

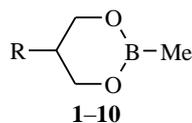
В. В. Кузнецов, А. Н. Новиков, И. С. Рублев, П. Ю. Марколенко

КОНФОРМАЦИОННЫЙ СОСТАВ 2,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 1,3,2-ДИОКСАБОРИНАНОВ

С помощью данных спектров ЯМР ^1H , а также расчетных методов ММ+ и АМ1 показано, что конформационное равновесие молекул 2,5-дизамещенных 1,3,2-диоксаборинанов, включающее две формы *софы*, смещено в сторону экваториального конформера. Установлены значения ΔG^0 для ряда заместителей у атома $\text{C}_{(5)}$ кольца.

Ключевые слова: 1,3,2-диоксаборинан, конформер, конформационное равновесие, *софа*, свободная конформационная энергия.

Известно, что шестичленные циклические эфиры борных кислот благодаря особенностям строения обладают мезоморфными свойствами (образуют смектическую и нематическую фазы в широком температурном интервале [1–3]) и являются удобными модельными соединениями для изучения влияния гетероатомов на изменение конформационных характеристик гетероаналогов циклогексана [4]. Ранее [4–8] было показано, что молекулы 2,5-дизамещенных 1,3,2-диоксаборинанов пребывают в конформации *софы* с преимущественно экваториальной алкильной, аллильной либо фенильной группами у атома $\text{C}_{(5)}$ кольца. Настоящая работа посвящена дальнейшему исследованию конформационного состава отдельных циклических борных эфиров этого ряда **1–10**, а также оценке свободной конформационной энергии заместителей у атома $\text{C}_{(5)}$ с помощью данных спектров ЯМР ^1H и расчетных методов ММ+, а также АМ1 – в приближении ограниченного метода Хартри–Фока – в рамках программного обеспечения HyperChem [9].

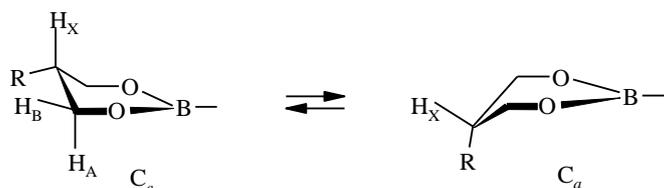


1 R = Et, **2** R = *i*-Pr, **3** R = $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$, **4** R = Bu, **5** R = *i*-Bu, **6** R = *t*-Bu, **7** R = C_5H_{11} ,
8 R = C_6H_{11} , **9** R = Ph, **10** R = PhCH_2

2-Метилзамещенные эфиры выбраны в качестве модельных для анализа конформационных свойств 2-изопропил- и 2-изобутилпроизводных [4–7], поскольку характер заместителя у атома бора не оказывает существенного влияния на параметры конформационного равновесия молекул обсуждаемых веществ [10].

Данные расчеты оптимальной геометрии и энергии молекул исследуемых соединений свидетельствуют о том, что на поверхности потенциальной энергии присутствуют только два минимума, отвечающие конформе-

рам *софы* C_e и C_a , из которых первый является главным (табл. 1).



Расчетные различия в энергии этих форм (ΔE) в определенной мере зависят от характера и конформационного объема заместителя у атома $C_{(5)}$. Конформационные свойства равновесной формы C_e , описанные с помощью параметров складчатости Зефирова–Палюлина–Дашевской (S – степень складчатости, Θ и Ψ – полярные углы, характеризующие тип конформации [11]), близки к таковым для канонической конформации *софы*. Наиболее стабильная конформация вторичной алкильной группы у $C_{(5)}$ для формы C_e (эфиры **2**, **8**) предполагает асимметричную *гош*-ориентацию β -углеродной связи (1), которая в рамках обоих расчетных методов на 0.3–0.5 ккал/моль устойчивее симметричной ориентации (2). Для фенильной группы эфира **9** "биссектральная" ориентация фенильного кольца (3) стабильнее "ортогональной" формы (4).

В случае эфира **10** соответствующее значение ΔE составляет 0.7 ккал/моль (ММ+) в пользу "биссектральной" ориентации. Для формы C_a наиболее устойчивая конформация группы R предполагает "наружную" (от гетероциклического кольца) ориентацию β -атома углерода.

Т а б л и ц а 1

Различия в энергии (ΔE) конформеров C_e и C_a и параметры складчатости формы C_e молекул циклических борных эфиров 1–10

Соединение	ΔE , ккал/моль		Параметры складчатости C_e^*		
	ММ ⁺	AM1	S	Θ	Ψ
1	0.9	1.3	0.76	38.3	2.1
2	0.9	1.6	0.75	36.0	0.1
3	0.8	1.2	0.76	40.1	0.6
4	0.8	1.3	0.76	38.3	2.3
5	0.9	1.3	0.77	39.3	0.9
6	1.9	2.9	0.78	36.3	1.1
7	0.9	1.4	0.76	38.7	2.4
8	1.1	2.2	0.78	36.4	0.1
9	1.2	2.2	0.77	36.3	0.1
10	0.7	0.8	0.77	36.6	1.4

* Получены по данным оптимальной геометрии (эндоциклические торсионные углы) методом ММ⁺. Для идеальной *софы* $\Theta = 45^\circ$, $\Psi = 0^\circ$ [11].

Расчитанные торсионные углы между протонами, КССВ и параметры конформационного равновесия (N , ΔG^0) молекул эфиров 1–10 при 293 К

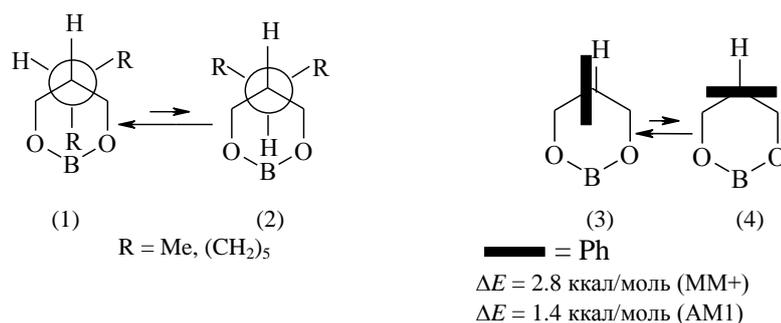
Соединение	Метод расчета	Конформация	Фак. град.	Фвх. град.	Ур-ние КССВ	Расч. КССВ, /, Гц		Эксп. КССВ, /, Гц		N	ΔG^0 , ккал/моль	ΔG^0 , ккал/моль, средн.	ΔG^0 , ккал/моль, 1,3-диоксанов	
						$^3J_{Ax}$	$^3J_{Bx}$	$^3J_{Ax}$	$^3J_{Bx}$					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
1	MM ⁺	C _e	179.4	56.4	A	11.5	4.7	10.3	4.2	0.838	0.96	1.0	0.67–0.81	
		C _a	57.0	65.2	B	2.3	3.4			0.894	1.24			
		C _e				11.4	4.0							
		C _a				3.9	3.0							
		C _e	173.4	51.1	A	11.7	5.5			0.763	0.68			
		C _e	46.4	75.6	B	3.7	2.1			0.824	0.90			
2	MM ⁺	C _e				11.3	4.7							
		C _a				5.4	2.1							
		C _e	176.5	59.9	A	11.6	4.1	10.0	4.5	0.854	1.03	1.2	0.98–1.10	
		C _a	58.7	62.9	B	3.7	3.8			0.950	1.71			
		C _e				11.3	3.6							
		C _a				3.7	3.2			0.807	0.83			
3	AM1	C _e	176.5	53.9	A	11.6	5.0							
		C _a	48.8	73.0	B	3.3	2.4			0.871	1.11			
		C _e				11.3	4.3							
		C _a				4.8	2.3			0.663	0.39	0.3		
		C _e	179.8	56.8	A	11.5	4.6	8.7	3.9	0.671	0.41			
		C _a	56.3	66.0	B	2.4	3.3			0.598	0.23			
3	AM1	C _e	173.6	51.4	A	11.7	5.4							
		C _a	45.7	76.1	B	3.8	2.1			0.595	0.22			
		C _e				11.3	4.7							
		C _a				5.5	2.1							

4	MM ⁺	C _e	179.4	56.4	A	11.5	4.7	10.2	4.3	0.838	0.96	1.0	0.91		
			57.1	65.1	B	2.3	3.4			0.894	1.24				
						11.4	4.0								
						3.9	3.0								
					A	11.7	5.5					0.763	0.68		
					C _a	3.7	2.1					0.824	0.90		
					C _e	11.3	4.7								
					C _a	5.4	2.1								
					C _e	11.5	4.6					0.905	1.31	1.4	
					C _e	2.3	3.3					0.965	1.93		
5	MM ⁺	C _e	179.3	56.8	A	11.4	4.0	10.8	4.3	0.984	1.24				
			56.5	65.6	B	4.0	2.9			0.984	1.24				
						11.7	5.4								
					A	11.7	2.1								
					C _a	5.4	2.1					0.894	1.24		
					C _e	11.3	4.7								
					C _a	5.4	2.1								
					C _e	11.6	4.2					0.931	1.51	1.3	1.36-1.97
					C _e	2.9	2.8					1.030	-		
					C _a	11.3	3.6					0.848	1.00		
6	MM ⁺	C _e	176.5	59.4	A	11.3	2.6	11.0	4.1	0.922	1.44				
			52.0	69.2	B	4.6	2.6			0.922	1.44				
						11.6	5.1								
					A	4.5	1.7								
					C _a	11.6	4.4					0.821	0.89	0.9	
					C _e	6.1	1.9					0.871	1.11		
					C _a	11.5	4.7					0.746	0.63		
					C _e	2.2	3.4					0.800	0.81		
					C _a	11.4	4.0								
					C _e	3.9	3.0								
7	MM ⁺	C _e	173.5	51.2	A	11.7	5.5	10.3	4.0	0.821	0.89				
			46.3	75.6	B	3.7	2.1			0.871	1.11				
						11.3	4.7								
					A	11.3	2.1								
					C _a	5.4	2.1								
					C _e	11.3	4.7								
					C _a	5.4	2.1								
					C _e	11.5	4.7					0.821	0.89	0.9	
					C _e	2.2	3.4					0.871	1.11		
					C _a	11.4	4.0					0.746	0.63		

Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
8	MM ⁺	C _c	177.2	57.5	A	11.6	4.5	10.5	4.2	0.864	1.08	1.1	-	
		C _a	59.1	62.4	Б	2.0	3.8			0.928	1.49			
		C _c				11.4	3.9							
		C _a				3.7	3.3							
9	AM1	C _c	174.7	52.1	A	11.7	5.3			0.795	0.79			
		C _a	48.6	73.2	Б	3.4	2.4			0.860	1.06			
	C _c				11.3	4.6								
	C _a				5.1	2.2								
	C _c	178.1	58.6	A	11.1	4.0			4.9	0.990	2.67	2.0	1.03	
	C _a	55.3	66.8	Б	2.1	3.0				1.091	-			
	C _c				10.8	3.5								
	C _a				3.9	2.7								
10	AM1	C _c	174.9	52.5	A	11.2	4.8			0.904	1.30			
		C _a	41.5	80.7	Б	3.9	1.7							
	C _c				10.7	4.3				1.000	-			
	C _a				5.8	1.7								
	C _c	179.6	56.8	A	11.5	4.6			4.5	0.924	1.45	1.6	-	
	C _a	56.6	65.8	Б	2.3	3.3				0.988	2.57			
	C _c				11.4	4.0								
	C _a				4.0	2.9								
AM1	C _c	173.5	51.2	A	11.7	5.5				0.835	0.94			
	C _a	46.7	76.0	Б	3.6	2.1				0.918	1.41			
	C _c				11.3	4.7								
	C _a				5.4	2.1								

* $\Delta G^0 = -RT \ln N / 1 - N$.



Неизвестные значения свободной конформационной энергии заместителей R (ΔG^0) можно оценить, опираясь на экспериментальные ([4, 6–8] и данные настоящей работы) и расчетные (стандартные) значения КССВ ${}^3J_{AX}$ и ${}^3J_{BX}$. Последние получены на основе торсионных углов ϕ между соответствующими протонами (данные оптимальной геометрии форм C_e и C_a при наиболее устойчивой конформации заместителя R) по уравнениям [12] (А) и [13] (Б) с использованием значений электроотрицательности атомов и групп, замещающих рассматриваемый этановый фрагмент, из работ [14–16]. Оценка изменений значений ϕ_{AX} и ϕ_{BX} , а также КССВ ${}^3J_{AX}$ и ${}^3J_{BX}$ при свободном вращении заместителя R вокруг связи $C_{(5)}-C_a$ на примерах эфиров **1**, **4** и **9** показала, что максимальное отклонение среднего значения ϕ от отвечающего оптимальной конформации R ($\Delta\phi$) в рамках ММ+ и АМ1 не превышает 2.7° ; соответствующее значение ΔJ для обоих использованных расчетных уравнений составляет не более 0.3 Гц. Для количественной оценки состояния конформационного равновесия применен известный подход, сравнивающий средневзвешенные (экспериментальные) и стандартные КССВ [17].

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



Полученные результаты (табл. 2) сопоставлены с известными значениями ΔG^0 R ближайших неборных аналогов – 1,3-диоксанов [18–21]. Нетрудно видеть, что в большинстве случаев значение ΔG^0 борных эфиров выше, чем в молекулах циклических ацеталей и кеталей; это обусловлено характерными различиями в ориентации неподеленных электронных пар атомов кислорода кольца [4, 10]. В то же время ΔG^0 *t*-Bu (эфир **6**) практически совпадает с нижней границей значений в 1,3-диоксанах. Для самих борных эфиров наблюдаются практически неизменное значение ΔG^0 неразветвленных алкильных групп (0.9–1.0 ккал/моль), близкое к данным ММ+ (табл. 1), и рост значений ΔG^0 *i*-Pr, *t*-Bu, *i*-Bu, Ph и Bn. В настоящее время сложно однозначно объяснить как достаточно высокие значения ΔG^0 трех последних заместителей, так и низкое значение свободной конформационной энергии аллильной группы (эфир **3**). Можно лишь отметить, что конформационное равновесие молекул соединений **1–10** исключает заметное присутствие альтернативных гибких форм, не учитываемых

в рамках рассматриваемой бинарной модели: по данным расчетов [10] все конформации, отличные от *софы* (*полукресло*, 1,4- и 2,5-*твист*), реализуются лишь при условии фиксации торсионных углов в гетероатомной части кольца и поэтому отвечают точкам на восходящем участке кривой двухмерного сечения поверхности потенциальной энергии и не являются локальными минимумами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для уточнения отдельных экспериментальных КССВ были получены спектры ЯМР ^1H описанных ранее [22] 2-изопропил-5-аллил- и 5-фенил-1,3,2-диоксаборинанов, которым соответствуют модельные эфиры **3** и **9**. Спектры измерены на приборе Bruker AM-250 для 10% растворов исследуемых соединений в CDCl_3 относительно ТМС (внутренний стандарт).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. С. Безбородов, *ЖОрХ*, **25**, 2168 (1989).
2. В. С. Безбородов, М. Ф. Гребенкин, В. И. Лапаник, *ЖОрХ*, **27**, 385 (1991).
3. Н. Matsubara, К. Seto, Т. Tahara, Sh. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3896 (1989).
4. А. И. Грень, В. В. Кузнецов, *Химия циклических эфиров борных кислот*, Наукова думка, Киев, 1988.
5. В. В. Кузнецов, А. И. Грень, А. В. Богатский, С. П. Егорова, В. И. Сидоров, *ХГС*, **26** (1978).
6. В. В. Кузнецов, К. С. Захаров, И. В. Петровский, А. И. Грень, *ХГС*, 1107 (1990).
7. В. В. Кузнецов, А. Р. Калюский, А. И. Грень, *ЖОрХ*, **31**, 439 (1995).
8. В. В. Кузнецов, Е. А. Алексеева, А. И. Грень, *ЖОХ*, **67**, 423 (1997).
9. HyperChem 5.02. Trial version. <http://www.hyper.com>.
10. В. В. Кузнецов, *ЖОХ*, **69**, 417 (1999).
11. N. S. Zefirov, V. A. Palulin, E. E. Dashevskaya, *J. Phys. Org. Chem.*, **3**, 143 (1990).
12. С. А. G. Haasnoot, F. A. A. M. de Leeuw, C. Altona, *Tetrahedron*, **36**, 2783 (1980).
13. P. L. Durette, D. Horton, *Org. Magn. Reson.*, **3**, 417 (1971).
14. M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4123 (1953).
15. С. С. Бацанов, *Успехи химии*, **51**, 1201 (1982).
16. Ф. Кери, Р. Сандберг, *Углубленный курс органической химии*, Химия, Москва, 1981, **1**, 21.
17. Н. С. Зефиоров, В. С. Благовещенский, И. В. Казимирчик, О. П. Яковлева, *ЖОрХ*, **7**, 594 (1971).
18. M. Anteunis, D. Tavernier, T. Borremans, *Heterocycles*, **4**, 293 (1976).
19. *Внутреннее вращение молекул*, под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса, Мир, Москва, 1977, 355.
20. А. И. Грень, в кн. *Вопросы стереохимии*. Межвед. науч. сб., Киевский ун-т, Киев, 1973, **3**, 60.
21. Д. Л. Рахманкулов, Д. М. Сыркин, Р. А. Караханов, Е. А. Кантор, С. С. Злотский, У. Б. Имашев, *Физико-химические свойства 1,3-диоксанов*, Химия, Москва, 1980, 194.
22. В. В. Кузнецов, Физико-химический ин-т АН УССР, Одесса, 1983. Деп. в ВИНТИ 14.10.83, № 5646-83; *РЖХим*, № 5, Ж 343 (1984).

Физико-химический институт
им. А. В. Богатского НАН Украины,
Одесса 65080
e-mail: physchem@paco.odessa.ua

Поступило в редакцию 24.04.2000