

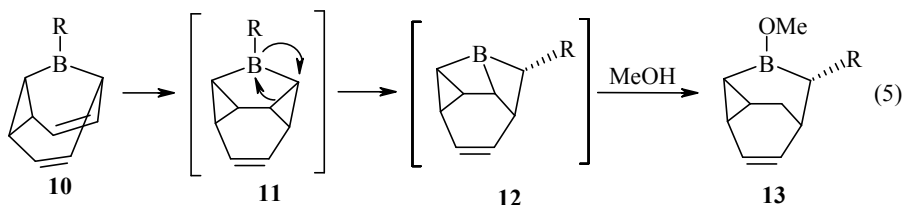
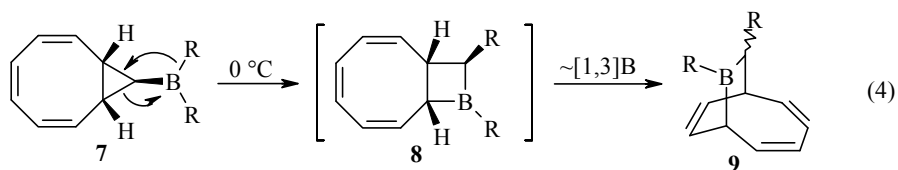
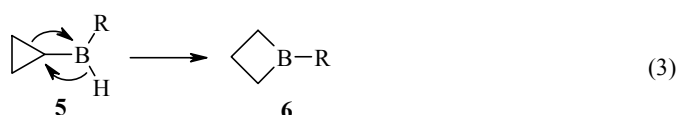
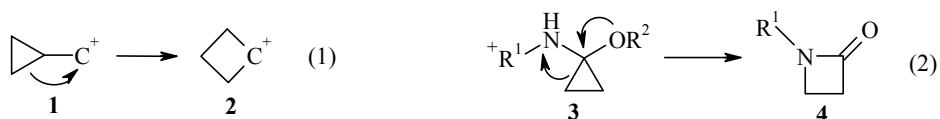
М. Рубина, М. Рубин*

ПЕРЕГРУППИРОВКА
ЦИКЛОПРОПИЛБОРАНА В БОРЕТАН

Ранее неизвестный борсодержащий четырёхчленный насыщенный гетероцикл боретан был получен в процессе новой термической перегруппировки циклопропилборана и изучен методами ЯМР и ИК спектроскопии. Образование боретана было также подтверждено его трансформацией в более стабильные производные.

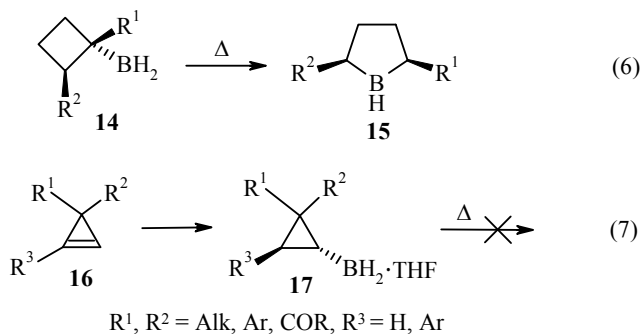
Ключевые слова: боретан, циклопропилборан, расширение цикла, ИК спектроскопия в режиме реального времени, спектроскопия ЯМР ^{19}F , ConcIRT-спектры.

Перегруппировка Вагнера–Мейервейна циклопропилметилкатиона (**1**) в циклобутильный катион (**2**) (реакция (1)), открытая Демьяновым в начале прошлого века [1], является удобным синтетическим методом для получения четырёхчленных карбоциклов [2]. Этот 1,2-алкильный сдвиг протекает очень легко, поскольку сопровождается заметным уменьшением напряжённости малого цикла и потому термодинамически выгоден. В то же время гетероаналоги этой реакции очень редки, едва ли не единственный пример реакции подобного типа – это перегруппировка гемиаминалей циклопропанона **3** в β -пропиолактамы **4** (реакция (2)) [3, 4]. В данной работе мы сообщаем о генерировании и спектральной идентификации борсодержащего четырёхчленного гетероцикла боретана **6** посредством ранее неизвестного расширения напряжённого циклопропилборана **5** (реакция (3)).



Опубликованные расчёты показывают, что, в отличие от борорганических гетероциклов, содержащих не менее двух атомов бора, и имеющих чёткую тенденцию к образованию неклассических ароматических структур [5, 6], цикл боретана остаётся классическим [7, 8]. В этой молекуле отсутствуют геометрические искажения, за исключением разве что необычно большого двугранного угла в конформации "полуконверт", что объясняется значительным 1,3-трансаннулярным взаимодействием [9]. Поэтому мы были немало удивлены, обнаружив, что все известные на данный момент четырёхчленные борсодержащие гетероциклы – структуры ненасыщенные, имеющие по крайней мере один sp^2 -гибридизованный атом углерода в малом цикле [10–17]. И хотя образование короткоживущих боретановых интермедиатов **8** и **12** было предложено для объяснения механизмов перегруппировок бицикло[6.1.0]-нонатриен-9-илборана (**7**) и 9-борабарбаралана (**10**) (реакции (4) и (5)) [18, 19], на данный момент в литературе отсутствуют экспериментальные подтверждения образования насыщенного четырёхчленного гетероцикла с одним атомом бора.

Мы предположили, что молекула боретана может быть получена расширением цикла циклопропилборана. В основу данной гипотезы лег аргумент, что подобная трансформация изоэлектронна вышеупомянутой перегруппировке циклопропилметилкатиона (реакция (1)). Кроме того, следует отметить, что хорошо известна гомологичная стереоспецифичная трансформация циклобутилборана **14** в боролан **15** (реакция (6)) [20]. Руководствуясь подобными соображениями, мы подвергли термическому воздействию серию различных дизамещённых и тризамещённых циклопропилборанов **17**, генерированных *in situ* некатализируемым гидроборированием [21–24] циклопропенов **16** (реакция (7)). Однако длительное нагревание при 100 °С не только не привело к какой-либо реакции циклопропилборанов **17**, но даже не вызвало их термического разложения. Мы оценили возможность стимулирования искомой перегруппировки посредством увеличения стерических затруднений вокруг реакционного центра.



Для проверки этой гипотезы циклопропен **18**, несущий два фенильных заместителя при С-1 и С-2, был подвергнут обработке комплексом $\text{BH}_3 \cdot \text{TГФ}$ (реакция (8)). Протекание реакции отслеживали с помощью спектроскопии ReactIR, показывающей изменение концентрации реагентов и продуктов реакции во времени (алгоритм ConcIRT [25]) (рис. 1). Сразу после прибавления циклопропена **18** к раствору $\text{BH}_3 \cdot \text{TГФ}$ при комнатной температуре было отмечено быстрое образование циклопропилборана **19** (рис. 1, 1). В отличие от всех других опробованных циклопропилборанов, боран **19** при нагревании

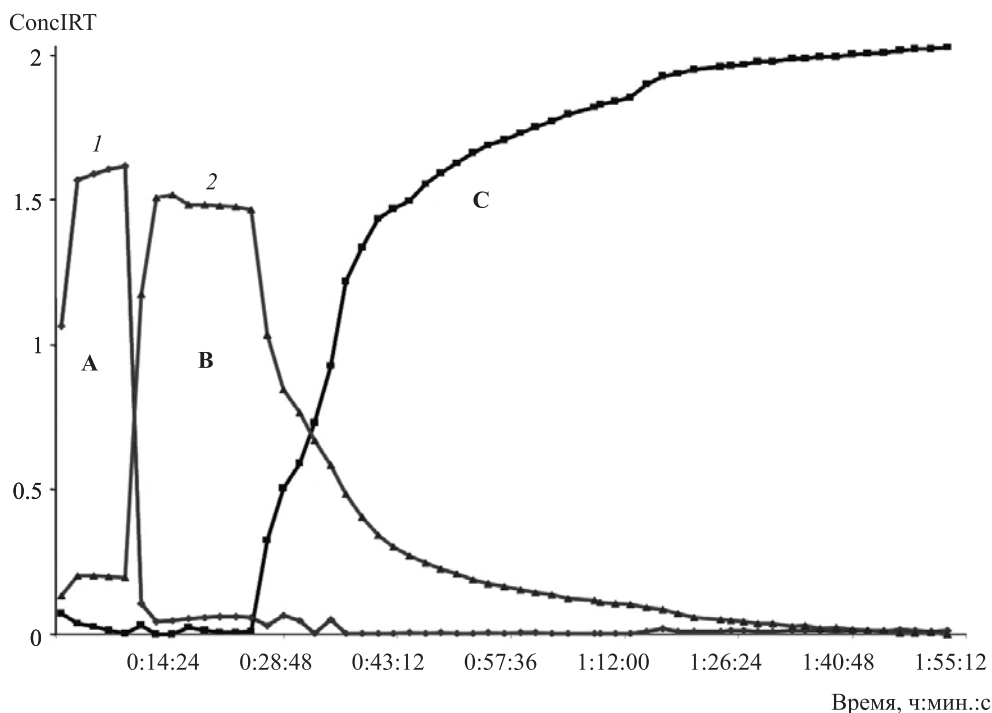
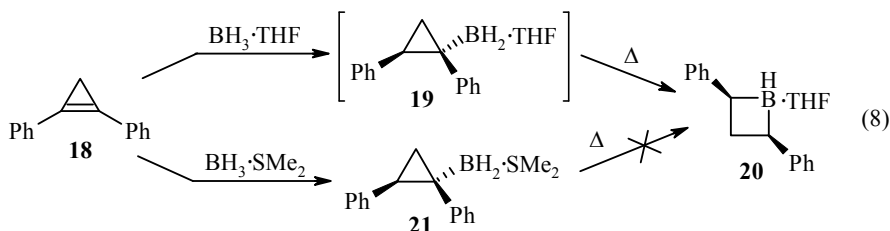


Рис. 1. Кинтетическая кривая реакции гидроборирования и последующей перегруппировки циклопропена **18**, полученная с помощью алгоритма ConcIRT. 1 – введение в реакцию циклопропена **18**; 2 – нагревание реакционной смеси до 100 °С. Компоненты реакции: А – комплекс $\text{BH}_3 \cdot \text{TГФ}$; В – циклопропилборан **19**; С – боретан **20**

до 100 °С начал постепенно трансформироваться в новое вещество **С** (рис. 1, 2). По ходу превращения не наблюдалось видимых изменений в характеристичной части ИК спектра, что, впрочем, было вполне ожидаемо, поскольку предполагаемая перегруппировка **19**→**20** сопровождается лишь незначительными изменениями типов химических связей, заметными только в районе "отпечатков пальцев". Несмотря на значительное сходство спектров ConcIRT, полученных для компонентов **В** и **С**, могут быть идентифицированы две группы полос поглощения, позволяющие различить эти компоненты (рис. 2). Так, полоса поглощения при 1450–1480 см^{-1} может быть отнесена к ножничным колебаниям связей С–Н циклопропанового кольца в структуре компонента **В**, в то время как уширенная полоса при 1250 см^{-1} , наблюдаемая в спектре компонента **С**, на основании выполненного нами теоретического моделирования соответствует маятниковым колебаниям метиленовой группы в цикле боретана.



Неожиданно обнаружилось, что при проведении аналогичной реакции в присутствии комплекса $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ в сухом ТГФ (реакция (8)), перегруппировка

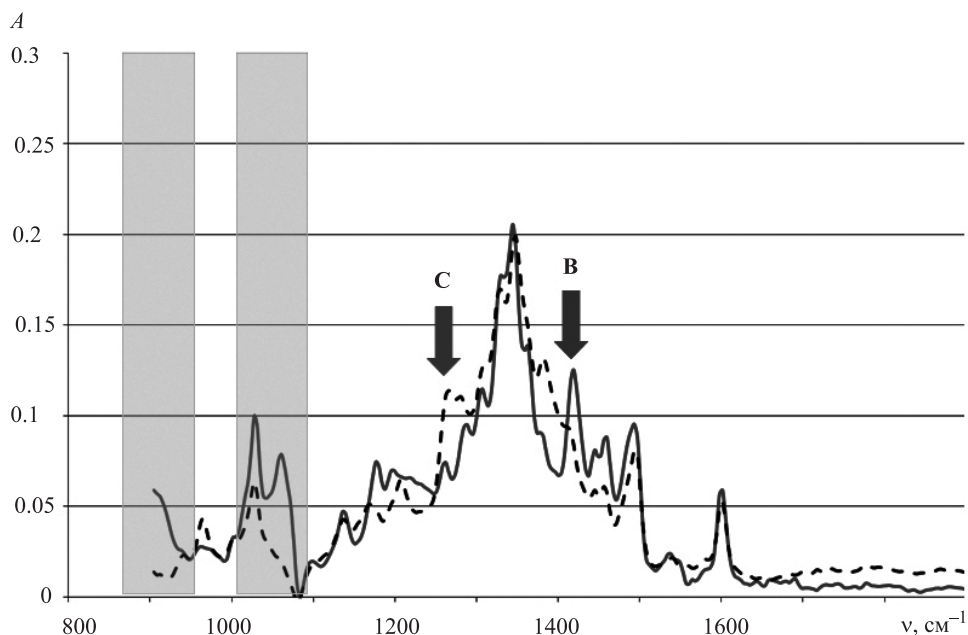
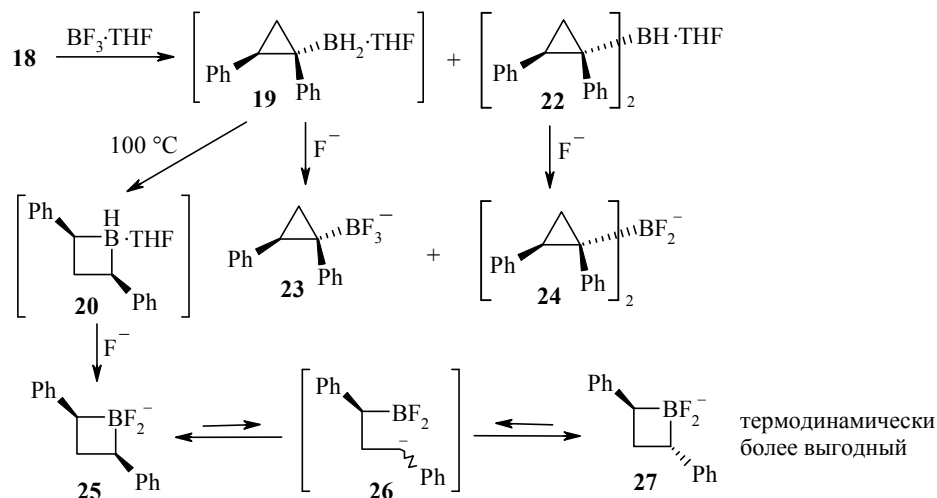


Рис. 2. Область "отпечатков пальцев" в ИК спектрах компонентов реакционной смеси **B** (сплошная линия) и **C** (пунктирная линия), выделенные с помощью алгоритма ConcIRT. Области спектра, выделенные штриховкой, перекрыты полосами поглощения растворителя (ТГФ)

соответствующего циклопропилборана **21** не наблюдается даже при длительном нагревании реакционной смеси при 100 °С. Расчёт милкеновских зарядов методом DFT (B3LYP/6-31G*) показал заметную разницу в эффективных зарядах на атомах бора для структур **19** (+0.338) и **21** (+0.075). Это, в свою очередь, позволяет предположить, что успех перегруппировки сильно зависит от того, насколько ярко выражен "катионный" характер реакционного центра, и что реакция может быть ингибирована сильными основаниями Льюиса.

Для получения дополнительных доказательств образования боретана, мы обработали реакционную смесь KNH_2 в надежде стабилизировать четырёхчленный цикл в форме фторборатного производного. При анализе спектра ЯМР ^{19}F получившейся смеси было отмечено присутствие сигналов циклопропилтрифторбората **23** и BF_4^- наряду с резонансом при -155 м. д. (АВ-система,



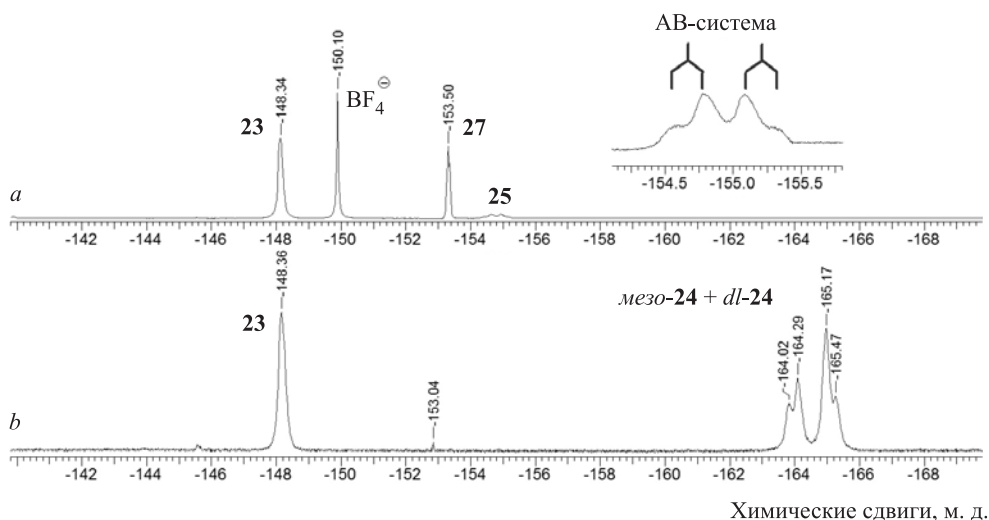
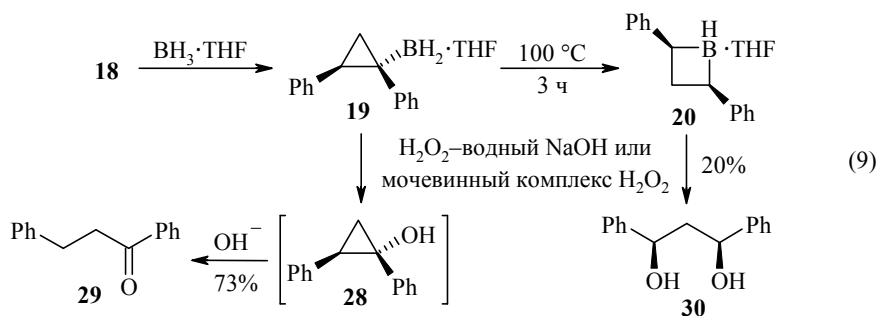


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{19}F реакционных смесей, обработанных KNF_2 : *a* – реакционная смесь, нагревавшаяся перед обработкой при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч; *b* – смесь циклопропена **16** и комплекса $\text{BH}_3 \cdot \text{TGF}$ в соотношении 2:1, обработанная при комнатной температуре

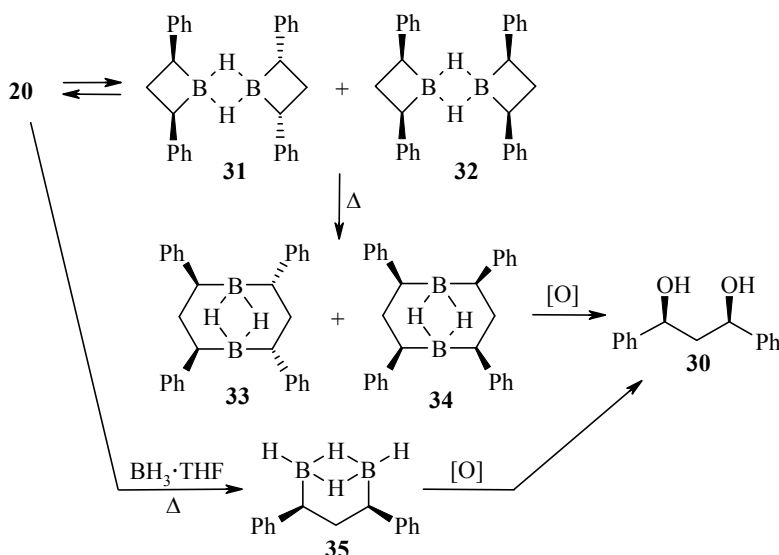
$^2J_{\text{FBF}} = 76$ Гц), который был приписан структуре C_3 -симметричного дифторбората **25** (рис. 3*a*). Сигнал с химическим сдвигом -153 м. д. был отнесён к C_2 -симметричной структуре термодинамически более выгодного дифторбората **27**, предположительно образующегося в ходе изомеризации эпимера **25**, которая протекает через ациклический интермедиат **26**. Важно отметить, что альтернативная *мезо*-структура **24**, производное дициклопропилборана **22**, также может присутствовать в смеси, давая весьма похожую картину расщепления резонансных пиков в спектре ЯМР ^{19}F . Соединение **24** было генерировано в независимом эксперименте путём прибавления KNF_2 к раствору дициклопропилборана **22** (рис. 3*b*). Сигнал соответствующей АВ-системы наблюдался при другом химическом сдвиге (около -165 м. д.), что позволило исключить возможную ошибку отнесения.

Получив спектральные данные в поддержку образования боретанового цикла, мы тщетно пытались выделить дифторбораты **25** и **27** в индивидуальном состоянии. Тем не менее окислительная обработка реакционной смеси (реакция (9)) даёт 1,3-дифенилпропан-1-он (**29**), продукт катализируемого щёлочью раскрытия циклопропанола **28**, наряду с 1,3-дифенилпропан-1,3-диолом (**30**). Последний, очевидно, получается при окислении связей C–B боретана **20**, таким образом ещё раз косвенно подтверждая образование четырёхчленного цикла. При окислении мочевиным комплексом пероксида



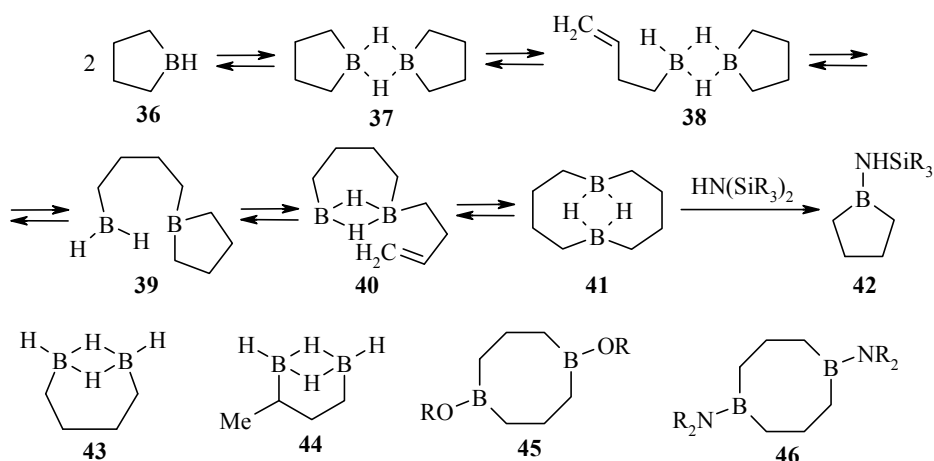
водорода образуется только *син*-диастереомер диола **30**, в то время как реакция в присутствии щёлочи даёт заметные количества *анти*-изомера. Этот факт может быть объяснён способностью щёлочи вызывать изомеризацию C_5 -боретана **20** в C_2 -эпимер, аналогично рассмотренной выше эимеризации дифторборатов **25**→**27**.

Поскольку боретан **20** находится в динамическом равновесии с диастереомерными димерами **31** и **32**, разумно было бы предположить, что последние могут претерпевать дальнейшее раскрытие напряжённых четырёхчленных циклов с образованием соответствующих 1,5-дибораацклооктанов **33** и **34**. Альтернативный механизм, который мог бы реализоваться в присутствии избытка $BH_3 \cdot THF$, подразумевает гидроборирование боретанового цикла, приводящее к образованию (3-борил-1,3-дифенилпропил)борана (**35**). При условии стереоспецифичного протекания данных процессов дальнейшее окисление полученных соединений также привело бы к исключительному получению *син*-диола **30**. Ниже приведён критический анализ этих гипотез с учётом литературных данных, а также полученных нами экспериментальных наблюдений.



Обсуждение альтернативных механизмов, включающих дальнейшее расширение боретанового цикла. Оценка потенциальной реакционной способности боретана может быть проведена экстраполяцией его свойств из свойств известного высшего гомолога, боролана **36**. Димерная структура бисборолана **37** была изначально приписана Костером продукту восстановления *V*-хлорборолана алюмогидридом лития [26]. Позднее Браун показал, что на самом деле это соединение имеет альтернативную структуру 1,6-дибораацклодекана (**41**), стабилизированную трансаннулярными гидридными мостиками [27, 28]. Нестабильная же структура незамещённого бисборолана **37** долгое время оставалась эфемерной, пока Браун не получил это соединение при низких температурах и не охарактеризовал продукты его реакций с метанолом и октенем-1 [29]. В то же время было показано, что при обычной температуре бисборолан **37** быстро превращается в термодинамически более

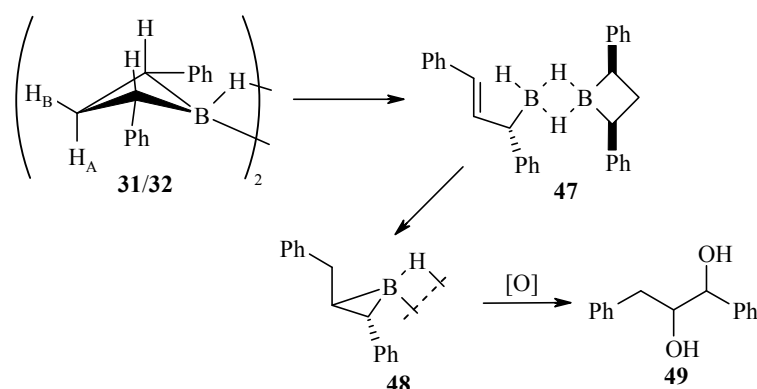
стабильную форму **41** и частично полимеризуется. Соединение **41** можно также получить в реакции 1,3-бутадиена с различными гидроборирующими реагентами при нагревании [30], в то время как при низких температурах эта реакция даёт тетраметилендиборан **43** наряду с небольшими количествами изомерного триметилендиборана **44** [31]. Перегруппировка бисборолана **37** в диборацикл **41** была охарактеризована Брауном в оригинальной работе как простое "перераспределение связей" без детального обсуждения механизма [30]. Однако предложенный им же и теперь уже ставший классическим механизм термических перегруппировок алкилборанов [32–34] предполагает следующую схему итераций дегидроборирования–гидроборирования с неизбежным образованием олефиновых интермедиатов **38** и **40** [35–40].



Следует отметить, что наличие связи В–Н в боролане критично для успешной перегруппировки **36**→**41**. Действительно, подобное расширение цикла не наблюдается в *B*-алкил- [41–45], *B*-гало- [46–48], *B*-амино- [49, 50] и *B*-алкоксизамещённых [46, 51–53] бороланах. Более того, при обработке соединения **41** аминами протекает обратная реакция, сопровождающаяся образованием *B*-аминоборолана **42** [54, 55]. Следует также отметить, что описанное превращение **36**→**41** термодинамически и кинетически выгодно только для 2,5-незамещённых бороланов, поскольку лишь в этом случае отсутствие стерических препятствий вокруг атома бора позволяет реализовать эффективную стабилизацию продукта **41** за счёт образования трансаннулярных гидридных мостиков. Кроме того, наличие заместителей в положениях 2 и 5 замедляет процесс дегидроборирования–гидроборирования, поэтому 2,5-дизамещённые бороланы значительно более стабильны и не перегруппировываются в соответствующие 1,6-диборациклодеканы даже при повышенных температурах [51–53].

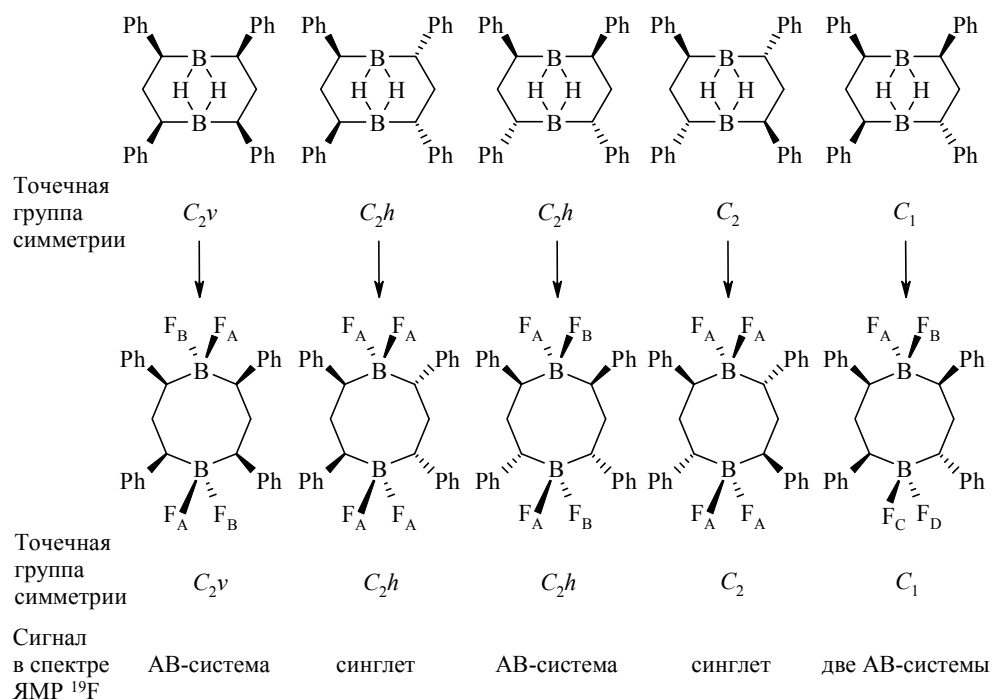
Следуя этой логике, можно предположить, что боретан **20** должен быть относительно устойчив к расширению цикла с образованием соответствующих 1,5-диборациклооктанов (1,5-дибороканов) **33** и **34**. Во-первых, стабилизация молекулы 1,5-диборокана с помощью трансаннулярных гидридных мостиков должна быть гораздо менее эффективна из-за возникающего в процессе значительного углового напряжения. Действительно, в то время как *B*-алокси- [41–59] и *B*-аминопроизводные [60, 61] 1,5-диборокана **45** и **46**, в которых трансаннулярное взаимодействие не может быть реализовано,

хорошо известны, родоначальную структуру органоборана до сих пор не удалось зафиксировать. Во-вторых, два объёмных заместителя в положениях 2 и 4 вносят весомый вклад в стабилизацию структуры **20** или её димерных производных **30** и **31**. В-третьих, дегидроборирование в молекуле боретана, необходимое для расширения цикла, маловероятно по следующей причине. Согласно принципу микроскопической обратимости, процесс дегидроборирования должен протекать через то же самое переходное состояние, что и реакция гидроборирования, а именно: через четырёхцентровый двухэлектронный циклический активированный комплекс. Это, в свою очередь, предполагает, что связи C(2)–В и C(3)–H_A (или C(3)–H_B) должны лежать в одной плоскости и обязательно в *син*-конформации. Такая ориентация, однако, вряд ли может быть реализована в конформационно жёстком четырёхчленном цикле, поскольку указанные связи зафиксированы почти ортогонально по отношению друг к другу.

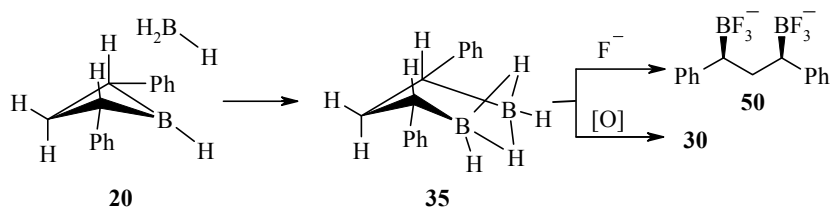


Кроме того, наши экспериментальные данные также противоречат гипотезе образования 1,5-диборокана. Действительно, допустив возможность образования олефина **47** в ходе термического дегидроборирования боретанового димера **31** (либо **32**), мы должны будем также допустить возможность альтернативной региоселективности последующего гидроборирования вновь образованной двойной связи. Несмотря на то, что правила Болдуина были изначально сформулированы для нуклеофильных циклизаций, общие геометрические предпосылки определяющие селективность синхронной электрофильной атаки применимы и в данном случае, то есть 3-*экзо-триг* направление атаки должно быть несколько более предпочтительным по сравнению с 4-*эндо-триг* циклизацией. В результате неизбежно образование определённого количества борирана **48** [62–64], последующее окисление которого должно привести к образованию 1,2-диола **49**. Последний, однако, никогда не наблюдался нами в реакционных смесях. Кроме того, нестереоселективное регидроборирование олефина **47** может привести к образованию пяти 1,5-бороканов с разными относительными ориентациями фенильных групп, что впоследствии при обработке гидрофторидом должно привести к получению пяти диастереомерных дифторборатов. В такой ситуации спектр ЯМР ¹⁹F смеси состоял бы из двух синглетов (соответствующих молекулам с симметриями C_{2h} и C₂), двух независимых АВ-систем (соответствующих молекулам с симметриями C_{2h} и C_{2v}) и двух АВ-систем, принадлежащих одной и той же структуре с C₁-симметрией. Однако экспериментально полученный спектр был значительно проще и содержал лишь один синглет и одну

АВ-систему (рис. 3а), что ставит под сомнение образование димерных структур типа 1,5-борокана, по крайней мере, по классическому механизму дегидроборирования–гидроборирования.



Нельзя не упомянуть также возможность альтернативного гипотетического механизма расширения боретана, включающего гидроборирование напряжённого четырёхчленного цикла [65, 66] с образованием молекулы триметилдиборана **42**, аналогичной обсуждавшейся выше известной структуре **44**. В этом случае, благодаря значительному двугранному углу в молекуле боретана **20**, можно ожидать, что наиболее термодинамически устойчивая конформация "конверт" с двумя псевдоэкваториальными фенильными заместителями подвергнется атаке гидроборирующего реагента с выпуклой стороны "конверта", что приведёт к селективному образованию *цис*-дифенилтриметилдиборана **35**. Благодаря синхронному *син*-селективному механизму гидроборирования, ожидается, что эта трансформация должна протекать с сохранением конфигурации задействованного атома углерода. После окисления триметилдиборан **35** должен селективно перейти в *син*-диол **30**, что подтверждается экспериментально. Эта гипотеза, однако, не согласуется с полученными спектральными данными. В самом деле, обработка соединения **35** гидрофторидом в этом случае должна приводить к образованию C_5 -симметричного дианиона *син*-бис(трифторбората) **50**, дающего синглет в спектре ЯМР ^{19}F . В этом спектре может присутствовать максимум ещё один синглет, соответствующий C_2 -симметричному *анти*-диастереомеру, образование которого в ходе данной трансформации, однако, весьма маловероятно. В то же время наблюдаемая в экспериментальном спектре ЯМР ^{19}F АВ-система (рис. 3) чётко показывает наличие структуры с диорганилзамещённым атомом бора, а вышеприведенный анализ симметрий позволяет исключить все возможные топологии и геометрии, кроме моноциклической структуры боретана **20**.



Таким образом, мы изучили возможность протекания реакции расширения цикла в циклопропилборанах, являющейся изоэлектронным гетероаналогом известной перегруппировки циклопропилметилкатиона. Данный процесс для стерически затруднённых субстратов может реализоваться при повышенной температуре, приводя к стереоселективному образованию ранее неизвестного насыщенного борсодержащего четырёхчленного цикла боретана, что на основании стереохимического анализа конфигураций получаемых продуктов было подтверждено спектральными данными (ЯМР и ИК). Образование боретана было также подкреплено трансформацией этого нестабильного соединения в 1,3-диол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры реакционных смесей зарегистрированы в режиме реального времени (ReactIR) с помощью спектрометра Mettler Toledo ReactIR iC10, снабжённого 6 мм кремниевым зондом. Математическую обработку спектральной информации осуществили с помощью стандартного пакета программного обеспечения, поставляемого с данным прибором. Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Bruker Avance 400 (400 МГц), снабжённом четырёхполосным градиентным зондом (H/C/P/F QNP). Спектры ЯМР ^{13}C и ^{19}F записаны с широкополосной развязкой от протонов. Знаки (+) и (-) в записи углеродных спектров отвечают соответственно положительным и отрицательным интенсивностям сигналов в эксперименте ^{13}C DEPT-135. Стандарт для спектров ЯМР ^1H – остаточные протоны дейтерорастворителей (7.26 м. д. для CDCl_3 , 2.05 м. д. для ацетона- d_6 , 1.73 и 3.58 м. д. для ТГФ- d_6), для ^{19}F – сигнал аниона BF_4^- (-150.4 м. д.). Колоночную хроматографию проводили с использованием силикагеля Selecto Scientific (63–200 мкм). Для ТСХ применяли пластины Merck 60 F-254 Kieselgel на алюминиевой фольге.

Стеклянная посуда для работы с безводными растворителями и чувствительными к влаге реагентами высушена непосредственно перед использованием нагреванием в вакууме с последующим охлаждением в токе сухого азота. Вода очищена двукратной деионизацией с последующей двукратной очисткой обратным осмосом. Коммерчески доступный безводный ТГФ дополнительно очищен последовательным пропусканием через две колонки с активированной окисью алюминия. Безводный диизопропиламин получен перегонкой коммерческого реагента над гидридом кальция с последующим хранением в Шленковской трубке в атмосфере азота. Безводный метанол и ТГФ- d_8 получены двукратной перегонкой коммерчески доступных растворителей над металлическим натрием. 1,2-Дифенилциклопропен (**18**) получен по методике [40]. Все остальные растворители и реактивы использованы без дополнительной очистки в том виде, в котором они были получены из коммерческих источников.

А. Гидроборирование 1,2-дифенилциклопропена (18**) комплексом $\text{BH}_3 \cdot \text{TGF}$ без перегруппировки** (общая методика). В сухой микрореактор (Weaton, 3 мл), снабжённый магнитной мешалкой и завинчивающейся пробкой с силикон-тефлоновой септой, загружают 124 мг (0.65 ммоль) 1,2-дифенилциклопропена (**18**). Прибавляют при комнатной температуре 1.3 мл (2.0 экв.) 1М раствора комплекса $\text{BH}_3 \cdot \text{TGF}$ в сухом ТГФ. Смесь перемешивают 20 мин, затем обрабатывают согласно методу С или D.

В. Гидроборирование 1,2-дифенилциклопропена (18) комплексом $\text{ВН}_3 \cdot \text{ТГФ}$ с последующей перегруппировкой (общая методика). В сухой микрореактор (Weaton, 3 мл), снабжённый магнитной мешалкой и клапаном Mininert valve загружают 124 мг (0.65 ммоль) 1,2-дифенилциклопропена (18). Прибавляют при комнатной температуре 1.3 мл (2.0 экв.) 1М раствора комплекса $\text{ВН}_3 \cdot \text{ТГФ}$ в сухом ТГФ. Реакционную смесь перемешивают 3 ч при нагревании до 100 °С, затем охлаждают и обрабатывают согласно методу С или D.

С. Окисление смесью $\text{NaOH-H}_2\text{O}_2$ (общая методика). Реакционную смесь выливают в смесь 1.5 мл 3 н водного NaOH, затем прибавляют 1.5 мл 30% водной H_2O_2 и 1.5 мл MeOH, перемешивают 2 ч при комнатной температуре, затем экстрагируют EtOAc (2 × 10 мл). Объединённые органические экстракты промывают насыщенным раствором NaCl, высушивают над MgSO_4 , фильтруют и концентрируют в вакууме. Полученный остаток очищают препаративной колоночной хроматографией на силикагеле, элюируя смесью гексан–этилацетат, 2:1.

D. Окисление мочевиным комплексом H_2O_2 (общая методика). К реакционной смеси небольшими порциями при 0 °С добавляют мочевиный комплекс H_2O_2 (3.5–4.0 экв.). Полученную смесь перемешивают в течение 12 ч, затем экстрагируют и обрабатывают по методу С.

Комбинация методики А с окислительной обработкой С даёт 1,3-дифенилпропан-1-он (29) в качестве единственного продукта реакции. Выход 90%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 7.98 (2H, д, $J = 7.3$, H-2,6); 7.57 (1H, т, $J = 7.7$, H-4); 7.47 (2H, т, $J = 7.8$, H-3,5); 7.34–7.21 (5H, м, H Ph); 3.32 (2H, т, $J = 7.7$, PhCH_2); 3.09 (2H, т, $J = 7.7$, COCH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 199.7; 141.7; 137.2; 133.5 (+); 129.1 (+, 2C); 129.0 (+, 2C); 128.9 (+, 2C); 128.5 (+, 2C); 126.6 (+); 40.9 (–); 30.5 (–).

Комбинация методики В с окислительной обработкой С даёт 1,3-дифенилпропан-1-он (29) (73%) в смеси с *мезо*- и *dl*-1,3-дифенилпропан-1,3-диолами (30) в соотношении от 5:1 до 2:1 (общий выход смеси соединений 29 и 30 – 20%).

Комбинация методики А с окислительной обработкой D даёт 1,2-дифенилциклопропанол (28) в качестве единственного продукта реакции, выделенного с выходом 55% (вещество заметно разлагается на колонке и при хранении). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 7.25 (2H, д, $J = 7.8$, H-2,6); 7.12 (2H, т, $J = 7.2$, H-3,5); 7.07–7.04 (3H, м, H-4, H-3',5'); 6.98 (1H, т, $J = 7.1$, H-4'); 6.94 (2H, д, $J = 7.6$, H-2',6'); 2.69 (1H, д, д, $J = 10.0$, $J = 7.3$, CHPh); 1.76 (1H, д, д, $J = 7.3$, $J = 6.1$) и 1.56 (1H, д, д, $J = 10.0$, $J = 6.1$, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (ацетон- d_6), δ , м. д.: 141.2; 139.2; 129.0 (+, 2C); 128.8 (+, 2C); 128.3 (+, 2C); 128.2 (+, 2C); 127.2 (+); 126.1 (+); 62.9; 33.7 (+); 19.5 (–).

Комбинация методики В с окислительной обработкой D даёт смесь циклопропанола 28 (50%) и *мезо*-1,3-дифенилпропан-1,3-диола (30) (16%). Последний был идентичен независимо приготовленному образцу [68, 69].

Синтез фторборатов для изучения методами ЯМР ^{19}F спектроскопии

Фторбораты 25 и 27. Реакционную смесь, полученную согласно методике В, обрабатывают безводным MeOH (4 экв.), после чего растворители удаляют в вакууме. Раствор KHF_2 (4 экв.) в смеси MeOH–вода, 30:1, добавляют к сухому остатку и перемешивают полученную смесь при комнатной температуре в течение 30 мин. Растворители удаляют в вакууме, а сухой остаток растворяют в сухом ТГФ- d_8 . Спектр ЯМР ^{19}F (ТГФ- d_8) содержит сигналы четырёх основных компонентов, δ , м. д. (J , Гц): 1) *цис*-(1,2-дифенилциклопропил)трифторбората (23) –148.3 (2F, с); 2) тетрафторбората калия (KBF_4), получающегося из избытка комплекса $\text{ВН}_3 \cdot \text{ТГФ}$, –150.1 (4F, с) (этот пик использован как вторичный внутренний стандарт); 3) C_2 -симметричного дифторбората 27 –153.5 (2F, с); 4) C_5 -симметричного дифторбората 25 –154.6 (1F, д, $^2J_{\text{F-F}} = 76$); –155.2 (1F, д, $^2J_{\text{F-F}} = 76$).

Дифторборат 24. К раствору 48 мг (0.25 ммоль) 1,2-дифенилциклопропена (**18**) в 500 мкл абс. ТГФ прибавляют при комнатной температуре 125 мкл (0.125 ммоль, 0.5 экв.) 1М раствора комплекса $\text{ВН}_3 \cdot \text{ТГФ}$ в сухом ТГФ. Реакционную смесь перемешивают в течение 2 ч, затем разлагают прибавлением 40 мкл MeOH . Растворители удаляют в вакууме, к сухому остатку прибавляют раствор KNF_2 (4 экв.) в смеси MeOH –вода, 30:1. Смесь перемешивают в течение 30 мин, затем упаривают в вакууме и растворяют сухой остаток в ТГФ- d_8 . Спектр ЯМР ^{19}F (ТГФ- d_8) содержит сигналы трёх основных компонентов, δ , м. д. (J , Гц): 1) *цис*-(1,2-дифенилциклопропил)трифторбората (**23**) –148.3 (3F, с); 2) C_2 -симметричного дифторбората *dl*-**24** –165.2 (2F, с); C_5 -симметричного дифторбората *мезо*-**24** –164.2 (1F, д, $^2J_{\text{F-F}} = 101$); –165.3 (1F, д, $^2J_{\text{F-F}} = 101$).

Исследование реакции методами ReactIR спектроскопии и интерпретация ИК спектров

Проведение реакции под ReactIR-мониторингом. Прибор представляет собой толстостенную стеклянную шленковскую трубку (102 × 13 мм), снабжённую тефлоновым краном на боковом отводе, магнитной мешалкой и полипропиленовым адаптором (Ace-Thread #7) с зафиксированным в нём 6 мм кремниевым ReactIR-зондом. Через боковой отвод с помощью шприца с длинной иглой вводят 0.5 мл 1М раствора комплекса $\text{ВН}_3 \cdot \text{ТГФ}$ в абс. ТГФ, используя отверстие открываемого на короткое время тефлонового крана, после чего начинают накопление серии спектров в режиме реального времени (256 сканов на каждый спектр, один спектр каждые 2 мин). Спустя 10 мин через тот же боковой отвод вводят раствор 48 мг (0.25 ммоль) циклопропена **18** в 0.5 мл абс. ТГФ (рис. 1, 1) и продолжают накопление спектров в течение последующих 16 мин. Затем реакционную трубку помещают в масляную баню, предварительно нагретую до 100 °С (рис. 1, 2) и продолжают мониторинг в течение последующих 1.5 ч. Математическая обработка накопленных данных осуществляется с помощью алгоритма ConcIRT (Concentration in Real Time) [25], что позволяет выделить три компонента, концентрация которых меняется во времени (**A**, **B** и **C**, рис. 1). Линейность графа, построенного в координатах $\ln(C_{\text{compB}})/\text{время}$ свидетельствует о первом порядке реакции по компоненту **B** (рис. 4). Аналогичный эксперимент, проведённый в присутствии комплекса $\text{ВН}_3 \cdot \text{SMe}_2$ в качестве гидроборирующего реагента показывает быстрое образование циклопропилборана **21**, концентрация которого остается неизменной при нагревании в течение 1 ч при 100 °С.

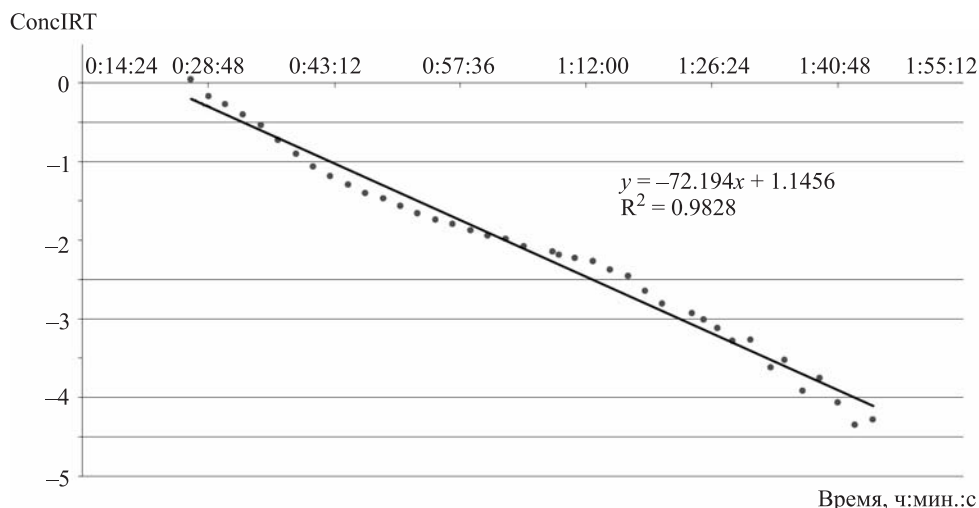


Рис. 4. Кинетический плот реакции перегруппировки циклопропилборана **18** (компонент **B**) при 100 °С, полученный из спектров ConcIRT реакционной смеси

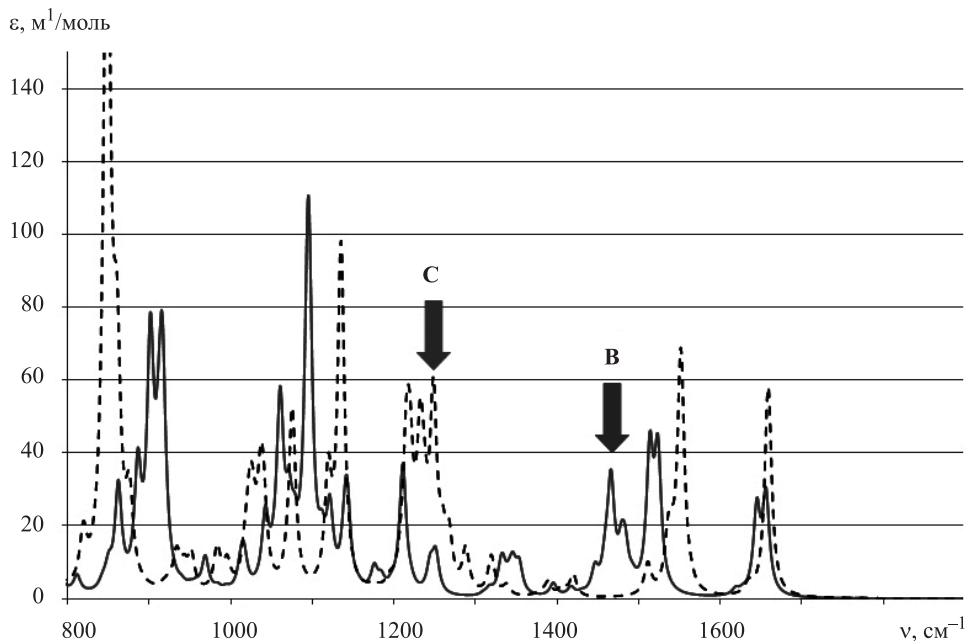


Рис. 5. Теоретические ИК спектры соединений **19** (пунктир) и **20** (сплошная линия): область "отпечатков пальцев", рассчитанная для газовой фазы. Стрелками помечены специфические полосы поглощения, обсуждаемые в тексте

Квантово-химические расчёты осуществляли с использованием программного пакета Gaussian 03 [70]. Пространственное строение молекул циклопропилборана **19** и боретана **20** было оптимизировано, после чего выполнили DFT моделирование соответствующих вибрационных частот (B3LYP/6-31G*). Вибрационные спектры были симулированы для газовой фазы (рис. 5), без учёта температурных эффектов, влияния растворителей, а также возможных конформационных изменений. Тем не менее как полученные экспериментально ConcIRT-спектры (рис. 2), так и симулированные ИК спектры (рис. 5) содержат наборы полос поглощения в области "отпечатков пальцев", на основании которых удалось отнести структуру циклопропилборана **19** к компоненту **B** (рис. 5, группа полос **B**), а структуру боретана **20** – к компоненту **C** (рис. 5, группа полос **C**). Анализ расчётных вибрационных мод показал, что полосы группы **A** соответствуют ножничным колебаниям C–H связей малого цикла в структуре **19** (рис. 6), в то время как полосы группы **C** можно приписать симметричным и несимметричным маятниковым колебаниям четырёхчленного цикла боретана (рис. 7).

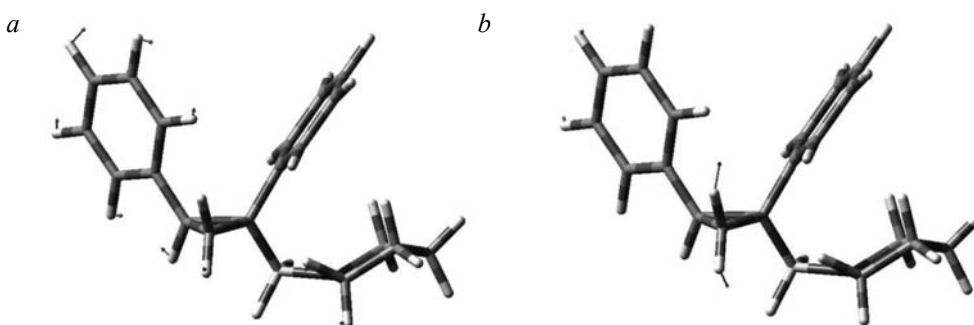


Рис. 6. Векторы смещения и частот колебаний, соответствующие частотам 1479 см^{-1} (a) и 1447 см^{-1} (b), в расчётном ИК спектре соединения **19**. Частоты принадлежат группе полос поглощения, помеченной буквой **B** на рис. 5

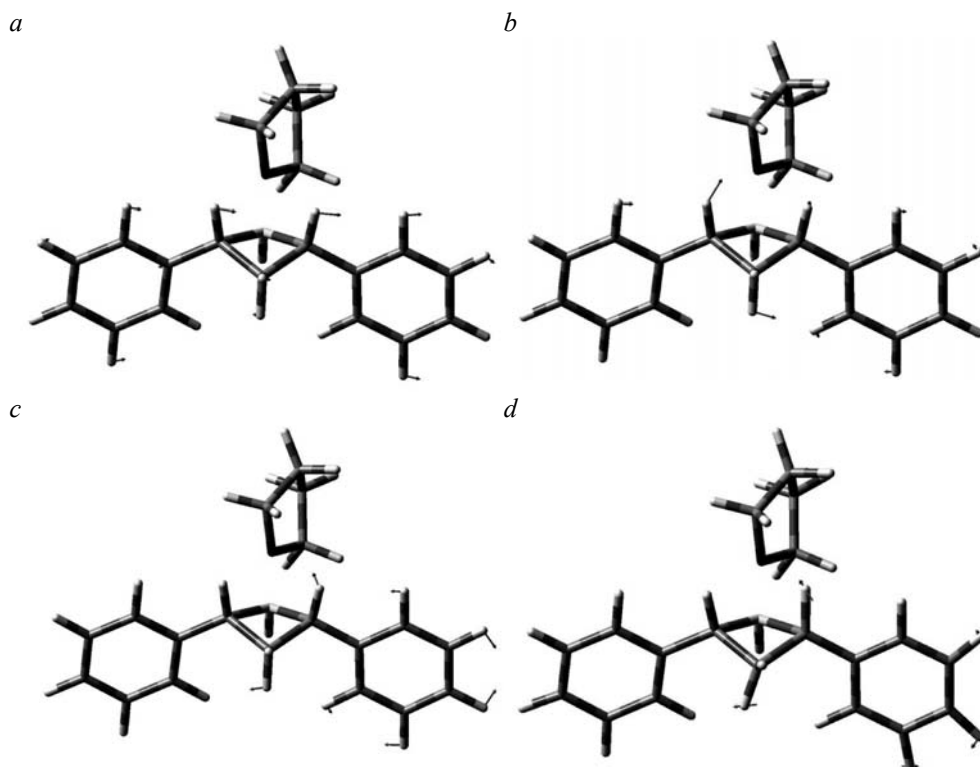


Рис. 7. Векторы смещения и частоты колебаний, соответствующие частотам 1249 (a), 1233 (b), 1220 (c) и 1216 cm^{-1} (d), в расчётном ИК спектре соединения **20**. Частоты принадлежат группе полос поглощения, помеченной буквой С на рис. 5

Работа выполнена при финансовой поддержке Канзасского университета и Центра экологически чистого катализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. N. J. Demjanow, *Ber.*, **40**, 4393 (1908).
2. P. A. S. Smith, D. R. Baer, *Org. React.*, **11**, 157 (1960).
3. P. Campomanes, M. I. Menendez, T. L. Sordo, *J. Org. Chem.*, **68**, 6685 (2003).
4. H. H. Wasserman, R. E. Cochoy, M. S. Baird, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2375 (1969).
5. Z. Chen, H. Jiao, A. Hirsch, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 4309 (2002).
6. N. S. Lokbani-Azzouz, A. Boucekkine, J.-Y. Saillard, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **664–665**, 183 (2003).
7. V. S. Mastryukov, J. E. Boggs, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **338**, 235 (1995).
8. R. E. Davies, A. Ohno, *Tetrahedron*, **24**, 2063 (1968).
9. M. Buhl, P. v. R. Schleyer, M. A. Ibrahim, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2466 (1991).
10. W. Schacht, D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.*, **339**, 33 (1988).
11. C. Pues, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.*, **43**, 275 (1988).
12. B. Glaser, E. Mayer, H. Noeth, W. Rattay, U. Z. Wietelmann, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.*, **43**, 449 (1988).
13. A. Tapper, T. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.*, **122**, 595 (1989).
14. M. Enders, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.*, **125**, 1981 (1992).
15. M. Enders, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 606 (1992).

16. E. P. Mayer, H. Noeth, *Chem. Ber.*, **126**, 1551 (1993).
17. A. Hergel, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 1247 (1994).
18. M. E. Gurskii, I. D. Gridnev, A. V. Buevich, Yu. N. Bubnov, *Organometallics*, **13**, 4658 (1994).
19. I. D. Gridnev, A. Meller, *J. Org. Chem.*, **63**, 3599 (1998).
20. K. M. Knapp, B. Goldfuss, P. Knochel, *Chem.–Eur. J.*, **9**, 5259 (2003).
21. R. Koster, S. Arora, P. Binger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **8**, 205 (1969).
22. H. E. Zimmerman, J. M. Nuss, A. W. Tantillo, *J. Org. Chem.*, **53**, 3792 (1988).
23. М. А. Рубин, М. С. Бэрд, И. Г. Болесов, *Журн. орган. химии*, **33**, 966 (1997).
24. По асимметрическому гидроборированию циклопропеннов, катализируемому хиральными комплексами родия, см.: M. Rubina, M. Rubin, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7198 (2003).
25. *ConcIRTTM Opus I*; Mettler Toledo iC IR, v.2.0.
26. R. Köster, *Angew. Chem.*, **72**, 626 (1960).
27. G. Zweifel, K. Nagase, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 183 (1962).
28. E. Breuer, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4164 (1969).
29. H. C. Brown, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6682 (1971).
30. H. C. Brown, G. G. Pai, R. G. Naik, *J. Org. Chem.*, **49**, 1072 (1984).
31. D. E. Young, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3497 (1969).
32. H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1433 (1966).
33. H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1504 (1960).
34. H. C. Brown, *Tetrahedron*, **12**, 117 (1961).
35. J. C. Colberg, A. Rane, J. Vaquer, J. A. Soderquist, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6065 (1993).
36. R. Köster, W. Schuessler, M. Yalpani, *Chem. Ber.*, **122**, 677 (1989).
37. Ю. Н. Бубнов, М. Е. Гурский, А. И. Грандберг, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2625 (1987).
38. A. de Klerk, S. W. Hadebe, J. R. Govender, D. Jaganyi, A. B. Mzinyati, R. S. Robinson, N. Xaba, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 400 (2007).
39. L. D. Field, S. P. Gallagher, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 6125 (1985).
40. M. M. Midland, J. E. Petre, S. A. Zderic, A. Kazubski, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 528 (1982).
41. M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2541 (1961).
42. B. M. Mikhailov, Yu. N. Bubnov, S. A. Korobeinikova, *J. Prakt. Chem.*, **312**, 998 (1970).
43. R. Contreras, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, **205**, 15 (1981).
44. J. Garcia, B. M. Kim, S. Masamune, *J. Org. Chem.*, **52**, 4831 (1987).
45. R. P. Short, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1892 (1989).
46. M. T. Reetz, F. Kunisch, P. Heitmann, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 4721 (1986).
47. M. T. Reetz, *Pur. Appl. Chem.*, **60**, 1607 (1988).
48. T. E. Cole, T. Gonzalez, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 8487 (1997).
49. P. Paetzold, H.-U. Meier, H. Schwan, C. von Plotho, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.*, **43**, 1676 (1988).
50. W. Einholz, G. Frey, W. Haubold, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.*, **44**, 47 (1989).
51. S. Masamune, B. M. Kim, J. S. Petersen, T. Sato, S. J. Veenstra, T. Imai, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4549 (1985).
52. T. Imai, T. Tamura, A. Yamamuro, T. Sato, T. A. Wollmann, R. M. Kennedy, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7402 (1986).
53. F. Lhermitte, P. Knochel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 2460 (1998).
54. B. Wrackmeyer, B. Schwarze, W. Milius, *J. Organomet. Chem.*, **489**, 201 (1995).
55. B. Wrackmeyer, B. Schwarze, *J. Organomet. Chem.*, **534**, 207 (1997).
56. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Тутурская, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1127 (1959).
57. Б. М. Михайлов, В. Ф. Позднев, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1698 (1962).

58. Б. М. Михайлов, В. Ф. Позднев, В. Г. Киселев, *Докл. АН СССР*, **151**, 577 (1963).
59. R. W. Alder, Z. Jin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 657 (1996).
60. G. E. Herberich, U. Englert, C. Ganter, L. Wesemann, *Chem. Ber.*, **125**, 23 (1992).
61. G. E. Herberich, U. Eigendorf, C. Ganter, *J. Organomet. Chem.*, **402**, C17 (1991).
62. По химии бориранов, см.: I. V. Shcherbakova, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, A. Padwa (Ed.), Elsevier, 1996, vol. 1A, p. 333–346.
63. P. Willershausen, G. Schmidt-Lukasch, C. Kybart, J. Allwohn, W. Massa, M. L. McKee, P. v. R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 1384 (1992).
64. S. E. Denmark, K. Nishide, A. M. Faucher, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6675 (1991).
65. По гидроборированию циклопропана, сопровождающемуся раскрытием малого цикла, см.: W. A. G. Graham, F. G. A. Stone, *Chem. Ind. (London)*, 1096 (1957).
66. B. Rickborn, S. E. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3940 (1971).
67. H. Li, P. N. P. Rao, A. G. Habeeb, E. E. Knaus, *Drug Develop. Res.*, **57**, 6 (2002).
68. M. Uchiyama, S. Furumoto, M. Saito, Y. Kondo, T. Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11425 (1997).
69. G. Bartoli, M. Bosco, E. Marcantoni, M. Massaccesi, S. Rinaldi, L. Sambri, *Eur. J. Org. Chem.*, 4679 (2001).
70. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. J. Gonzalez, A. Pople, *Gaussian 03, Revision B.05*, Gaussian Inc., Pittsburgh, 2003.

Канзасский университет
и Центр экологически чистого катализа,
1251 Веско Холл Драйв, Лоуренс KS 66045, США
e-mail: mrubin@ku.edu

Поступило 1.06.2011