

С. А. Бочкор (к.х.н., доц.), В. В. Кузнецов (д.х.н., проф.)

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ 2-МЕТИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНА С АММИАКОМ

Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра «Физика»
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: kuzmaggy@mail.ru

S. A. Bochkor, V. V. Kuznetsov

THEORETICAL INVESTIGATION OF 2-METHYL-1,3,2-DIOXABORINANE-AMMONIAC COMPLEXES

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: kuzmaggy@mail.ru

С помощью расчетного приближения PBE/3 ζ (программное обеспечение ПРИРОДА) исследованы энтальпии образования и конформационная предпочтительность комплексов 2-метил-1,3,2-диоксаборинана с аммиаком. Установлено, что при молярном соотношении 1:1 борного эфира и аммиака формируется конформационное равновесие между шестью типами ассоциатов, три из которых не содержат координационную связь B $\leftarrow$ N, однако доминируют на поверхности потенциальной энергии и характеризуются отрицательной энтальпией образования. При молярном отношении борный эфир: аммиак, равном 1:5, конформационное равновесие также содержит шесть типов комплексов, каждый со связью B $\leftarrow$ N, равновесие между которыми смещено в сторону одного преимущественного конформера. Все ассоциаты данного состава являются экзотермичными.

Ключевые слова: 1,3,2-диоксаборинан; аммиак; квантовохимическое приближение; компьютерное моделирование; координационная связь B $\leftarrow$ N; конформационный анализ; энтальпия образования

Using the PBE/3 ζ approximation (PRIRODA software package), the enthalpy of formation and conformational preference of 2-methyl-1,3,2-dioxaborinane complexes with ammoniac were studied. It was established that at a 1:1 ratio of borate ester to ammonia conformational equilibrium is formed between six types of associates, three of which do not contain a B $\leftarrow$ N coordination bond but dominate on the potential energy surface and are characterized by a negative enthalpy of formation. At a borate ester to ammonia molar ratio of 1:5, the conformational equilibrium also contains six types of complexes, each with a B $\leftarrow$ N bond, and the equilibrium between them is shifted toward one preferred conformer. All associates of this composition are exothermic.

Key words: 1,3,2-dioxaborinane; ammoniac; computer simulation; conformational analysis; B $\leftarrow$ N coordination bond; enthalpy of formation; quantum chemical approximation

Комплексы соединений тригонального бора с донорами электронной пары являются классическим примером кислотно-основного взаимодействия по Льюису, история изучения которого насчитывает более двух столетий. Тем не менее, последние годы отмечены повышенным интересом к аддуктам органических соединений бора с аминами благодаря их продуктивному применению в качестве реагентов тонкого органического синтеза, прекурсоров высокомолекулярных соединений и развитию структурной координационной химии¹. Последнее направление весьма актуально при изуче-

нии стереохимии шестичленных циклических борных эфиров – 1,3,2-диоксаборинов, обладающих широким комплексом практически полезных свойств (прекурсоры хиральных спиртов и полиенов, борилирующие и гидроборирующие агенты, биологически активные вещества, ингибиторы коррозии, компоненты полимерных и горючесмазочных материалов^{2, 3}). Дополнительный интерес вызывают и особенности строения циклических борных эфиров из-за присутствия электронодефицитного атома бора и электронодонорных гетероатомов кислорода в одной молекуле. Это приводит

Дата поступления 28.10.25

к образованию различных типов ассоциатов в растворах благодаря формированию комплексов как с донорами, так и с акцепторами электронной пары ³. Таким образом, циклические борные эфиры являются удобными модельными объектами для изучения равновесия между тригональным и тетраэдрическим атомами бора, включенными в гетероциклическую систему. Однако число экспериментальных работ, исследующих такие аддукты, весьма мало. Это, отчасти, обусловлено слабостью 1,3,2-диоксаборинанов как кислот Льюиса в силу *p*- π сопряжения между вакантной орбиталью бора и *n*-электронными парами кислорода. В ранних публикациях ^{4, 5} было показано, что энтальпия образования B $\leftarrow$ N аддуктов 1,3,2-диоксаборинанов с бензиламином не превышает минус 0.6 ккал/моль, а с пирролидином – минус 1.9 ккал/моль. В работе ⁶ с помощью данных рентгеноструктурного анализа и квантовохимического приближения PBE/3 ζ описано строение комплекса 2-метил-5-нитро-5-бром-1,3,2-диоксаборинана с пиридином, полученного прямым взаимодействием исходных соединений в хлороформе. Длина B $\leftarrow$ N связи составляет 1.661 Å и близка к ее значению как в диэаноламиновых борных эфирах ⁷, так и в аддуктах аминов с триорганилбороксинами ⁸.

Комплексы 1,3,2-диоксаборинанов с аммиаком экспериментально не описаны, однако возможность их существования подтверждена данными неэмпирических расчетов в приближении HF/6-31G(d) (аддукт **A** аммиака с 2-метил-1,3,2-диоксаборинаном) ⁹. В этой же работе было показано, что, параллельно аддукту **A** формируется комплекс с водородной связью **B** (схема 1).

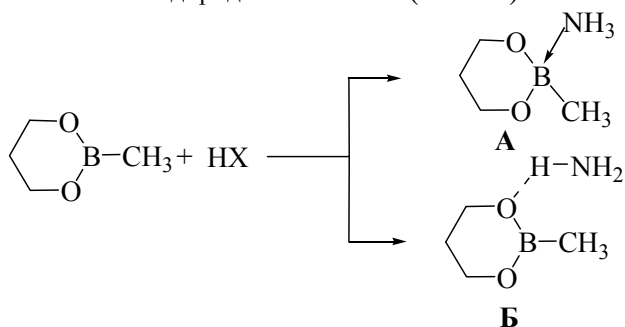
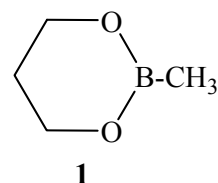


Схема 1

При этом сведения о строении и конформационной предпочтительности комплексов циклических борных эфиров с аминами остаются разрозненными и неполными. В этой связи целью настоящей работы является теоретическое изучение строения, конформационных свойств и энтальпии образования аддуктов 2-метил-1,3,2-диоксаборинана **1** с простейшим амином – аммиаком с помощью квантовохимического приближения PBE/3 ζ в рамках программного обеспечения ПРИРОДА ¹⁰.



Методика квантовохимических расчетов

Первоначальная оптимизация геометрии исследуемых комплексов проводилась в рамках программного обеспечения HyperChem 8.0 (полуэмпирический метод PM3) ¹¹, и далее – с помощью DFT-приближения PBE/3 ζ (ПРИРОДА ¹⁰). Метод PBE, основанный на принципе обобщенного градиентного приближения (GGA), продуктивно используется в расчетах различных классов соединений ¹². Базисный набор тройного валентного расщепления 3 ζ , разработанный Д.Н. Лайковым ¹³, является полноэлектронным нерелятивистским атомным базисом гауссового типа, содержащим ускоряющую аих-часть и поляризационные функции. Ранее ³ было показано, что приближение PBE/3 ζ дает надежные результаты в ходе конформационного анализа молекул гетероаналогов циклогексана. Моделирование интерконверсии цикла проводилось путем сканирования соответствующих внутрициклических торсионных углов. Значения потенциальных барьеров установлены с помощью процедуры поиска переходных состояний в рамках программного обеспечения ПРИРОДА. Принадлежность стационарных точек поверхности потенциальной энергии (ППЭ) к переходному состоянию подтверждалась наличием одной мнимой частоты в соответствующем гессиане, а к минимуму – отсутствием мнимых частот. Энтальпия образования комплексов борных эфиров с аммиаком рассчитывалась по закону Гесса: $\Delta H_{298}^0(f) = \Delta H_{298}^0(f)$ (комплекс) – [$\Delta H_{298}^0(1) + \Delta H_{298}^0(NH_3)$]. Расчетная погрешность оптимизации энергии в рамках использованного приближения составила 0.01 ккал/моль.

Обсуждение результатов

Начальный этап включал анализ свойств системы, включающей соотношение молекул борного эфира и аммиака 1:1 (**1**@NH₃). В результате расчетов получены исчерпывающие данные о формировании нескольких типов комплексов и их конформационном поведении (рис. 1).

Энергетическая характеристика ассоциатов (табл. 1) свидетельствует о превалировании на ППЭ трех комплексов без координационной связи B $\leftarrow$ N: **A** с заселенностью 39%, **B** (8%) и **E** (53%).

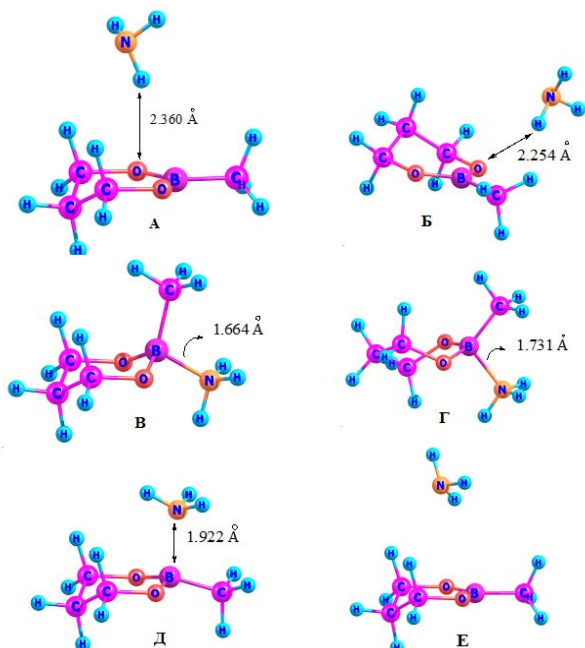


Рис. 1. Аддукты циклического борного эфира 1 с аммиаком

Таблица 1
Параметры конформационной динамики
и энтальпия образования комплексов
эфира 1 с аммиаком

Ассоциат	Конформер	$\Delta G^0_{298}(\Delta G^{\ddagger}_{298})$ ккал/моль	$\Delta S^0_{298}(\Delta S^{\ddagger}_{298})$ кал/моль·К	$\Delta H^0_{298(f)}$ ккал/моль
1@NH ₃	А	1.08	-3.55	-1.56
	Б	0.17	-1.49	-1.85
	В	11.80	-21.88	3.71
	Г	13.19	-19.82	5.70
	Д	9.01	-17.09	2.34
	Е	0	0	-1.57
	ПС _{АБ}	(7.58)**	(-3.08)**	
	ПС _{ВГ}	(2.62)***	(-2.29)***	
1@5NH ₃	Ке	0	0	-20.36
	2,5-Т	2.09	-2.80	-19.11
	1,4-Та	2.14	-2.08	-18.84
	СВ	3.88	-5.80	-18.21
	Ка	9.89	11.49	-7.04
	1,4-Те	11.74	3.70	-7.52

*Относительно главного минимума (структуры Е и Ке).

**Относительно структуры Б.

***Относительно структуры В.

Заселенность остальных структур, согласно значениям свободной конформационной энергии ΔG^0_{298} , близка к нулю. Однако все шесть комплексов связаны между собой конформационными превращениями через соответствующие переходные состояния (ПС) (рис. 2). При этом для структуры Г наблюдается безбарьерный необратимый переход к аддукту Е.

В формировании комплексов А, Б и Д принимает участие водородная связь $\text{NH}_2\cdots\text{H}\cdots\text{O}-\text{B}$, в

случае ассоциатов В и Д образуется координационная связь $\text{B}\leftarrow\text{N}$, однако самый стабильный по энергии аддукт Е существует без отмеченных выше типов межмолекулярных взаимодействий. Расчетная длина связи $\text{B}\leftarrow\text{N}$ (рис. 1), за исключением структуры Д, хорошо согласуется с результатами рентгеноструктурных измерений (1.660–1.760 Å)^{6,7}. Возрастание ее длины в конформере Д указывает на ослабление энергии донорно-акцепторного взаимодействия между атомами бора и азота, несмотря на то, что данное соединение более стабильно по сравнению с аддуктами В и Г. Этот вывод подтверждается монотонным снижением порядка $\text{B}\leftarrow\text{N}$ связи по Малликену в ряду соединений В: 0.60, Г: 0.55 и Д: 0.43.

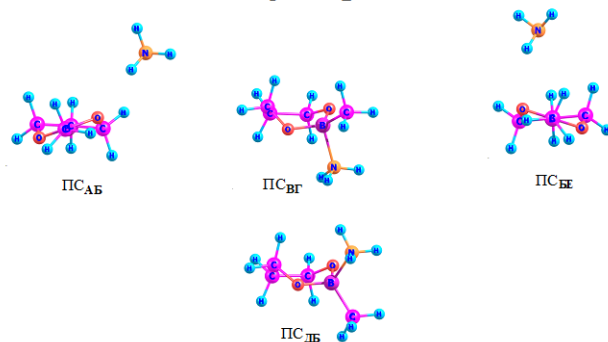
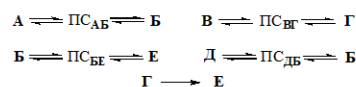


Рис. 2. Конформационные превращения аддуктов эфира 1 с аммиаком и структуры переходных состояний

Энтальпии образования комплексов А, Б и Е $\Delta H^0_{298}(f)$ отрицательны и близки данным эксперимента для соединений этого класса^{4,5}. Остальные структуры характеризуются положительными значениями $\Delta H^0_{298}(f)$. В целом следует отметить, что эфир 1 в сравнении с другими борными субстратами является слабой кислотой Льюиса: экспериментальная величина $\Delta H^0_{298}(f)$ для комплекса $\text{H}_3\text{B}\leftarrow\text{NMe}_3$ составляет минус 32 ккал/моль, а в случае аддукта $\text{F}_3\text{B}\leftarrow\text{NMe}_3$ равна минус 27 ккал/моль^{3,14}.

Из других особенностей термодинамики конформационных превращений комплексов А–Е следует отметить заметный вклад энтропийной составляющей ΔS^0_{298} в возрастание величины ΔG^0_{298} структур В, Г, и Д, а также повышенную чувствительность переходных состояний ПС_{БЕ} и ПС_{ДБ} к пространственным требованиям системы; на последнее указывают большие отрицательные значения энтропии активации $\Delta S^{\ddagger}_{298}$.

Увеличение числа молекул основания в рассматриваемой системе должно ожидаемо изменить конформационную предпочтительность формирующихся ассоциатов³. Данное предположение

подтверждено результатами исследования циклического эфира **1** в окружении пяти молекул аммиака (**1@5NH₃**). В этом случае на ППЭ также обнаружено шесть минимумов. В отличие от комплексов **1:1**, все они содержат координационную связь В←N. Наиболее стабильным на ППЭ является конформер экваториального кресла *Ke* (рис. 3, табл. 1).

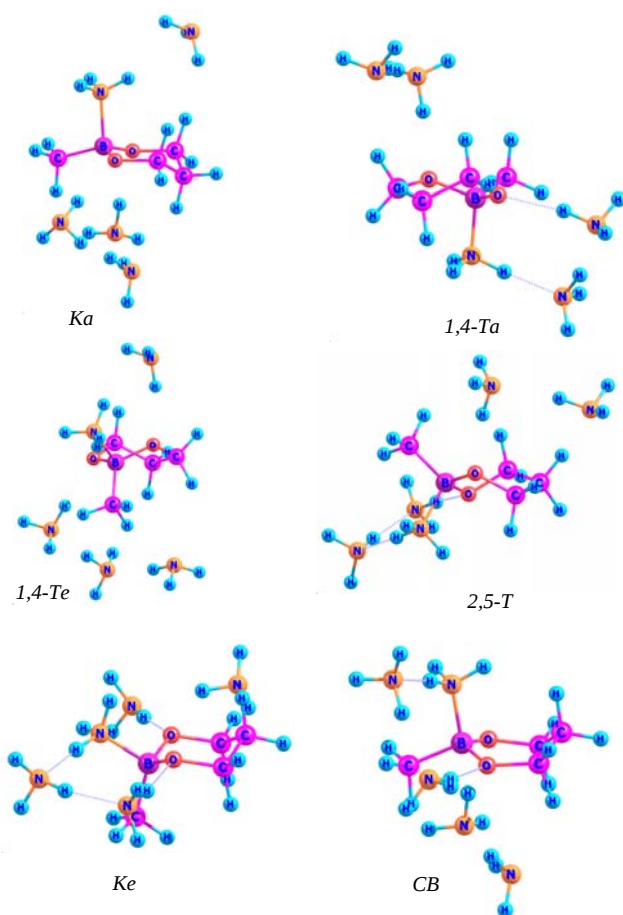


Рис. 3. Конформеры комплекса **1@5NH₃**

Конформационные превращения в этой системе описываются молекулярным графом, представленным на схеме 2.

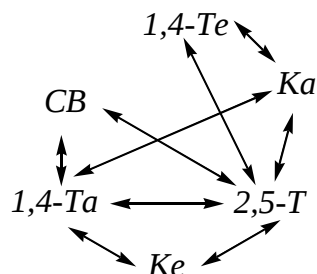


Схема 2

Типичный путь конформационного перехода на примере превращения формы *1,4-Ta* в конформер *Ke* представлен на рис. 4. Этот процесс идет через переходное состояние, близкое к конформации *искаженной софы*.

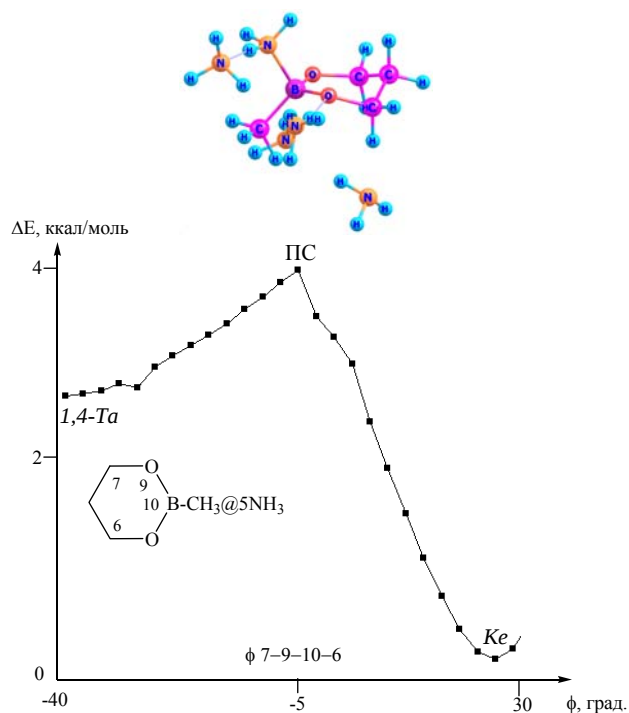


Рис. 4. Путь конформационной изомеризации **1,4-Ta** ↔ **Ke** для комплекса **1@5NH₃**

Согласно значениям ΔG^0_{298} заселенность всех форм кроме *Ke* близка к нулю. В то же время энтальпия образования данного ассоциата ΔH^0_{298} (*f*) равна минус 20.36 ккал/моль, что почти в 13 раз превышает эту величину для наиболее стабильных комплексов **1@NH₃**. Остальные ассоциаты состава **1@5NH₃** также характеризуются отрицательными значениями энтальпии образования. При этом ΔH^0_{298} (*f*) аналогичной *Ke* структуры **B** комплекса **1@NH₃** больше нуля (табл. 1).

Между значениями ΔG^0_{298} каждой из форм комплексов состава **1@5NH₃** и расчетными параметрами координационной В←N связи (ее длиной r_{B-N} и порядком по Малликену P_{B-N}) существует простая зависимость, нарушаемая лишь в случае конформеров *2,5-T* и *1,4-Te*: рост лабильности соответствующего ассоциата сопровождается возрастанием r_{B-N} и снижением ее порядка (табл. 2). При этом дипольные моменты конформеров меняются произвольным образом в интервале 5.08–3.67 D.

Таблица 2

Расчетные структурные параметры и дипольные моменты конформеров комплекса **1@5NH₃**

Конформер	$r_{B-N}, \text{\AA}$	P_{B-N}	μ, D
<i>Ke</i>	1.631	0.66	5.08
<i>2,5-T</i>	1.666	0.63	4.32
<i>1,4-Ta</i>	1.701	0.60	3.67
<i>CB</i>	1.717	0.59	4.78
<i>Ka</i>	1.812	0.51	4.86
<i>1,4-Te</i>	1.705	0.58	4.83

Таким образом, увеличение концентрации аммиака в смеси с эфиром **1** в рамках выбранной модели расчетного приближения сдвигает конформационное равновесие в сторону одной преимущественной формы *Ke* и одновременно делает образование всех форм комплексов состава **1**@5NH₃ экзотермичным.

Литература

1. Staubitz A., Robertson A.P.M., Sloan M.E., Manners I. Amine- and phosphine-borane adducts: new interest in old molecules // *Chem. Rev.* – 2010. – V.110. – Pp. 4023-4078.
2. Yus M., Gonzalez-Gomez J.C., Foubelo F. Diastereoselective allylation of carbonyl compounds and imines: application to the synthesis of natural product // *Chem. Rev.* – 2013. – V.113. – Pp.5595-5698.
3. Кузнецов В.В. Компьютерное моделирование конформационных превращений 1,3-диоксанов и их 2-гетероаналогов с атомами кремния и бора // *ЖОрХ.* – 2014. – Т.50, №9. – С.1247-1265.
4. Finch A., Lockhart J.C. Cyclic boronates and their amine complexes // *J. Chem. Soc.* – 1962. – Pp.3723-3726.
5. Hubert A.J., Hargitay B., Dale J. The structure and relative stabilities of boric esters of 1,2- and 1,3-diols // *J. Chem. Soc.* – 1961. – Pp.931-936.
6. Хайбуллина Г.С., Кузнецов В.В., Мещерякова Е.С., Тюмкина Т.В., Халилов Л.М. Молекулярная структура и конформационная предпочтительность 2-метил-5-нитро-5-бром-1,3,2-диоксaborинана и его комплекса с пиридином // *Журн. структ. хим.* – 2015. – Т.56, №7. – С.1422-1427.
7. Грень А.И., Кузнецов В.В. Химия циклических эфиров борных кислот. – Киев: Наукова думка, 1988. – 160 с.
8. Yalpani M., Boese R. The structure of amine adducts of triorganylborexines // *Chem. Ber.* – 1983. – V.116, №10. – Pp.3347-3358.
9. Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. Конформационный анализ 2-метил-1,3,2-диоксaborинана в присутствии молекулы аммиака // *ЖОХ.* – 2009. – Т.79, №3. – С.396-399.
10. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. Система квантово-химических программ «ПРИРОДА-04». Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2005. – №3. – С.804-810.
11. HyperChem 8.01. Trial version. www.hyper.com.
12. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V.77. – Pp.3865-3868.
13. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V.281, №1-3. – Pp.151-156.
14. Ромм И.П., Носков Ю.Г., Мальков А.А. Прочность и длина донорно-акцепторных связей в молекулярных комплексах // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2007. – №10. – С.1869-1878.
15. Просочкина Т.Р., Артемьева Е.Л., Кантор Е.А. Компьютерное моделирование взаимодействий в системе NH₃-CO₂-H₂O // *ЖОХ.* – 2013. – Т.83, №1. – С.13-17.

Рассмотренная система борный эфир–аммиак является новым примером моделирования взаимодействий, лежащих в основе поглощения аммиаком и другими аминами различных соединений в газовой фазе ¹⁵ и в перспективе может оказаться полезной в технологических процессах выделения и очистки практически значимых эфиров борных кислот.

References

1. Staubitz A., Robertson A.P.M., Sloan M.E., Manners I. [Amine- and phosphine-borane adducts: new interest in old molecules]. *Chem. Rev.*, 2010, vol.110, pp.4023-4078.
2. Yus M., Gonzalez-Gomez J.C., Foubelo F. [Diastereoselective allylation of carbonyl compounds and imines: application to the synthesis of natural product]. *Chem. Rev.*, 2013, vol.113, pp.5595-5698.
3. Kuznetsov V.V. [Computer simulation of conformational transformations of 1,3-dioxanes and their 2-sila and 2-bora analogs]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2014, vol.50, no.9, pp.1227-1246.
4. Finch A., Lockhart J.C. [Cyclic boronates and their amine complexes]. *J. Chem. Soc.*, 1962, pp.3723-3726.
5. Hubert A.J., Hargitay B., Dale J. [The structure and relative stabilities of boric esters of 1,2- and 1,3-diols]. *J. Chem. Soc.*, 1961, pp.931-936.
6. Khaibullina G.S., Kuznetsov V.V., Meshcheriakova E.S., Tyumkina T.V., Khalilov L.M. [Molecular structure and conformational preference of 2-methyl-5-nitro-5-bromo-1,3,2-dioxaborinane and its complex with pyridine]. *J. Struct. Chem.*, 2015, vol.56, no.7, pp.1360-1366.
7. Gren A.I., Kuznetsov V.V. *Khimiya tsiklicheskih efirov bornykh kislot* [Chemistry of cyclic esters of boronic acids]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1988, 160 p.
8. Yalpani M., Boese R. [The structure of amine adducts of triorganylborexines]. *Chem. Ber.*, 1983, vol.116, no.10, pp.3347-3358.
9. Valiakhmetova O. Yu., Bochkor S.A., Kuznetsov V.V. [Conformational analysis of 2-methyl-1,3,2-dioxaborinane in the presence of an ammonia molecule]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2009, vol.79, no.3, pp.386-389.
10. Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. [PRIRODA-04: A quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing]. *Russ. Chem. Bull.*, 2005, vol.54, pp.820-826.
11. HyperChem 8.01. Trial version. www.hyper.com.
12. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. [Generalized gradient approximation made simple]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, vol.77, pp.3865-3868.
13. Laikov D.N. [Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets]. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, vol.281, no.1-3, pp.151-156.
14. Romm I.P., Noskov Yu.G., Malkov A.A. [The strength and length of donor-acceptor bonds in molecular complexes]. *Russ. Chem. Bull.*, 2007, vol.56, pp.1935-1944.
15. Prosochkina T.R., Artemieva E.L., Kantor E.A. [Computer simulation of interactions in the NH₃-CO₂-H₂O system]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2013, vol.83, N 1, pp.10-14.