

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.273:541.63:541.1:530.145

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ МЕТИЛБОРНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ АЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ

© 2010 О.Ю. Валиахметова¹, С.А. Бочкор¹, В.В. Кузнецов^{1,2*}¹Уфимский государственный нефтяной технический университет²Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН, Уфа

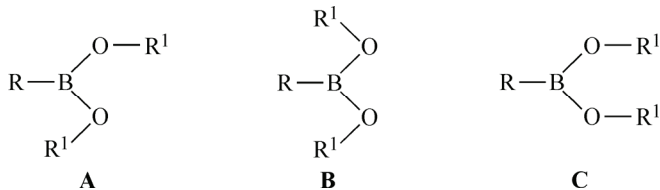
Статья поступила 30 апреля 2009 г.

С доработки — 3 июля 2009 г.

С помощью полуэмпирического (AM1) и неэмпирических квантово-химических приближений RHF/6-31G(d) и MP2/6-31G(d)//RHF/6-31G(d) исследована конформационная изомеризация метилборной кислоты, а также ее метилового, *изо*-пропилового, *трет*-бутилового и фенилового эфиров. Показано, что поверхность потенциальной энергии молекул этих соединений, кроме *трет*-бутилового аналога, содержит три минимума, отвечающих планарным или близким к планарным конформерам: *цис*—*цис*, *транс*—*транс* и *цис*—*транс*, из которых последний является главным. Минимумы разделены двумя барьерами конформационной изомеризации, соответствующими ортогональной ориентации одной из групп OH(OR).

Ключевые слова: метилборная кислота, борный эфир, конформер, квантово-химические расчеты, поверхности потенциальной энергии, барьер внутреннего вращения.

Интерес к монозамещенным борным кислотам и их эфирам связан с особенностями строения, обусловленными наличием частично двойной связи В—О, и комплексом практически полезных свойств [1—15]. Ранее методами рентгеноструктурного анализа [10, 15], микроволновой спектроскопии [12], дифракции электронов [16, 17] и дипольных моментов [18—20] было показано, что поверхность потенциальной энергии (ППЭ) монозамещенных борных кислот и их эфиров содержит в качестве главного минимума планарный *цис*—*транс*-конформер (А); концентрация менее стабильных планарных форм *транс*—*транс* (В) и *цис*—*цис* (С) незначительна.



Эти данные были подтверждены *ab initio* расчетами энергии и геометрии конформеров диоксиборана ($R = R^1 = H$) [21]. Настоящая работа посвящена квантово-химическому изучению путей конформационной изомеризации метилборной кислоты, а также ее метилового, *изо*-пропилового, *трет*-бутилового и фенилового эфиров I—V ($CH_3-B(OR)_2$, где $R = H$ (I), CH_3 (II), *i*-C₃H₇ (III), *t*-C₄H₉ (IV), C₆H₅ (V)).

Методика расчетов. В работе использованы полуэмпирическое (AM1) и неэмпирические (RHF/6-31G(d) и MP2/6-31G(d)//RHF/6-31G(d)) расчетные приближения в рамках пакета HyperChem [22]. Маршрут конформационной изомеризации молекул соединений I—V установлен с помощью процедуры сканирования одного из торсионных углов SOVS. Отсутствие мнимых частот в гессиане подтверждает отнесение данной стационарной точки ППЭ к минимуму, а наличие одной мнимой частоты — к переходному состоянию.

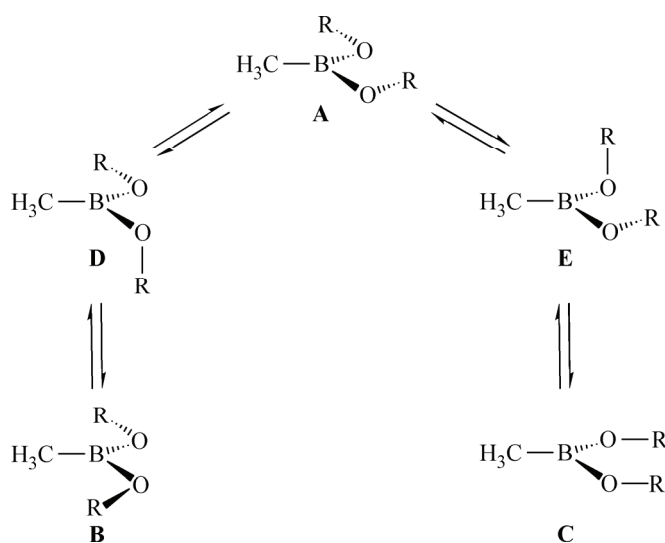
* E-mail: kuz@anrb.ru

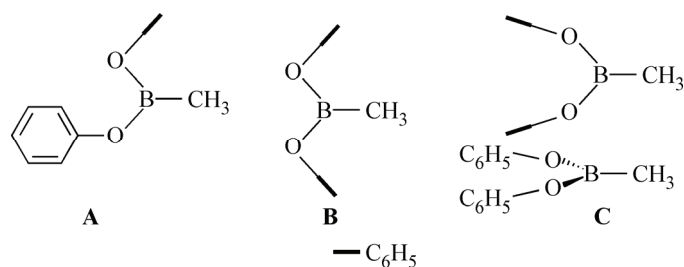
Расчетные значения энергий структур А—Е соединений I—V

№	Структура*	AM1	RHF/6-31G(d)	MP2/6-31G(d)//RHF/6-31G(d)
I	A (n)	33,485232 (0)	215,301762 (0)	215,866764 (0)
	B (n)	4,2 (0)	3,1 (0)	3,2 (0)
	C (n)	3,5 (0)	3,2 (0)	3,3 (0)
	D (n)	11,6 (1)	11,5 (1)	12,4 (1)
	E (n)	9,1 (1)	9,8 (1)	10,5 (1)
II	A (n)	44,880781 (0)	293,347861 (0)	294,169700 (0)
	B (n)	4,0 (0)	3,7 (0)	3,7 (0)
	C (n)	5,5 (0)	6,1 (0)	6,4 (0)
	D (n)	10,3 (1)	10,3 (1)	11,4 (1)
	E (n)	8,3 (1)	8,8 (1)	9,4 (1)
III	A (n)	67,773042 (0)	449,498897 (0)	450,856354 (0)
	B (n)	4,2 (0)	3,7 (0)	3,8 (0)
	C (n)	5,7 (0)	3,3 (0)	3,3 (0)
	D (n)	9,9 (1)	10,1 (1)	11,3 (1)
	E (n)	6,4 (1)	5,4 (1)	6,4 (1)
IV	A (n)	79,208533 (0)	527,568773 (0)	529,201566 (0)
	B (n)	5,7 (0)	5,1 (0)	5,8 (0)
	D (n)	8,9 (1)	8,9 (1)	10,5 (1)
V	A (n)	93,884805 (0)	674,380476 (0)	0,2 (0)
	B (n)	2,2 (0)	0,1 (0)	676,460096 (0)
	C (n)	4,9 (0)	3,3 (0)	1,6 (0)
	D (n)	8,0 (1)	6,1 (1)	6,1 (1)
	E (n)	6,2 (1)	5,5 (1)	5,5 (1)

* Для конформеров, отвечающих главным минимумам ППЭ, приведены полные энергии (а.е.), для остальных стационарных структур — относительные энергии (ккал/моль); n — число мнимых частот в гессiane.

Результаты и их обсуждение. Нами установлено, что ППЭ соединений I—III и V также содержит три минимума (конформеры А—С) и два переходных состояния, отвечающих ортогональным формам D и E. В случае эфира IV реализуются только формы А, В и переходное состояние D. В рамках всех расчетных приближений, кроме результатов MP2/6-31G(d)/RHF/6-31G(d) для соединения V, наиболее стабильным является конформер А. При увеличении объема алкильного заместителя в группе OR (эфиры II и III) происходит перераспределение относительной стабильности форм В и С в пользу последней (см. таблицу). Однако в эфире V из двух рассматриваемых форм более стабилен конформер В, который при *ab initio* расчетах практически вырожден по энергии с формой А (согласно результатам MP2/6-31G(d)//RHF/6-31G(d) форма В стабильнее А на 0,2 ккал/моль).





Вероятной причиной этого является сочетание пространственных и электронных факторов, которое приводит к ортогональной ориентации обеих фенильных групп в конформерах В и С и одной — в форме А. При этом из-за пространственных взаимодействий фрагмент СОВОС в конформере С искажен.

Значения ΔE^\ddagger на ППЭ в рамках всех расчетных методов достаточно корректно воспроизводят известные экспериментальные результаты, отвечающие величине потенциального барьера вращения вокруг связи В—О (8,5—13,8 ккал/моль [23—26]). Во всех случаях $\Delta E_{AB(D)}^\ddagger$ выше, чем $\Delta E_{AC(E)}^\ddagger$. Увеличение объема заместителя R понижает высоту барьеров. В эфире V дополнительной причиной этому может служить конкуренция между атомом бора и планарной фенильной группой в p — π -сопряжении с атомом кислорода.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что за исключением соединения V, основным конформером метилборной кислоты и ее эфиров является *цис*—*транс*-форма (А). Относительная стабильность альтернативных форм в значительной мере определяется стерическими факторами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ferrier R.J. Methods in Carbohydrate Chemistry. V. 6. — N. Y.—London, 1972. — P. 419.
2. Юркевич А.М., Колодкина И.И., Преображенский Н.А. // Докл. АН СССР — 1965. — **164**, № 4. — С. 828.
3. Brown H.C., Zweifel G. // J. Org. Chem. — 1962. — **27**, N 12. — P. 4708.
4. Carlsohn H., Hartmann M. // Acta Polymerica. — 1979. — **30**, N 7. — P. 420.
5. Kliegel W. // Die Pharmazie. — 1972. — **27**, N 1. — P. 1.
6. Matteson D.S., Soloway A.H., Tomlinson D.W. et al. // J. Med. Chem. — 1964. — **7**, N 9. — P. 640.
7. Caujolle F., Chanh P.H., Maciotta J.C. // Agressologie. — 1969. — **10**, N 2. — P. 155.
8. Несмеянов А.Н., Соколик Р.А. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. — М.: Наука, 1964.
9. Яре Я.Л., Спээк М.А., Лангель Ю.Л., Ротанова Т.В. // Биооргани. химия. — 1978. — **4**, № 10. — С. 1384.
10. Rettig S.J., Trotter J. // Canad. J. Chem. — 1977. — **55**, N 12. — P. 3071.
11. Звонкова З.В., Глушкова В.И. // Кристаллография. — 1958. — **3**, Вып. 5. — С. 559.
12. Kawashima Y., Takeo H., Matsumura C. // J. Mol. Spectroscopy. — 1979. — **78**, N 3. — P. 493.
13. Högermeier J., Reiflig H.-U. // Chem. Eur. J. — 2007. — **13**, N 8. — P. 2410.
14. Passemé F., Deligny M., Carreaux F., Carboni B. // J. Org. Chem. — 2007. — **72**, N 3. — P. 984.
15. Bhuvanesh S., Zhang Y., Lee P.L., Reibenspies J.H. // J. Appl. Crystallogr. — 2005. — **38**, N 4. — P. 632.
16. Gundersen G., Jonvik T., Seip R. // Acta Chem. Scand. — 1981. — **A35**, N 5. — P. 325.
17. Gundersen G. // Kem. Kötlem. — 1978. — **49**, N 2. — P. 261.
18. De Moor J.E., Van Der Kelen G.P. // J. Organometal. Chem. — 1967. — **9**, N 1. — P. 23.
19. Exner O., Jehlička V. // Coll. Czech. Chem. Comm. — 1972. — **37**, N 10. — P. 2169.
20. Lumbroso H., Grau A. // Bull. Soc. Chim. France. — 1961. — N 5. — P. 1866.
21. Fjeldberg T., Gundersen G., Jonvik T. et al. // Acta Chem. Scand. — 1980. — **A34**, N 8. — P. 547.
22. HyperChem 7.01. Trial version. www.hyper.com.
23. Lanthier G.F., Graham W.A.G. // Chem. Commun. — 1968. — N 13. — P. 715.
24. Finocchiaro P., Gust D., Mislow K. // J. Amer. Chem. Soc. — 1973. — **95**, N 21. — P. 7029.
25. Stampf E.J., Odom J.D., Saari S.V. et al. // J. Mol. Struct. — 1990. — **239**. — P. 113.
26. Brown N.M.D., Davidson F., Wilson J.W. // J. Organometal. Chem. — 1981. — **210**, N 1. — P. 1.