

В. В. Кузнецов

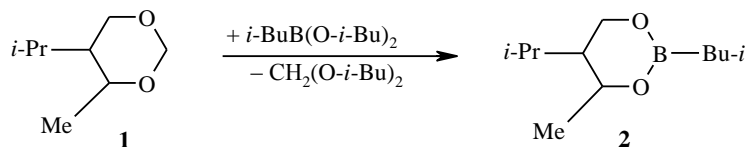
**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ
4-МЕТИЛ-5-ИЗОПРОПИЛ-1,3-ДИОКСАНА С ЭФИРАМИ
МОНОЗАМЕЩЕННЫХ БОРНЫХ КИСЛОТ**

Методом ГЖХ установлено, что в реакции 4-метил-5-изопропил-1,3-диоксана с диизобутиловым эфиром изобутилборной кислоты, которая приводит к образованию соответствующего 1,3,2-диоксаборинана, реакционная способность *цис*-изомера выше, чем *транс*-формы. Для исследуемого взаимодействия с участием модельных производных борных кислот диоксиборана и диметилового эфира метилборной кислоты оценка энергии промежуточных ионов методом АМ1 показала, что одной из вероятных причин наблюдаемой закономерности является более низкий барьер превращения промежуточной биполярной структуры *цис*-производного на стадии образования эндоциклической связи В–О.

Ключевые слова: 1,3,2-диоксабораны, 1,3-диоксаны, триалкилбораты.

Изучение взаимопревращения шестичленных 1,3- и 1,3,2-гетероциклов позволяет оценить сравнительную термодинамическую стабильность этих соединений и проследить за стереохимией образования и раскрытия кольца [1]. Ранее [2–6] было показано, что 1,3-диоксаны, взаимодействуя с ациклическими борными эфирами, превращаются в соответствующие 1,3,2-диоксаборинаны. Целью настоящей работы является изучение особенностей этого взаимодействия на примере реакции 4-метил-5-изопропил-1,3-диоксана (**1**) (смесь *цис*- и *транс*-изомеров) с ациклическими производными борных кислот.

Методом ГЖХ показано, что продуктами реакции диоксана **1** с диизобутиловым эфиром изобутилборной кислоты являются 2-изобутил-4-метил-5-изопропил-1,3,2-диоксаборинан (**2**) и диизобутилформаль.



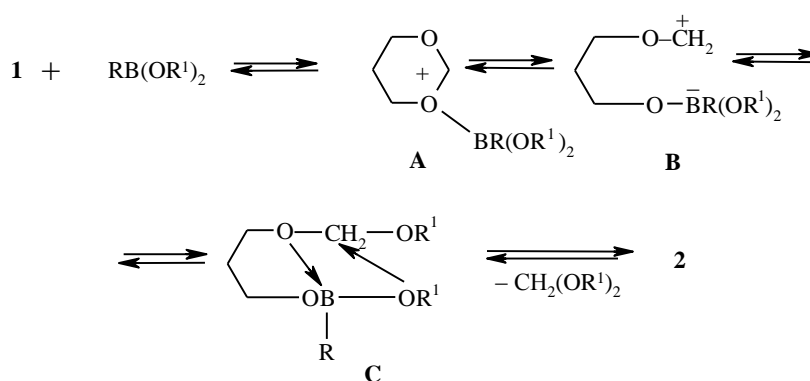
С целью подробного анализа динамики изменения стереоизомерного состава соединений **1** и **2** в ходе реакции исследовались превращения двух образцов формаль **1** с соотношением *цис*- и *транс*-изомеров 60:40 (**1a**) [7] и 39:61 (**1b**) [8]. Через 24 ч после начала реакции степень конверсии формаль **1** в циклический эфир **2** (ГЖХ) была относительно невелика

Изменение стереоизомерного состава исходных и конечных соединений
в ходе реакции 4-метил-5-изопропил-1,3-диоксана с диизобутиловым эфиром
изобутилборной кислоты

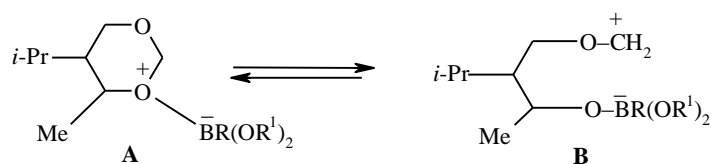
Исходное соединение	Положение на координате реакции	<i>цис</i> -1 : <i>транс</i> -1	<i>цис</i> -2 : <i>транс</i> -2	1 : 2
1a	До начала реакции	60 : 40	–	100 : 0
	Через 24 ч без катализатора	45 : 55	67 : 33	85 : 15
	Через 30 мин нагрева с ZnCl ₂	37 : 63	65 : 35	12 : 88
	Через 30 мин нагрева с эфиром BF ₃	47 : 53	63 : 37	14 : 86
1b	До начала реакции	39 : 61	–	100 : 0
	Через 24 ч без катализатора	11 : 89	47 : 53	71 : 29
	Через 30 мин нагрева с ZnCl ₂	9 : 91	55 : 45	11 : 89
	Через 30 мин нагрева с эфиром BF ₃	11 : 89	37 : 63	9 : 91

(табл. 1). При этом соотношение *цис*- и *транс*-изомеров соединений **1** и **2** однозначно указывают на более высокую скорость превращения *цис*-**1** по сравнению с *транс*-**1**. Добавка каталитических количеств ZnCl₂ либо BF₃·OEt₂ увеличила степень конверсии формала **1**, однако и в этих условиях реакционная способность *цис*-**1** оставалась более высокой, чем у *транс*-формы (в ходе контрольного эксперимента было показано, что конфигурационная изомеризация диоксана **1** и боринана **2** под действием катализатора не происходит).

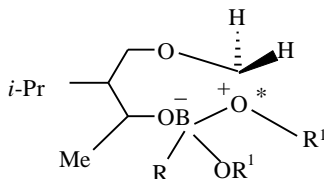
Для объяснения возможных причин наблюдаемой закономерности в настоящей работе с помощью метода ССП МО ЛКАО в параметризации AM1 [9, 10] исследован механизм реакции диоксана **1** с модельными производными борных кислот: диоксидбораном и диметиловым эфиром метилборной кислоты. Согласно установленным ранее закономерностям [4–6], вероятный путь реакции включает стадию координации ацетального кислорода по атому бора с образованием комплекса **A**, медленно изомеризующегося в ион **B**, который, отщепляя молекулу ациклического формала, через соединение **C** превращается в конечный эфир **2**.



Согласно результатам расчета энергии наиболее стабильных форм ионов **A** и **B** с полной оптимизацией геометрии оптимальному пути реакции соответствует комплекс **A** с экваториальной борильной группой у атома O³ кольца, превращающийся в соответствующий ион **B**.



Устойчивость альтернативных ($B-O^1$) производных **A** и **B** меньше на 2–3 ккал/моль. Главному минимуму энергии структуры **B** отвечает конформер со сближенными ацетальным и борноэфирным фрагментами.



Длина связи $B-O^*$ (1.91–2.08 Å) заметно превышает наблюдаемую в соединениях с sp^3 -гибридным атомом бора (1.44–1.59 Å [1]), а расстояние между атомами C^+ и O^* составляет 1.42–1.44 Å, приближаясь к длине ковалентной связи $C-O$ в циклических борных эфирах [1]; при этом карбокатионный центр имеет не плоскую, а пирамидальную конфигурацию. Нетрудно видеть (табл. 2), что при наблюдаемой более высокой реакционной способности *цис*-**1** относительная стабильность иона **B** (ΔE_{AB}) для реакции *транс*-**1** с каждым из борных субстратов выше, чем для *цис*-**1**. Это означает, что структуру **B** нельзя рассматривать как близкую к переходному состоянию, поскольку она обладает характерными свойствами промежуточного соединения на координате реакции; соответственно ΔE_{AB} не равна энергии активации. С другой стороны, согласно данным расчета, различия в стабильности для наиболее устойчивых конформеров *цис*- и *транс*-изомеров диоксана **1** невелики (0.9 ккал/моль в пользу *цис*-**1**). Для конечного 1,3,2-диоксаборинана с водородом либо группой Me у атома бора это значение еще меньше (0.1 ккал/моль в пользу *транс*-изомера [11]). С учетом всего сказанного, более высокую скорость реакции *цис*-**1** с ациклическим борным эфиром можно связать либо с более низкой энергией активации этой реакции, либо, допуская, что значения ΔE^* для обоих изомеров близки, с более низким барьером на пути превращения иона *цис*-**B** (из-за менее глубокого локального минимума) в конечный продукт **2**.

Т а б л и ц а 2

Расчетные значения энергии промежуточных ионов **A** и **B** (ккал/моль) для реакции 4-метил-5-изопропил-1,3-диоксана с модельными производными борных кислот

R	R ¹	Конфигурация	$-E_A$	$-E_B$	$-\Delta E_{AB}$
		<i>цис</i> -	3021.7	3014.1	7.6
		<i>транс</i> -	3020.4	3014.3	6.5
		<i>цис</i> -	3826.7	3818.7	8.0
Me	Me	<i>транс</i> -	3826.5	3823.3	3.2

Полученные результаты соответствуют данным относительной реакционной способности *цис*- и *транс*-изомеров диоксана **1** при взаимодействии с этилбордихлоридом [12] и свидетельствуют о достаточно заметном влиянии конфигурации на ход гетеролитических превращений стереоизомерных формалей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ методом ГЖХ проводили на хроматографе Цвет-126 с пламенно-ионизационным детектором, колонка 3000 × 4 мм, стационарная фаза 5% OV-17 на носителе Chromaton N-Super, газ-носитель аргон. Количественные соотношения между 1,3-диоксаном **1** и 1,3,2-диоксаборинаном **2** определяли методом внутренней нормировки с калибровочными коэффициентами, установленными согласно [13]. Необходимый свидетель – циклический борный эфир **2** – получали встречным синтезом по методике [14]. Его конфигурационное отнесение выполнено в работе [11]. Точность определения соотношения стереоизомеров соединений **1** и **2** методом ГЖХ ±3% [13]. Синтез исходного 1,3-диоксана с различным соотношением *цис*- и *транс*-изомеров описан в работах [7, 8]. Расчетную часть исследования выполняли с помощью пакета HyperChem 5.02 [15].

Взаимодействие 1,3-диоксанов 1a,b с диизобутиловым эфиром изобутилборной кислоты. Эквимолярные количества (0.5 ммоль) исходных соединений перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч; после проведения ГЖХ анализа добавляли катализатор (2 мас.% ZnCl₂ либо эфирата трехфтористого бора) и смесь в течение 30 мин нагревали при 110 °С, после чего вновь анализировали методом ГЖХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. И. Грень, В. В. Кузнецов, *Химия циклических эфиров борных кислот*, Наукова думка, Киев, 1988, 160.
2. А. Б. Девекки, Г. С. Идлис, С. К. Огородников, *ЖОрХ*, **17**, 2238 (1981).
3. В. В. Кузнецов, А. И. Грень, *ДАН УССР. Сер. Б.*, № 1, 33 (1983).
4. А. В. Терещенко, В. В. Кузнецов, А. И. Грень, *ЖОХ*, **62**, 1107 (1992).
5. В. В. Кузнецов, А. В. Терещенко, А. И. Грень, *ХГС*, 160 (1995).
6. В. В. Кузнецов, А. В. Терещенко, А. И. Грень, *ЖОХ*, **66**, 270 (1996).
7. А. В. Богатский, Ю. Ю. Самитов, А. И. Грень, С. Г. Соболева, *ХГС*, 893 (1971).
8. А. В. Богатский, Н. Г. Лукьяненко, Л. Н. Лямцева, Т. Г. Тетерина, И. Василова, *ЖОрХ*, **17**, 1202 (1981).
9. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, I. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
10. M. J. S. Dewar, C. Jie, E. G. Zoebisch, *Organometallics*, **7**, 513 (1988).
11. В. В. Кузнецов, *ХГС*, в печати (2002).
12. В. В. Кузнецов, А. И. Грень, *ЖОрХ*, **22**, 2237 (1986).
13. Д. А. Вяхирев, А. Ф. Шушунова, *Руководство по газовой хроматографии*, Высшая школа, Москва, 1975, 129.
14. В. В. Кузнецов, Физико-химический ин-т АН УССР, Одесса, 1983. Деп. в ВИНТИ 14.10.83, № 5646-83.
15. HyperChem 5/02/ Trial Version, <http://www.hyper.com>.

Физико-химический институт
им. А. В. Богатского НАН Украины,
Одесса 270080
e-mail: physchem@paco.odess.ua

Поступило в редакцию 06.12.99