ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КОНФОРМАЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ БОРНЫХ КИСЛОТ

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

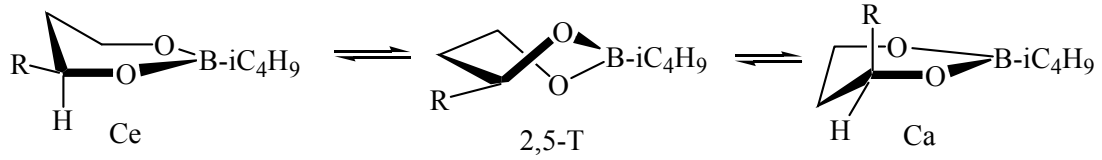
Уфимский государственный нефтяной технический университет

Результаты исследования маршрутов конформационной изомеризации молекул 2,4-диалкил-1,3,2-диоксаборинанов в вакууме с помощью эмпирических и квантово-химических методов свидетельствуют о присутствии на поверхности потенциальной энергии двух минимумов, отвечающих конформерам софы с аксиальной (Са) и экваториальной (Се – основной минимум) ориентацией метильной группы при атоме С-4, а также переходного состояния, соответствующего 2,5-твист-форме (2,5-Т). Для оценки влияния полярной среды на параметры конформационного равновесия методом AM1 исследована также поверхность потенциальной энергии 2-изобутил-4-метил-1,3,2-диоксаборинана в модельном водном растворе. Обнаружено, что в противоположность данным для вакуума основной минимум в этом случае принадлежит аксиальному конформеру Са.

Решение основных задач конформационного анализа предполагает определение стабильных конформеров и барьеров перехода между ними. Равновесная конформация циклических эфиров борных кислот определяется результатом действия двух факторов: степени р-электронного обмена по эндоциклическим связям В-О и несвязанными взаимодействиями в кольце. В этой связи целью настоящей работы является исследование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекул 2,4-диалкил-1,3,2-диоксаборинанов (**1-3**) как расчетными методами (эмпирическими и квантово-химическими), так и с помощью ЯМР ^{1}H в различных растворителях.

Для соединений **1-3** благодаря снижению числа несвязанных взаимодействий из-за плоской конфигурации тригонального атома бора, можно ожидать более высокого – по сравнению с однотипно замещенными 1,3-диоксанами - содержания альтернативного конформера. Это должно отразиться на параметрах конформационного равновесия (значения ΔG^0 заместителя у атома C^4, установленные по экспериментальным и расчетным значениям констант спин-спинового взаимодействия – КССВ - и $\Delta E^{\neq}$). Данные настоящей работы (расчеты и спектроскопия ЯМР ^{1}H в растворах CCl_4, $CDCl_3$ и C_6D_6) показывают, что для циклических эфиров **1-3** характерна равновесная форма Се, присутствующая на ППЭ в качестве главного минимума.

Маршрут инверсии кольца исследуемых соединений предполагает переход от экваториального к аксиальному конформерам *софы* через переходное состояние, отвечающее 2,5-*твист*-форме [1].



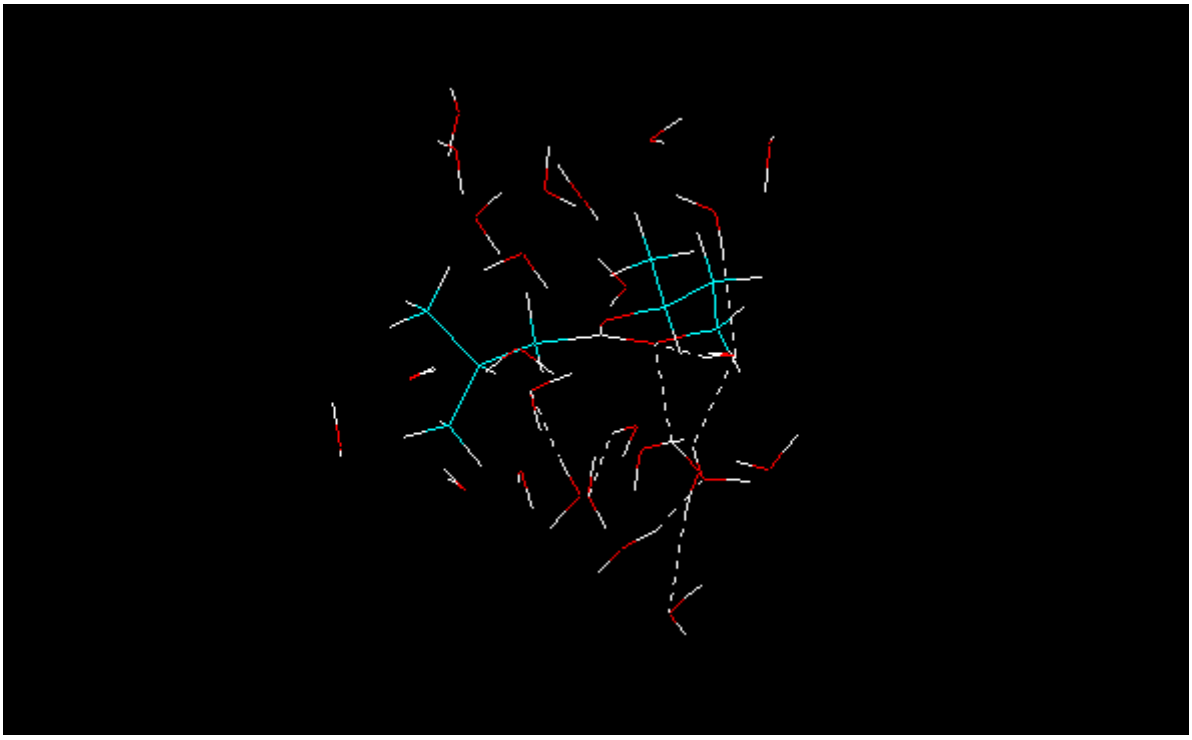
Параметры конформационного равновесия) циклических эфиров 1-3 (ккал/моль)

№	Метод расчета	ΔE	ΔE≠	N*	ΔG0	Эксперимент. ΔG0 в 1,3-диоксанах
1	MM+	0.8	7.0	0.78	0.7	2.72-2.92 [2]
	AM1	0.3	3.5			
	STO-3G	0.9	6.8			
	3-21G	0.6	8.1			
2	MM+	1.2	7.1	0.91	1.4	-
	AM1	0.2	-	0.91	1.4	
3	MM+	1.2	7.1	0.91	1.4	-
	AM1	0.2	-	0.91	1.4	

*) Содержание наиболее стабильного конформера

Величина $\Delta E^{\neq}$ эфира **1**, рассчитанная различными методами для изолированной молекулы в вакууме (табл.), относительно невелика. Это, наряду со снижением ΔG^0 группы C^4-CH_3 по сравнению с величиной ΔG^0 C^4-CH_3 в 1,3-диоксанах свидетельствует о более высокой конформационной гибкости молекул эфира **1**.

В рамках метода AM1 при использовании пакета HyperChem 5.02 [3] нами исследована ППЭ эфира **1** в присутствии n молекул воды. Для моделирования растворителя молекула циклического борного эфира окружалась фиксированным количеством молекул воды; число n в использованных модельных системах составляло 34, 58 и 112. На цветной иллюстрация представлен конформер Ce в окружении 34 молекул воды.



В результате ППЭ заметно меняется. Главным минимумом в этом случае становится конформер Ca; при этом его относительная стабильность растет с увеличением числа молекул растворителя (2.8 ккал/моль при n=34, 3.1 ккал/моль при n=58 и 6.5 ккал/моль при n=112). Во всех случаях образуется две межмолекулярные водородные связи между гетероатомами кислорода и атомами водорода молекул воды. Заметно возрастает и величина расчетного барьера активации, составляющая для системы боринан + 112 молекул воды 10.2 ккал/моль. Таким образом, в высокополярном растворителе конформационное равновесие должно смещаться в сторону аксиального конформера либо из-за снижения стабильности формы Ce либо из-за повышения стабильности конформера Ca (либо из-за одновременного действия обоих факторов).

Литература

1. *Кузнецов В.В.*. Синтез, конформационный анализ и химические превращения циклических борных эфиров диолов и аминоспиртов. Диссертация на соискание уч. степени докт. хим. наук. Уфа, 2002. 325 с.
2. *Гиттинс В.М., Уин-Джонс Е., Уайт Р.Ф.* Инверсия колец некоторых шестичленных гетероциклических соединений // Внутреннее вращение молекул / Под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса. – М.: Мир, 1977. - С.352-404.
3. *HyperChem 5.02.* Trial version. http://www.hyper.com.