

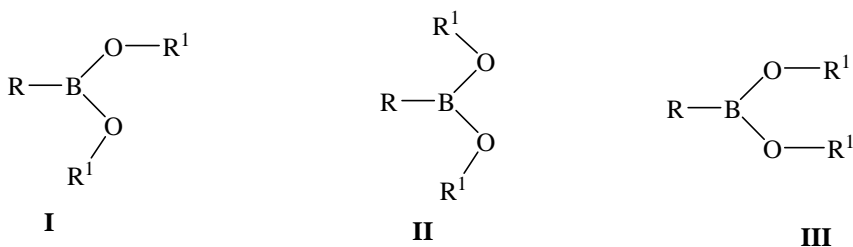
КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛБОРНОЙ КИСЛОТЫ

О.Ю. Валиахметова¹, С.А. Бочкор¹, В.В. Кузнецов^{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.



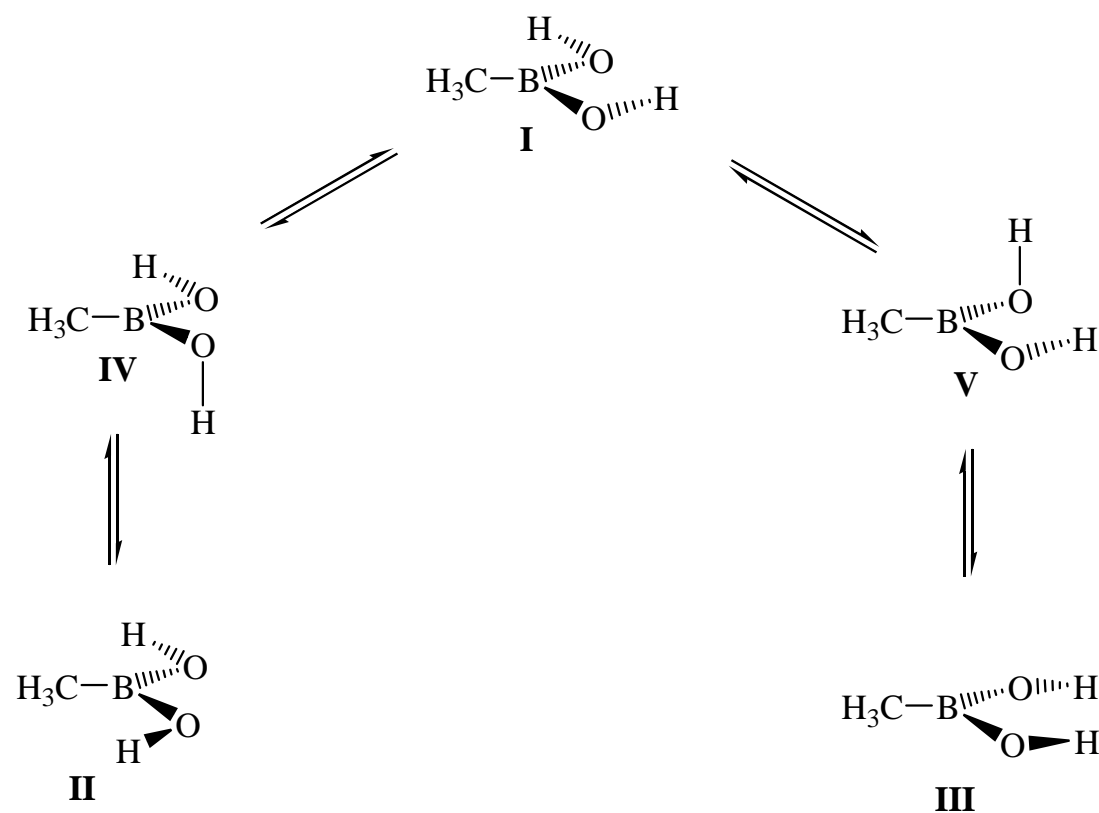
Эти данные были подтверждены *ab initio* расчетами энергии и геометрии конформеров диоксиборана ($R = R^1 = H$) [15]. Настоящая работа посвящена изучению путей конформационной изомеризации метилборной кислоты, $CH_3B(OH)_2$, с помощью полуэмпирического (AM1) и неэмпирических [RHF//STO-3G, 3-21G, 6-31G(d) 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.

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}^{\neq}	11.6	15.0	11.2	11.5	10.9
ΔE_{III}^{\neq}	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** ($\Delta E_{\text{II}}^\ddagger$) и отвечает ортогональной форме **IV**. Вместе с тем усложнение базиса расчета (за исключением результатов 3-21G) приводит к сближению стационарных точек **IV** и **V** ($\Delta E_{\text{IV}}^\ddagger$ и $\Delta E_{\text{V}}^\ddagger$); 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 В-О в диметилборном ангидриде (8.5 ккал/моль, ЯМР ^1H [17]), димезитилметоксиборанах (12.6-13.7 ккал/моль, ЯМР ^1H [18] и ^{13}C [19]), а также в диметилметоксиборане (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 $\text{C}-\text{B}(\text{OR})_2$, а с другой – $\text{C}_2\text{B}-\text{OR}$. В этой связи следует особо подчеркнуть полное совпадение данных, полученных при использовании базиса 6-311G(d,p) (9.4 ккал/моль) с экспериментом для мезитилдиметоксиборана (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**.

Литература

1. *Ferrier R.J.* Methods in Carbohydrate Chemistry. New York-London, 1972. V.6. P.419.
2. *Carlsohn 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 элементорганической 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. Közlem. 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.