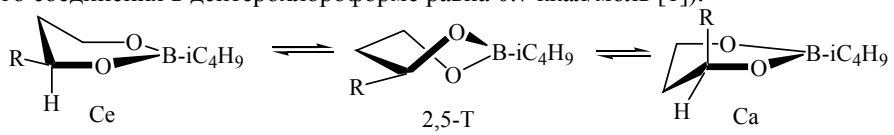
ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КОНФОРМАЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ БОРНЫХ КИСЛОТ

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

Целью настоящей работы является исследование влияния растворителя на характер поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекул 2,4-диалкил-1,3,2-диоксаборинанов (**1-3**) – гетероаналогов циклогексана с комплексом интересных с точки зрения стереохимии свойств (электронодефицитный атом бора и электронодонорные атомы кислорода в одной молекуле). Согласно данных квантовохимических и эмпирических расчетов (изолированная молекула в вакууме) и спектроскопии ЯМР ^{1}H (малополярные растворители CCl_4, C_6D_6 и $CDCl_3$) для молекул изученных соединений характерна равновесная форма *софы* Ce. Оптимальный маршрут инверсии кольца пролегает через переходное состояние 2,5-*твист* (2,5-T). Увеличение длины радикала R (метил, пентил, гексил) практически не сказывается на расчетной величине барьера активации $\Delta E^{\neq}$ (3.5 ккал/моль по данным AM1), а главному минимуму на ППЭ во всех случаях соответствует *софа* Ce (согласно результатам расчетов AM1 относительная стабильность этой формы для изолированной молекулы эфира **1** составляет 0.3 ккал/моль; по данным ЯМР ^{1}H величина ΔG^0 этого соединения в дейтерохлороформе равна 0.7 ккал/моль [1]).



R=CH_3 (**1**), C_5H_{11} (**2**), C_6H_{13} (**3**)

В рамках метода AM1 исследована ППЭ эфира 1 в присутствии n молекул воды (использование пакета HyperChem 5.02) [2]. Главным минимумом в этом случае становится конформер Ca; 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. *HyperChem 5.02.* Trial version. http://www.hyper.com