

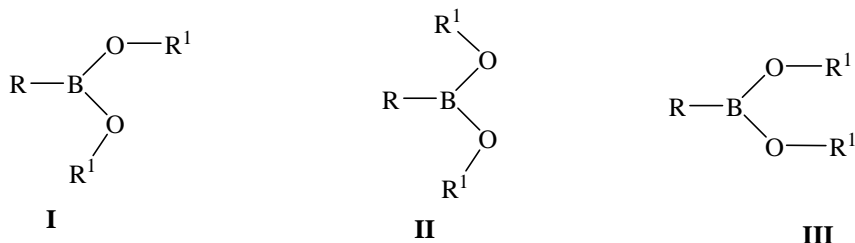
КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛБОРНОЙ КИСЛОТЫ

Валиахметова О.Ю.¹, Бочкор С.А.¹,
 Кузнецов В.В.^{1,2}

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет

²Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН

Интерес к монозамещенным борным кислотам и их эфирам связан с особенностями строения, обусловленными наличием частично двойной В-О связи, и комплексом практически полезных свойств [1-6]. Ранее методами рентгеноструктурного анализа [7,8], микроволновой спектроскопии [9], дифракции электронов [10,11] и дипольных моментов [12-14] было показано, что поверхность потенциальной энергии (ППЭ) монозамещенных борных кислот и их эфиров содержит в качестве главного минимума планарный *цис-транс*-конформер (I); концентрация менее стабильных планарных форм *транс-транс*- (II) и *цис-цис*- (III) незначительна.



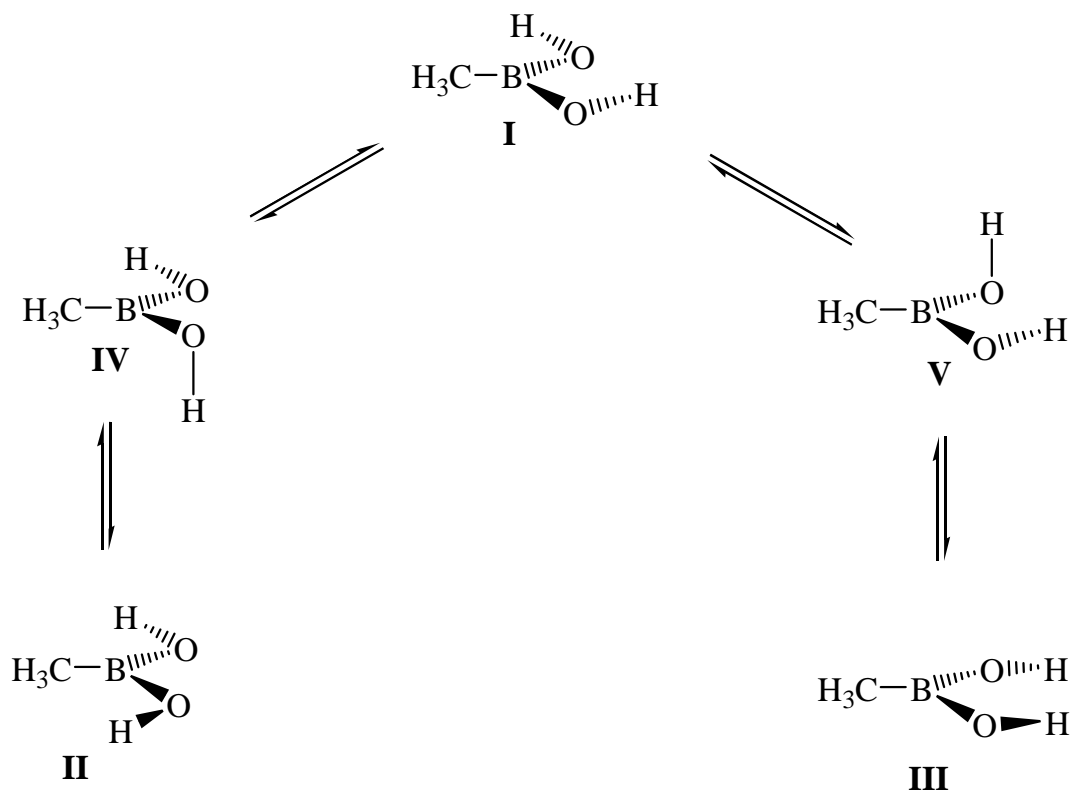
Эти данные были подтверждены ab initio расчетами энергии и геометрии конформеров диоксиборана ($R = R^1 = H$) [15]. Настоящая работа посвящена изучению путей конформационной изомеризации метилборной кислоты, $CH_3B(OH)_2$, с помощью полуэмпирического (AM1) и неэмпирических [RHF//STO-3G, 3-21G, 6-31G(d) и 6-311G(d,p)] квантово-химических приближений в рамках пакета HyperChem [16] в условиях, моделирующих поведение молекул этого вещества в газовой фазе.

Нами установлено, что ППЭ исследуемого соединения содержит три минимума (конформеры I-III), и два максимума, отвечающих ортогональным формам IV и V.

Таблица 1. Расчетные энергетические параметры конформационной изомеризации метилборной кислоты (ккал/моль)

Параметры*	Базисы (метод RHF)				
	AM1	STO-3G	3-21G	6-31G(d)	6-311G(d,p)
ΔE_{II}	4.2	2.7	4.9	3.2	3.0
ΔE_{III}	3.5	3.1	3.3	3.2	3.0
ΔE_{II}^\ddagger	11.6	15.0	11.2	11.5	10.9
ΔE_{III}^\ddagger	9.1	13.6	8.6	9.8	9.4

*) Относительно конформера I



Параметры конформационной изомеризации, представленные в таблице, свидетельствуют о том, что главному минимуму на ППЭ отвечает *цис-транс*-форма I. Конформеры II и III соответствуют локальным минимумам и менее стабильны на 3-4 ккал/моль (ΔE_{II} и ΔE_{III}). Наиболее высокий потенциальный барьер конформационной изомеризации, вне зависимости от расчетного базиса, лежит на пути превращения формы I в конформер II (ΔE_{II}^{\ddagger}) и отвечает ортогональной форме IV. Вместе с тем усложнение базиса расчета (за исключением результатов 3-21G) приводит к сближению стационарных точек IV и V (ΔE_{IV}^{\ddagger} и ΔE_{V}^{\ddagger}); параллельно этому наблюдается и сближение энергетических уровней форм II и III, которые в приближениях 6-31G(d) и 6-311G(d,p) оказываются вырожденными по энергии.

Необходимо также отметить, что расчетные значения потенциальных барьеров конформационной изомеризации, полученные в приближениях 6-31G(d) и 6-311G(d,p), в целом достаточно близки к экспериментальным результатам измерения барьера вращения вокруг связи B-O в диметилборном ангидриде (8.5 ккал/моль, ЯМР ^1H [17]), димезитилметоксидборанах (12.6-13.7 ккал/моль, ЯМР ^1H [18] и ^{13}C [19]), а также в диметилметоксидборане (8.9 ккал/моль, ЯМР ^{13}C [20]). Расхождение расчетных и экспериментальных результатов можно объяснить различием в строении сравниваемых молекулярных фрагментов: с одной стороны это C-B(OR)₂, а с другой – C₂B-OR. В этой связи следует особо подчеркнуть полное совпадение данных, полученных при использовании базиса 6-311G(d,p) (9.4 ккал/моль) с экспериментом для мезитилдиметоксидборана (9.4 ккал/моль [18]), поскольку в данном случае речь идет об одинаковом окружении атома бора [фрагмент C-B(OR)₂]; другими словами, учитывается электронное влияние второго атома кислорода, связанного с бором.

Таким образом, анализ конформационных превращений метилборной кислоты дает основание полагать, что преобладающей формой молекул этого соединения в газовой фазе является *цис-транс*-конформер I.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Ferrier R.J. Methods in Carbohydrate Chemistry. New York-London, 1972. V.6. P.419.
2. Carlssohn H., Hartmann M. // Acta Polymerica. 1979. V. 30. N 7. P.420.
3. Kliegel W. // Die Pharmazie. 1972. V.27. N 1. P.1.
4. Matteson D.S., Soloway A.H., Tomlinson D.W., Campbell J.D., Nixon G.A. // J. Med. Chem. 1964. V.7. N 9. P.640.
5. Caujolle F., Chanh P.H., Maciotta J.C. // Agressologie. 1969. V.10. N 2. P.155.
6. Несмеянов А.Н., Соколик Р.А. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. М.: Наука, 1964. 499 с.
7. Rettig S.J., Trotter J. // Can. J. Chem. 1977. V.55. N.12. P.3071.
8. Звонкова З.В., Глушкова В.И. // Кристаллография. 1958. Т.3. Вып.5. С.559.
9. Kawashima Y., Takeo H., Matsumura C. // J. Mol. Spectroscopy. 1979. V.78. N.3. P.493.
10. Gundersen G., Jonvik T., Seip R. // Acta Chem. Scand. 1981. V.A35. N 5. P. 325.
11. Gundersen G. // Kem. K zlem. 1978. V.49. N.2. P.261.
12. De Moor J.E., Van Der Kelen G.P. // J. Organometal. Chem. 1967. V.9. N.1. P.23.

13. Exner O., Jehlička V. // Coll. Czech. Chem. Comm. 1972. V.37. N.10. P.2169.
14. Lumbroso H., Grau A. // Bull. Soc. Chim. France. 1961. N.5. P.1866.
15. Fjeldberg T., Gundersen G., Jonvik T., Seip H.M., Saebo S. // Acta Chem. Scand. 1980. V.A34. N.8. P.547.
16. HyperChem 7.01. Trial version. www.hyper.com.
17. Lanthier G.F., Graham W.A.G. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1968. N 13. P.715.
18. Finocchiaro P., Gust D., Mislow K. // J. Am. Chem. Soc. 1973. V.95. N 21. P.7029.
19. Brown N.M.D., Davidson F., Wilson J.W. // J. Organometal. Chem. 1981. V.210. N 1. P.1.
20. Stampf E.J., Odom J.D., Saari S.V., Kim Y.H., Bergana M.M., Durig J.R. // J. Mol. Struct. 1990. V.239. P.113.