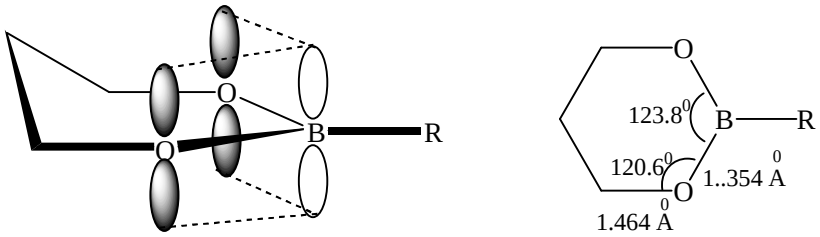
ОЦЕНКА КОНФОРМАЦИОННОЙ СТАБИЛЬНОСТИ КОМПЛЕКСА: 2-МЕТИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНАН – МОЛЕКУЛА ВОДЫ

Валиахметова О.Ю.[1], Бочкор С.А.[1],
Кузнецов В.В.[1,2]

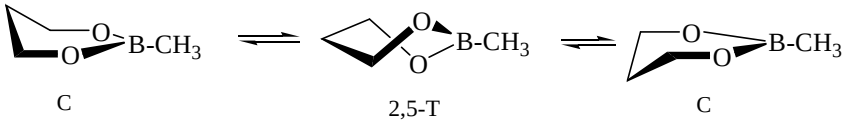
[1]*Уфимский государственный нефтяной технический университет,*

[2]*Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия*

Известно, что шестичленные циклические эфиры борных кислот – 1,3,2-диоксаборинаны – являются ценными реагентами тонкого органического синтеза, могут использоваться в качестве добавок к моторному топливу, присадок к смазочным маслам, ингибиторов коррозии, пластификаторов, и потенциальных биологически активных веществ [1,2]. Помимо этого интерес к строению обсуждаемых соединений обусловлен электронными и стерическими внутримолекулярными взаимодействиями, вызванными присутствием электронодефицитного атома бора и электронодонорных гетероатомов кислорода в одной молекуле [1-5].

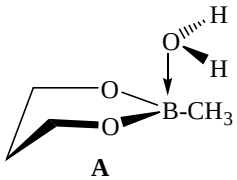


Известно также, что поверхность потенциальной энергии (ППЭ) шестичленных циклических борных эфиров содержит минимумы – инвертомеры *софы* – и максимум – *2,5-твист-форму (2,5-T) [5-14]*.

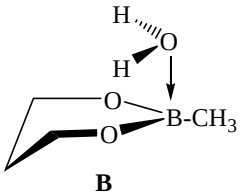


Учитывая все вышесказанное, можно полагать, что соединения этого класса способны к формированию комплексов как с донорами, так и с акцепторами электронной пары. Принципиальная возможность существования таких ассоциатов была ранее подтверждена квантово-химическими расчетами [15]. В этой связи целью настоящей работы является компьютерное моделирование конформационных превращений O→B комплекса: 2-метил-1,3,2-диоксаборинан (**I**) - молекула воды, осуществленное с помощью неэмпирического приближения RHF//3-21G в рамках программного обеспечения HyperChem [16].

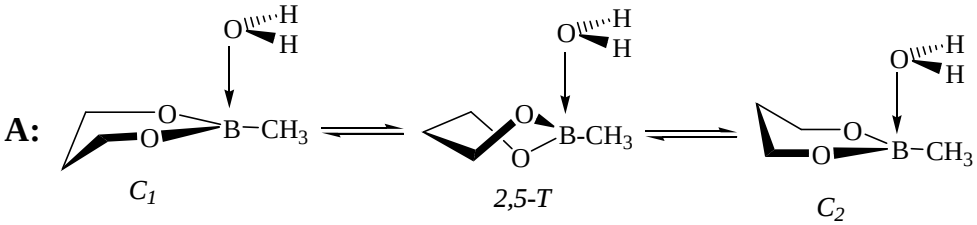
Обнаружено, что исследуемый молекулярный комплекс эфира **I** с водой (1:1) может существовать в двух формах: **A** и **B** - отличающихся ориентацией молекулы воды относительно гетероциклического кольца. Их относительная устойчивость, энтальпия образования и характер конформационного поведения имеют существенные отличия. Конформационная изомеризация формы **A** сходна с наблюдаемой для изолированной молекулы эфира **I** и предполагает однобарьерное равновесие между двумя конформерами слегка искаженной *софы* через переходное состояние *2,5-T*. При этом главному минимуму на ППЭ отвечает конформер C_2.



A



B



Ассоциат **B**, напротив, в ходе конформационной изомеризации претерпевает необратимое превращение в конформер C_2, который далее обратимо превращается в форму C_1.

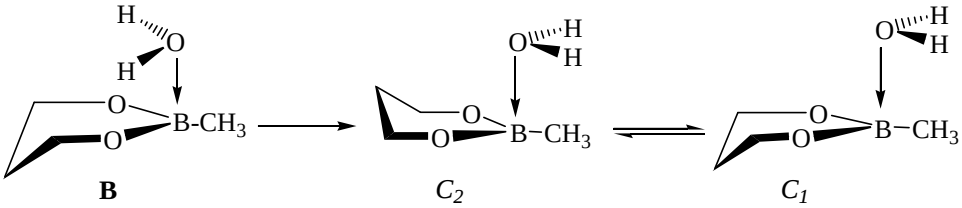


Таблица. Структурные и конформационные параметры ассоциатов А и В

Соединение	$r_O \rightarrow B$(Å)*	Энергетические характеристики, ккал/моль		
		ΔE	ΔE≠	-ΔH
Эфир I	-	0	7.9	-
Ассоциат А	1.76	0.5	6.2	11.0
Ассоциат В	2.13	2.5	-	8.5

Примечание: *) – в случае ассоциата; А – относительно конформера C_2.

Полученные данные (таблица) свидетельствуют об энергетической предпочтительности ассоциата **A**: его наиболее устойчивый конформер С2 отличается меньшей длиной О→В связи и на 2.5 ккал/моль стабильнее ассоциата **B**. Расчетное значение длины координационной связи О→В в ассоциате А находится в хорошем согласии с данными эксперимента (1.75 Å для комплекса диметиловый эфир – трехфтористый бор [17]). Следует также отметить, что образование комплекса с молекулой воды приводит к снижению барьера конформационной изомеризации по сравнению с изолированной молекулой эфира **I** на 1.7 ккал/моль.

Таким образом, анализ конформационных превращений исследованных молекулярных комплексов подчеркивает определяющее влияние ориентации молекулы воды на их относительную стабильность. Полученные результаты являются важным начальным звеном в исследовании структурных, сольватационных и конформационных характеристик кластеров циклический борный эфир – вода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Грень А.И., Кузнецов В.В. Химия циклических эфиров борных кислот. - Киев: Наукова думка, 1988. 160 с.

2. Кузнецов В.В. Автореф. дисс. докт. хим. наук. Уфа, 2002. – 47 с.

3. Rossi K., Pihlaya K. // Acta Chem. Scand. – 1985. – V.B 39, N 8. – P.671.

4. Кузнецов В.В., Калюский А.Р., Грень А.И. // Журн. орг химии. – 1995. – Т.31, вып.3. – С.439.

5. Кузнецов В.В. // Журн. общ. химии. – 1999. – Т. 69, вып. 3. – С. 417.

6. Кузнецов В.В., Алексеева Е.А. // Журн. физ. химии – 1999. – Т. 73, вып. 5. – С. 867.

7. Кузнецов В.В. // Журн. орг. химии. – 2000. – Т. 36, вып. 2. – С. 307.

8. Кузнецов В.В. // Журн. структ. химии – 2001. – Т. 42, №3. – С. 591.

9. Кузнецов В.В., Спирихин Л.В. // Журн. структ. химии – 2000. – Т. 41, №4. – С. 844.

10. Кузнецов В.В., Новиков А.Н. // Химия гетероцикл. соединений. - 2003. - №2. – С.295.

11. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Баш. хим. журн. – 2004. – Т. 11, №1 . – С.79.

12. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Современные наукоемкие технологии. – 2005. - № 9. – С. 39.

13. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Современные наукоемкие технологии – 2006. - №2. – С. 71.

14. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Фундаментальные исследования – 2006. – № 3. – С. 85.

15. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. // Фундаментальные исследования – 2006. – № 4. – С. 81.

16. HyperChem 7.01. Trial version. www.hyper.com.

17. Ромм И.П., Носков Ю.Г., Мальков А.А. // Изв. АН. Сер. хим. – 2007. - №10. – С.1869.