

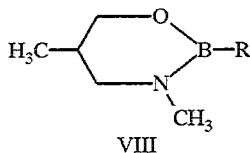
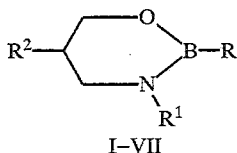
В. В. Кузнецов

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3,2-ОКСАЗАБОРИНАНОВ

С помощью эмпирического (MM2) и полуэмпирических (AM1, MNDO) методов проведен расчет энергии с полной оптимизацией геометрии молекул незамещенного, а также 2-, 3-, 5-, 3,5- и 2,3,5-замещенных 1,3,2-оксазаборинанов. В результате на поверхности потенциальной энергии обнаружен главный минимум, отвечающий конформеру софы, а также ряд локальных минимумов, соответствующих конформерам полукресла, 1,4-, 3,6- и 2,5-твист-форм. Из сравнения расчетных и экспериментальных КССВ молекул 5-метилпроизводных установлено экспериментальное значение ΔG^0 метильной группы у атома C(5), составляющее 1,1 ккал/моль.

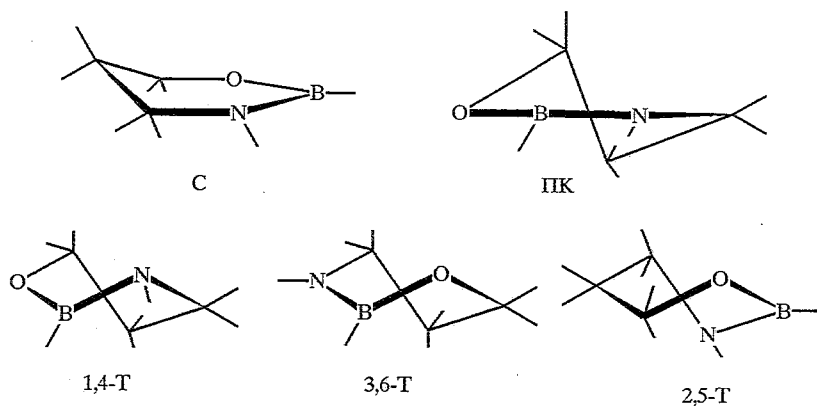
Уплощенный характер преимущественной конформации молекул циклических борных эфиров во многом предопределен частично двойной природой связи бор—гетероатом [1]. В то же время конформационное равновесие молекул замещенных 1,3,2-оксазаборинанов — интересных представителей несимметричных шестичленных гетероциклов с тремя гетероатомами — отличается более заметным вкладом гибких форм по сравнению с кислородными аналогами — 1,3,2-диоксаборинанами. Ранее [2—6] было показано, что в зависимости от числа и местоположения алкильных заместителей для молекул 1,3,2-оксазаборинанов могут доминировать конформеры либо инвертомеры софы и одной из твист-форм. Однако количественная оценка относительной стабильности таких форм с помощью метода CNDO, как и в случае 1,3,2-диоксаборинанов, затруднена [1, 7] из-за неточного описания электронных взаимодействий в гетероатомном фрагменте [8, 9].

В этой связи целью настоящей работы является расчет энергии и пространственного строения возможных конформеров молекул ряда 1,3,2-оксаборинанов (I—VII) и модельного 3,5-диметилтетрагидро-1,3-оксазина (VIII) методами молекулярной механики MM2 [10] и ССП МО ЛКАО в параметризации AM1 [11, 12] и MNDO [13, 14] с полной оптимизацией геометрии.



I R = R¹ = R² = H; II R = CH₃, R¹ = R² = H; III R = R² = H, R¹ = CH₃; IV R = R¹ = H, R² = CH₃;
V R = H, R¹ = R² = CH₃; VI R = R² = CH₃, R¹ = C₆H₁₁; VII R = R² = CH₃, R¹ = CH₂C₆H₅

В результате для всех исследованных циклических борных эфиров на поверхности потенциальной энергии обнаружен ряд минимумов, отвечающих конформерам софы (С), двум формам полукресла (ПК-1 и ПК-2), а также 1,4-, 3,6- и 2,5-твист- (1,4-, 3,6- и 2,5-Т).



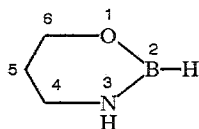
Все формы, кроме С, получены при условии фиксации торсионных углов C^4NBO и C^6OBN ; в противном случае они изомеризуются в софу. Конформер 2,5-Т в ходе минимизации в приближениях MNDO и AM1 даже при этих ограничениях превращается в полукресло.

Из значений торсионных углов наиболее стабильных конформеров (табл. 1) следует, что формы ПК-1 и ПК-2 различаются степенью искажения фрагментов C^4NBO и C^6OBN . Необходимо также отметить более выраженную уплощенность софы (MNDO) по сравнению с результатами MM2 и AM1. Расчетные значения длин связей и валентных углов этой формы соответствуют данным эксперимента для кислород- и азотсодержащих борорганических гетероциклов [15, 16].

Относительные энергии конформеров соединений I—VIII представлены в табл. 2. Для молекул циклических борных эфиров наиболее стабильна форма С (для 5-, 2,5- и 2,3,5-замещенных производных — софа с экваториальным заместителем у атома $C(5) - Ce$), что вполне соответствует данным эксперимента [3, 17]. Различия в энергии с альтернативными формами при заданной точности расчета ($\pm 0,01$ ккал/моль) составляют от 0,1 (ПК-1) до 7,4 ккал/моль (2,5-Т, MM2). На примерах эфиров I—IV показано, что независимо от характера заместителя у атома бора (H, CH_3) стабильность конформеров убывает в ряду: $Ce > ПК-1e > ПК-2e > Ca > ПК-1a > ПК-2a > 1,4-T > 3,6-T > 2,5-T$. Расчет в приближении AM1 почти во всех случаях

Таблица 1

Внутрициклические торсионные углы (град.) отдельных конформеров молекул эфира I



Метод расчета	Конформер	1-2-3-4	2-3-4-5	3-4-5-6	4-5-6-1	5-6-1-2	6-1-2-3
MM2	С	-3,7	26,0	-51,0	55,6	-34,6	8,3
	ПК-1	-2,5	-19,8	51,4	-61,4	38,0	-7,4
	ПК-2	-7,4	36,6	-60,0	52,6	-21,2	-1,3
AM1	С	-2,6	-17,2	42,4	-51,1	32,6	-5,4
	ПК-1	-4,3	-13,8	40,5	-52,4	35,8	-7,2
	ПК-2	-6,2	30,5	-47,6	43,4	-19,7	-0,2
MNDO	С	-0,4	-16,3	33,4	-37,4	22,3	3,4
	ПК-1	-3,9	-8,6	29,5	-40,1	29,1	-7,1
	ПК-2	-7,4	27,1	-37,3	30,8	-10,6	-2,0

приводит к вырожденным значениям энергии для конформеров С (Се) и ПК-1 (ПК-1e). По данным ЯМР ^1H , молекулы 2- и 2,3-замещенных 1,3,2-оксаборинанов пребывают в состоянии равновесия между двумя инвертными формами софы с достаточно низким барьером [3]. Можно предположить, что инверсия таких систем осуществляется через формы полукресла и, вероятно, 1,4- и 3,6-твист-формы.

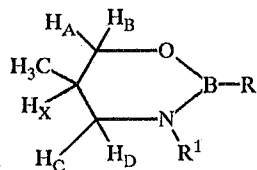
Конформер Се молекул соединений IV—VII стабильнее аксиальной формы Са на 0,7...1,2 ккал/моль. В то же время расчетные различия в энергии между формами кресла Ке и Ка оксазина VIII от 0,5 (MNDO) до 1,1 ккал/моль (MM2), что на 9...40% ниже соответствующих данных для циклических борных эфиров. Такая закономерность, вероятно, вызвана изменением ориентации *n*-электронных пар кислорода и азота в борных

Таблица 2

Относительные энергии (ккал/моль) конформеров молекул соединений I—VIII

Соединение	Конформер	MM2		AM1		MNDO	
		E	ΔE	-E	ΔE	-E	ΔE
I	C	2,8	0,0	1334,5	0,0	1333,2	0,0
	ПК-1	3,1	0,3	1334,4	0,1	1333,0	0,2
	ПК-2	3,2	0,4	1333,6	0,9	1332,8	0,4
	1,4-Т	4,9	2,1	1332,5	2,0	1331,9	1,3
	3,6-Т	5,8	3,0	1331,3	3,2	1331,5	1,7
	2,5-Т	9,0	6,2	—	—	—	—
II	C	1,4	0,0	1621,0	0,0	1623,8	0,0
	ПК-1	1,6	0,2	1621,0	0,0	1623,6	0,2
	ПК-2	1,7	0,3	1620,1	0,9	1623,4	0,4
	1,4-Т	3,3	1,9	1619,3	1,7	1622,6	1,2
	3,6-Т	4,2	2,8	1618,0	3,0	1622,3	1,5
	2,5-Т	7,4	6,0	—	—	—	—
III	C	3,8	0,0	1602,4	0,0	1604,6	0,0
	ПК-1	3,9	0,1	1602,4	0,0	1604,4	0,2
	ПК-2	4,3	0,5	1601,6	0,8	1604,3	0,3
	1,4-Т	6,0	2,2	1600,4	2,0	1603,1	1,5
	3,6-Т	6,8	3,0	1599,3	3,1	1603,1	1,5
	2,5-Т	10,3	6,5	—	—	—	—
IV	Се	3,3	0,0	1614,9	0,0	1610,1	0,0
	Са	4,5	1,2	1614,0	0,9	1609,4	0,7
	ПК-1e	3,5	0,2	1614,9	0,0	1609,9	0,2
	ПК-2e	3,7	0,4	1614,0	0,9	1609,6	0,5
	ПК-1a	4,8	1,5	1613,9	1,0	1609,2	0,9
	ПК-2a	4,9	1,6	1613,1	1,8	1608,9	1,2
	1,4-Т	5,5	2,2	1612,8	2,1	1608,4	1,7
	3,6-Т	6,3	3,0	1611,5	3,4	1608,0	2,1
	2,5-Т	10,7	7,4	—	—	—	—
V	Се	4,2	0,0	1882,9	0,0	1881,5	0,0
	Са	5,4	1,2	1881,9	1,0	1880,8	0,7
VI	Се	16,1	0,0	3460,6	0,0	3450,4	0,0
	Са	17,1	1,0	3459,5	1,1	3449,6	0,8
VII	Се	-0,8	0,0	3375,3	0,0	3373,4	0,0
	Са	0,4	1,2	3374,2	1,1	3372,7	0,7
VIII	Ке	9,0	0,0	1924,1	0,0	1922,5	0,0
	Ка	10,1	1,1	1923,1	1,0	1922,0	0,5

Значения торсионных углов между протонами (град.) и КССВ (Гц) для отдельных конформеров молекул соединений IV—VII



Соединение	Метод расчета	Конформер	φ_{AX}	φ_{BX}	φ_{CX}	φ_{DX}	${}^3J_{AX}$	${}^3J_{BX}$	${}^3J_{CX}$	${}^3J_{DX}$	$\sum J$	$ \Delta \sum J $
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
IV	MM2	Ce	179,7	57,4	171,1	56,7	11,4	3,9	12,0	4,2	31,5	1,0
		Ca	56,7	65,1	54,0	65,9	4,0	3,0	4,6	3,1	14,7	15,8
	AM1	Ce	172,6	51,3	163,6	46,8	11,2	4,7	11,2	5,6	32,7	2,2
		Ca	46,3	74,9	37,9	78,8	5,4	2,1	7,0	2,0	16,5	14,0
		ПК-1e	173,9	52,3	161,8	45,2	11,3	4,6	11,1	5,9	32,9	2,4
		ПК-1a	47,6	73,7	36,0	80,6	5,2	2,2	7,3	2,0	16,7	13,8
		ПК-2e	165,2	44,5	168,2	51,1	10,8	5,7	11,6	5,0	33,1	2,6
		ПК-2a	38,8	81,6	42,4	74,5	6,5	1,8	6,3	2,3	16,9	13,6
	MNDO	Ce	162,0	45,1	158,8	42,2	10,5	5,6	10,7	6,4	33,2	2,7
		Ca	34,0	81,9	30,3	85,3	7,2	1,8	8,1	1,8	18,9	11,6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
V	MM2	Ce	179,2	58,4	175,9	56,6	11,4	3,8	12,0	4,2	31,4	0,9
		Ca	57,6	64,2	53,0	65,7	3,9	3,1	4,7	3,1	14,8	15,7
	AM1	Ce	173,2	51,6	165,1	48,3	11,2	4,7	11,4	5,4	32,7	2,2
		Ca	46,7	74,7	39,2	77,4	5,4	2,1	6,8	2,1	16,4	14,1
	MNDO	Ce	162,6	45,3	162,3	46,3	10,5	5,6	11,1	5,7	32,9	2,5
		Ca	34,3	82,0	33,9	81,0	7,2	1,8	7,6	1,9	18,5	12,0
VI	MM2	Ce	176,8	60,1	174,4	55,7	11,3	3,5	11,9	4,3	31,0	0,5
		Ca	59,9	62,7	51,7	66,4	3,6	3,2	4,9	3,0	14,7	15,8
	AM1	Ce	175,2	53,4	165,0	46,6	11,3	4,4	11,4	5,7	32,8	2,3
		Ca	48,3	73,2	39,0	77,2	5,1	2,2	6,8	2,1	16,2	14,3
	MNDO	Ce	161,8	44,4	167,8	52,8	10,5	5,7	11,6	4,8	32,6	2,1
		Ca	33,6	82,9	37,8	76,0	7,2	1,8	7,0	2,2	18,2	12,3
VII	MM2	Ce	177,9	59,3	175,4	56,6	11,4	3,6	12,0	4,2	31,2	0,7
		Ca	58,9	62,3	52,5	65,8	3,7	3,2	4,8	3,1	14,8	15,7
	AM1	Ce	174,3	52,7	166,3	49,7	11,3	4,5	11,5	5,2	32,5	2,0
		Ca	47,3	74,0	40,2	76,3	5,3	2,2	6,7	2,2	16,4	14,1
	MNDO	Ce	164,2	46,7	163,8	48,3	10,7	5,4	11,3	5,4	32,8	2,3
		Ca	35,1	81,3	35,3	79,1	7,0	1,8	7,4	2,0	18,2	12,3

* $|\Delta \sum J| = |\sum J_{\text{эксп}} - \sum J_{\text{расч}}|$. Экспериментальные КССВ [3]: для IV, V и VII ${}^3J_{\text{AX}} = 10,2$, ${}^3J_{\text{BX}} = 5,2$, ${}^3J_{\text{CX}} = 10,5$,

${}^3J_{\text{DX}} = 4,6$ Гц ($\sum J = 30,5$ Гц); для VI ${}^3J_{\text{AX}} = 9,8$, ${}^3J_{\text{BX}} = 4,6$, ${}^3J_{\text{CX}} = 10,2$, ${}^3J_{\text{DX}} = 4,2$ Гц, $\sum J = 28,8$ Гц.

эфирах из-за сопряжения с вакантной орбиталью атома бора; это усиливает несвязанные взаимодействия аксиальной алкильной группы у С(5) с гетероатомным фрагментом в конформации софы [1, 3, 17]. Представляет интерес сопоставить реальную и расчетную геометрию молекул 5-метил-1,3,2-оксаборинанов IV—VII, используя экспериментальные [3] и теоретические значения вицинальных КССВ. Последние получены на основе торсионных углов между соответствующими протонами с помощью уравнения [18] и данных электроотрицательности [19]:

$${}^3J_{\text{HH}} = (7,8 - \cos \varphi + 5,6 \cos 2\varphi) (1 - 0,1 \sum \Delta \chi_i) \quad [18],$$

где $\Delta \chi_i$ — разность электроотрицательностей атома-заместителя в рассматриваемом этановом фрагменте и водорода.

Результаты, представленные в табл. 3, в частности значения сумм теоретических и экспериментальных КССВ, однозначно свидетельствуют в пользу преобладания конформера Се для молекул эфиров IV—VII. Различия между экспериментальными и расчетными КССВ этой формы, составляющие от 0,5 до 2,5 Гц ($\Delta \Sigma J$), отчасти обусловлены несовершенством параметризации [18] и неполным учетом внутримолекулярных взаимодействий из-за отсутствия поправки на влияние среды (в каждом случае рассчитывалась изолированная молекула в вакууме). Однако основной их причиной является конформационная неоднородность молекул соединений IV—VII, обусловленная вкладом конформеров со значениями $\Delta E \leq 1,2$ ккал/моль (ПК-1е, ПК-2е, Са; остальными формами из-за значительных ΔE можно пренебречь, табл. 2). Расчетные КССВ конформера Се и экваториальных форм полукресла, установленные на примере эфира IV по данным оптимальной геометрии в приближении AM1, различаются в среднем не более, чем на 0,2...0,6 Гц (табл. 3). С учетом этого можно с достаточно небольшой погрешностью представить конформационное состояние молекул 5-метилпроизводных IV—VII в виде равновесной смеси:

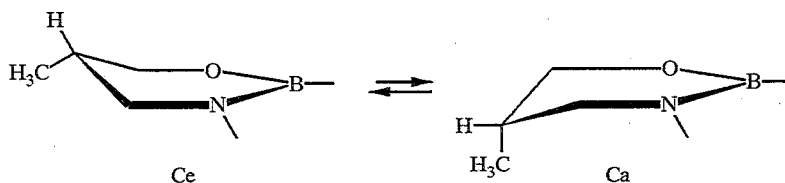


Таблица 4

Параметры конформационного равновесия форм Се и Са молекул соединений IV—VII

Соединение	Метод расчета	N	Кравн	ΔG^0_*	$\Delta G^0_{\text{средн}}$
IV	MM2	0,94	15,67	1,60	1,1
	AM1	0,86	6,14	1,06	
	MNDO	0,81	4,26	0,84	
V	MM2	0,95	19,00	1,71	
	AM1	0,87	6,69	1,10	
	MNDO	0,83	4,88	0,92	
VI	MM2	0,87	6,69	1,10	
	AM1	0,76	3,17	0,67	
	MNDO	0,74	2,85	0,61	
VII	MM2	0,96	24,00	1,85	
	AM1	0,88	7,33	1,16	
	MNDO	0,84	5,25	0,96	

* $\Delta G^0 = -RT \ln \frac{N}{1-N}$.

Для количественной оценки равновесия такой системы использован подход, связанный со сравнением средневзвешенных (экспериментальных) и стандартных значений КССВ [20]:

$$\Sigma^3 J_{\text{экс}} = N (\Sigma J_{aa}, J_{ae}) + (1 - N) (\Sigma J_{ea}, J_{ee}).$$

В качестве стандартных использованы расчетные константы для конформеров Се (N) и Са (1-N). Полученные результаты (табл. 4) свидетельствуют о том, что при 293 К средняя ΔG^0 составляет 1,1 ккал/моль в пользу формы Се (эта величина близка данным ММ2 и АМ1). При выборе стандартных КССВ из спектров ЯМР ^1H *цис*- и *транс*-изомеров 4,5-диметил-1,3,2-оксаборинанов [4] ΔG^0 СН₃-группы у С(5) равна 1,0...1,2 ккал/моль [17]. Таким образом, с учетом отмеченных приближений установленное значение свободной конформационной энергии, по-видимому, отражает реальную степень несвязанного отталкивания: метильная группа — неподеленные электронные пары гетероатомов в молекулах циклических борных эфиров.

Полученные сведения существенно расширяют базу данных по стереохимии замещенных 1,3,2-оксаборинанов и открывают возможность прогнозирования конформационного состава молекул этих соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грень А. И., Кузнецов В. В. Химия циклических эфиров борных кислот. — Киев: Наукова думка, 1988. — 160 с.
2. Калюский А. Р. Автореф. дис...канд. хим. наук. — Одесса, 1990. — 21 с.
3. Калюский А. Р., Кузнецов В. В., Шапиро Ю. Е., Бочкор С. А., Грень А. И. // ХГС. — 1990. — № 10. — С. 1424.
4. Калюский А. Р., Кузнецов В. В., Тимофеев О. С., Грень А. И. // ЖОХ. — 1990. — Т. 60. — С. 2093.
5. Калюский А. Р., Кузнецов В. В., Брусиловский Ю. Э., Горбатьок В. Я., Глухова М. Г., Грень А. И. // ЖОрХ. — 1990. — Т. 26. — С. 2498.
6. Калюский А. Р., Кузнецов В. В., Грень А. И. // ЖОХ. — 1991. — Т. 61. — С. 1351.
7. Калюский А. Р., Кузнецов В. В., Кругляк Н. Е., Юданова И. В., Тригуб Л. П., Грень А. И. Деп. в ВИНТИ, № 1113-В90; РЖХ. — 1990. — № 11. — Б1095.
8. Bingham R. C., Dewar M. J. S., Lo D. H. // J. Amer. Chem. Soc. — 1975. — Vol. 97. — P. 1294.
9. Birner P., Hofmann H. // Int. J. Quant. Chem. — 1982. — Vol. 21. — P. 833.
10. Allinger N. L. // J. Amer. Chem. Soc. — 1977. — Vol. 99. — P. 8127.
11. Dewar M. J. S., Zoebisch E. G., Healy E. P., Stewart J. J. P. // J. Amer. Chem. Soc. — 1985. — Vol. 107. — P. 3902.
12. Dewar M. J. S., Jie C., Zoebisch E. C. // Organometallics. — 1988. — Vol. 7. — P. 513.
13. Dewar M. J. S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. — 1977. — Vol. 99. — P. 4899.
14. Dewar M. J. S., McKee M. L. // J. Amer. Chem. Soc. — 1977. — Vol. 99. — P. 5231.
15. Kuribayashi Sh. // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1973. — Vol. 46. — P. 1045.
16. Seip R., Seip H. // J. Mol. Struct. — 1975. — Vol. 28. — P. 441.
17. Кузнецов В. В., Калюский А. Р., Грень А. И. // ХГС. — 1996. — № 1. — С. 106.
18. Durette P. L., Horton D. // Org. Magn. Res. — 1971. — Vol. 3. — P. 417.
19. Huggins M. I. // J. Amer. Chem. Soc. — 1953. — Vol. 75. — P. 4123.
20. Зефиоров Н. С., Благовещенский В. С., Казимирчик И. В., Яковлева О. П. // ЖОрХ. — 1971. — Т. 7. — С. 594.