

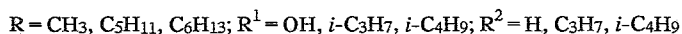
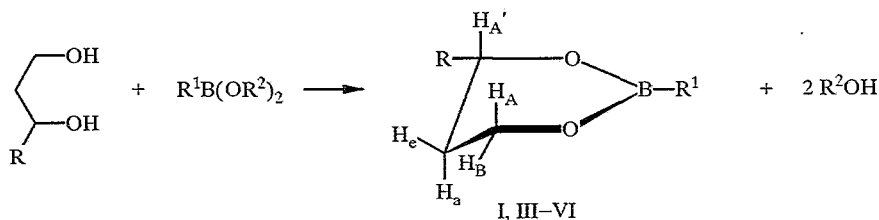
В. В. Кузнецов, Е. А. Алексева, Е. Г. Пыхтева,
И. С. Рублев, А. И. Грень

СТЕРЕОХИМИЯ 2,4-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНОВ

По данным спектроскопии ПМР, молекулы 2,4-дизамещенных 1,3,2-диоксаборинанов пребывают в преимущественной конформации софы с экваториальной алкильной группой у атома С(4). Этот вывод подтвержден расчетом оптимальной геометрии кольца циклических борных эфиров методом молекулярной механики ММ 2.

Характер преимущественной конформации цикла 1,3,2-диоксаборинанов предопределен частично двойной природой связи В—О, вследствие чего для молекул 2,5-, отдельных представителей 2,5,5-, *транс*-2,4,5- и *цис*-2,4,6-замещенных аналогов реализуется полуплоская форма, или софа [1—7]. В то же время конформация *цис*-изомеров 2,4,5-триалкил-1,3,2-диоксаборинанов искажена в сторону одной из гибких форм [5], а молекулы большинства 2,5,5- и 2,4,4-замещенных производных при комнатной температуре являются смесью инвертомеров [2, 8]. В силу этого, а также из-за отсутствия систематических литературных данных представляет интерес оценить влияние алкильного заместителя у атома С(4) на характер преимущественной конформации кольца молекул шестичленных циклических эфиров борных кислот. Настоящая работа посвящена исследованию конформационных свойств 2,4-дизамещенных 1,3,2-диоксаборинанов (соединения I—VI) методами спектроскопии ПМР и молекулярной механики.

Циклические борные эфиры I, III—VI получены взаимодействием соответствующих 1,3-диолов с борной кислотой либо эфирами алкилборных кислот [2] (см. табл. 1).



2-Фенокси-4-метил-1,3,2-диоксаборинан (II) синтезирован переэтерификацией 2-бутоксипроизводного фенолом.

Параметры спектров ПМР исследуемых соединений представлены в табл. 1. В случае метилзамещенных аналогов (соединения I—IV) обращает внимание заметная неэквивалентность ($\Delta\delta$ 0,21...0,25 м. д.) метиленовых протонов у атома С(5) кольца. Химические сдвиги протонов атома у С(6) находятся в ожидаемом интервале [2], однако их неэквивалентность заметно меньше, чем у однотипно замещенных 1,3-диоксанов ($\Delta\delta_{\text{AB}}$ в спектрах последних составляет 0,31...0,48 м. д. [9, 10]). Химический сдвиг протонов метильной группы у атома С(4) (1,25 м. д.) не отличается от наблюдаемого в спектре *цис*-4,6-диметил-1,3,2-диоксаборинана, молекулы которого, независимо от характера заместителя у атома бора, пребывают в конформации софы с диэкваториальной ориентацией заместителей [2, 5, 6]. В спектре

соединения II для протонов этой группы наблюдается анизохронность ($\Delta\delta$ 0,05 м. д.). Интересной особенностью спектра соединения III является синглетный характер сигнала протонов изопропильной группы у атома бора; причины такого эффекта подробно обсуждаются в работах [2, 11, 12].

Значения вицинальных КССВ в спектрах 4-метил-1,3-диоксанов, молекулы которых пребывают в преимущественной конформации кресла, укладываются в интервалы: ${}^3J_{Aa} = 11,0...11,7$, ${}^3J_{Ba} = 4,5...5,3$, ${}^3J_{Ae} = 2,9...3,5$, ${}^3J_{Be} = 1,6...2,0$ Гц [9, 10]. Аналогичные КССВ в спектрах соединений I—IV, за исключением ${}^3J_{Be}$, также соответствуют этим диапазонам, свидетельствуя об отсутствии искажений в углеродной части кольца. В случае соединения II в результате подавления сигналов протонов метильной группы удалось выделить значения констант ${}^3J_{A'a} = 7,3$ и ${}^3J_{A'e} = 2,9$ Гц. Все сказанное свидетельствует об экваториальной ориентации метильной группы у C(4) и о реализации для молекул соединений I—IV, независимо от характера заместителя у атома бора, преимущественной конформации софы. Сделанные выводы подтверждаются сравнением экспериментальных и теоретических спектров 4-метиланалогов; последний рассчитан по программе PANIC для шестиспиновой системы (протоны H_A , H_B , $H_{A'}$, H_e , H_c и CH_3). АВ-Часть спиновой системы $AB_{ae}A'$ состоит из характерных триплета дублетов H_A и квартета дублетов H_B ; на слабополюную часть последнего накладывается мультиплетный сигнал протона $H_{A'}$. ea-Часть обсуждаемой системы включает дублет квартетов от H_e и квартет дублетов от H_a .

Увеличение длины цепи алкильного заместителя у атома C(4) соединений V, VI не меняет характер спиновых взаимодействий в углеродной части кольца (табл. 1). Значения вицинальных КССВ и в этом случае свидетельствуют в пользу преимущественной конформации софы.

С целью более детального исследования влияния заместителя у атома C(4) на характер преимущественной конформации молекул 1,3,2-диоксаборинанов нами в рамках метода силового поля ММ 2 со стандартной параметризацией [13] проведена оптимизация геометрии модельных 4-метил- (VII) и 4-гексил- (VIII)-1,3,2-диоксаборинанов. В результате на поверхности потенциальной энергии обнаружен минимум, соответствующий конформеру софы с экваториальной ориентацией заместителя у атома C(4). Оптимизированные геометрические параметры конформеров соединений VII и VIII представлены в табл. 2.

Длины связей В—О и С—О соответствуют экспериментальным в молекулах шестичленных циклических эфиров борных кислот [2, 6]. Валентные углы в гетероатомном фрагменте близки к 120° , а внутрциклические углы при атомах углерода кольца — к 109° . Внутрциклические торсионные углы τ обоих соединений также взаимно близки. Следует, однако, отметить, что цикл соединения VIII слегка искажен со стороны замещенного атома углерода. В то же время из сравнения величин $\tau_{\text{средн}}$ следует, что увеличение длины алкильного заместителя у атома C(4) практически не сказывается на степени уплощенности кольца.

Для оценки достоверности полученных результатов нами сопоставлены экспериментальные (соединения IV, VI) и теоретические (соединения VII и VIII) вицинальные КССВ. Последние получены несколькими способами на основе оптимальных расчетных значений торсионных углов φ между соответствующими протонами (табл. 3). При этом в первую очередь использована известная зависимость между углом φ и величиной КССВ [14]:

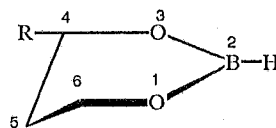
$${}^3J_{HH} = P_1 \cos^2 \varphi + P_2 \cos \varphi + P_3 + \sum \Delta \chi_i \{ P_4 + P_5 \cos^2 (\xi_i \varphi + P_6 |\Delta \chi_i|) \} \quad (1)$$

где $P_1—P_6$ — эмпирические параметры, $\sum \Delta \chi_i$ — сумма разностей электроотрицательностей между заместителями соответствующего этанового фрагмента и водородом (по данным работы [15]), а ξ_i — величина,

Параметры спектров ПМР 2,4-дизамещенных 1,3,2-диоксаборинанов I—VI

Соединение	R	R ¹	Химические сдвиги, м. д.						КССВ, Гц					
			Н _A	Н _B	$\Delta \delta_{AB}$	Н _a	Н _e	$\Delta \delta_{ac}$	² J _{AB}	² J _{ac}	³ J _{Aa}	³ J _{Ba}	³ J _{Ac}	³ J _{Bc}
I	Me	OH	3,81	3,93	0,12	1,69	1,90	0,21	10,7	14,0	11,1	4,7	3,7	3,7
II	Me	PhO	3,96	4,05	0,09	1,62	1,87	0,25	10,7	14,3	11,0	4,8	3,4	3,5
III	Me	<i>i</i> -Pr	3,94	4,03	0,09	1,63	1,86	0,23	10,7	14,0	11,2	4,7	3,5	3,7
IV	Me	<i>i</i> -Bu	3,93	4,02	0,09	1,65	1,89	0,24	10,7	14,0	11,2	4,7	3,5	3,7
V	Am	<i>i</i> -Bu	3,92	4,01	0,09	1,68	1,89	0,21	10,7	14,0	11,2	4,9	3,4	3,7
VI	Hex	<i>i</i> -Bu	3,92	4,01	0,09	1,68	1,89	0,21	10,7	14,0	11,2	4,9	3,4	3,7

Таблица 2

Оптимальные геометрические параметры молекул модельных 4-метил- и 4-гексил-1,3,2-диоксаборинанов (R¹ = H)

Соединение	R	Валентные углы, град.			Торсионные углы τ , град.						τ средн., град
		1—2—3*	6—1—2	2—3—4	1—2—3—4	2—3—4—5	3—4—5—6	4—5—6—1	5—6—1—2	6—1—2—3	
VII	CH ₃	121,2	122,2	122,4	-4,5	29,9	-53,8	54,0	-30,2	4,6	29,5
VIII	C ₆ H ₁₃	121,1	122,0	122,1	-5,8	32,5	-56,3	55,4	-30,2	4,5	30,8

* Номера атомов цикла. Длины связей: B—O — 1,35 Å, C—O — 1,41 Å, C—C — 1,53...1,54 Å; внутрициклические углы при атомах углерода — 108,4...109,6°.

принимая значения +1 и -1 в зависимости от ориентации заместителей у атомов углерода, содержащих вицинальные протоны. Была также использована более простая формула [16]:

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

где значение $\Delta\chi_i$ аналогично приведенному в равенстве (1), и уравнение Карплуса [17] с параметрами из работы [14]:

$${}^3J_{\text{HH}} = 7,76\cos^2\varphi - 1,10\cos\varphi + 1,40. \quad (3)$$

Нетрудно видеть, что наиболее близкое соответствие экспериментальных и теоретических КССВ (наименьшая сумма $|\Delta J|$) наблюдается при использовании уравнений (1) и (2). Вместе с тем расчетные значения отдельных констант, в частности ${}^3J_{\text{Ae}}$, полученных в соответствии с этими равенствами, заметно отклоняются от экспериментальных величин. Вероятная причина такого несоответствия, по нашему мнению, не связана с заметным вкладом альтернативных (например, гибких) форм из-за существенной стабилизации софы вследствие p - π -электронных взаимодействий в гетероатомном фрагменте [2]. Другими словами, молекулы 2,4-дизамещенных 1,3,2-диоксаборинанов можно рассматривать как конформационно однородные. Остается предположить, что основным фактором, определяющим различие между сопоставляемыми КССВ, является более

Т а б л и ц а 3

Значения торсионных углов между протонами и вицинальных КССВ для молекул модельных соединений VII и VIII ($R^1 = \text{H}$) в сравнении с данными эксперимента для соединений IV и VI

Соединение	Расчетные значения φ , град.				Расчетные значения ${}^3J_{\text{HH}}$, Гц				Уравнение для расчета КССВ	$*\sum \delta J $, Гц	
	$\text{H}_\text{A}\text{CCH}_\text{a}$	$\text{H}_\text{A}\text{CCH}_\text{e}$	$\text{H}_\text{B}\text{CCH}_\text{a}$	$\text{H}_\text{B}\text{CCH}_\text{e}$	${}^3J_{\text{Aa}}$	${}^3J_{\text{Ae}}$	${}^3J_{\text{Ba}}$	${}^3J_{\text{Be}}$			
VII	175,1	57,1	52,3	65,7	11,5	2,2	5,3	3,6	(1)	0,3 + 1,3 + 0,6 + 0,1 = 2,3	
					11,9	4,1	4,8	3,1	(2)		0,7 + 0,6 + 0,1 + 0,6 = 2,0
					10,2	3,1	3,7	2,3	(3)		1,0 + 0,4 + 1,0 + 1,4 = 3,8
VIII	175,0	55,8	53,3	65,8	11,5	2,4	5,1	3,6	(1)	0,3 + 1,0 + 0,2 + 0,1 = 1,6	
					11,9	4,3	4,6	3,1	(2)		0,7 + 0,9 + 0,3 + 0,6 = 2,5
					10,2	3,2	3,5	2,3	(3)		1,0 + 0,2 + 1,4 + 1,4 = 4,0

* Сумма абсолютных величин разностей соответствующих экспериментальных (табл. 1) и расчетных ${}^3J_{\text{HH}}$.

выраженное по сравнению с расчетным искажением (гофрированность) цикла реальной молекулы со стороны замещенного атома углерода из-за взаимодействий заместителя с одной из *n*-электронных пар атома кислорода кольца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР регистрировали на спектрометре Bruker AM-250 с рабочей частотой 250 МГц для 10% растворов исследуемых соединений в CDCl₃ относительно ТМС (внутренний стандарт). Теоретический спектр получен с помощью программы PANIC для шестиспиновой системы с параметрами, аналогичными данным табл. 1; $^3J_{\text{CH}_3\text{H}_A} = 6,5$ Гц.

Соединение I описано в работе [18]. Соединение II получено с выходом 68% перэтерификацией 2-бутокси-4-метил-1,3,2-диоксаборинана [19] эквимольным количеством фенола, $T_{\text{кип}} 130$ °С (6 мм рт. ст.). Соединения III и IV описаны в работе [20], а циклические эфиры V и VI получены взаимодействием эфиров алкилборных кислот [21] с соответствующими 1,3-диолами по стандартной методике [2, 22]: диоксаборинан V, выход 73%, $T_{\text{кип}} 95...96$ °С (5 мм рт. ст.), $n_D^{20} = 1,4339$; диоксаборинан VI, выход 64%, $T_{\text{кип}} 111...113$ °С (5 мм рт. ст.), $n_D^{20} = 1,4360$. Исходные 1,3-октан- и 1,3-нонандиоли синтезированы взаимодействием соответствующих олефинов с параформальдегидом по Принсу с последующим метанолизом промежуточных 1,3-диоксанов согласно прописи [23].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matsubara H., Tanaka T., Takai J., Sawada M., Seto K., Imazaki H., Takahashi S. // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1991. — Vol. 64. — P. 2103.
2. Грень А. И., Кузнецов В. В. Химия циклических эфиров борных кислот. — Киев: Наукова Думка, 1988. — 160 с.
3. Кузнецов В. В., Захаров К. С., Петровский И. В., Грень А. И. // ХГС. — 1990. — № 8. — С. 1107.
4. Кузнецов В. В., Грень А. И., Захаров К. С. // ХГС. — 1986. — № 4. — С. 558.
5. Кузнецов В. В., Грень А. И. // ЖОХ. — 1984. — Т. 54. — С. 2263.
6. Kuribayashi S. // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1973. — Vol. 46. — P. 1045.
7. Urbanski T. // J. Sci. Int. Res. — 1974. — Vol. 33. — P. 124.
8. Кузнецов В. В., Калюский А. Р., Шапиро Ю. Е., Верхивкер Г. М., Грень А. И., Бочкор С. А., Ларионов В. И., Кантор Е. А. // VIII Всесоюз. симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул: Тез. докл. — Новосибирск, 1990. — Ч. 1. — С. 105.
9. Самитов Ю. Ю. Атлас спектров ядерного магнитного резонанса пространственных изомеров. — Казань: Казанский ун-т, 1978. — Т. 1. — 205 с.; 1983. — Т. 2. — 196 с.
10. Лапука Л. Ф., Чалова О. Б., Кантор Е. А., Киладзе Т. К., Рахманкулов Д. Л. // ДАН. — 1981. — Т. 258. — С. 116.
11. Кузнецов В. В., Захаров К. С., Грень А. И. // Теор. и эксперим. химия. — 1984. — Т. 20. — С. 742.
12. Калюский А. Р., Кузнецов В. В., Грень А. И. // ХГС. — 1991. — № 9. — С. 1262.
13. Allinger N. L. // J. Amer. Chem. Soc. — 1977. — Vol. 99. — P. 8127.
14. Haasnoot C. A. G., de Leeuw F. A. M., Altona C. // Tetrahedron. — 1980. — Vol. 36. — P. 2783.
15. Huggins M. L. // J. Amer. Chem. Soc. — 1953. — Vol. 75. — P. 4123.
16. Durette P. L., Horton D. // Org. Magn. Res. — 1971. — Vol. 3. — P. 417.
17. Karplus M. // J. Amer. Chem. Soc. — 1963. — Vol. 85. — P. 2870.
18. Ripperge R., La Mer V. // J. Phys. Chem. — 1943. — Vol. 47. — P. 204.
19. Finch A., Gardner P., Pearn J. // Rec. trav. chim. — 1964. — Vol. 83. — P. 1314.
20. Кузнецов В. В. Деп. в ВИНТИ, 1983, № 5646-83; РЖХ. — 1984. — 5Ж 343.
21. А. с. 1220317 СССР / Бачериков В. А., Кузнецов В. В., Грень А. И. // Б. И. — 1990. — № 36. — С. 299.
22. Кузнецов В. В., Алексеева Е. А., Грень А. И. // ХГС. — 1995. — № 9. — С. 1291.
23. Heslinga L., van Gorkom M. // Rec. trav. chim. — 1966. — Vol. 85. — P. 293.