

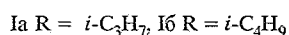
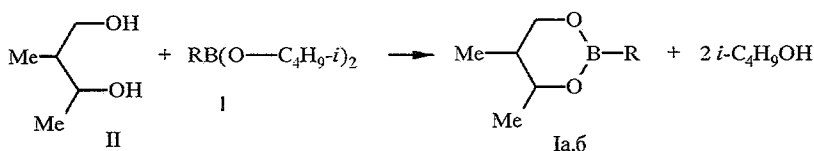
В. В. Кузнецов, Л. В. Спирихин

СТЕРЕОХИМИЯ ОБРАЗОВАНИЯ 2-АЛКИЛ-4,5-ДИМЕТИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНОВ

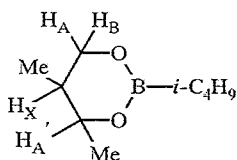
Методами спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ГЖХ показано, что образование стереоизомеров 2-алкил-4,5-диметил-1,3,2-диоксаборинанов из 2-метил-1,3-бутандиола и ациклических эфиров борных кислот проходит стереоспецифично. Вывод подтвержден расчетом оптимальной геометрии и относительной энергии молекул *цис*- и *транс*-изомеров модельных 4,5-диметил-1,3,2-диоксаборинана и предполагаемого интермедиата с четырехвалентным атомом бора методом молекулярной механики.

Информация о стерическом результате любой реакции, в частности образования гетероциклического соединения с несколькими хиральными центрами, может служить ключом к пониманию тонких особенностей механизма процесса и пространственных отношений в предполагаемом интермедиате и переходном состоянии [1]. Нами показано [2], что молекулы 2-изобутил-4-метил-5-бензил- и 2-изобутил-5-метил-4-фенил-1,3,2-диоксаборинанов образуются стереоспецифично: соотношение *цис-транс*-изомеров циклических борных эфиров соответствует отношению *эритро-трео*-форм исходных 1,3-диолов. Однако ранее [1, 3, 4] при изучении стереохимии образования 2,4,5-триалкил-1,3,2-диоксаборинанов было обнаружено несоответствие стереоизомерного состава 2-алкил-1,3-бутандиолов и синтезированных на их основе борных гетероциклов. Содержание *транс*-формы в стереоизомерной смеси последних превышало ожидаемую величину. Для уточнения границ наблюдаемой стереоселективности в настоящей работе исследована стереохимия образования молекул 2-алкил-4,5-диметил-1,3,2-диоксаборинанов (I).

Указанные соединения получены реакцией диизобутиловых эфиров изобутил- и изопропилборных кислот с 2-метил-1,3-бутандиолом (II)



(соотношение *эритро-трео*-форм диола II 50 : 50 и 70 : 30 соответственно) [5]. Стереоизомерный состав циклических эфиров I контролировался ГЖХ, а конфигурационное отнесение на примере соединения Iб проводили с помощью спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C при использовании данных по стереохимии индивидуальных стереоизомеров эфира Ia [6]. Соотношение изомеров соединений Ia,б, полученных из образца диола II изомерного состава 50 : 50, с учетом точности определения метода ГЖХ ($\pm 3\%$) также составляло 50 : 50; из диола с соотношением *эритро-трео*-форм 70 : 30 получены борные эфиры изомерного состава 70 : 30. Параметры спектров ЯМР ^1H и ^{13}C смеси стереоизомеров соединения Iб представлены в таблицах 1 и 2.

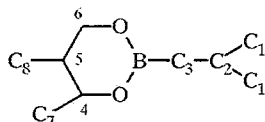
Спектры ПМР 2-изобутил-4,5-диметил-1,3,2-диоксаборинана Iб
(смесь стереоизомеров)

Конфигурация	Химические сдвиги, м. д.						КССВ, Гц			Соотношение <i>цис-транс</i> -изомеров*		
	HA	HB	HA'	HX	4-CH ₃	5-CH ₃	² J _{AB}	³ J _{AX}	³ J _{BX}	4-CH ₃	HX	HA
<i>цис</i> -	3,71	3,88	4,12	2,05	1,17	0,91	11,2	7,5	4,2	65 : 35	66 : 34	67 : 33
<i>транс</i> -	3,52	3,85	3,67	1,65	1,25	0,86	10,8	10,8	4,6			

* По данным интегральной интенсивности протонов.

Характер сигналов протонов части AA'В спектра минорного изомера и значения КССВ ³J_{AX} и ³J_{BX} свидетельствуют об экваториальной ориентации метильной группы у атома C(5). Химический сдвиг протонов группы 4-CH₃ аналогичен наблюдаемому в спектре диоксаборинана *транс*-Ia [6], что однозначно свидетельствует об экваториальной ориентации этого заместителя и *транс*-конфигурации минорного изомера, пребывающего в конформации софы [1, 6]. Молекулы преобладающего изомера принадлежат к *цис*-ряду; значения КССВ ³J_{AX} и ³J_{BX} указывают на псевдоаксиальную ориентацию группы 5-CH₃. Преимущественная конформация *цис*-изомера искажена в сторону одной из гибких форм [6]. Соотношение *цис-транс*-изомеров, по данным интегральной интенсивности сигналов отдельных протонов, близко к наблюдаемому на хроматограмме ГЖХ (табл. 1).

Таблица 2

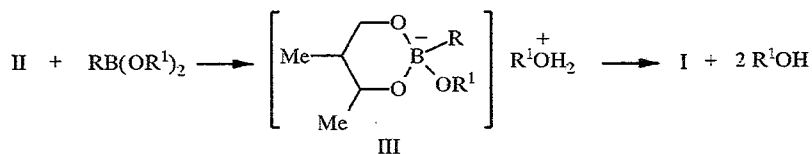
Спектры ЯМР ¹³C 2-изобутил-4,5-диметил-1,3,2-диоксаборинана Iб
(смесь стереоизомеров)

Конфигурация	Химические сдвиги, м. д.						
	C(1)	C(2)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)
<i>цис</i> -	25,26	29,93	65,36	34,38	69,88	17,77	11,21
<i>транс</i> -	24,80	32,16	66,94	37,88	73,24	21,15	13,35

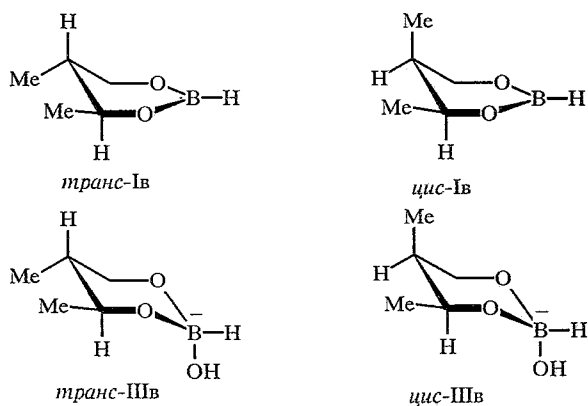
Выводы по конфигурационному отнесению молекул эфира Iб подтверждены данными спектроскопии ЯМР ¹³C (табл. 2). Сопоставление с сигналами ядер ¹³C индивидуальных стереоизомеров соединения Ia [6]

указывает на то, что *цис*- и *транс*-формы отличаются конфигурацией атома С(5) кольца. Высокопольное относительно *транс*-изомера смещение сигналов ядер углерода заместителей С(7) и С(8) в спектре *цис*-изомера подтверждает вывод об искажении преимущественной конформации его молекул в сторону одной из гибких форм с псевдоэкваториальным заместителем у атома С(4) и псевдоаксиальным у С(5).

Таким образом, вопреки ранее сделанным выводам [3, 4], образование молекул 2-алкил-4,5-диметил-1,3,2-диоксаборинанов проходит стереоспецифично: из *эритро*-изомера исходного диола II образуется только *цис*-I, а из *трео*-II — *транс*-I. Это означает, что реакция *эритро*- и *трео*-диолов II с ациклическими борными эфирами проходит по одному механизму, предполагающему разрыв и образование двух связей В—О [1, 7, 8].



Представлялось интересным оценить стабильность индивидуальных стереоизомеров предполагаемого интермедиата III и эфира I. С этой целью нами методом ММ 2 со стандартной параметризацией [9] проведен расчет оптимальной геометрии и энергии молекул *цис*- и *транс*-I и III для случая $\text{R} = \text{R}^1 = \text{H}$ (Iв, IIIв) (природа ациклического борного эфира мало влияет на стереоизомерный состав 2,4,5-триалкил-1,3,2-диоксаборинанов [4]).

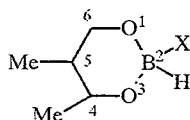


Результаты расчета оптимальной геометрии и энергии (табл. 3, 4) свидетельствуют о том, что длины связей В—О и С—О молекул *цис*- и *транс*-форм эфира Iв почти не отличаются от экспериментальных значений в молекулах 1,3,2-диоксаборинанов, а валентные углы в гетероатомном фрагменте близки 120° , что характерно для шестичленных циклических эфиров борных кислот [1, 10, 11]. Анализ торсионных углов τ свидетельствует о реализации для обоих стереоизомеров конформации софы с почти планарным расположением атомов бора, кислорода, С(4) и С(6). Из сравнения величин $\tau_{\text{средн}}$ следует, что конфигурационные различия практически не сказываются на степени уплощенности кольца.

Для молекул *цис*- и *транс*-изомеров интермедиата IIIв характерно заметное увеличение длины связи В—О, соответствующее данным эксперимента для соединений четырехвалентного бора [1]. Внутрициклические валентные углы близки к тетраэдрическим, а значения τ указывают на реализацию для обоих изомеров конформации кресла (табл. 3).

Таблица 3

Оптимальные геометрические параметры молекул стереоизомеров циклического эфира Iв и интермедиата IIIв



Соединение	X	Длины связей, Å				Валентные углы τ , град.		
		1—2	2—3	3—4	1—6	1—2—3	2—3—4	6—1—2
<i>транс</i> -Iв	—	1,353	1,354	1,409	1,405	121,0	122,8	122,0
<i>цис</i> -Iв	—	1,355	1,355	1,408	1,406	120,9	122,2	122,1
<i>транс</i> -IIIв	ОН	1,544	1,544	1,410	1,406	110,4	110,2	109,2
<i>цис</i> -IIIв	ОН	1,545	1,546	1,409	1,406	110,9	109,8	109,3

Соединение	X	Торсионные углы τ , град						$\tau_{\text{средн.}}$
		1—2—3—4	2—3—4—5	3—4—5—6	4—5—6—1	5—6—1—2	6—1—2—3	
<i>транс</i> -Iв	—	4,0	-29,0	52,8	-54,2	31,2	-5,2	29,4
<i>цис</i> -Iв	—	6,2	-31,5	54,3	-54,5	31,6	-6,3	30,7
<i>транс</i> -IIIв	ОН	58,6	-58,1	58,6	-59,6	58,9	-58,6	58,7
<i>цис</i> -IIIв	ОН	57,1	-58,4	60,7	-61,3	59,3	-57,4	59,0

Различие в энергии *цис*- и *транс*-форм эфира Iв составляет 1,03 ккал/моль, но для стереоизомеров IIIв оно снижается до 0,19 ккал/моль в пользу *транс*-формы (табл. 4). Это указывает на отсутствие

Таблица 4

Относительная энергия молекул стереоизомеров соединений Iв и IIIв

Соединение	E , ккал/моль	ΔE , ккал/моль
<i>транс</i> -Iв	7,34	0,0
<i>цис</i> -Iв	8,37	1,03
<i>транс</i> -IIIв	7,62	0,0
<i>цис</i> -IIIв	7,81	0,19

существенных различий в механизме образования молекул *цис*- и *транс*-4,5-диметил-1,3,2-диоксаборинанов и говорит о несостоятельности ранее предложенной альтернативной схемы превращения эритродиола II в *цис*- и *транс*-изомеры борных эфиров I [4]. Данные конфигурационной изомеризации [12, 13] и спектров ПМР [14] свидетельствуют о том, что экспериментальная величина ΔE *цис*- и *транс*-форм эфиров I заметно превышает расчетную и для молекул соединения Ia составляет не менее 2 ккал/моль в пользу *транс*-изомера. Причина такого несоответствия обусловлена искажением реальных молекул *цис*- I в сторону одной из гибких форм из-за сильных несвязанных взаимодействий аксиальной алкильной группы у атома C(5) с гетероатомным фрагментом в конформации софы [6] и неполнотой учета энергии этих

взаимодействий в рамках силового поля ММ 2. В то же время полученные данные показывают, что заметное различие в энергии между *цис*- и *транс*-формами 4,5-диметил-1,3,2-диоксаборинанов не приводит к преимущественному образованию более стабильного *транс*-изомера; стереоспецифичность исследуемой реакции обусловлена незначительными различиями в стабильности *цис*- и *транс*-форм интермедиата III.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектр ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре Bruker AM-300 с рабочей частотой 300 МГц для 10% раствора исследуемого соединения Ib в CDCl_3 относительно ТМС (внутренний стандарт). Спектр ЯМР ^{13}C этого же соединения измерен для 20% раствора образца в CDCl_3 на том же приборе при естественном содержании изотопа ^{13}C и частоте 75,4 МГц в режиме преобразования Фурье. Исследованные соединения Ia, б описаны в работе [15], а синтез диола II — в работе [5]. Условия анализа ГЖХ аналогичны описанным в работе [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грень А. И., Кузнецов В. В. Химия циклических эфиров борных кислот. — Киев: Наукова думка, 1988. — 160 с.
2. Кузнецов В. В., Алексеева Е. А., Грень А. И. // ХГС. — 1995. — № 9. — С. 1291.
3. Кузнецов В. В., Грень А. И. // ЖОрХ. — 1983. — Т. 19. — С. 1987.
4. Кузнецов В. В., Грень А. И. // ЖОХ. — 1986. — Т. 56. — С. 613.
5. Кузнецов В. В., Грень А. И. // ЖОХ. — 1995. — Т. 65. — С. 850.
6. Кузнецов В. В., Грень А. И. // ЖОХ. — 1984. — Т. 54. — С. 2263.
7. Babcock L., Pitzer R. // Inorg. Chem. — 1980. — Vol. 19. — P. 56.
8. Babcock L., Pitzer R. // Inorg. Chem. — 1980. — Vol. 16. — P. 1677.
9. Allinger N. L. // J. Amer. Chem. Soc. — 1977. — Vol. 99. — P. 8127.
10. Kuribayashi Sh. // Bull. Chem. Soc. Jap. — 1973. — Vol. 46. — P. 1045.
11. Kliegel W., Preu L., Rettig S. J., Trotter J. // Can. J. Chem. — 1986. — Vol. 64. — P. 1855.
12. Кузнецов В. В., Грень А. И. // ХГС. — 1983. — № 7. — С. 993.
13. Кузнецов В. В., Грень А. И. // Укр. хим. журн. — 1985. — Т. 51. — С. 535.
14. Кузнецов В. В., Захаров К. С., Петровский И. В., Грень А. И. // ХГС. — 1990. — № 8. — С. 1107.
15. Кузнецов В. В. / Одесса, 1983. — Деп. в ВИНТИ 14.10.83, № 5646-83.

Физико-химический институт
им. А. В. Богатского НАН Украины, Одесса
270080
e-mail: physchem@raco.net
Институт органической химии Уфимского
научного центра РАН, Уфа 450054, Россия

Поступило в редакцию 19.05.97