

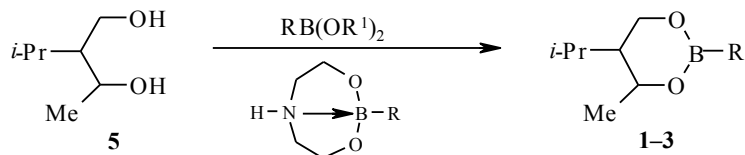
В. В. Кузнецов

КОНФОРМАЦИОННЫЙ СОСТАВ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ 2-АЛКИЛ-4-МЕТИЛ-5-ИЗОПРОПИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНОВ

С помощью спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C проведено конфигурационное отнесение смеси стереоизомеров 2-алкил-4-метил-5-изопропил-1,3,2-диоксаборинанов с различным соотношением *цис*- и *транс*-форм; показано, что они различаются конфигурацией атома $\text{C}_{(4)}$ кольца. Результаты расчетов оптимальной геометрии методами ММ+ и АМ1 свидетельствуют о высокой конформационной гибкости молекул обоих изомеров, пребывающих в равновесной смеси конформеров софы и семейства полукресел.

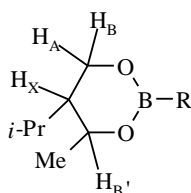
Ключевые слова: 1,3,2-диоксаборинаны, конформационный анализ.

Конформационное поведение молекул циклических эфиров борных кислот в значительной мере определяется электронным обменом по связям В–О, вследствие чего для 2-, 5- и 2,5-замещенных 1,3,2-диоксаборинанов наиболее стабилен конформер софы, отличающийся максимальной степенью взаимодействия *n*-электронных пар атомов кислорода и вакантной орбитали бора [1–6]. Однако в случае несимметрично замещенных производных (4-алкил- либо 4,5-диметиланалоги [7–9]) возможно искажение этой формы и появление семейства полукресел. Целью настоящей работы являются продолжение исследования стереохимии шестичленных циклических борных эфиров с несколькими хиральными центрами в углеродной части кольца и изучение конформационного состава стереоизомеров 2-алкил-4-метил-5-изопропил-1,3,2-диоксаборинанов **1–3** в сравнении с модельным 2,5-диизопропил-1,3,2-диоксаборинаном (**4**) с экваториальным заместителем у атома $\text{C}_{(5)}$ методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C в сочетании с данными расчетов оптимальной геометрии с помощью эмпирического (ММ+ [10]) и полуэмпирического (АМ1 [11, 12]) приближений в рамках программного обеспечения HyperChem 5.02 [13].



1 R = Me, **2** R = *i*-Pr, **3** R = *i*-Bu

Соединения **1–4** получены перэтерификацией ациклических эфиров соответствующих алкилборных кислот либо (N–В)-пергидро-2-алкил-1,3-диокса-6-аза-2-борацинов 2-изопропил-1,3-бутандиолом (**5**) либо 2-изопропил-1,3-пропандиолом [1, 14].

Спектры ЯМР ^1H 2-алкил-4-метил-5-изопропил- и 2,5-диизопропил-1,3,2-диоксаборинанов 1–4

Соединение*	Химические сдвиги, δ , м. д.							КССВ, J , Гц			
	H_A	H_B	$\Delta\delta_{AB}$	$\text{H}_{B'}$	H_X	$\text{C}_{(4)}-\text{CH}_3$	$\text{C}_{(5)}-(\text{CH}_3)_2$	$^3J_{AX}$	$^3J_{BX}$	$^3J_{B'X}$	$^4J_{BX}$
<i>цис</i> -1	3.62	3.88	0.26	4.13		1.10	0.84; 0.83	11.3	5.1	5.2	1.2
<i>транс</i> -1	3.70	3.86	0.16	3.90	1.31	1.20	0.91; 0.78	8.5	4.2	10.7	–
<i>цис</i> -2	3.64	3.89	0.25	4.14		1.10	0.84; 0.83	11.1	5.0	5.1	1.2
<i>транс</i> -2	3.72	3.86	0.17	3.92	1.31	1.20	0.92; 0.80	8.6	4.1	10.6	–
<i>цис</i> -3	3.69	3.94	0.25	4.17		1.11	0.86; 0.85	11.5	5.0	5.1	1.2
<i>транс</i> -3	3.75	3.92	0.17	3.97	1.31	1.21	0.93; 0.81	8.6	4.1	10.7	
4	3.43	3.83	0.40	–	1.30	–	0.75	10.0	4.5	–	–

* Сигнал протонов изопропильного заместителя у атома бора соединений **2** и **4** проявляется в виде аномального синглета; причины этого эффекта подробно рассматриваются в работах [1, 18, 19].

Для повышения достоверности конфигурационного отнесения изомеров соединений **1–3** и корректной оценки стереохимии их образования были использованы образцы диола **5** с соотношением *эритро*- и *трео*-форм 70:30 (**5a**) [15, 16] и 39:61 (**5b**) [17].

Параметры спектров ЯМР ^1H смеси стереоизомеров соединений **1–3**, а также модельного эфира **4** [1, 2] представлены в табл. 1. Значения КССВ $^3J_{AX}$ и общее для изомеров исследуемых эфиров значение химического сдвига протона H_X , практически совпадающее с наблюдаемым в спектре эфира **4**, свидетельствуют об экваториальной во всех случаях ориентации изопропильного заместителя у атома $\text{C}_{(5)}$. В то же время значения КССВ $^3J_{BX}$ и различие химических сдвигов протонов группы $\text{C}_{(4)}-\text{CH}_3$ указывают на то, что обсуждаемые изомеры различаются конфигурацией атома $\text{C}_{(4)}$. Опираясь на значения вицинальной КССВ и интегральной интенсивности соответствующих групп сигналов, можно отметить, что преобладающие изомеры эфиров **1–3**, полученных из диола **5a**, и минорные изомеры этих соединений, синтезированных из диола **5b**, относятся к *цис*-производным и содержат аксиальную метильную группу у $\text{C}_{(4)}$; дополнительным подтверждением этого является наличие дальнего спин-спинового взаимодействия экваториальных ядер H_B и $\text{H}_{B'}$ (составляют *W*-систему, $^4J = 1.2$ Гц), отсутствующее у *транс*-изомеров. Согласно данным интегральной

интенсивности сигналов протонов $C_{(4)}-CH_3$ соотношение *цис*- и *транс*-изомеров соединений **1–3** составляет 78:22 (из диола **5a**) и 34:66 (из диола **5b**); по данным ГЖХ, оно равно 74:26 и 36:64 соответственно. Таким образом, вопреки данным работ [14, 20, 21] необходимо признать стереоспецифичность реакции образования эфиров **1–3**: из *трео*-изомера диола **5** в ходе переэтерификации борного субстрата получается только *транс*-, а из *эритро*- только *цис*-изомер соответствующего 1,3,2-диоксаборинана. Аналогичная закономерность проявляется и при образовании 4,5-диалкил-1,3-диоксанов [15, 16], а также 2,4,5-замещенных 1,3,2-диоксаборинанов с различными по характеру заместителями в углеродной части кольца [22–24].

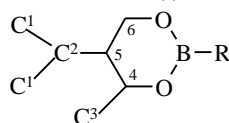
Из других отличительных особенностей спектров ЯМР 1H исследуемых соединений следует отметить более ярко выраженную у *транс*-изомеров анизохронность протонов *гем*-диметильных групп изопротильного заместителя у $C_{(5)}$ ($\Delta\delta$ 0.12–0.13 м. д.) из-за диастереотопности, обусловленной присутствием хиральных центров $C_{(4)}$ и $C_{(5)}$, а также меньшую по сравнению с *цис*-изомерами неэквивалентность протонов H_A и H_B (табл. 1) – главным образом, за счет низкопольного смещения сигнала протона H_A .

Выводы по конфигурационному отнесению подтверждаются данными ЯМР ^{13}C (табл. 2). Основные различия спектров *цис*- и *транс*-производных связаны с химическим сдвигом углерода метильного заместителя у атома $C_{(4)}$ (C^3), а также более заметной у *транс*-изомеров анизохронностью ядер углерода метильных групп изопропила у $C_{(5)}$ (C^1). В то же время химические сдвиги метинового углерода C^2 достаточно близки к наблюдаемому значению в спектре модельного эфира **4**, что свидетельствует об одинаковой во всех случаях ориентации изопротильной группы. Соотношение *цис*- и *транс*-изомеров, по данным интегральной интенсивности сигналов ядер C^3 , C^4 , C^5 и C^6 , соответствует данным ГЖХ и ЯМР 1H .

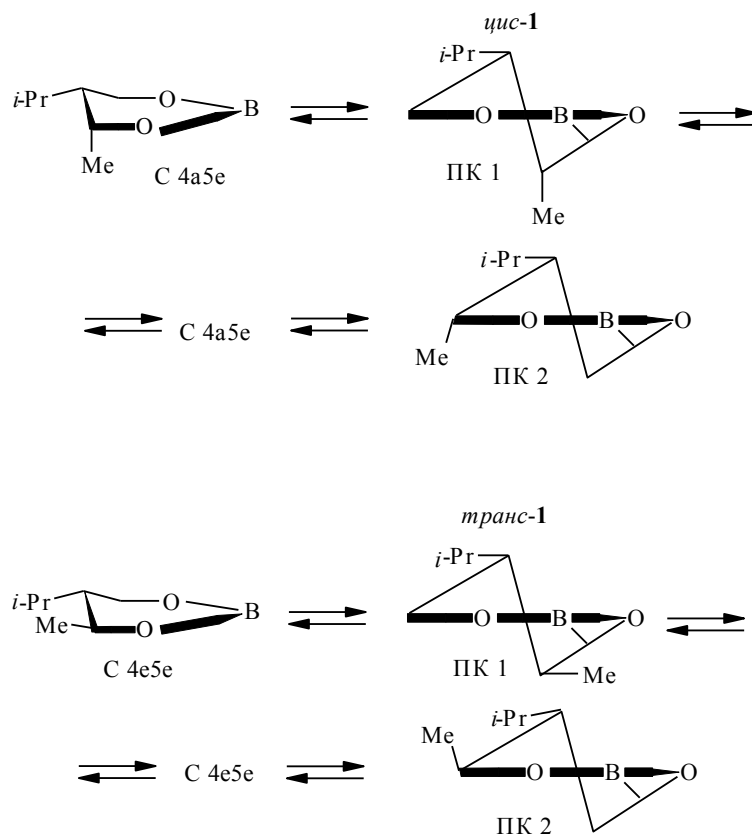
Известно, что *цис*- и *транс*-изомеры 4-метил-5-изопропил-1,3-диоксана различаются конфигурацией атома $C_{(5)}$ [15, 16], тогда как конфигурационная характеристика эфиров **1–3**, аналогичная наблюдаемой для стереоизомеров 2,2,4-триметил-5-изопропил-1,3-диокса-2-силациклогексана [25], связана с изменением ориентации заместителя у $C_{(4)}$. Это обусловлено

Т а б л и ц а 2

Спектры ЯМР ^{13}C соединений **1, 3, 4**

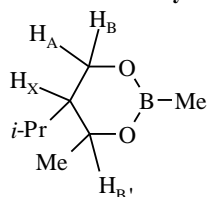


Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д.					
	C^1	C^2	C^3	C^4	C^5	C^6
<i>цис</i> - 1	20.37; 20.66	26.89	16.45	61.13	46.25	68.03
<i>транс</i> - 1	21.02; 21.50	26.30	17.54	60.84	47.51	69.65
<i>цис</i> - 3	20.24; 20.61	26.87	16.55	60.97	46.23	67.73
<i>транс</i> - 3	20.97; 21.54	26.19	17.62	60.53	47.52	68.33
4	19.96	26.93	–	64.57	42.49	64.57



Изменение полной энергии (ΔE) *цис-1* при повороте группы *i-Pr* на 360° составляет 6.4 (AM1) и 7.1 ккал/моль (ММ+); соответствующие значения энергии для *транс-1* равны 6.0 и 8.6 ккал/моль. Величину ΔE , строго говоря, нельзя рассматривать как барьер вращения изопробильной группы, поскольку при этом меняется конформация и самого кольца. Нетрудно видеть, что диапазоны изменения ΔE при конформационных превращениях *цис-* и *транс-*изомеров практически одинаковы. Равновесному конформеру (главный минимум) в обоих случаях отвечает софа при угле φ 180° для *цис-1* и 287° для *транс-1*. Для каждого изомера существует также по два локальных минимума и максимума. Эти точки, а также восходящие и нисходящие участки кривых соответствуют непрерывно меняющемуся набору различных модификаций полукресла либо искаженной софы. Симметричная кривая изменения энергии модельного эфира **4** также включает глобальный минимум, отвечающий софе (φ 180°); остальные точки занимают представители семейства полукресел.

Пределы изменения рассчитанных значений вицинальных КССВ в ходе конформационного равновесия молекул стереоизомеров эфира 1



Конфигурация	Торсионные углы τ , град. (AM1)			КССВ, J Гц		
	τ_{AX}	τ_{BX}	$\tau_{B'X}$	${}^3J_{AX}$	${}^3J_{BX}$	${}^3J_{B'X}$
<i>цис</i> -1	180–172.9	57.7–50.8	58.3–48.7	11.4–11.2	4.8–3.8	4.8–3.6
<i>транс</i> -1	178.7–165.9	57.0–44.0	179.1–142.9	11.4–10.8	5.7–3.9	10.8–7.6

Результаты расчета указывают на конформационную неоднородность *цис*- и *транс*-изомеров 2-алкил-4-метил-5-изопропил-1,3,2-диоксаборианов, а также модельного эфира 4. Представляло интерес оценить пределы изменения вицинальных КССВ при указанных конформационных превращениях исследуемых соединений на примере эфира 1, используя известную модификацию уравнения Карплуса [26] и данные по электроотрицательности [27], а также торсионные углы τ между соответствующими протонами (данные оптимальной геометрии AM1). Согласно полученным результатам (табл. 3), несмотря на определенное несовершенство параметризации использованного уравнения и отсутствие поправки на влияние среды (все расчеты проводились для изолированной молекулы в вакууме), экспериментальные КССВ (табл. 1) находятся либо в интервалах соответствующих расчетных значений, либо вблизи их границ. Это свидетельствует о высокой конформационной гибкости молекул эфиров 1–3, предполагающей подобно другим шестичленным циклическим системам [28–30] существование вблизи точки минимума заметных количеств геометрически неидентичных форм.

Данные настоящего исследования дополняют сведения по стереохимии несимметрично замещенных 1,3,2-диоксаборианов и открывают возможность прогнозирования конформационного состава молекул этих веществ с несколькими хиральными центрами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ методом ГЖХ проводили на хроматографе Цвет-126 с пламенно-ионизационным детектором, колонка 3000 × 4 мм, стационарные фазы: 5% OV-17 на носителе Chromaton N-Super и 5% DC-550 на носителе Chromaton N-AW-HMDS, газ-носитель аргон. Спектры ЯМР ${}^1\text{H}$ регистрировали на спектрометре Bruker AM-300 (300 МГц) для 10% растворов исследуемых образцов в CDCl_3 относительно TMS (внутренний стандарт); ЯМР ${}^{13}\text{C}$ – для 15% растворов образцов в CDCl_3 на том же приборе при естественном содержании изотопа ${}^{13}\text{C}$ и частоте 75 МГц в режиме преобразования Фурье.

2,4-Диметил-5-изопропил-1,3,2-диоксаборинан (1). Эквимолярные (0.01 моль) количества диизопропилового эфира метилборной кислоты и 2-изопропил-1,3-бутандиола кипятили в 100 мл бензола 2 ч, после чего растворитель удаляют, а остаток фракционировали при атмосферном давлении. Выход целевого соединения составляет 54%, т. кип. 178–180 °С.

Эфиры **2–4** описаны в работах [14, 31]. 2-Изопропил-1,3-бутандиол (**5**) с различным содержанием *эритро*- и *трео*-изомеров получают по методикам [15–17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. И. Грень, В. В. Кузнецов, *Химия циклических эфиров борных кислот*, Наукова думка, Киев, 1988, 160.
2. В. В. Кузнецов, К. С. Захаров, И. В. Петровский, А. И. Грень, *ХГС*, 1107 (1990).
3. В. В. Кузнецов, *ЖОХ*, **69**, 417 (1999).
4. В. В. Кузнецов, Е. А. Алексеева, *Журн. физ. химии*, **73**, 867 (1999).
5. В. В. Кузнецов, А. Р. Калюский, А. И. Грень, *ЖОрХ*, **31**, 439 (1995).
6. В. В. Кузнецов, С. А. Бочкор, *ХГС*, 1065 (1999).
7. В. В. Кузнецов, А. И. Грень, *ЖОХ*, **54**, 2263 (1984).
8. В. В. Кузнецов, Е. А. Алексеева, *Укр. хим. журн.*, **65**, 118 (1999).
9. В. В. Кузнецов, *ХГС*, 1176 (1999).
10. N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8124 (1977).
11. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
12. M. J. S. Dewar, C. Jie, E. G. Zoebisch, *Organometallics*, **7**, 513 (1988).
13. HyperChem 5.02. Trial version. <http://www.hyper.com>.
14. В. В. Кузнецов, А. И. Грень, *ХГС*, 994 (1989).
15. А. В. Богатский, Ю. Ю. Самитов, А. И. Грень, С. Г. Соболева, *ХГС*, 893 (1971).
16. A. V. Bogatskij, Ju. Ju. Samitov, A. I. Gren, S. G. Soboleva, *Tetrahedron*, **31**, 489 (1975).
17. А. В. Богатский, Н. Г. Лукьяненко, Л. Н. Лямцева, Т. Г. Тетерина, И. Василова, *ЖОрХ*, **17**, 1202 (1981).
18. В. В. Кузнецов, К. С. Захаров, А. И. Грень, *Теор. и эксперим. химия*, **20**, 742 (1984).
19. А. Р. Калюский, В. В. Кузнецов, А. И. Грень, *ХГС*, 1262 (1991).
20. В. В. Кузнецов, А. И. Грень, *ЖОрХ*, **19**, 1987 (1983).
21. В. В. Кузнецов, А. И. Грень, *ЖОХ*, **56**, 613 (1986).
22. В. В. Кузнецов, Е. А. Алексеева, А. И. Грень, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1297 (1996).
23. В. В. Кузнецов, Е. А. Алексеева, А. И. Грень, *ХГС*, 1291 (1995).
24. В. В. Кузнецов, Л. В. Спирихин, *ХГС*, 400 (1998).
25. В. В. Кузнецов, С. В. Гвоздик, С. А. Бочкор, А. Н. Новиков, Л. В. Спирихин, *ЖОХ*, **69**, 810 (1999).
26. P. L. Durette, D. Horton, *Org. Magn. Reson.*, **3**, 417 (1971).
27. M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4123 (1953).
28. О. В. Шишкин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2095 (1997).
29. O. V. Shishkin, *J. Mol. Struct.*, **447**, 217 (1998).
30. O. V. Shishkin, *J. Mol. Struct.*, **412**, 115 (1997).
31. В. В. Кузнецов, Деп. в ВИНТИ 14.10.83, № 5646-83; *РЖХим*, 5Ж 343 (1984).

Физико-химический институт
им. А. В. Богатского НАН Украины,
Одесса 65086
e-mail: physchem@paco.odessa.ua

Поступило в редакцию 06.12.99