

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

КОНФОРМАЦИОННАЯ ЭНЕРГИЯ МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ У АТОМА C₍₅₎ В 1,3,2-ОКСАЗАБОРИНАНАХ

Методом спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C определена величина конформационной энергии метильной группы у атома C₍₅₎ в молекулах 2,3,5-замещенных 1,3,2-оксаборинанов. Полученное значение ΔG⁰ (1 ккал/моль) в два раза ниже, чем для 1,3,2-диоксаборинанов, и близко к аналогичной величине в тетрагидро-1,3-оксазинах (1,2 ккал/моль). Наблюдаемые различия связаны с особенностями p-π-электронных взаимодействий в гетероатомном фрагменте борорганического кольца.

Известно, что конформационные свойства циклических эфиров борных кислот в значительной мере определяются электронными взаимодействиями в гетероатомном фрагменте. Вследствие этого молекулы большинства замещенных 1,3,2-диоксаборинанов, не инвертирующие в шкале времен ЯМР, пребывают в преимущественной конформации полуплоской формы или софы [1—5]. Замена одного из гетероатомов кислорода на азот не вносит принципиальных отличий: для молекул 2,3,5-замещенных 1,3,2-оксаборинанов также характерна софа с преимущественно экваториальной ориентацией заместителя у атома C₍₅₎ [6]. Ее выгодность подтверждена также данными квантово-химических расчетов [7]. Ранее уже отмечалось, что влияние гетероатомного фрагмента 1,3,2-диоксаборинанового кольца приводит к возрастанию — по сравнению с 1,3-диоксанами — конформационной энергии алкильного заместителя у C₍₅₎ [1, 4]. Для 5-метил-1,3,2-диоксаборинанов соответствующее значение ΔG⁰ составляет от 2,5 (данные конфигурационной изомеризации [8]) до 2,0 ккал/моль (данные ЯМР ¹H [5]) — в сравнении с 0,8...1,0 ккал/моль для 1,3-диоксанов [9]. Представляется интересным оценить неизвестную величину ΔG⁰ метильной группы у C₍₅₎ в молекулах 2,3,5-замещенных 1,3,2-оксаборинанов (соединения I—IV). Данные соединения не являются стереоизомерными, к тому же метод конфигурационной изомеризации борорганических гетероциклов требует достаточно жестких условий [10] и не пригоден для термически нестабильных азотсодержащих производных. Поэтому в настоящей работе использован подход, связанный с применением средневзвешенных и стандартных значений КССВ, согласно уравнению [11]:

$${}^3J_{\text{AX}} + {}^3J_{\text{BX}} = N (J_{\text{aa}} + J_{\text{ae}}) + (1 - N) \cdot (J_{\text{ea}} + J_{\text{ee}}),$$

где N — доля экваториального конформера, ${}^3J_{\text{AX}}$ и ${}^3J_{\text{BX}}$ — наблюдаемые (средневзвешенные) КССВ в исследуемой молекуле (использованы данные работы [6]), а J_{aa} , J_{ae} , J_{ea} и J_{ee} — стандартные КССВ. В качестве последних использованы значения констант из спектров конформационно однородных *цис*- и *транс*-2-изобутил-4,5-диметил-1,3,2-оксаборинанов (соединение V) [12]. Одновременно с этим параметры конформационного равновесия соединений II и IV оценивались по данным ЯМР ¹³C через химические сдвиги атома углерода метильной группы у C₍₅₎ [6] и стандартных значений δ_A и δ_E. В качестве последних использованы химические сдвиги углерода-13 метильной группы у C₍₅₎ в спектрах *цис*- и *транс*-2-изобутил-5,6-диметил-1,3,2-оксаборинанов (VI) [12]; константа равновесия определялась из равенства [13]:

$$K = \frac{\delta_A - \delta}{\delta - \delta_E}$$

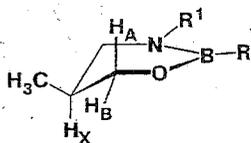
Полученные данные, представленные в табл. 1 и 2, свидетельствуют о заметной депрессии величины ΔG^0 в молекулах 2,3,5-замещенных 1,3,2-оксазаборинанов по сравнению с 1,3,2-диоксаборинанами. По всей видимости, это вызвано изменениями в характере пространственного взаимодействия аксиальной группы 5-CH₃ с гетероатомным фрагментом.



В молекулах кислородных аналогов существуют заметные препятствия для аксиального заместителя в конформации софы из-за взаимодействия с *p*-орбиталями атомов кислорода, близких по конфигурации к sp^2 [1, 3, 4]. Для изначально асимметричных в гетероатомном фрагменте 1,3,2-оксазаборинанов более подвижная *n*-электронная пара sp^2 -гибридного азота доминирует в *p-p*-электронном обмене с вакантной орбиталью бора; это приводит к увеличению *s*-характера *n*-электронных пар кислорода и

Таблица 1

Параметры конформационного равновесия 2,3,5-замещенных 1,3,2-оксазаборинанов по данным ЯМР ¹H



Соединение	R	R ¹	J, Гц						N	K	-ΔG ⁰ , ккал/моль
			³ J _{AX}	³ J _{BX}	J _{aa}	J _{ac}	J _{ca}	J _{ce}			
I	C ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	10,5	4,6					0,85	5,7	1,0
II	C ₃ H ₇	CH ₂ C ₆ H ₅			11,2	4,6	7,6	3,5			
III	C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₁	10,2	4,2					0,70	2,3	0,5
IV	C ₃ H ₇	C ₆ H ₁₁									

Таблица 2

Параметры конформационного равновесия 2,3,5-замещенных 1,3,2-оксазаборинанов по данным ЯМР ¹³C

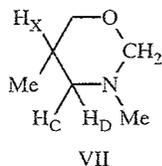
Соединение	δ, м. д.			K	-ΔG ⁰ , ккал/моль
	δ	δ _A	δ _E		
II	14,6	12,5	15,0	5,3	1,0
IV	14,7			7,3	1,2

изменению их пространственной ориентации. Вследствие этого степень свободы аксиальной группы у атома C(5) возрастает. Существенное расхождение в оценке величины ΔG^0 соединений III и IV двумя использованными методами, скорее всего, обусловлено неточностью выбора стандартных соединений (V и VI), в молекулах которых отсутствуют возмущения на значения как КССВ, так и на δ_{13C} , вызываемые объемным заместителем (циклогексил) у атома азота. Экранирование ядра последнего, как известно, зависит от γ -влияния гетероатомов, в частности от ориентации их n -электронных пар [14]. Таким образом, достоверное значение ΔG^0 метильной группы у C(5) при 293 К составляет 1,0 ккал/моль.

Полученные сведения подтверждают определяющее влияние электронных взаимодействий в гетероатомной части кольца шестичленных борорганических гетероциклов на конформационные характеристики их молекул.

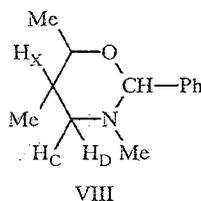
Логично сравнить значение ΔG^0 группы 5-CH₃ 1,3,2-оксазаборинанов с аналогичной величиной для неборных аналогов — тетрагидро-1,3-оксазинов. Литературное значение ее не известно, однако может быть определено из спектральных данных ЯМР ¹H. Использование значений δ_{13C} в данном случае затруднено из-за сложности подбора соответствующих стандартных значений δ_A и δ_E ; кроме того, в спектрах ЯМР ¹³C тетрагидро-1,3-оксазинов наблюдается инверсия химического сдвига ядра углерода метильной группы у C(5) [15].

В качестве исследуемой молекулы был выбран 3,5-диметилтетрагидро-1,3-оксазин (VII), а в качестве реперных соединений — *цис*- и *транс*-изомеры 2-фенил-3,5,6-триметилтетрагидро-1,3-оксазина (VIII); соответствующие КССВ приведены в работах [16—18].



$${}^3J_{CX} = 10,0 \text{ Гц};$$

$${}^3J_{DX} = 3,0 \text{ Гц}$$



транс -

$${}^3J_{CX} = 11,0 \text{ Гц};$$

$${}^3J_{DX} = 4,0 \text{ Гц}$$

цис -

$${}^3J_{CX} = 3,1 \text{ Гц};$$

$${}^3J_{DX} = 2,2 \text{ Гц}$$

Известно, что молекулы соединения VII пребывают в конформации кресла с преимущественно экваториальной метильной группой у C(5), а конфигурация конформационно однородных *цис*- и *транс*-изомеров соединения VIII, для молекул которых также характерна конформация кресла, отличается ориентацией заместителя у атома C(5) [17, 18]. Выбор альтернативных реперных соединений — 3,4,5-триметилтетрагидро-1,3-оксазинов — невозможен из-за конформационной неоднородности *цис*-изомеров [19]. Из расчета по приведенному выше уравнению [11] следует, что $N = 0,885$, $K = 7,7$ и $\Delta G^0 = -1,2$ ккал/моль. Таким образом, несмотря на различия в характере преимущественной конформации (кресло, софа), значение ΔG^0 группы 5-CH₃ в молекулах 1,3,2-оксазаборинанов практически не отличается от наблюдаемого для тетрагидро-1,3-оксазинов и других насыщенных гетероциклов (1,3-диоксанов, 1,3-оксатиозинов), но заметно ниже аналогичной величины в ряду конформационно подобных 1,3,2-диоксаборинанов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Замещенные 1,3,2-оксазаборинаны описаны в работе [20]. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C измерены на приборе АМ-250 (250 МГц для протонов и 62,89 МГц для ядер ¹³C) в растворе CDCl₃ при естественном содержании изотопа ¹³C относительно ТМС (внутренний стандарт). Конформационные отнесения соединений I—IV выполнены в работе [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грень А. И., Кузнецов В. В. Химия циклических эфиров борных кислот. — Киев: Наукова думка, 1988. — 160 с.
2. Kliegel W., Preu L., Rettig S., Trotter J. // *Canad. J. Chem.* — 1985. — Vol. 63. — P. 509.
3. Кузнецов В. В., Грень А. И., Богатский А. В., Егорова С. П., Сидоров В. И. // ХГС. — 1978. — № 1. — С. 26.
4. Кузнецов В. В., Грень А. И. // ЖОХ. — 1984. — Т. 54. — С. 2263.
5. Кузнецов В. В., Захаров К. С., Петровский И. В., Грень А. И. // ХГС. — 1990. — № 8. — С. 1107.
6. Калюский А. Р., Кузнецов В. В., Шапиро Ю. Е., Бочкор С. А., Грень А. И. // ХГС. — 1990. — № 10. — С. 1424.
7. Калюский А. Р., Кузнецов В. В., Кругляк Н. Е., Юданова И. В., Тригуб Л. П., Грень А. И. Деп. ВИНТИ. — М., 1990. — № 1113-В 90; РЖХ. — 1990. — № 11. — Б 1095.
8. Кузнецов В. В., Грень А. И. // Укр. хим. журн. — 1985. — Т. 51. — С. 535.
9. Eliel E., Kloeber C. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1968. — Vol. 90. — P. 3444.
10. Кузнецов В. В., Грень А. И. // ХГС. — 1983. — № 7. — С. 993.
11. Зефиоров Н. С., Благовещенский В. С., Казимирчик И. В., Яковлева О. П. // ЖОРХ. — 1971. — Т. 7. — С. 594.
12. Калюский А. Р., Кузнецов В. В., Тимофеев О. С., Грень А. И. // ЖОХ. — 1990. — Т. 60. — С. 2093.
13. Гордон А., Форд Р. // *Спутник химика.* — М.: Мир, 1976. — С. 178.
14. Eliel E., Bailey W., Kopp L., Willer R., Grant D., Bertrand R., Christensen K., Dalling D., Duch M., Wenkerf E., Schell F., Cochran D. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1975. — Vol. 97. — P. 322.
15. Данилова О. И., Самитов Ю. Ю., Бойко И. П., Бордюкова Т. О., Унковский Б. В. Деп. ОНИИГЭХИМ. — Черкассы, 1981. — № 539 хп-Д 81; РЖХ. — 1981. — № 24. — Б392.
16. Latyurova F. N., Zorin V. V., Zlotky S. S., Rakhmankulov D. L., Karakhanov R. A. // *Acta Phys. Chem.* — 1981. — Vol. 27. — P. 87.
17. Самитов Ю. Ю., Унковский Б. В., Бойко И. П., Жук О. И., Малина Ю. Ф. // ЖОРХ. — 1973. — Т. 9. — С. 193.
18. Данилова О. И., Самитов Ю. Ю., Бойко И. П., Бордюкова Т. О., Унковский Б. В. Деп. ОНИИГЭХИМ. — Черкассы, 1980. — № 1056 хп-Д 80; РЖХ. — 1981. — № 9. — Б329.
19. Алимурзоев Ф. А., Степанянц А. У., Латыпова Ф. Н., Унковский Б. В. Деп. ОНИИГЭХИМ. — Черкассы, 1979. — № 3093/79 деп.; РЖХ. — 1980. — № 3. — Б325.
20. Калюский А. Р. Деп. ВИНТИ. — М., 1988. — № 4860- В 88; РЖХ. — 1988. — № 22. — Ж295.

Физико-химический институт
им. А. В. Богатского НАН Украины,
Одесса 270080

Поступило в редакцию 26.08.95