

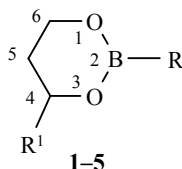
О. Ю. Валиахметова^а, С. А. Бочкор^а, В. В. Кузнецов^{а,б*}

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ 2,4-ДИАЛКИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНОВ

Методом компьютерного моделирования с использованием эмпирического (ММ+) и неэмпирических квантово-химических приближений RHF//6-31G(d), MP2//6-31G(d) и, в отдельных случаях, RHF//3-21G исследована поверхность потенциальной энергии 2,4-диалкил-1,3,2-диоксаборинанов. На основании данных оптимальной геометрии и спектроскопии ЯМР ¹H установлены значения Δ*G*^о метильного и гексильного заместителей у атома С-4 гетероциклического кольца, составляющие 0.6 и 1.6 ккал/моль соответственно.

Ключевые слова: 1,3,2-диоксаборинан, конформер, квантовая химия, КССВ, конформационное равновесие, поверхность потенциальной энергии, свободная конформационная энергия, спектроскопия ЯМР ¹H.

Высокая конформационная подвижность шестичленных циклических эфиров борных кислот – 1,3,2-диоксаборинанов, а также присутствие электронодефицитного атома бора и электронодонорных атомов кислорода в одной молекуле делают их перспективными объектами конформационного анализа [1–4]. Ранее было показано, что главным минимумом на поверхности потенциальной энергии 4-метил-2-замещенных 1,3,2-диоксаборинанов является конформер *софы* с экваториальной ориентацией метильной группы (*Се*), а максимумы, или переходные состояния (ПС), соответствуют 2,5-*твист*-формам с псевдоэкваториальной и псевдоаксиальной ориентацией заместителя (2,5-*Те* и 2,5-*Та*) [5–9]. Настоящая работа посвящена конформационному анализу 2,4-диалкил-1,3,2-диоксаборинанов **1–5** с использованием данных ЯМР ¹H и компьютерного моделирования конформационной изомеризации с помощью эмпирического (ММ+), а также неэмпирических [RHF//6-31G(d), MP2//6-31G(d) и, в отдельных случаях, RHF//3-21G] приближений в рамках пакета HyperChem [10].

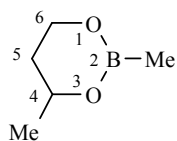


1 R = R¹ = Me; **2** R = 2-Pr, R¹ = Me; **3** R = *i*-Bu, R¹ = Me;
4 R = *i*-Bu, R¹ = C₅H₁₁; **5** R = *i*-Bu, R¹ = C₆H₁₃

Т а б л и ц а 1

1245

Расчетные (ММ+, ккал/моль) барьеры инверсии конформеров $Ce \leftrightarrow Ca$ эфира **1**



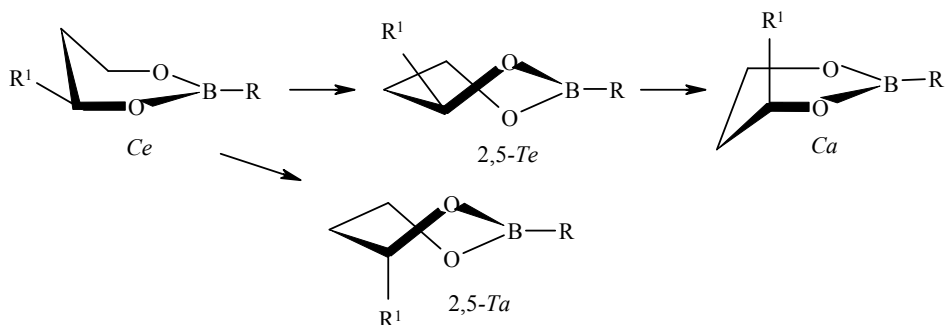
Угол	ΔE^\ddagger	ПС	Угол	ΔE^\ddagger	ПС
2-3-4-5	8.2	2,5- <i>T</i>	2-1-5-4	9.1	2,5- <i>T</i>
3-4-5-6	7.4	2,5- <i>T</i>	2-1-6-4	18.6	2,5- <i>T</i>
1-6-5-4	7.0	2,5- <i>T</i>	2-3-4-6	17.0	2,5- <i>T</i>
2-1-6-5	7.4	2,5- <i>T</i>	1-2-3-5	36.4	<i>C</i> *
2-3-5-6	8.6	2,5- <i>T</i>	4-5-6-2	9.8	2,5- <i>T</i>

* Конформация *софы* с планарным фрагментом 3-4-5-6.

Известно, что конформационный переход сопровождается изменением всех торсионных углов между связями в кольце [11]. Однако степень этого изменения может быть различной. Сканированием отдельных торсионных углов в рамках приближения ММ+ на примере эфира **1** показано, что наиболее оптимальный маршрут инверсии связан с варьированием торсионного угла 1-6-5-4 (табл. 1). С другой стороны сканирование углов 1-2-3-4 и 3-4-6-1 к инверсии не ведет. Максимумы во всех случаях, кроме обусловленного изменением угла 1-2-3-5, отвечают формам 2,5-*Te* либо 2,5-*Ta*.

Важной характеристикой формы цикла являются параметры складчатости Зефинова-Палюлина-Дашевской [12]. Их расчет для основного минимума и ПС эфира **1** с использованием геометрии RHF//3-21G показал, что для конформера *Ce* полученные значения ($s = 0.76$, $\theta = 38.2^\circ$, $\Psi = 2.0^\circ$) близки к характеристике классической *софы* ($\theta = 45^\circ$, $\Psi = 0^\circ$), а для конформации 2,5-*T* ($s = 0.63$, $\theta = 91.0^\circ$, $\Psi = 28.5^\circ$) – к параметрам классической *твист*-формы ($\theta = 90^\circ$, $\Psi = 30^\circ$).

Применение квантово-химических методов позволило более детально оценить различия между конформерами *Ce* и *Ca* (ΔE), а также высоты потенциального барьера (ΔE^\ddagger) и энергетическую неэквивалентность форм 2,5-*Te* и 2,5-*Ta* ($\Delta \Delta E^\ddagger$).



Т а б л и ц а 2

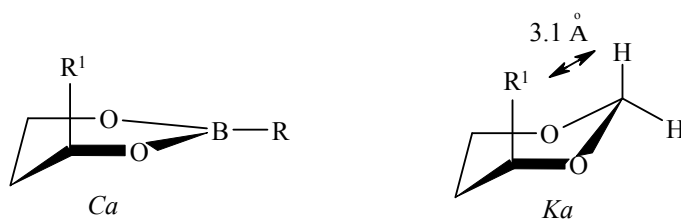
Энергетические параметры инверсии эфиров 1–5 (ккал/моль)*

Соединение	ΔE	ΔE^\ddagger	$\Delta\Delta E^\ddagger$	ΔE	ΔE^\ddagger	$\Delta\Delta E^\ddagger$
	RHF//6-31G(d)			MP2//6-31G(d)		
1	1.3	7.6–8.6	1.0	1.0	8.3–9.2	0.9
2	1.3	7.4–8.7	1.3	0.9	8.3–9.2	0.9
3	1.3	7.4–8.7	1.3	1.1	8.2–9.3	1.1
4	1.4	7.2–8.9	1.7	0.9	8.0–9.3	1.3
5	1.4	7.3–8.9	1.6	1.0	8.0–9.2	1.2

* Значения ΔE , ΔE^\ddagger , $\Delta\Delta E^\ddagger$ (обозначения см. в тексте) даны относительно конформера *Ce*.

Внутреннее вращение изопропильного и изобутильного заместителей вокруг связи В–С может влиять на общую энергию конформеров [13, 14]. Поэтому все расчетные параметры исследуемого конформационного равновесия эфиров 2–5 получены для ротамеров В–*i*-Pr и В–*i*-Bu с минимальной энергией. Следует также отметить, что конформация пентильного и гексильного заместителей в эфирах 4 и 5 во всех случаях отвечала минимуму энергии – правильному зигзагу углеродной цепи. Учитывая все это, можно отметить, что параметры ΔE и ΔE^\ddagger эфиров 1–5 практически не зависят от природы заместителя у атома бора. Значение ΔE^\ddagger близко к экспериментальным значениям ΔG^\ddagger для отдельных 1,3,2-диоксаборинанов (7–8 ккал/моль [15], табл. 2). С другой стороны, как и следовало ожидать [9], различие между переходными состояниями 2,5-*Te* и 2,5-*Ta* растет с увеличением конформационного объема заместителя у атома С-4 кольца. Расчет методом MP2//6-31G(d) приводит к некоторому снижению значений ΔE и возрастанию значения ΔE^\ddagger .

Данные спектра ЯМР ^1H свидетельствуют о том, что для циклических эфиров 1–5 преобладает конформер *Ce* [1, 5, 6]. С другой стороны, снижение числа несвязанных взаимодействий из-за плоской конфигурации тригонального атома бора должно привести к более высокому – по сравнению с однотипно замещенными неборными аналогами – 1,3-диоксанами – содержанию альтернативного конформера.



Для доказательства этого предположения необходимо знать свободную конформационную энергию ΔG° заместителя у атома С-4 в 1,3,2-диоксаборинанах. Ранее [16] нами была показана возможность определения ΔG° заместителей в различных положениях кольца 1,3-диоксанов с использованием средневзвешенных (из спектров ЯМР ^1H) и стандартных (расчетных) значений вицинальных КССВ протонов. Последние определялись с помощью модифицированного уравнения Карплуса [17]:

$${}^3J_{\text{HH}} = P_1 \cos^2 \varphi + P_2 \cos \varphi + P_3 + \sum \Delta \chi_i [P_4 + P_5 \cos^2(\xi_i \varphi + P_6 |\Delta \chi_i|)],$$

где $\Delta \chi_i$ – разность электроотрицательностей между заместителями соответствующего этанового фрагмента и водородом [18], φ – торсионный угол между рассматриваемыми протонами (данные оптимальной геометрии), ξ_i принимает значения ± 1 в зависимости от ориентации заместителей у атомов углерода этанового фрагмента, а P_1 – P_6 – параметры, зависящие от степени замещения этого фрагмента.

Содержание наиболее стабильного конформера в бинарной смеси (N) и величина ΔG° определялись по известным уравнениям [19]:

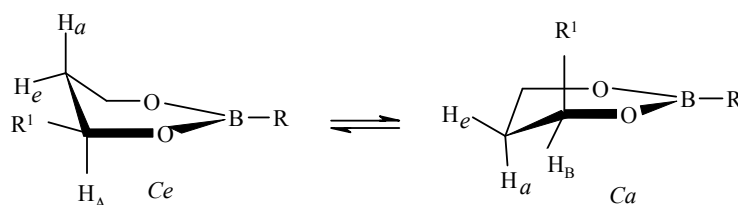
$${}^3J_{\text{AX}} + {}^3J_{\text{BX}} = N(J_{\text{Aa}} + J_{\text{Ab}}) + (1-N)(J_{\text{Ba}} + J_{\text{Bb}});$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln N/1-N \quad (T = 298 \text{ K})$$

Полученные данные для эфиров **3** и **5** с использованием уточненных параметров спектров ЯМР ${}^1\text{H}$, измеренных в настоящей работе, подтверждают вывод о высокой конформационной гибкости молекул 1,3,2-диоксаборинанов (табл. 3). В частности, ΔG° группы CH_3 (0.6 ккал/моль) в четыре раза ниже наблюдаемой для 4-метил-1,3-диоксанов (2.7–2.9 ккал/моль [20]). Следует отметить, что этот результат отличается от данных К. Пихлайя и соавт. [2], которые, опираясь на параметры спектров ЯМР ${}^1\text{H}$ и ${}^{13}\text{C}$ 2-гидрокси-4-метил-1,3,2-диоксаборинана, пришли к выводу о более высокой заселенности экваториальной формы борного эфира (не менее 89–93%). Значение ΔG° группы C_6H_{13} у атома С-4 1,3,2-диоксаборинанового кольца (1.6 ккал/моль) также ниже, чем аналогичный параметр в 4-метил-1,3-диоксане (данные для 4-гексил-1,3-диоксана

Т а б л и ц а 3

Оценка ΔG° заместителей у атома С-4 в 1,3,2-диоксаборинанах **3** и **5**



Соединение	Торсионные углы, град.*				J , Гц**				N	$-\Delta G^\circ$, ккал/моль
	φ_{Aa}	φ_{Ae}	φ_{Ba}	φ_{Be}	J_{Aa}	J_{Ae}	J_{Ba}	J_{Be}		
3	174.2	56.0	45.0	72.6	11.7	2.6	6.1	1.5	0.73	0.6
5	173.4	54.9	45.1	72.4	11.7	2.8	6.1	1.5	0.94	1.6

* По данным оптимальной геометрии, полученным с помощью RHF//6-31G(d).

** Экспериментальные КССВ: **3** – ${}^3J_{\text{AX}} = 9.3$, ${}^3J_{\text{BX}} = 3.2$; **5** – ${}^3J_{\text{AX}} = 11.0$, ${}^3J_{\text{BX}} = 3.1$

в литературе отсутствуют). Вместе с тем известно, что различие в энергиях сольватации конформеров растворителем влияет на параметры конформационного равновесия и на геометрические характеристики самих

конформеров [21]. Таким образом, более корректное решение обсуждаемой проблемы связано с теоретическим конформационным анализом исследуемого соединения в присутствии молекул конкретного растворителя путем построения соответствующей континуальной или дискретной модели.

Найденные закономерности свидетельствуют о более высокой конформационной лабильности молекул 4-алкил-1,3,2-диоксаборинанов по сравнению с однократно замещенными 1,3-диоксанами, обусловленной снижением числа несвязанных взаимодействий в гетероатомной части кольца из-за плоской конфигурации тригонального атома бора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H эфиров **3** и **5** зарегистрированы на спектрометре Bruker AM-250 (250 МГц) для 10% растворов исследуемых соединений в CDCl_3 и C_6D_6 , внутренний стандарт ТМС. Для корректного определения КССВ $^3J_{\text{AX}}$ и $^3J_{\text{BX}}$ соединения **5** использована процедура подавления сигналов метиленовых протонов гексильного заместителя. Маршрут инверсии и значения ΔE^\ddagger установлены сканированием отдельных торсионных углов (ММ+), а также с использованием процедуры поиска переходного состояния (*ab initio*) в рамках алгоритма пакета HyperChem [10]. Принадлежность стационарных точек ППЭ к максимумам подтверждалась наличием одной отрицательной частоты в соответствующей матрице Гессе. Применимость расчетных методов к анализу структурных и энергетических характеристик циклических борных эфиров обсуждалась в работах [22, 23]. При выводе теоретических КССВ использованы значения электроотрицательностей, полученные в работе [18]. В ходе расчетов учитывались численные значения параметров P_1 – P_6 для трехзамещенного этанового фрагмента [17]: $P_1 = 13.22$, $P_2 = -0.99$, $P_3 = 0$, $P_4 = 0.87$, $P_5 = -2.46$, $P_6 = 19.9^\circ$. Эфиры **2** и **3** описаны в работе [24], а соединения **4** и **5** – в работе [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. И. Грень, В. В. Кузнецов, *Химия циклических эфиров борных кислот*, Наукова думка, Киев, 1988, 160 с.
2. K. Rossi, K. Pihlaja, *Acta Chem. Scand.*, **В 39**, 671 (1985).
3. О. Ю. Валиахметова, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов, *Башкир. хим. журн.*, **11**, 79 (2004).
4. В. В. Кузнецов, *ЖОХ*, **70**, 71 (2000).
5. В. В. Кузнецов, Е. А. Алексеева, Е. А. Пыхтеева, И. С. Рублев, А. И. Грень, *ХГС*, 1574 (1997). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **33**, 1362 (1997)].
6. В. В. Кузнецов, Е. А. Алексеева, *Укр. хим. журн.*, **65**, 118 (1999).
7. О. Ю. Валиахметова, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов, *Современные наукоемкие технологии*, № 9, 39 (2005).
8. О. Ю. Валиахметова, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов, *Фундаментальные исследования*, № 3, 37 (2005).
9. О. Ю. Валиахметова, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов, *Современные наукоемкие технологии*, № 2, 140 (2008).
10. HyperChem 7.01. Trial version. www.hyper.com.
11. В. Г. Дашевский, *Конформации органических молекул*, Химия, Москва, 1974, с. 158.

12. N. S. Zefirov, V. A. Palyulin, E. E. Dashevskaya, *J. Phys. Org. Chem.*, **3**, 147 (1990).
13. О. Ю. Валиахметова, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов, *Фундаментальные исследования*, № 3, 38 (2005).
14. А. А. Демченко, О. Ю. Валиахметова, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов, в кн. *58-я Научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых Уфимского государственного нефтяного технического университета, Сб. тезисов докл.*, Кн. 1, УГНТУ, Уфа, 2007, с. 244.
15. D. Carton, A. Pontier, M. Ponet, J. Soulie, P. Cadot, *Tetrahedron Lett.*, 2333 (1975).
16. В. В. Кузнецов, Е. А. Алексеева, *XГС*, 839 (2003). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **39**, 713 (2003)].
17. C. A. G. Haasnoot, F. A. A. M. de Leeuw, C. Altona, *Tetrahedron*, **36**, 2783 (1980).
18. M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4123 (1953).
19. Н. С. Зефирова, В. С. Благовещенский, И. В. Казимирчик, О. П. Яковлева, *ЖОрХ*, **7**, 594 (1971).
20. *Внутреннее вращение молекул*, под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса, Мир, Москва, 1977, с. 352.
21. В. В. Самошин, Н. С. Зефирова, *ЖВХО*, **29**, 521 (1984).
22. В. В. Кузнецов, *Журн. структур. химии*, **42**, 591 (2001).
23. О. Ю. Валиахметова, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов, *Современные наукоемкие технологии*, № 2, 71 (2006).
24. В. В. Кузнецов, *Физико-химический ин-т АН УССР*, Одесса, 1983, Деп. в ВИНТИ 14.10.83, № 5646-83.

^аУфимский государственный нефтяной
технический университет, Уфа 450062,
Россия

Поступило 06.04.2009

^бИнститут физики молекул и кристаллов
Уфимского научного центра РАН,
Уфа 450054, Россия
e-mail: kuzmaggy@mail.ru