

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

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
КОНФОРМАЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ
2- И 2,5,5-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНОВ

С помощью эмпирического, а также полуэмпирического и неэмпирических квантово-химических методов исследовано конформационное равновесие в ряду 2,5,5-замещенных 1,3,2-диоксаборинанов. Показано, что локальному и глобальному минимумам на поверхности потенциальной энергии соответствуют инвертомеры *софы*, положение равновесия между которыми определяется характером заместителей у атома C₍₅₎ гетероцикла.

Ключевые слова: 1,3,2-диоксаборинаны, циклические борные эфиры, конформеры, конформационное равновесие, поверхность потенциальной энергии, эмпирический, полуэмпирический и неэмпирические квантово-химические расчеты.

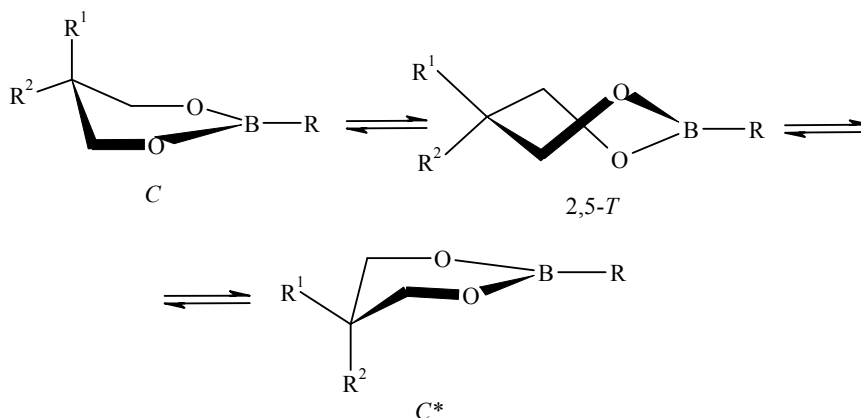
Интерес к циклическим эфирам борных кислот – 1,3-диокса-2-борациклоалканам – обусловлен все более возрастающим значением этих соединений в тонком органическом синтезе (получение энантиомерных спиртов и полиенов), комплексом практически полезных свойств (биологически активные вещества, ингибиторы коррозии, компоненты полимерных и горюче-смазочных материалов), а также особенностями строения (электронные и стерические внутримолекулярные взаимодействия) [1–14]. Последнее в немалой степени обусловлено присутствием электроно-дефицитного атома бора и электронодонорных атомов кислорода в одной молекуле [4, 10, 11, 13].

Известно, что молекулы 2-алкил-(либо 2-алкокси)-5,5-диметил-1,3,2-диоксаборинанов при комнатной температуре пребывают в состоянии быстрой в шкале времени ЯМР инверсии кольца с относительно низким барьером [1, 4, 15–18]. Ранее методом ЯМР ¹H было показано определяющее влияние заместителей у атома C-5 кольца на характер конформационного равновесия молекул 2,5,5-замещенных 1,3,2-диоксаборинанов [1, 4, 18].

С целью углубленного изучения влияния структурных факторов на этот процесс нами в рамках эмпирического (ММ+), полуэмпирического (AM1) и неэмпирических [RHF//STO-3G, 3-21G, 6-31G, 6-31G(d), 6-31G(d,p)] расчетных методов при использовании компьютерного пакета программ NucleChem [19] исследованы поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекул незамещенного 1,3,2-диоксаборинана (**1**), а также 2- и 2,5,5-замещенных аналогов **2–28**.

ППЭ молекул эфира **1** и 2-замещенных 1,3,2-диоксаборинанов **2, 3** характеризуется одним минимумом, отвечающим конформеру *софы* (C и вырожденная по энергии форма C*), а также одним максимумом, соот-

ветствующим форме 2,5-*твист* (2,5-*T*). Расчетные (ММ+) значения ΔE^\ddagger этого процесса не зависят от характера и конформационного объема заместителя у атома бора (H, OMe, *i*-Pr, таблица). Аналогичные результаты ранее были получены для 2-фенил-1,3,2-диоксаборинана [20]. Из-за относительно низкой температуры коалесценции экспериментальная оценка значения ΔG^\ddagger эфира **3** с помощью низкотемпературной спектроскопии ЯМР ^1H позволила установить только верхний его предел (<9.0 ккал/моль) [4].



Все исследованные 2,5,5-замещенные борные эфиры **4–28** по конформационному поведению, наглядно отражаемому характером сигнала ЯМР ^1H метиленовых протонов кольца [4, 18], можно разделить на три группы. Первую составляют вещества с одинаковыми заместителями у атома С-5 (эфиры **4–17**). Синглетный характер сигнала метиленовых протонов кольца в спектрах ЯМР ^1H при комнатной температуре с полушириной ($\Delta\nu$), в большинстве случаев не превышающей 0.01–0.03 м. д. (таблица), свидетельствует о быстрой в шкале времени ЯМР инверсии цикла. При понижении температуры образца происходит уширение отмеченного сигнала, однако из-за низкой температуры коалесценции определить экспериментальное значение свободной энергии активации ранее удалось только для эфиров **4** и **5** [15], а также для соединения **10** [1, 18].

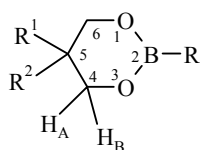
Установленные с помощью метода ММ+ расчетные значения ΔE^\ddagger процесса инверсии, идущего, как и в предыдущих случаях, через переходное состояние (ПС) 2,5-*T*, близки к экспериментальным ΔG^\ddagger , известным для отдельных соединений. Они возрастают с увеличением массы заместителей и уменьшаются для алкокси- и фенокси-, а также аллилзамещенных аналогов (эфиры **8** и **9**, **11** и **12**, **8** и **15**).

Ко второй группе относятся эфиры **18–23** с различными заместителями у атома С-5; характер сигнала метиленовых протонов кольца при комнатной температуре указывает на инверсию между двумя невырожденными по энергии формами *софы*. В этом случае $\Delta\nu = 0.09–0.12$ м. д. (293 К) и, как и для соединений первой группы, заметно возрастает при понижении температуры образца.

Значения ΔE для двух конформеров, отвечающих минимумам энергии на ППЭ, укладываются в интервал 0.1–1.4 ккал/моль. Необходимо отметить, что для молекул 5-метил-5-метоксианалога **20** глобальному минимуму, согласно методу ММ+, отвечает конформер с аксиальной метокси-группой; это хорошо согласуется с данными метода ЯМР ^1H циклических борных эфиров, содержащих алкокси- либо арилоксизаместители у атома С-5 [1, 21, 22].

По данным расчетов, аксиальная этоксикарбонильная группа выгоднее, нежели ацетильная (эфир **18**); во всех случаях более устойчивому конформеру отвечает экваториальная ориентация аллильного заместителя (эфиры **19**, **22**, **23**). Значения расчетных активационных барьеров для молекул обсуждаемых соединений растут с увеличением массы заместителей. Нетрудно видеть, что степень смещения конформационного равновесия определяется в основном конформационным объемом и электронными свойствами радикалов R^1 и R^2 .

В случае эфиров **24–28** (соединения третьей группы) отмеченные различия становятся достаточными для преимущественного смещения равновесия в сторону одной из форм: сигналы метиленовых протонов кольца проявляются как для обычной АВ-системы [18]. Величина $\Delta\nu = 0.20\text{--}0.47$ м. д. и мало зависит от температуры. Для такого равновесия, как и в случае соединений второй группы, характерна относительная выгодность конформеров с аксиальной ориентацией электроно-акцепторных заместителей, в частности, алкокси- (**20**, **24**, **27**), фенокси- (**26**), фенил- (**25**), этоксикарбонил- (**18**) и нитрогрупп (AM1, STO-3G, **28**) [23].



1–28

Соединение	R	R ¹	R ²	Соединение	R	R ¹	R ²
1	H	H	H	15	<i>i</i> -Pr	O- <i>i</i> -Pr	O- <i>i</i> -Pr
2	OMe	H	H	16	C ₂ H ₅	COOMe	COOMe
3	<i>i</i> -Pr	H	H	17	<i>i</i> -C ₄ H ₉	COOMe	COOMe
4	OMe	Me	Me	18	<i>i</i> -Pr	CO ₂ Et	COMe
5	Et	Me	Me	19	<i>i</i> -Pr	C ₃ H ₅	PhCH ₂
6	<i>i</i> -Pr	Me	Me	20	<i>i</i> -Pr	Me	OMe
7	OH	Me	Me	21	<i>i</i> -Pr	Me	<i>i</i> -Pr
8	<i>i</i> -Pr	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	22	<i>i</i> -Pr	Me	C ₃ H ₅
9	<i>i</i> -Pr	C ₃ H ₅	C ₃ H ₅	23	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	C ₃ H ₅
10	<i>i</i> -Pr	PhCH ₂	PhCH ₂	24	<i>i</i> -Pr	Me	CH ₂ OMe
11	<i>i</i> -Pr	Ph	Ph	25	<i>i</i> -Pr	Me	C ₆ H ₅
12	<i>i</i> -Pr	OPh	OPh	26	<i>i</i> -Pr	Me	PhO
13	<i>i</i> -Pr	COOMe	COOMe	27	<i>i</i> -Pr	Et	CH ₂ OMe
14	<i>i</i> -Pr	CO ₂ Et	CO ₂ Et	28	<i>i</i> -Pr	NO ₂	Br

Характеристики конформационного равновесия эфиров 1–28

Соединение	Метод	Поиск ПС*	ΔE^{\ddagger} **, ккал/моль	ΔE , ккал/моль	Конформер с min E^{***}	Δv , м. д. (Г, К)	
1	MM+	2-3-4-5	7.3	0	-	-	
		3-4-5-6	6.9				
	AM1	СЗ, РК	3.4				
	STO-3G	РК	6.7				
	3-21G	РК	8.1				
	6-31G	РК	7.8				
	6-31G(d)	РК	7.7				
2	MM+	2-3-4-5	7.3	0	-	-	
		3-4-5-6	6.9				
3	MM+	СЗ, РК	2.8	0	-	0.01 (293)	
		3-4-5-6	6.9 (<9.0)				
4	MM+	3-4-5-6	7.7 (7.0)	0	-	-	
5	MM+	3-4-5-6	7.7 (8.0)	0	-	0.01 (293)	
		STO-3G	РК				7.4
		3-21G	РК				9.1
		6-31G	РК				8.3
6	MM+	3-4-5-6	7.8	0	-	0.01 (293)	
7	MM+	3-4-5-6	7.7	0	-	0.02 (293)	
8	MM+	3-4-5-6	9.1	0	-	0.03 (293)	
9	MM+	3-4-5-6	7.7	0	-	0.07 (293)	
10	MM+	2-3-4-5	9.8 (9.7)	0	-	0.02 (293)	
		3-4-5-6	9.5				
11	MM+	3-4-5-6	9.3	0	-	0.01 (293)	
12	MM+	3-4-5-6	8.8	0	-	0.01 (293)	
13	MM+	3-4-5-6	9.5	0	-	0.03 (293), 0.14 (173)	
		3-4-5-6	10.0				
14	MM+	3-4-5-6	8.2	0	-	0.01 (293)	
15	MM+	3-4-5-6	8.3	0	-	0.02 (293)	
16	MM+	3-4-5-6	9.8	0	-	0.02 (293)	
17	MM+	3-4-5-6	10.4	0.5	COMe (e)	0.11 (293)	
18	MM+	3-4-5-6	8.8	0.2	C ₃ H ₅ (e)	0.09 (293)	
19	MM+	3-4-5-6	8.8	1.4	Me (e)	0.09 (293)	
20	MM+	3-4-5-6	8.7	0.1	<i>i</i> -Pr (e)	0.12 (293)	
21	MM+	3-4-5-6	7.7	0.3	C ₃ H ₅ (e)	0.09 (293)	
22	MM+	3-4-5-6	9.7	0.4	C ₃ H ₅ (e)	0.10 (293), 0.13 (203)	
		3-4-5-6	7.9				
23	MM+	3-4-5-6	9.0	1.4	Me (e)	0.20 (293)	
24	MM+	3-4-5-6	9.0	1.9	Me (e)	0.21 (293)	
25	MM+	3-4-5-6	7.9	0.3	Et (e)	0.25 (293)	
26	MM+	3-4-5-6	9.0	2.2	NO ₂ (e)	0.20 (293)	
		3-4-5-6	9.0				
		3-4-5-6	9.0				
27	MM+	СЗ, РК	4.5	2.0	Br (e)	0.22 (193)	
		3-4-5-6	4.5				
		3-4-5-6	6.3				
28	MM+	СЗ, РК	4.5	2.0	Br (e)	0.47 (293)	
		STO-3G	РК				6.3
		РК	6.3	0.8	Br (e)	0.48 (213)	

* СЗ – метод собственных значений, РК – метод реакционных карт.

** Значения эксп. ΔG^{\ddagger} , ккал/моль, для соединений **3**, **4** и **10** (по данным [18]) и для соединения **5** (по данным [15]) приведены в скобках.

*** Ориентация одного из заместителей в наиболее стабильном конформере.

В то же время аллильный заместитель (эферы **19**, **22**, **23**) ориентирован преимущественно экваториально. При этом значения ΔE^\ddagger близки к рассчитанным для остальных 2,5,5-замещенных 1,3,2-диоксаборинанов.

Полученные результаты дают основание полагать, что ППЭ замещенных циклических борных эфиров в отличие от однотипно замещенных 1,3-диоксанов – конформационно более жестких систем [24–26] – содержат только один максимум и отличаются более низкими значениями барьеров активации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Маршруты инверсии и барьеры интерконверсии установлены с помощью процедуры сканирования отдельных торсионных углов (3-4-5-6 соответствует минимальному значению ΔE^\ddagger – либо 2-3-4-5, MM+), а также в режиме transition state (AM1, *ab initio*) [4, 16, 17, 20] в рамках компьютерного пакета программ HyperChem [19]. Применимость расчетных методов к анализу структурных и энергетических характеристик циклических борных эфиров подробно обсуждалась в работах [27, 28]. Параметры спектров ЯМР ^1H 2,5,5-замещенных 1,3,2-диоксаборинанов представлены в работе [18]. Исследованные соединения описаны в [29].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. И. Грень, В. В. Кузнецов, *Химия циклических эфиров борных кислот*, Наукова думка, Киев, 1988, 160 с.
2. D. S. Matteson, D. Majumdar, *Organometallics*, **2**, 230 (1983).
3. P. G. M. Wuts, S. S. Bigelow, *Synth. Commun.*, **12**, 779 (1982).
4. В. В. Кузнецов, Дис. докт. хим. наук, Уфа, 2002.
5. D. S. Matteson, *Tetrahedron*, **45**, 1859 (1989).
6. D. S. Matteson, *Synthesis*, 973 (1986).
7. Y. Kobayashi, K. Watatani, J. Tokoro, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 7533 (1998).
8. R. J. Mears, H. De Silva, A. Whiting, *Tetrahedron*, **53**, 17395 (1997).
9. W. Kliegel, *Pharmazie*, **27**, 1 (1972).
10. В. В. Кузнецов, *ЖОХ*, **70**, 71 (2000).
11. В. В. Кузнецов, *ЖОрХ*, **36**, 307 (2000).
12. В. В. Кузнецов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1488 (2005).
13. В. В. Кузнецов, *ЖОХ*, **69**, 417 (1999).
14. В. В. Кузнецов, *ХГС*, 643 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 559 (2006)].
15. D. Carton, A. Pontier, M. Ponet, J. Soulie, P. Cadiot, *Tetrahedron Lett.*, 2333 (1975).
16. В. В. Кузнецов, А. Н. Новиков, *ХГС*, 295 (2003). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **39**, 263 (2003)].
17. О. Ю. Валиахметова, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов, *Современные наукоемкие технологии*, № 2, 72 (2006).
18. А. И. Грень, В. В. Кузнецов, К. С. Захаров, *ХГС*, 558 (1986). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **22**, 459 (1986)].
19. HyperChem 5.02. Trial version. www.hyper.com.
20. О. Ю. Валиахметова, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов, *Башкир. хим. журн.* **11**, 79 (2004).
21. F. Nakatsubo, T. Higuchi, *Holzforchung*, **29**, 193 (1975).
22. H. Matsubara, T. Tanaka, Y. Takai, M. Sawada, K. Seto, H. Imazaki, S. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **64**, 2103 (1991).
23. В. В. Кузнецов, С. А. Бочкор, *ХГС*, 1065 (1999). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **35**, 935 (1999)].
24. А. Е. Курамшина, А. А. Файзуллин, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов, *Башкир. хим. журн.*, 1864

- 11, 81 (2004).
25. Е. Г. Мазитова, А. Е. Курамшина, В. В. Кузнецов, *ЖОрХ*, **40**, 615 (2004).
 26. А. Е. Курамшина, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов, *Фундаментальные исследования*, 87 (2006).
 27. В. В. Кузнецов, *Журн. структур. химии*, **42**, 591 (2001).
 28. О. Ю. Валиахметова, С. А. Бочкор, В. В. Кузнецов, *Современные наукоемкие технологии* № 2, 71 (2006).
 29. В. В. Кузнецов, Физико-химический ин-т АН УССР, Одесса, 1983. Деп. в ВИНТИ 14.10.83, № 5646-83.

Уфимский государственный нефтяной
технический университет, Уфа 450062
e-mail: kuzmaggy@mail.ru

Поступило 14.02.2007