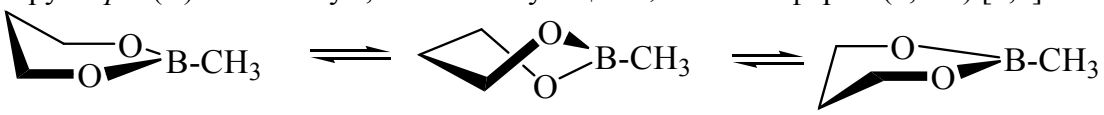
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ КОМПЛЕКСОВ ЦИКЛИЧЕСКИХ БОРНЫХ ЭФИРОВ С ОСНОВАНИЯМИ ЛЬЮИСА

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

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Компьютерное моделирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) комплексов 2-метил-1,3,2-диоксаборинана – типичной кислоты Льюиса - с основаниями Льюиса – водой и аммиаком (1:1) методом RHF//AM1 показало, что возможны лишь несколько стабильных ассоциатов между одной молекулой основания и циклическим борным эфиром: два в случае воды и три в случае аммиака. Для всех типов комплексов на ППЭ выявлены основные и локальные минимумы и отдельные максимумы.

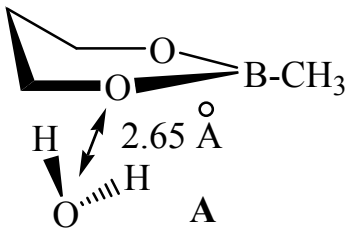
Решение основных задач конформационного анализа предполагает, как известно, определение стабильных конформеров и барьеров перехода между ними. Интерес к строению циклических эфиров борных кислот обусловлен электронными и стерическими внутримолекулярными взаимодействиями, вызванными присутствием электронодефицитного атома бора и электронодонорных гетероатомов кислорода в одной молекуле [1-3]. Поверхность потенциальной энергии (ППЭ) таких систем, согласно представленной ниже схеме конформационной изомеризации 2-метил-1,3,2-диоксаборинана, содержит минимум, отвечающий конформеру *софы* (С) и максимум, соответствующий *2,5-твист*-форме (2,5-Т) [4,5].



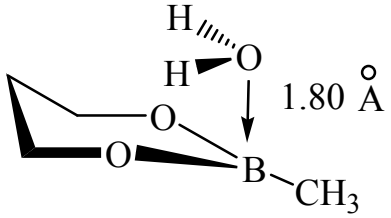
С 2,5-Т С

В этой связи целью настоящей работы является компьютерное моделирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) 2-метил-1,3,2-диоксаборинана – типичной кислоты Льюиса - в присутствии оснований Льюиса – молекул воды и аммиака, осуществленное методом Хартри-Фока с помощью полуэмпирического приближения AM1 в рамках программного обеспечения HyperChem [6].

Присутствие электронодонорных молекул, как и следовало ожидать, существенно меняет характер конформационных превращений борного эфира. Нами обнаружено, что в случае системы: одна молекулы воды - одна молекула 1,3,2-диоксаборинана – среди множества типов бинарных структур существует только два относительно стабильных ассоциата. Один из них содержит молекулу воды ориентированную практически симметрично относительно прямой, продолжающей биссектрису угла СОВ борного эфира (**А**), а другой представляет собой комплекс с координационной связью О→В (**Б**).



А



Б

Обе системы характеризуются наличием двух практически вырожденных по энергии инвертомеров софы (А) либо искаженной софы (Б) (ΔЕ). Согласно расчетных данных энтальпии образования ΔН наиболее устойчивым является ассоциат Б (табл.1). Длина связи О→В составляет 1.80 Å (по данным рентгеноструктурного анализа для ациклических молекул, содержащих четырехковалентный атом бора, соответствующее значение rB-O равно 1.45-1.60 Å [7,8]). Наблюдается также определенное увеличение длин эндоциклических связей В-О и

связи B-C комплекса по сравнению с изолированной молекулой 2-метил-1,3,2-диоксаборинана. Еще одной важной характеристикой ППЭ обсуждаемой системы является заметное понижение потенциального барьера между двумя инвертомерами искаженной софы рассматриваемого ассоциата по сравнению с молекулами исходного борного эфира и комплекса А ($\Delta E\neq$).

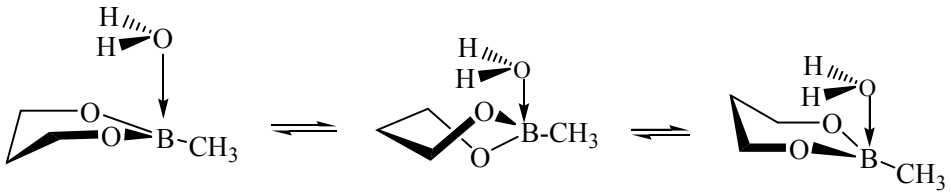


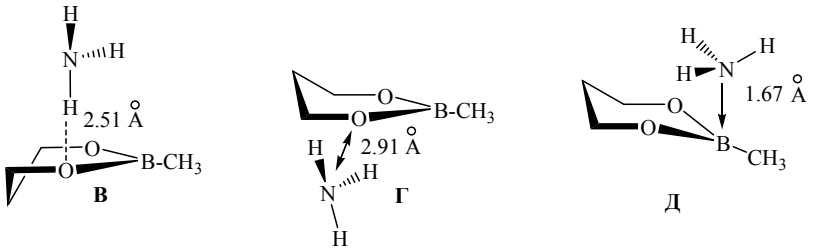
Таблица 1.

Влияние молекулы воды на энергетические параметры инверсии цикла 2-метил-1,3,2-диоксаборинана (ккал/моль)

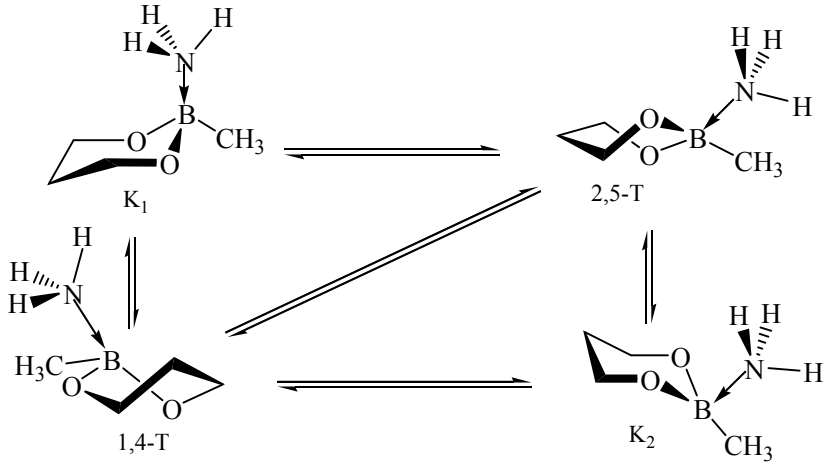
Соединение	ΔH комплекса	ΔE	$\Delta E^{\neq}$
Исходный борный эфир	-	0	3.2
А	4.5	0	3.2
Б	10.4	0.07	2.2

Остальные ассоциаты характеризуются более значительным расстоянием между атомом кислорода молекулы воды и ближайшим атомом борного эфира (от 3 до 7 Å); они на 9-10 ккал/моль менее устойчивы по сравнению с комплексом **Б** и по этой причине в настоящей работе не рассматриваются.

Молекула аммиака образует с борным эфиром несколько типов комплексов: с водородной связью N-H ··· O-B (**В**), ассоциат с молекулой аммиака, ориентированной вдоль биссектральной линии угла COB (**Г**) и с координационной связью N→B (**Д**).



При этом последний является наиболее устойчивым, а на ППЭ в этом случае помимо основного (K_1) появляются промежуточные минимумы, отвечающие конформерам *1,4-* и *2,5-твист-форм* (1,4- и 2,5-Т) и *кресла* K_2.



Расчетная длина координационной связи N→B (1.67 Å) близка к экспериментально наблюдаемой величине (1.57-1.64 Å [9,10]).

Представленная картина конформационных превращений уже не характерна для циклических эфиров борных кислот. Она аналогична ППЭ, наблюдаемой для молекул 1,3-диоксанов – ближайших циклических неборных аналогов 1,3,2-диоксаборинанов [11,12] – и свидетельствует о более глубоком, по сравнению с ассоциатом «борный эфир – вода», изменении конфигурации атома бора с тригональной на тетраэдрическую. Энергетические параметры ППЭ комплексов с аммиаком также свидетельствуют о заметном изменении относительной стабильности отдельных конформеров (табл.2).

Таблица 2

Энергетические параметры ППЭ ассоциатов аммиака с молекулой 2-метил-1,3,2-диоксаборинана (ккал/моль)

Комплекс	ΔH	Минимумы			
		K_1 (C)	K_2 (C)	1,4-T	2,5-T
В	1.7	1.2	0	-	-
Г	2.9	0	0	-	-
Д	12.2	0	2.8	1.2	1.6

В результате конформационной изомеризации комплекса **В** образуется более стабильный ассоциат **Г**; инверсия цикла последнего идет между двумя вырожденными по энергии конформерами *софы.* Остальные ассоциаты характеризуются более значительным расстоянием между атомом азота молекулы аммиака и ближайшим атомом борного эфира (3-6 Å); они на 11-12 ккал/моль менее устойчивы по сравнению с комплексом **Д** и по этой причине в настоящей работе не рассматриваются.

Полученные результаты указывают на заметное влияние электронодонорных соединений на характер ППЭ молекул циклических борных эфиров и позволяют перейти к более детальному моделированию взаимодействий между молекулой 1,3,2-диоксаборинана и несколькими молекулами электронодонорного соединения, выступающего в качестве растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Грень А.И., Кузнецов В.В.* Химия циклических эфиров борных кислот. Киев: Наукова думка, 1988. – С.160.
2. *Кузнецов В.В.* Автореф. дисс. докт. хим. наук. Уфа, 2002. – С.47.
3. *Rossi K., Pihlaya K.* // Acta Chem. Scand. – 1985. – V.B 39, N 8. – P.671.
4. *Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В.* // Баш. хим. журн. – 2004. – Т. 11, №1 . – С.79.
5. *Кузнецов В.В., Новиков А.Н.* // Химия гетероцикл. соединений. - 2003. - №2. – С.295.
6. HyperChem 7.01. Trial version. www.hyper.com.
7. *Звиедре И.И., Марданенко В.К.* // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. – 1980. - №4. – С.495.
8. *Cotton F., Lisley W.* // Inorg. Chem. – 1982. – V.21, -№ 1. – P.300.
9. *Ниденцу К., Даусон Д.* Химия боразотных соединений. – М.: Мир, 1968. – С.235.
10. *Hess H.* // Acta Crystallogr. B. – 1969. – V.25, № 11. – P.2338.
11. *Курамшина А.Е., Бочкор С.А., Кузнецов В.В.* // Баш. хим. журн. – 2004. – Т.11 , № 1. – С.81.
12. *Мазитова Е.Г., Курамшина А.Е., Кузнецов В.В.* // Журн. орг. химии. – Т.40, вып. 4. – С.615.