

В. В. Кузнецов, А. Р. Калюский, А. И. Грень

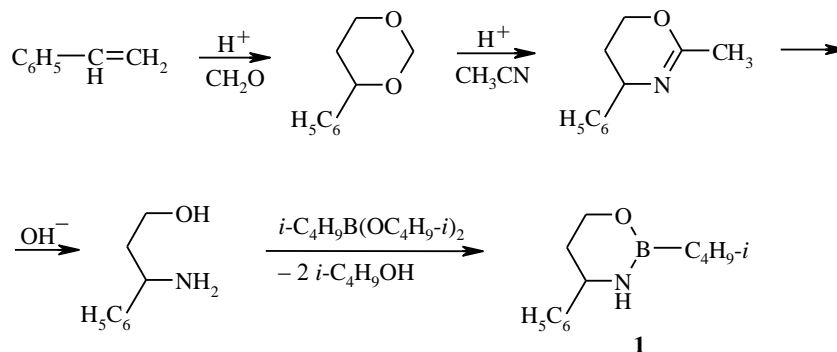
**АНАЛИЗ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТАВА  
2-АЛКИЛ-4-ФЕНИЛ-1,3,2-ОКСАЗАБОРИНАНОВ**

С помощью эмпирического (ММ2) и полуэмпирического (АМ1) методов проведен расчет энергии с полной оптимизацией геометрии молекул модельного 2-метил-4-фенил-1,3,2-оксазаборинана. Из сопоставления экспериментальных (для 2-изобутиланалога) и расчетных КССВ, а также данных относительной энергии отдельных конформеров следует, что молекулы исследованных соединений образуют многокомпонентную равновесную систему, включающую формы софы и семейство полукресла.

**Ключевые слова:** 2-алкил-4-фенил-1,3,2-оксазаборинаны, конформационный состав, методы молекулярной механики.

Влияние трех различных гетероатомов на конформационные свойства алкилзамещенных циклических борных эфиров 1,3-аминоспиртов проявляется в доминирующем присутствии форм полукресла, сравнимых по стабильности с канонической конформацией софы [1]. С другой стороны, появление ароматического заместителя в 1,3-гетероциклах приводит к изменениям магнитно-анизотропных свойств молекулы и оказывает заметное влияние на конформационное равновесие [2–4]. В этой связи в настоящей работе предпринято изучение конформационного состава 2-изобутил-4-фенил-1,3,2-оксазаборинана (**1**) и модельного 2-метиланалога (**2**) методами молекулярной механики ММ2 [5] и ССП МО ЛКАО в параметризации АМ1 [6, 7] в сочетании с данными ЯМР <sup>1</sup>Н.

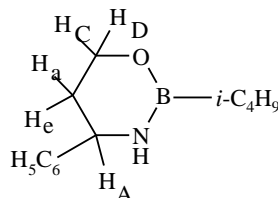
Соединение **1** синтезировано взаимодействием диизобутилового эфира изобутилборной кислоты с 3-амино-3-фенил-1-пропанолом, полученным в свою очередь реакцией 4-фенил-1,3-диоксана с ацетонитрилом с последующим гидролизом 4-фенил-5,6-дигидро-1,3-оксазина [8, 9].



Параметры спектра ЯМР  $^1\text{H}$  эфира **1** (табл. 1) свидетельствуют о малой неэквивалентности протонов  $\text{H}_\text{C}$  и  $\text{H}_\text{D}$  у атома кольца  $\text{C}_{(6)}$  (плохо разрешенный мультиплет).

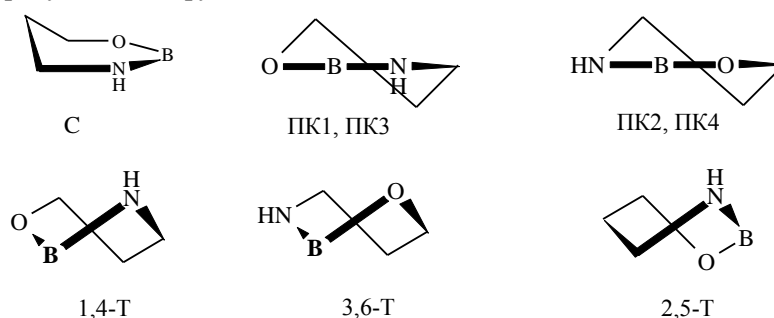
Т а б л и ц а 1

Параметры спектра ЯМР  $^1\text{H}$  эфира **1**



Химические сдвиги, м. д.				КССВ, Гц	
$\text{H}_\text{A}$	$\text{H}_\text{B}$	$\text{H}_\text{C}$	$\text{H}_\text{C}/\text{H}_\text{D}$	$^3J_{\text{Aa}}$	$^3J_{\text{Ae}}$
4.35	1.71	2.09	3.91	7.8	4.8

Это обстоятельство наряду со значениями констант спин-спинового взаимодействия (КССВ)  $^3J_{\text{Aa}}$  и  $^3J_{\text{Ae}}$ , а также моделированием теоретического спектра по программе PANIC ранее привели к выводу о преимущественности конформации 3,6-твист для молекул данного соединения [10]. Расчет энергии модельного эфира **2** с полной оптимизацией геометрии, предпринятый для проверки этого заключения, обнаружил на поверхности потенциальной энергии ряд минимумов, отвечающих конформерам софы (С), семейству полукресел (ПК1–ПК4), а также 1,4-, 3,6- и 2,5-твист (1,4-, 3,6- и 2,5-Т) с экваториальной (е) либо аксиальной (а) ориентацией фенильного заместителя. Конформеры полукресла различаются степенью искажения фрагментов  $\text{C}_{(4)}\text{NBO}$  и  $\text{C}_{(6)}\text{OBN}$ . Все формы, кроме С, получены при условии фиксации отмеченных выше торсионных углов, в противном случае они изомеризуются в софу.



Согласно данным табл. 2, стабильность конформеров эфира **2** убывает в ряду:  $\text{C} \geq \text{ПК} > 1,4\text{-Т} > 3,6\text{-Т} > 2,5\text{-Т}$ . При этом экваториальные формы на 0.7–1.0 ккал/моль выгоднее соответствующих аксиальных конформеров. Нетрудно видеть, что основной минимум достаточно уплощен и включает помимо формы  $\text{C}_\text{e}$  ряд других конформеров с различиями в энергии до 1.1 ккал/моль ( $\text{C}_\text{a}$  и большинство форм полукресла как с экваториальной, так и с аксиальной фенильной группой). В то же время малая вероятность существования в заметном количестве достаточно неустойчивого конформера 3,6-Т позволяет исключить его из рассмотрения.

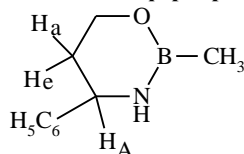
Относительные энергии конформеров эфира 2 (ккал/моль)

Конформер	MM2	AM1	Конформер	MM2	AM1
C <sub>e</sub>	0.0	0.0	ПК 3 <sub>a</sub>	1.0	1.0
C <sub>a</sub>	0.7	1.0	ПК 4 <sub>e</sub>	0.1	0.4
ПК 1 <sub>e</sub>	0.3	0.2	ПК 4 <sub>a</sub>	0.8	1.3
ПК 1 <sub>a</sub>	1.0	1.1	1,4-Т <sub>e</sub>	1.8	1.8
ПК 2 <sub>e</sub>	0.4	0.9	1,4-Т <sub>a</sub>	2.8	2.7
ПК 2 <sub>a</sub>	1.2	1.7	3,6-Т <sub>e</sub>	2.9	3.1
ПК 3 <sub>e</sub>	0.2	0.0	2,5-Т	6.6	4.0

Для оценки достоверности существования относительно близких по энергии форм С и ПК в настоящей работе на основании торсионных углов  $\varphi$  между соответствующими протонами (данные оптимальной геометрии) с помощью равенства [11] и значений электроотрицательных замещающих групп [12] определены расчетные величины КССВ  ${}^3J_{\text{Aa}}$  и  ${}^3J_{\text{Ac}}$  этих конформеров. Сравнение с экспериментальными КССВ (табл. 3) свидетельствует о том, что реальному состоянию молекул эфиров **1** и **2** отвечает равновесная смесь всех девяти форм; на это указывают взаимно близкие значения  $\sum|\Delta J|$ . Основной причиной существования такого широкого уплощенного минимума является снижение числа несвязанных взаимодействий в молекулах шестичленных циклических борных эфиров 1,3-аминоспиртов из-за плоской конфигурации атомов бора и азота, характерной для систем, геометрия которых допускает существование *p*- $\pi$  взаимодействия по связи В–N [13].

Т а б л и ц а 3

Значение торсионных углов между протонами (град.) и КССВ (Гц) для наиболее стабильных конформеров молекул эфира 2



Кон- фор- мер*	MM2					AM1				
	$\varphi_{\text{Aa}}$	$\varphi_{\text{Ac}}$	${}^3J_{\text{Aa}}$	${}^3J_{\text{Ac}}$	$\sum \Delta J $ *2	$\varphi_{\text{Aa}}$	$\varphi_{\text{Ac}}$	${}^3J_{\text{Aa}}$	${}^3J_{\text{Ac}}$	$\sum \Delta J $ *2
C <sub>e</sub>	178.0	60.9	11.4	3.5	4.7	165.1	47.0	10.8	5.3	3.7
C <sub>a</sub>	50.3	66.0	4.9	2.9	4.6	37.3	80.4	6.8	1.9	3.7
ПК 1 <sub>e</sub>	174.9	57.8	11.4	3.9	4.3	163.8	45.7	10.7	5.5	3.8
ПК 1 <sub>a</sub>	47.5	68.7	5.3	2.6	4.5	35.8	81.9	7.0	1.8	3.6
ПК 2 <sub>e</sub>	178.5	64.4	11.4	3.1	4.6	169.4	51.5	11.1	4.7	3.4
ПК 3 <sub>e</sub>	173.1	56.1	11.3	4.1	4.0	163.6	45.5	10.7	5.5	3.8
ПК 3 <sub>a</sub>	46.8	69.5	5.4	2.6	4.4	35.9	81.7	6.9	1.8	3.7
ПК 4 <sub>e</sub>	179.6	63.3	11.4	3.2	5.0	169.1	51.2	11.1	4.7	3.4
ПК 4 <sub>a</sub>	52.1	64.2	4.6	3.1	4.7	40.6	76.9	6.3	2.0	4.1

\* Конформер ПК 2<sub>a</sub> не рассматривался из-за относительной неустойчивости.

\*2  $\sum|\Delta J| = |{}^3J_{\text{Aa}} \text{ эксп.} - {}^3J_{\text{Aa}} \text{ расч.}| + |{}^3J_{\text{Ac}} \text{ эксп.} - {}^3J_{\text{Ac}} \text{ расч.}|$ .

Таким образом, исследованные соединения, как и соответствующие алкилзамещенные аналоги [1] относятся к конформационно гибким системам, предполагающим существование вблизи точки минимума заметных количеств геометрически неэквивалентных форм.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на спектрометре Bruker AM-250 с рабочей частотой 250 МГц для 10% раствора исследуемого соединения **1** в  $\text{CDCl}_3$  относительно ТМС (внутренний стандарт). 3-Амино-3-фенил-1-пропанол получен по методикам [8, 9], исходный 4-фенил-1,3-диоксан – согласно данным работы [14], диизобутиловый эфир изобутилборной кислоты – по методике [15], а эфир **1** – согласно прописи [16] с выходом 60% и константами: т. кип. 140–144 °C/4 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  1.5162.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. В. Кузнецов, *Тез. доп. XVIII Української конф. з органічної хімії*, Дніпропетровськ, 1998, 257.
2. Д. К. Рахманкулов, Е. А. Кантор, Р. С. Мусавилов, Н. А. Романов, Я. Б. Ясман, Н. А. Никифоров, *Вопросы стереохимии: Респ. межвед. научн. сб.*, Киев-Одесса, 1978, вып. 7, 12.
3. J. Feeney, M. Anteunis, G. Swaelens, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **77**, 121 (1968).
4. E. L. Eliel, R. M. Enanoza, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8072 (1972).
5. N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8127 (1977).
6. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. P. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
7. M. J. S. Dewar, C. Jie, E. G. Zoebisch, *Organometallics*, **7**, 513 (1988).
8. А. Р. Калюский, В. В. Кузнецов, С. Е. Посашкова, А. И. Грень, А. с. СССР 1705290; *Б. И.*, № 2, 100 (1992).
9. В. В. Кузнецов, А. Р. Калюский, А. И. Грень, *ЖОрХ*, **31**, 1667 (1995).
10. А. Р. Калюский, Автореф. дис. канд. хим. наук, Одесса, 1990.
11. P. L. Durette, D. Horton, *OMR*, **3**, 417 (1971).
12. M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4123 (1953).
13. Р. М. Миняев, Е. А. Лепин, *Ж. физ. химии*, **71**, 1449 (1997).
14. W. S. Emerson, R. L. Heider, K. I. Longley, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5314 (1950).
15. В. А. Бачериков, В. В. Кузнецов, А. И. Грень, А. с. СССР 1220317; *Б. И.*, № 36, 278 (1990).
16. А. Р. Калюский, Физико-химический ин-т АН УССР, Москва, 1988, 16. Деп. в ВИНТИ 01.07.88, № 4860-в.

Физико-химический институт  
им. А. В. Богатского НАН Украины,  
Одесса 270080  
e-mail: [physchem@paco.net](mailto:physchem@paco.net)

Поступило в редакцию 29.05.99