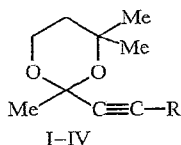


Т. П. Косулина, Ф. Х. Каратаева, В. Е. Заводник,
В. Г. Кульневич

О СТЕРЕОСТРОЕНИИ 2-ЭТИНИЛЗАМЕЩЕННЫХ
2,4,4-ТРИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНОВ

Методами ПМР и РСА показано, что шестичленный 1,3-диоксацикл 2-этинилзамещенных 2,4,4-триметил-1,3-диоксанов как в растворе, так и в твердом состоянии находится в конформации почти идеального кресла с аксиальным расположением этинильного заместителя.

Синтезированные нами ранее [1—3] 2-этинилзамещенные 2,4,4-триметил-1,3-диоксаны (I—IV) представляют интерес не только как предшественники α -ацетиленовых кетонов [3], но и как модели для изучения влияния заместителей в положениях 2 и 4 на конформацию шестичленного цикла.



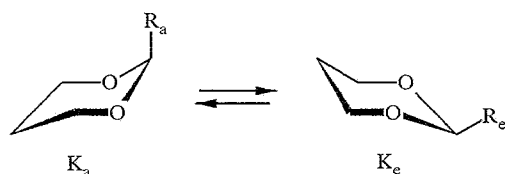
I R = Ph; II R = Me₂Si; III R = CH≡CSiMe₂;

IV R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{OC}(\text{Me})\text{C}\equiv\text{CSiMe}_2$

Пространственная структура соединений I—IV установлена методом ПМР. Параметры спектров представлены в табл. 1. Анализ значений химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия показывает, что все соединения данного ряда находятся в преимущественной конформации кресло, так как имеет место явление обращения химических сдвигов метиленовых протонов при атоме С(5) (табл. 1). Это объясняется, главным образом, эффектом смещения заряда [4], характерного для соединений с гетероатомами, несущими неподеленную электронную пару, причем высокополюсный сдвиг испытывает протон 5-Н_e, находящийся в *анти*-положении к гетероатому [5]. Следует отметить, что различие химических сдвигов аксиального и экваториального протонов в положении 5 и $\Delta\delta_{5a5e}$ несколько ниже, чем для аналогичных протонов 1,3-диоксана (-0,72 м. д.) [6] и составляет для соединения I 0,35 (CDCl₃) и 0,45 (CD₂Cl₂ + CCl₄), II — 0,40 (CCl₄), III — 0,16 (CCl₄), IV — 0,60 [(CD₃)₂CO] и 0,20 м. д. (CD₂Cl₂) (см. табл. 1). Уменьшение величины $\Delta\delta_{5a5e}$ связано с влиянием двух метиленовых групп, находящихся в β -положении относительно протонов 5-Н_a и 5-Н_e, причем β -эффект особенно значителен для аксиального протона. В 1,3-диоксанах экваториальная метильная группа сдвигает сигнал находящегося к ней в β -положении протона цикла в сильное поле на 0,4 м. д., вследствие чего обращение химических сдвигов аксиального и экваториального протонов в положении 5 может и не наблюдаться [6].

В случае метиленовых протонов Н_A и Н_B при атоме С(6) также наблюдается обращение констант ядерного магнитного экранирования и заметные величины $\Delta\delta_{\text{HAB}}$ (от 0,42 до 0,60 м. д., см. табл. 1), что является характерным признаком для 1,3-диоксанов, находящихся в конформации кресла [6]. Отнесение сигналов к аксиальному и экваториальному протонам сделано на основании анализа параметров четырехспиновой системы АВХУ и существенной разности в значениях КССВ $^3J_{\text{Aa}}$ (11,7...12,3 Гц) и $^3J_{\text{Ba}}$

(5,0...5,5 Гц) (табл. 1). При атоме $C_{(4)}$ протоны *гем*-диметильной группировки также испытывают обращение химических сдвигов с довольно большими величинами $\Delta\delta_{Me@Me}$ (-0,33 : -0,67 м. д.), при этом сигнал аксиального метила по сравнению с сигналом экваториального уширен за счет спин-спиновой взаимодействия с протоном 5- H_a . Обычно величина дальней КССВ ${}^4J_{HSS}$ составляет $\sim 0,8$ Гц [7], для соединения IV она равна 0,7 Гц (рис. 1). В принципе инверсия химических сдвигов протонов в положении 6 и *гем*-диметильной группировки при атоме $C_{(4)}$ в шестичленных гетероциклах используется в качестве критерия аксиального расположения заместителя при атоме $C_{(2)}$. В ряду соединений I—IV в этом положении имеются два заместителя: группа CH_3 и этинилсодержащий фрагмент. Многочисленные физико-химические исследования 2-метилзамещенных циклогексанов и 1,3-диоксанов показали, что в растворах реализуется двухкомпонентное равновесие идентичных конформационных структур: кресло-*a* (K_a) и кресло-*e* (K_e), причем доля аксиального конформера составляет 4% [8, 9].



Температурные исследования 5,5-диметил-1,3-диоксана с заместителем $C \equiv CH$ у атома $C_{(2)}$ цикла методом динамического ЯМР 1H и ${}^{13}C$ выявили предпочтительность кресло-аксиального конформера K_a с величиной ΔG_{283} в $(CD_3)_2CO$, равной 1,81 кДж/моль [10]. В этом случае (а также для соединений I—IV) причиной, вызывающей обращение химических сдвигов

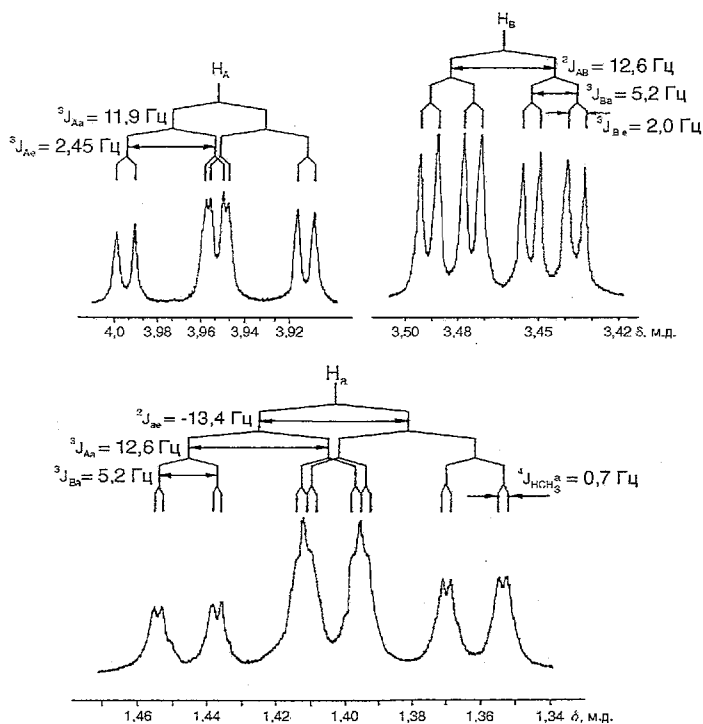


Рис. 1. Фрагменты спектра ПМР диметилбис[(2,4,4-триметил-1,3-диоксанил-2)этинил]силана, снятого в $(CD_3)_2CO$

протонов при атомах $C_{(4)}$ и $C_{(6)}$ могут служить магнитно-анизотропный и электрический эффекты аксиальной связи $C \equiv C$ в конформации кресла K_a , как и в сложных циклических эфирах сульфитов [7]. Тем не менее, согласно данным по влиянию растворителя на конформационное равновесие в растворах подобных соединений [10], нельзя исключить некоторый вклад формы K_e . Это подтверждается фактом изменения величин КССВ (геминальных и вицинальных) при смене растворителя для соединений I и IV (табл. 1).

На рис. 1 представлена часть спектра ЯМР 1H соединения IV, в которой находятся сигналы протонов при атомах $C_{(5)}$ (H_a) и $C_{(6)}$.

Область резонанса А,В-протонов представляет собой типичный спектр АВХУ системы, где значения КССВ строго стереоспецифичны в рамках кресловидной конформации 1,3-диоксановых систем [7]: $^2J_{AB} \sim ^3J_{Aa}$ (-12,6, 11,9 Гц), $^3J_{Ba} \sim 1/2 ^3J_{Aa}$ (5,2, 11,9 Гц), $^3J_{Ae} > ^3J_{Be}$ (2,45, 2,0 Гц). Более сложный вид мультиплета, принадлежащего протону 5- H_a , обусловлен его дальним спин-спиновым взаимодействием с протонами аксиальной метильной группы в положении 4 ($^4J_{HSSn3}$, 0,7 Гц). Значение $\Delta\delta_{AB}$, равное 0,5 м. д., выше, чем для 1,3-диоксана (0,34 м. д.), и несколько меньше аналогичной величины в циклогексане (0,55 м. д.) [6]. Значение геминальной константы $^2J_{AB} = -12,6$ Гц, исключительно чувствительное к стереохимии шестичленных гетероциклов, на 0,45 Гц меньше значения для метиленового фрагмента в циклогексане. Согласно известной теории [11], геминальная константа $^2J_{HH}$ во фрагментах CH_2X зависит от связей $C-H$ и относительного расположения неподеленной электронной пары X , которое связано с циклическим торсионным углом φ . Используя графическую зависимость $\Delta ^2J_{HH}$ от φ , можно оценить торсионный угол фрагмента, содержащего гетероатом с неподеленной электронной парой. В данном случае он равен $\sim 56^\circ$, т. е. углеродная часть цикла несколько уплощена по сравнению с циклогексаном (58°) [12], что, по данным работ [6, 13], является причиной понижения величины неэквивалентности химических сдвигов А,В-протонов (по сравнению с циклогексаном). Более точную оценку торсионных углов можно произвести с помощью R -фактора, поскольку его применение требует знания всех четырех КССВ $^3J_{HH}$. Вычисленные значения R -фактора [13] и соответствующие им торсионные углы, представленные в табл. 1, показывают структурную однородность соединений I—IV и находятся в хорошем согласии с данными РСА для 1,3-диоксанов [7].

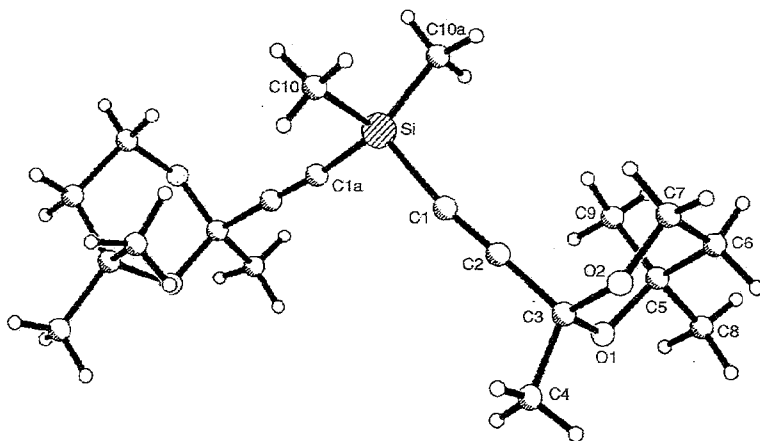


Рис. 2. Строение 1,3-диоксана IV, определенное методом РСА

Для подтверждения полученных данных и более детального изучения 2-этинилзамещенных 1,3-диоксанов с целью исследования конформации 1,3-диоксанового цикла и расположения относительно него этинильного

Данные спектров ПМР 2-этинилзамещенных 2,4,4-триметил-1,3-диоксанов

Соединение	Растворитель	Химические сдвиги, δ , м. д.								КССВ (J), Гц						R-фактор	Торсионный угол, φ
		2-Me	4-Me _a	4-Me _e	5-H _a	5-H _e	6-H _a	6-H _β	R	² J _{AB}	² J _{ae}	³ J _{Aa}	³ J _{Ae}	³ J _{Ba}	³ J _{Be}		
I	CDCl ₃	1,73	1,64	1,23	1,75	1,40	4,37	3,85	7,05	-12,3	-14,1	12,3	2,6	5,5	2,1	1,7735	55°00'
	CD ₂ Cl ₂ + CCl ₄	1,47	1,35	0,98	1,60	1,15	4,24	3,76	7,05	-11,9	—	11,9	2,7	5,1	2,0	1,7700	54°52'
II	CCl ₄	1,50	1,48	1,17	1,80	1,40	4,26	3,75	0,29	-11,7	-14,5	11,7	3,1	5,0	2,5	1,7530	54°50'
III	CCl ₄	1,23	1,16	0,90	1,06	0,90	4,00	3,40	0,05*	-11,7	-14,5	11,7	3,1	5,0	2,5	1,7530	54°50'
IV	(CD ₃) ₂ CO	1,22	1,17	0,83	1,40	1,15	3,90	3,40	0,20*	-12,6	-13,7	11,9	2,45	5,2	2,0	1,8100	55°20'
	CD ₂ Cl ₂	1,16	1,16	0,83	1,30	0,60	3,90	3,38	0,20*	-11,7	—	11,7	3,10	5,0	2,5	1,7530	54°50'

* Химический сдвиг протонов группировки SiMe₂.

Таблица 2

Координаты атомов в молекуле 1,3-диоксана IV ($\times 10^4$)

Атом	x	y	z
Si	7500(0)	5000(0)	1712(1)
O(1)	4943(1)	3581(1)	7358(2)
O(2)	5251(1)	3033(1)	4655(2)
C(1)	6860(2)	4395(1)	3594(4)
C(2)	6326(2)	3998(1)	4705(3)
C(3)	5679(1)	3501(1)	6108(5)
C(4)	6287(2)	3382(1)	7910(3)
C(5)	4077(2)	3560(1)	6118(4)
C(6)	3683(2)	3063(1)	4496(4)
C(7)	4515(2)	3046(1)	3105(4)
C(8)	4338(2)	4099(1)	4850(4)
C(9)	3335(2)	3478(1)	8039(5)
C(10)	8465(2)	4947(1)	-80(6)

Таблица 3

Длины связей (d) в молекуле 1,3-диоксана IV

Связь	d , Å	Связь	d , Å
Si—C(1)	1,835(2)	Si—C(10)	1,838(4)
Si—C(1a)	1,835(2)	Si—C(10a)	1,838(4)
O(1)—C(3)	1,416(3)	O(1)—C(5)	1,460(3)
O(2)—C(3)	1,411(2)	O(2)—C(7)	1,433(3)
C(1)—C(2)	1,196(2)	C(2)—C(3)	1,494(2)
C(3)—C(4)	1,512(4)	C(5)—C(6)	1,525(3)
C(5)—C(8)	1,524(3)	C(5)—C(9)	1,513(4)
C(6)—C(7)	1,501(4)		

Таблица 4

Валентные углы (ω) в молекуле 1,3-диоксана IV

Угол	ω (град.)	Угол	ω (град.)
C(1)—Si—C(10)	111,7(1)	C(1)—Si—C(1a)	107,4(1)
C(10)—Si—C(1a)	107,3(1)	C(1)—Si—C(10a)	107,3(1)
C(10)—Si—C(10a)	111,5(2)	C(1a)—Si—C(10a)	111,7(1)
C(3)—O(1)—C(5)	119,0(1)	C(3)—O(2)—C(7)	112,7(2)
Si—C(1)—C(2)	171,2(2)	C(1)—C(2)—C(3)	178,8(3)
O(1)—C(3)—O(2)	112,2(2)	O(1)—C(3)—C(2)	111,4(2)
O(2)—C(3)—C(2)	109,6(2)	O(1)—C(3)—C(4)	105,7(2)
O(2)—C(3)—C(4)	106,6(2)	C(2)—C(3)—C(4)	111,2(2)
O(1)—C(5)—C(6)	108,2(2)	O(1)—C(5)—C(8)	111,4(2)
C(6)—C(5)—C(8)	112,7(2)	O(1)—C(5)—C(9)	103,1(2)
C(6)—C(5)—C(9)	111,1(2)	C(8)—C(5)—C(9)	109,9(2)
O(5)—C(6)—C(7)	111,5(2)	O(2)—C(7)—C(6)	109,0(2)

фрагмента мы изучили молекулярно-кристаллическую структуру 1,3-диоксана IV методом РСА. Геометрия пространственной модели молекулы диметил-бис[(2,4,4-триметил-1,3-диоксанил-2)этинил]силана (IV) представлена на рис. 2. Координаты атомов, длины связей, величины валентных и торсионных углов показаны в табл. 2—5. Оба 2,4,4-триметил-1,3-диоксанил-2-этинильных фрагмента абсолютно идентичны, поэтому в дальнейшем обсуждении рассматривается один из них. В большинстве случаев межатомные расстояния и валентные углы соответствуют стандартным [14]. Исключение составляет система атомов Si—C(1)≡C(2)—C(3). Линейность этого фрагмента нарушена, так как углы Si—C_{sp}≡C_{sp} и C_{sp}≡C_{sp}—C_{sp3} равны 171,2° и 178,8° соответственно, а их изменение обусловлено стерическими напряжениями у тетракоординированного атома кремния. Это подтверждается также изменением длин связей. Если длина связи Si—C_{sp3} (равная 1,838 Å) близка к стандартному значению, то длина связей Si—C_{sp} (равная 1,835 Å) заметно (на 0,033 Å) увеличена по сравнению со связью метилэтинилсилана (*d*_{Si—C_{sp}} = 1,802 Å) [15]. Такое же удлинение связи Si—C_{sp} до 1,829 Å и 1,851 Å (*d*_{Si—C_{sp}} 0,020 и 0,049 Å) установлено методом РСА для молекул 1,8-бис-(триметилсилил)октатетраина [16] и бис[ди(третбутил)третбутиламино]силил-ацетилена [17].

1,3-Диоксановый цикл имеет конформацию слегка искаженного кресла (параметры складчатости [18] $S = -1,105$, $\theta = 6,41^\circ$, $\varphi_2 = 90,79^\circ$).

Таким образом, методом ЯМР ¹H и рентгеноструктурным исследованием для 2-этинилзамещенных 2,4,4-триметил-1,3-диоксанов I—IV установлено, что шестичленный диоксацикл имеет конформацию кресла с аксиальным расположением этинилсодержащего фрагмента у C(2) цикла.

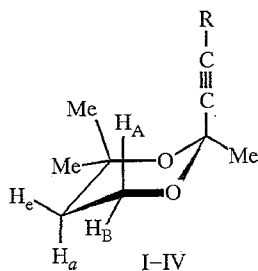


Таблица 5

Торсионные углы (τ) в молекуле 1,3-диоксана IV

Угол	τ (град.)	Угол	τ (град.)
C(10)—Si—C(1)—C(2)	-129,7	C(1)—C(2)—C(3)—O(2)	-96,8
C(1a)—Si—C(1)—C(2)	111,9	C(1)—C(2)—C(3)—C(4)	20,8
C(10a)—Si—C(1)—C(2)	-7,3	C(3)—O(1)—C(5)—C(6)	44,8
Si—C(1)—C(2)—C(3)	170,4	C(3)—O(1)—C(5)—C(8)	-79,6
C(5)—O(1)—C(3)—O(2)	-48,1	C(3)—O(1)—C(5)—C(9)	162,5
C(5)—O(1)—C(3)—C(2)	75,1	O(1)—C(5)—C(6)—C(7)	-48,5
C(5)—O(1)—C(3)—C(4)	-164,0	C(8)—C(5)—C(6)—C(7)	75,2
C(7)—O(2)—C(3)—O(1)	54,7	C(9)—C(5)—C(6)—C(7)	-161,0
C(7)—O(2)—C(3)—C(2)	-69,6	C(3)—O(2)—C(7)—C(6)	-60,5
C(7)—O(2)—C(3)—O(4)	170,0	C(5)—C(6)—C(7)—O(2)	57,7
C(1)—C(2)—C(3)—O(1)	138,4		

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР соединения I записаны на спектрометрах Bruker (200 и 80 МГц) в CDCl_3 и CD_2Cl_2 соответственно, соединений II—IV — на спектрометре Tesla BS-467 (60 МГц) в CCl_4 и CD_2Cl_2 , соединения IV — на приборе Unity 300 фирмы Varian в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. Длительность импульса 7,0 мкс, длительность импульса при 90° 14,2 мкс, глубина развертки 6000 Гц, объем памяти данных 16 К, время сканирования 4,5 с, задержка между импульсами 4 с. Внутренний стандарт ГМДС.

Рентгеноструктурное исследование соединения IV. Прозрачные, бесцветные моноклинные кристаллы соединения IV выращены из 50% водного спирта. Параметры элементарной ячейки: $a = 14,984(4)$, $b = 27,220(6)$, $c = 5,773(1)$ Å, $\gamma = 117,19(2)^\circ$, $V = 2094,4(1,8)$ Å³. Пространственная группа $A2/a$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1,143$ г/см³. Параметры ячейки 1072 независимых отражений $sI > 3\sigma(I)$ измерены на автоматическом рефрактометре Nicolet P3 (MoK α -излучение без монохроматора, $\theta/2\theta$ -сканирование до $2\theta_{\text{max}} = 36^\circ$). Структура расшифрована прямым методом по комплексу программы SHELXTL [19] и уточнена в анизотропном (изотропном для атома водорода) приближении до факторов расходимости $R = 0,030$, $R_w = 0,033$.

Координаты атомов водорода можно получить у авторов.

Синтез 1,3-диоксанов I, II и III, IV осуществлен по методикам работ [2, 3, 1] соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Косулина Т. П., Ольховская Л. И., Кульневич В. Г., Комаров Н. В. // ХГС. — 1993. — № 4. — С. 563.
2. Косулина Т. П., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1996. — № 2. — С. 193.
3. Пат. 1816763 РФ / Косулина Т. П., Кульневич В. Г., Комаров Н. В., Ольховская Л. И. // Б. И. — 1993. — № 19. — С. 57.
4. Pople J. A., Gordon M. // J. Amer. Chem. Soc. — 1967. — Vol. 89. — P. 4253.
5. Forrest T. R. // Org. Magn. Res. — 1974. — Vol. 6. — P. 355.
6. Anteuinis M. T. O., Tavernier D., Vorremans F. A. // Heterocycles. — 1976. — Vol. 4. — P. 293.
7. Самитов Ю. Ю. Атлас ЯМР спектров пространственных изомеров. — Казань: Изд-во КГУ, 1983. — Т. 2. — 192 с.
8. Самитов Ю. Ю., Каратаева Ф. Х., Овчинников В. В., Черкасов Р. А. // ЖОХ. — 1986. — Т. 56. — С. 2442.
9. Ишлел Э., Аллинжер Н., Энжиал С., Моррисон Г. Конформационный анализ. — М: Мир, 1969. — 592 с.
10. Ключков В. В., Латыпов М. К., Аганов А. В. // ЖОХ. — 1993. — Т. 63. — С. 721.
11. Poole J. A., Bothner-By A. A. // Chem. Phys. — 1965. — Vol. 42. — P. 1339.
12. Самитов Ю. Ю. // ХГС. — 1978. — № 12. — С. 1587.
13. Nagata W., Terasava T., Torik H. // J. Amer. Chem. Soc. — 1964. — Vol. 86. — P. 3746.
14. Старикова З. А., Хусаинов М. А. // Ж. структур. химии. — 1988. — Т. 29. — С. 110.
15. Лукевич Э. Я., Пудова О. А., Стуркович Р. Я. Молекулярная структура кремнийорганических соединений. — Рига: Зинатне, 1988. — 295 с.
16. Coles B. F., Hitchcock P. B., Walton D. R. M. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1975. — N 5. — P. 442.
17. Glegg W., Keingebiel U., Neemann J., Sheldrick G. M., Vater N. H. // Acta crystallogr. — 1981. — Vol. 37B. — P. 987.
18. Зефиоров Н. С., Палюлин В. А. // ДАН. — 1980. — Т. 252. — С. 111.
19. Sheldrick G. M. // Computational crystallography. — N. Y.: Oxford Univ. Press, 1982. — P. 506.