

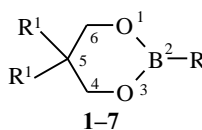
В. В. Кузнецов, А. Н. Новиков

ПСЕВДОВРАЩЕНИЕ И БАРЬЕРЫ ИНВЕРСИИ КОЛЬЦА
1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНОВ

С помощью эмпирического, полуэмпирического и неэмпирических расчетных методов показано, что процесс интерконверсии кольца 1,3,2-диоксаборинанов идет через переходное состояние, отвечающее форме 2,5-*твист*, и отличается более низким, по сравнению с однотипно замещенными 1,3-диоксанами, потенциальным барьером.

Ключевые слова: 1,3,2-диоксаборинаны, конформер, барьер интерконверсии, переходное состояние.

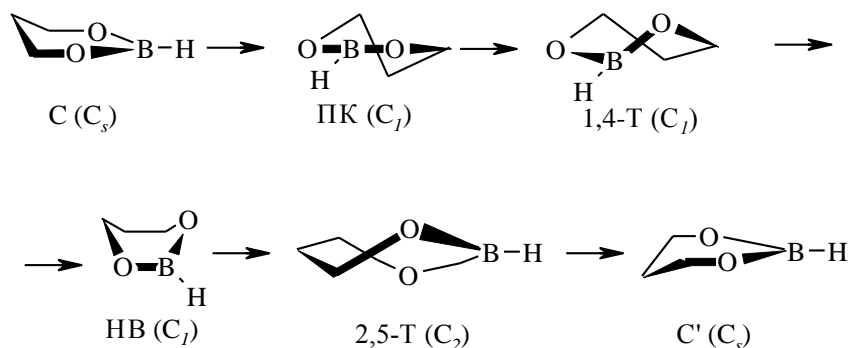
Основное направление исследований в области конформационного анализа гетероциклических соединений предполагает выявление стабильных конформеров, а также определение возможных путей перехода между ними и соответствующих потенциальных барьеров. Известно, что наиболее устойчивой формой кольца шестичленных циклических эфиров борных кислот является *софа*, а для молекул 2- и симметричных 2,5,5-замещенных 1,3,2-диоксаборинанов при комнатной температуре характерно состояние равновесия между двумя инвертомерами *софы* [1–4]. Настоящая работа посвящена изучению вероятных путей и расчету барьеров интерконверсии молекул незамещенного, а также 2-, 5,5- и 2,5,5-замещенных 1,3,2-диоксаборинанов **1–7** с помощью эмпирического (ММ+), полуэмпирического (АМ1) и неэмпирических – в приближении Хартри–Фока (HF) с различными, в том числе и расширенными базисными наборами, – методов в рамках программного обеспечения HyperChem 5.02 [5].



1 R = R¹ = H; **2** R = OMe, R¹ = H; **3** R = *i*-Pr, R¹ = H; **4** R = H, R¹ = Me;
5 R = OMe, R¹ = Me; **6** R = Et, R¹ = Me; **7** R = *i*-Pr, R¹ = CH₂Ph

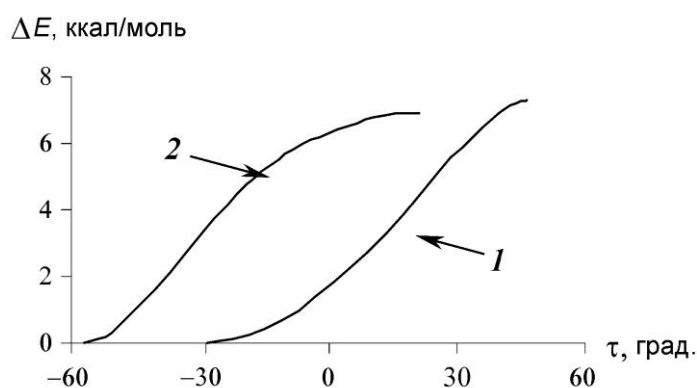
В качестве реакционной координаты процесса инверсии рассматривались торсионные углы 1–2–3–4 (τ_1), 2–3–4–5 (τ_2) и 3–4–5–6 (τ_3); их изменение (сканирование) осуществлялось с шагом 10°. В рамках метода ММ+ на примере молекул эфира **1** обнаружилось, что сканирование τ_1 обуславливает лишь деформацию кольца: *софа* → *искаженное кресло* → *гибкие формы*, однако к инверсии не ведет. Напротив, изменение τ_2 либо τ_3 вызывает цепь последовательных конформационных

переходов: *софа* (C), *полукресло* (ПК), *1,4-твист* (1,4-Т), *несимметричная ванна* (НВ), *2,5-твист* (2,5-Т) (максимум) – после чего система скачкообразно переходит в инвертированную *софу* (C').



Все отмеченные превращения разрешены по симметрии [6] (C_s , C_1 , C_2) и, таким образом, отвечают одному из вероятных путей интерконверсии молекул 1,3,2-диоксаборинанов, идущему через переходное состояние *2,5-твист*. При этом близкий характер изменения энергии молекул эфира **1** при сканировании торсионных углов τ_2 и τ_3 (рисунок) свидетельствует о практически равновероятной реализации обоих маршрутов псевдповращения кольца.

В рамках квантово-химических методов для поиска точки перевала использовались режимы собственных значений и реакционных карт [5]. Экспериментальное (ΔG^\ddagger) [4, 7] и рассчитанные (ΔE^\ddagger) значения потенциального барьера интерконверсии молекул соединений **1–7** представлены в таблице. Конформационные свойства равновесной формы, или *софы*, и переходного состояния описывались с помощью параметров складчатости (S – степень складчатости, θ и ψ – полярные углы, характеризующие тип конформации [8]) на основе данных оптимальной



Изменение энергии молекулы эфира **1** при сканировании торсионных углов τ_2 (1) и τ_3 (2)

геометрии AM1. Все использованные методы поиска переходного состояния однозначно приводят к конформации *2,5-твист*; ее параметры складчатости достаточно близки к канонической *гибкой форме* [8]. По данным квантово-химических методов, стабильность *софы* относительно переходного состояния достигается за счет выигрыша в электронной энергии по сравнению с энергией ядерного остова. Во всех случаях расчетный дипольный момент переходного состояния на 0.08–0.27 D ниже, чем у *софы*; это означает, что в полярных растворителях значение ΔG^\ddagger должно возрасть.

Т а б л и ц а 1

Барьеры инверсии (ккал/моль) и параметры складчатости равновесной и переходной форм молекул 1,3,2-диоксаборинанов 1–7*

Соединение	Метод расчета геометрии	Метод поиска ПС	ΔE^\ddagger	ΔG^\ddagger **	Параметры складчатости***			Конформация	
					S	θ	ψ		
1	MM+	2-3-4-5	7.3	–	0.68	36.9	0	C	
		3-4-5-6	6.9		0.41	90.1	30.1	2,5-T	
	AM1	C3, PK	3.4						
		HF/STO-3G	PK		6.7				
		HF/3-21G	PK		8.1				
		HF/6-31G	PK		7.8				
		HF/6-31G*	PK		7.7				
		HF/6-31G**	PK		7.6				
2	MM+	2-3-4-5	7.3	–	0.71	34.5	2.4	C	
		3-4-5-6	6.9		0.60	88.0	28.4	2,5-T	
	AM1	PK	2.8						
3	MM+	2-3-4-5	7.2	<9.0	0.69	36.5	0.2	C	
		3-4-5-6	6.9		0.54	90.1	29.8	2,5-T	
	AM1	C3	3.2						
4	MM+	2-3-4-5	8.0	–	0.68	36.2	0	C	
		3-4-5-6	7.7		0.52	89.6	29.8	2,5-T	
	AM1	C3, PK	3.6						
5	MM+	2-3-4-5	7.9	7.0 [7]	0.71	33.5	2.6	C	
		3-4-5-6	7.7		0.65	92.0	28.8	2,5-T	
	AM1	C3, PK	2.8						
6	MM+	2-3-4-5	8.1	8.0 [7]	0.68	36.7	0.2	C	
		3-4-5-6	7.7		0.63	90.8	29.6	2,5-T	
	AM1	C3, PK	3.0						
		HF/STO-3G	PK		7.4				
		HF/3-21G	PK		9.1				
HF/6-31G	PK	8.3							
7	MM+	2-3-4-5	9.8	9.7 [4]	0.72	36.0	4.8	C	
		3-4-5-6	9.5		0.68	91.5	28.3	2,5-T	
	AM1	C3	5.0						

* ПС – переходное состояние, C3 – собственное значение, PK – реакционная карта.

** Растворитель: CS₂ (соединение 3) и CF₂Cl₂ (соединения 5–7).

*** Для идеальной *софы* $\theta = 45^\circ$, $\psi = 0^\circ$; для идеальной *гибкой формы* $\theta = 90^\circ$, $\psi = 30^\circ$ [8].

На примере соединений 5–7 показано, что наилучшее сходство с

экспериментальными результатами обеспечивают методы ММ+ и *ab initio* (HF/6-31G). Данные АМ1, напротив, явно занижают ΔE^\ddagger . Из-за невысокой температуры коалесценции в спектре ЯМР ^1H эфира **3** (ниже -100°C) удалось оценить лишь вероятный верхний предел ΔG^\ddagger его молекул (< 9.0 ккал/моль), используя температурную зависимость полуширины средней линии сигнала протонов CH_2O [9]. Полученные данные дают основание полагать, что ожидаемые значения ΔG^\ddagger неустойчивых соединений **1** и **2** [10, 11], а также эфира **3** лежат в интервале 7.0–7.3 ккал/моль. Таким образом, характер заместителя у атома бора (H, OMe, *i*-Pr – соединения **1–3**) практически не влияет на значение барьера инверсии кольца. В то же время более высокие значения ΔG^\ddagger молекул ближайших неборных аналогов: 1,3-диоксана и его 5,5-диметилпроизводного (9.7–11.2 ккал/моль [12, 13]) – свидетельствуют о принципиальном различии путей инверсии кольца циклических формалей [12] и 1,3,2-диоксаборинанов. Главной причиной этого является более высокая конформационная гибкость молекул циклических борных эфиров, обусловленная снижением числа внутримолекулярных несвязанных взаимодействий из-за плоской конфигурации тригонального атома бора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектр ЯМР ^1H 2-изопропил-1,3,2-диоксаборинана (**3**), описанного в работе [14], измерен при температурах от $+20$ до -100°C на приборе Tesla BS-497 для 20% раствора в CS_2 относительно TMS (внешний стандарт).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. И. Грень, В. В. Кузнецов, *Химия циклических эфиров борных кислот*, Наукова думка, Киев, 1988, 160.
2. В. В. Кузнецов, *ЖОХ*, **69**, 417 (1999).
3. В. В. Кузнецов, А. И. Грень, А. В. Богатский, С. П. Егорова, В. И. Сидоров, *ХГС*, **26** (1978).
4. А. И. Грень, В. В. Кузнецов, К. С. Захаров, *ХГС*, 558 (1986).
5. HyperChem 5.02. Trial version. <http://www.hyper.com>.
6. М. Салем, *Электроны в химических реакциях*, Мир, Москва, 1985, 42.
7. D. Carton, A. Pontier, M. J. Pouet, J. Soulie, P. Cadot, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 2333 (1975).
8. N. S. Zefirov, V. A. Palyulin, E. E. Dashevskaya, *J. Phys. Org. Chem.*, **3**, 143 (1990).
9. Б. И. Ионин, Б. А. Ершов, *ЯМР-Спектроскопия в органической химии*, Химия, Ленинград, 1967, 326.
10. G. E. McAchrn, S. G. Shore, *Inorg. Chem.*, **5**, 2044 (1966).
11. A. Finch, P. J. Gardner, E. J. Pearn, *Rec. Trav. Chim.*, **83**, 1314 (1964).
12. *Внутреннее вращение молекул*, под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса, Мир, Москва, 1977, 355.
13. M. Anteunis, D. Tavernier, T. Borremans, *Heterocycles*, **4**, 293 (1976).
14. В. В. Кузнецов, Физико-химический ин-т АН УССР, Одесса, 1983. Деп. в ВИНТИ 14.10.83, № 5646-83.

Физико-химический институт
им. А. В. Богатского
НАН Украины, Одесса 65080
e-mail: physchem@paco.odessa.ua

Поступило в редакцию 12.04.2000