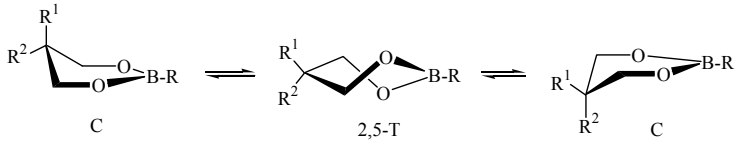
КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ 2,5,5-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНОВ

Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В.
Уфимский государственный нефтяной технический университет

Валиахметова О.Ю.
Бочкор С.А.
Кузнецов В.В.
Уфимский государственный нефтяной технический университет

Молекулы симметричных 2,5,5-замещенных 1,3,2-диоксаборинанов при комнатной температуре пребывают в равновесии между двумя инвертомерами *софы* (С) и характеризуются относительно невысокими – по сравнению с однотипно замещенными 1,3-диоксанами – расчетными барьерами инверсии, установленными сканированием отдельных торсионных углов, либо в режиме "transition state"[1,2]. Расчетные $\Delta E^{\neq}$ этого процесса, идущего через переходное состояние 2,5-*твист* (2,5-Т), близки к экспериментальным $\Delta G^{\neq}$, известным для отдельных соединений [2]. Они возрастают с увеличением массы алкильных заместителей и уменьшаются для алкокси-(фенокси-) групп. Значения $\Delta\nu$ из спектров ЯМР ^{1}H метиленовых протонов кольца не превышают 0.02 м.д. Для эфиров с различными по конформационному объему заместителями у C^5 характер сигнала метиленовых протонов при комнатной температуре указывает на инверсию между двумя невырожденными по энергии формами *софы*. Это подтверждается изменениями спектра, наблюдаемыми при понижении температуры образца. Степень смещения равновесия определяется природой заместителей (конформационный объем, электронные свойства).



В случае отдельных эфиров отмеченные различия становятся достаточными для преимущественного смещения равновесия в сторону одного из конформеров: сигналы метиленовых протонов кольца проявляются как обычная АВ-система. Для равновесия между невырожденными формами характерна относительная выгодность конформеров с аксиальной ориентацией электроноакцепторных заместителей, в частности, алкокси-, фенокси-, фенил-, карбэтокси- и нитро-. В то же время аллильный заместитель ориентирован преимущественно экваториально.

Литература

1. *Кузнецов В.В., Новиков А.Н.* Псевдовращение и барьеры инверсии кольца 1,3,2-диоксаборинанов // Химия гетероциклических соединений. 2003. №2. С.295-298.
2. *Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В.* Маршруты инверсии кольца фенилзамещенных 1,3,2-диоксаборинанов // Башкирский химический журнал. 2004. Т.11. №1. С.79-80.
3. *Кузнецов В.В.* Диссертация на соиск. уч. степени докт. хим. наук. Уфа, 2002. 325 с.