характеризуется одним минимумом, отвечающим конформеру *софы* (С), и одним максимумом, соответствующим форме 2,5-*твист* (2,5-Т) и являющимся переходным состоянием (ПС) на пути инверсии С ↔ С. Расчетные значения $\Delta E^{\neq}$ этого процесса, полученные с помощью MM+, не зависят от характера и конформационного объема заместителя у атома бора (H, OCH_3, iC_3H_7, табл.). Из-за относительно низкой температуры коалесценции экспериментальная оценка величины $\Delta G^{\neq}$ эфира 3 с помощью низкотемпературной спектроскопии ЯМР ^{1}H позволила установить только верхний ее предел (<9.0 ккал/моль) [4].



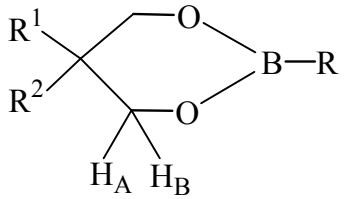
Все исследованные 2,5,5-замещенные борные эфиры (**4-28**) по конформационному поведению, наглядно отражаемому характером ЯМР ^{1}H сигнала метиленовых протонов кольца,

можно разделить на три группы. Первую составляют вещества с одинаковыми заместителями у атома C^5 кольца (эфиры **4-17**). Синглетный характер сигнала метиленовых протонов кольца в спектрах ЯМР ^1H при комнатной температуре с полушириной ($\Delta\nu$), в большинстве случаев не превышающей 0.01-0.03 м.д. (табл.), свидетельствует о быстрой в шкале времен ЯМР инверсии цикла. При понижении температуры образца происходит уширение отмеченного сигнала (рис. а), однако из-за низкой температуры коалесценции определить экспериментальную величину свободной энергии активации ранее удалось только для эфиров **4** и **5** [2], а также для эфира **10** .

Установленные с помощью ММ+ расчетные значения $\Delta E^{\neq}$ процесса инверсии, идущего, как и в предыдущих случаях, через ПС 2,5-Т, близки к экспериментальным $\Delta G^{\neq}$, известным для отдельных соединений. Они возрастают с увеличением массы заместителей и уменьшаются для алкокси- и фенокси-, а также аллил-замещенных аналогов (эфиры **8** и **9**, **11** и **12**, **8** и **15**).

Ко второй группе относятся эфиры (**18-23**) с различными заместителями у атома C^5; характер сигнала метиленовых протонов кольца при комнатной температуре указывает на инверсию между двумя невырожденными по энергии формами *софы*. Величина $\Delta\nu$ составляет в этом случае 0,09-0,12 м.д.(293 К) и, как и для соединений первой группы, заметно возрастает при понижении температуры образца. (рис. б).

Параметры конформационного равновесия эфиров 1-28 (ккал/моль)



№	R	R1	R2	Метод	Поиск ПС	ΔE≠(эксп.ΔG≠)	ΔE	Миним. E	Δн (м.д.) (T,K)
1	H	H	H	MM+	2-3-4-5	7.3	0	-	-
					3-4-5-6	6.9			
				AM1	СЗ, РК	3.4			
				STO-3G	РК	6.7			
				3-21G	РК	8.1			
				6-31G	РК	7.8			
				6-31G*	РК	7.7			
				6-31G**	РК	7.6			
2	OCH_3	H	H	MM+	2-3-4-5	7.3	0	-	-
					3-4-5-6	6.9			
				AM1	РК	2.8			
3	iC_3H_7	H	H	MM+	3-4-5-6	6.9 (<9.0)*	0	-	0.01 (293)
4	OCH_3	CH_3	CH_3	MM+	3-4-5-6	7.7 (7.0)**	0	-	-
5	C_2H_5	CH_3	CH_3	MM+	3-4-5-6	7.7 (8.0)**	0	-	(293)
				STO-3G	РК	7.4			
				3-21G	РК	9.1			
				6-31G	РК	8.3			
0	iC_3H_7	CH_3	CH_3	MM+	3-4-5-6	7.8	0	-	0.01(293)
7	OH	CH_3	CH_3	MM+	3-4-5-6	7.7	0	-	0.02(293)
8	iC_3H_7	C_2H_5	C_2H_5	MM+	3-4-5-6	9.1	0	-	0.03(293)
9	iC_3H_7	C_3H_5	C_3H_5	MM+	3-4-5-6	7.7	0	-	0.07(293)
10	iC_3H_7	$C_6H_5CH_2$	$C_6H_5CH_2$	MM+	2-3-4-5	9.8 (9.7)*	0	-	0.02(293)
					3-4-5-6	9.5			0.14(173)
11	iC_3H_7	C_6H_5	C_6H_5	MM+	3-4-5-6	9.3	0	-	0.01(293)
12	iC_3H_7	OC_6H_5	OC_6H_5	MM+	3-4-5-6	8.8	0	-	0.01(293)
13	iC_3H_7	$COOCH_3$	$COOCH_3$	MM+	3-4-5-6	9.5	0	-	0.03(293)
									0.14 (173)
14	iC_3H_7	$CO_2C_2H_5$	$CO_2C_2H_5$	MM+	3-4-5-6	10.0	0	-	0.01(293)
15	iC_3H_7	$O\text{-}iC_3H_7$	$O\text{-}iC_3H_7$	MM+	3-4-5-6	8.2	0	-	0.01(293)
16	C_2H_5	$COOCH_3$	$COOCH_3$	MM+	3-4-5-6	8.3	0	-	0.02(293)
17	iC_4H_9	$COOCH_3$	$COOCH_3$	MM+	3-4-5-6	9.8	0	-	0.02(293)
18	iC_3H_7	$CO_2C_2H_5$	$COCH_3$	MM+	3-4-5-6	10.4	0.5	$COCH_3$ (e)	0.11(293)
19	iC_3H_7	C_3H_5	$C_6H_5CH_2$	MM+	3-4-5-6	8.8	0.2	C_3H_5 (e)	0.09(293)
20	iC_3H_7	CH_3	OCH_3	MM+	3-4-5-6	8.8	1.4	CH_3 (e)	0.09(293)
21	iC_3H_7	CH_3	iC_3H_7	MM+	3-4-5-6	8.7	0.1	iC_3H_7 (e)	0.12(293)
22	iC_3H_7	CH_3	C_3H_5	MM+	3-4-5-6	7.7	0.3	C_3H_5 (e)	0.09(293)
23	iC_3H_7	iC_3H_7	C_3H_5	MM+	3-4-5-6	9.7	0.4	C_3H_5 (e)	0.10(293)
									0.13(203)
24	iC_3H_7	CH_3	CH_2OCH_3	MM+	3-4-5-6	7.9	0.1	CH_3 (e)	0.20(293)
25	iC_3H_7	CH_3	C_6H_5	MM+	3-4-5-6	9.0	1.4	CH_3 (e)	0.21(293)
26	iC_3H_7	CH_3	C_6H_5O	MM+	3-4-5-6	9.0	1.9	CH_3 (e)	0.25(293)
27	iC_3H_7	C_2H_5	CH_2OCH_3	MM+	3-4-5-6	7.9	0.3	C_2H_5 (e)	0.20(293)
28	iC_3H_7	NO_2	Br	MM+	3-4-5-6	9.0	2.2	NO_2 (e)	0.22(193)
				AM1	3-4-5-6	4.5	2.0	Br (e)	0.47(293)
									0.48(213)

* По данным настоящего исследования.

** По данным работы [2]

Значения ΔE между двумя конформерами, отвечающими минимумам энергии на ППЭ, укладываются в интервал 0.1-1.4 ккал/моль. Необходимо отметить, что для молекул 5-метил-5-метоксианалога **20** главному минимуму согласно MM+ отвечает конформер с аксиальной метокси-группой; это хорошо согласуется с данными ЯМР ^{1}H циклических борных эфиров, содержащих алкокси- либо арилокси-заместители у атома C^5. По данным расчетов аксиальная карбэтоксильная группа выгоднее, нежели ацетильная (эфир **18**); во всех случая более устойчивому конформеру отвечает экваториальная ориентация аллильного заместителя (эфиры **19,22,23**). Значения расчетных активационных барьеров для молекул обсуждаемых соединений растут с увеличением массы заместителей.

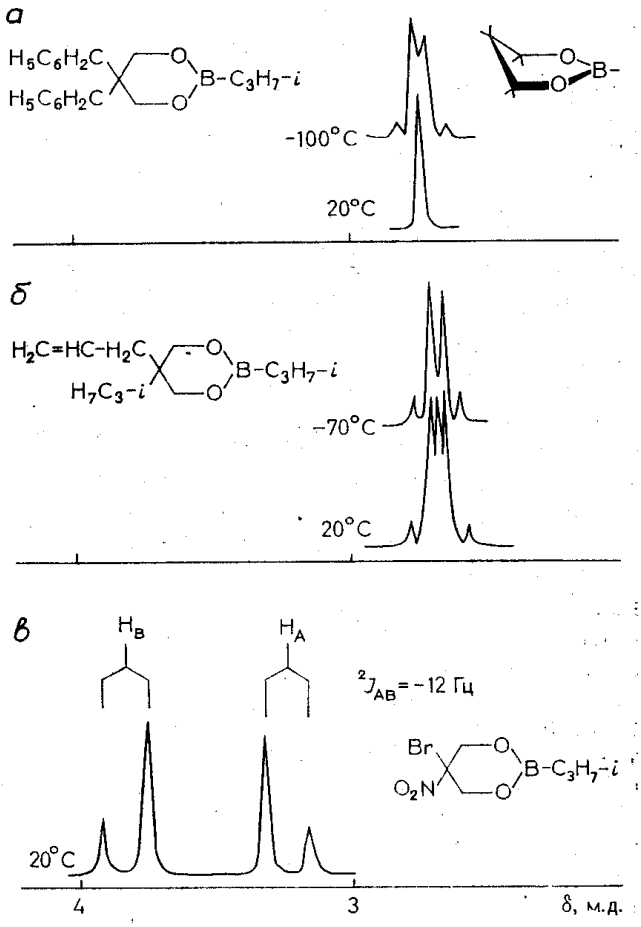


Рис. Спектры ЯМР 1H метиленовых протонов кольца эфиров 10 (а), 27(б) и 28 (в).

Нетрудно видеть, что степень смещения конформационного равновесия определяется в основном природой заместителей (конформационный объем, электронные свойства). В случае эфиров **24-28** (соединения третьей группы) отмеченные различия становятся достаточными для преимущественного смещения равновесия в сторону одной из форм: сигналы метиленовых протонов кольца проявляются как обычная AB-система (рис. в). Величина Δν составляет 0,20-0.47 м.д. и мало зависит от температуры. Для такого равновесия как и в случае соединений второй группы характерна относительная выгодность конформеров с аксиальной ориентацией электроноакцепторных заместителей, в частности, алкокси- **(20, 24, 27),** фенокси- **(26),** фенил- **(25),** карбэтокси- **(18),** нитро-(AM1, **28).** В то же время аллильный заместитель (эфиры **19, 22, 23**) ориентирован преимущественно экваториально. При этом величины $\Delta E^{\neq}$ близки к рассчитанным для остальных 5,5-дизамещенных 1,3,2-диоксаборинанов. Как и в предыдущих случаях обращает внимание относительно низкое значение активационного барьера, полученного с помощью метода AM1 (эфир **28**).

Полученные результаты дают основание полагать, что характер ППЭ замещенных циклических борных эфиров в отличие от однотипно замещенных 1,3-диоксанов [6] содержит только один максимум и отличается более низкими значениями барьеров активации.

Литература

1. *Кузнецов В.В.* Диссертация на соиск. уч. степени докт. хим. наук. Уфа, 2002. 325 с.
2. *Carton D., Pontier A., Ponet M., Soulie J., Cadiot P*. // Tetrahedron Lett., 1975. - № 28. - P.2333.
3. HyperChem 5.02. Trial version. www.hyper.com.
4. *Кузнецов В.В., Новиков А.Н.* Псевдовращение и барьеры инверсии кольца 1,3,2-диоксаборинанов // Химия гетероциклических соединений. 2003. №2. С.295-298.
5. *Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В.* Маршруты инверсии кольца фенил-замещенных 1,3,2-диоксаборинанов // Башкирский химический журнал. 2004. Т.11. №1. С.79-80.
6. *Кузнецов В.В., Курамшина А.Е., Файзуллин А.А., Бочкор С.А.* Моделирование поверхности потенциальной энергии шестичленных 1,3-гетероциклов в присутствии молекулы гексапептида // Сб. материалов ИВТН-2003. С.18.