

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

---

На правах рукописи

РГБ 04

10.05.2001

Кикило Петр Алексеевич

ДИНАМИЧЕСКАЯ И СТАТИЧЕСКАЯ СТЕРЕОХИМИЯ МОДЕЛЬНЫХ  
СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С  
АРОМАТИЧЕСКИМ ПЛАНАРНЫМ ФРАГМЕНТОМ

02.00.03 - Органическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

КАЗАНЬ - 2000

Работа выполнена в научно-исследовательском химическом институте им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Научные руководители: доктор химических наук,  
заведующий отделом Климовицкий Е.Н.  
кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник Штырлин Ю.Г.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор Ишмаева Э.А.  
доктор химических наук,  
заведующий лабораторией Катаев В.Е.

Ведущая организация: Казанский государственный  
технологический университет

Защита состоится « 29 » июня 2000г. В 14<sup>00</sup> ч. на заседании специализированного диссертационного Совета К 053.29.02 по химическим наукам Казанского государственного университета по адресу: ул. Кремлевская, 18, химический факультет, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 420008, г.Казань, ул. Кремлевская, 18, КГУ, Научная часть.

Автореферат разослан «26» мая 2000г.

Ученый секретарь Совета,  
кандидат химических наук



Федотова Н.Р.

Г 265 - 17, 0

Г 266 - 17 0

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность темы. Конформационный анализ и исследование реакционной способности шестичленных кресловидных карбо- и гетероциклов за последние пятьдесят лет явились фундаментальной основой для формирования современных концептуальных представлений о динамической и статической стереохимии органических соединений.

На сегодняшний день не вызывает сомнений, что дальнейший прогресс в этой области требует не только расширения объема количественной информации, но и накопления качественно новых знаний. Безусловно, при такой постановке задачи решающая роль отводится выбору модельных систем, которые должны иметь различные формы организации цикла и обладать богатыми стереоэлектронными орбитальными характеристиками. Такое сочетание, на наш взгляд, достигается в конформационно негомогенных циклических системах большего размера, где наряду с базовыми кресловидными конформациями сосуществуют альтернативные гибкие структуры (ванна, твист). В настоящей работе нами выбраны представленные в растворах равновесием *кресло*  $\rightleftharpoons$  *ванна* семи- и восьмичленные циклические соединения, содержащие в своем составе ароматический планарный фрагмент и «мягкие» по Пирсону атомы серы в бензильном положении.

Целью настоящей работы является выявление факторов, определяющих динамическую и статическую стереохимию реакций с участием семи- и восьмичленных дитиоацеталей и трисульфидов с ароматическим планарным фрагментом:

-исследование диастереоселективности окисления конформационно неоднородных 1,3-дитиа-5,6-бензциклогептенов и 1H,5H-нафто[1,8-ef][1,3]дитиацинов;

-установление конфигурационного и конформационного строения полученных моноокисей методами динамической ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии;

- изучение пространственной структуры семи- и восьмичленных трисульфидов (нафталиновым фрагментом в твердой фазе;
- использование циклических ароматических трисульфидов в качестве реперных соединений при исследовании эффектов среды.

Научная новизна. Впервые показано, что за энергию сольватации конформеров ответственны донорно-акцепторные, а не полярные свойства растворителей.

Методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии установлены структуры компонент конформационного обмена ряда ранее неописанных монооксидов семи- и восьмичленных дитиоацеталей. Предложены некоторые критерии, позволяющие прогнозировать отсутствие или соблюдение принципа ЛСЭ в серии конформационно неоднородных соединений с нерегулярными заместителями.

Практическая значимость. Полученные в работе монооксиды могут представлять потенциальный интерес для синтеза разнообразных, в том числе оптически активных соединений. Массив количественных данных по влиянию среды на термодинамические параметры ( $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ) конформационного равновесия *кресло*  $\rightleftharpoons$  *ванна* модельных трисульфидов может быть использован в качестве справочных данных.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 136 страницах, содержит 31 таблицу, 15 рисунков и состоит из введения, трех глав и списка цитируемой литературы. В первой главе представлен литературный обзор, который включает три раздела. В первом кратко рассмотрены теоретические подходы к анализу влияния среды на положение конформационного равновесия; второй описывает результаты исследований по пространственной структуре семи- и восьмичленных дитиоацеталей; в третьем рассмотрено современное состояние вопроса в области получения циклических сульфоксидов и их синтетического применения. Вторая глава представляет собой обсуждение полученных результатов. Первый раздел посвящен стереохимии реакций окисления семи- и

зосьмичленных дитиоацеталей. Методами динамической ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии охарактеризованы формы *кресло* и *ванна* полученных монооксидов. Проанализировано влияние заместителей при  $\text{C}^2$  на положение конформационного равновесия. Во втором разделе рассмотрены данные по влиянию среды на термодинамические параметры конформационного равновесия *кресло*  $\rightleftharpoons$  *ванна* ряда модельных циклических трисульфидов. Обсуждаются факторы, контролирующие положение конформационного равновесия. Приведены данные по кристаллической и молекулярной структурам форм *кресло* и *ванна*. Третья глава содержит описание экспериментальной части работы.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были изложены на итоговой конференции Казанского государственного университета (Казань, 1997 г.), VII международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 1998 г.), XX Всероссийской конференции по химии и технологии органических соединений серы (Казань, 1999 г.), Всероссийской конференции по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений (Санкт-Петербург, 1998 г.).

Публикации. По материалам работы опубликовано 3 статьи, тезисы 3 докладов, 1 статья - в печати.

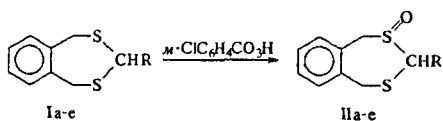
## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

### 1. Стереохимия окисления 2-R-1,3-дитиа-5,6-бензциклопентенов.

В настоящее время только шестичленные 1,3-дитиан-1-оксиды широко используются для получения разнообразных органических соединений, в том числе оптически активных.

Представляется несомненно целесообразным анализ синтетической пригодности моносульфоксидов циклических дитиоацеталей большего размера. Развивая исследования, осуществляемые в НИХИ им. А.М. Бутлерова,

проведено исследование стереохимии окисления 1,3-дитиа-5,6-бензциклопентенов, существующих в растворах в виде равновесной смеси форм кресло и ванна. *m*-Хлорпербензойная кислота оказалась удобным реагентом для синтеза сульфоксидов.



R = H (а), Ph (б), CH<sub>3</sub>(в), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(г),  
CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(д), (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C(е)

Соединения (IIa-e) удалось получить в аналитически чистом виде после очистки методом колоночной хроматографии с выходами ~55-80%.

Отнесение форм (IIa) в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C (два набора сигналов при -70 °C) проведено с использованием эффектов группы S=O, найденных из анализа спектров кресловидных 2-R-1,3-дитиан-1-оксидов [R=H, Me, Ph, <sup>t</sup>Bu]. Инкременты фрагмента S=O представляют собой усредненную разницу химических сдвигов (ХС) в S-окисях и 1,3-дитианах (табл. 1).

Таблица 1. Усредненные эффекты экваториальной и аксиальной групп S=O (м.д.)

Положение S=O	$\Delta C^2$	$\Delta C^4$	$\Delta C^6$
S=O (е)	17.0	-2.0	23.0
S=O (а)	11.7	-2.2	15.6

ХС дитиаоацетала (Ia) формы *кресло* в смеси CDCl<sub>3</sub>-CS<sub>2</sub> (1:2) при -70 °C составляют 38.54 (C<sup>4,7</sup>) и 42.65 (C<sup>2</sup>) м.д., сигналы минорной конформации ванна оценены величинами 30.5 (C<sup>2</sup>) и 33.0 (C<sup>4,7</sup>) м.д. Сопоставление ХС в спектре (IIa) с рассчитанными (табл. 2) позволяет строго приписать вид минорной формы - *кресло* (е).

Таблица 2. Рассчитанные величины ХС форм *кресло* соединения (IIa) и экспериментальные ХС минорной формы.

Форма	C <sup>2</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>7</sup>
Кресло (е)	59.7	36.5	61.5
Кресло (а)	54.4	36.3	54.1
Минорная (эксп.)	58.4	36.8	62.5

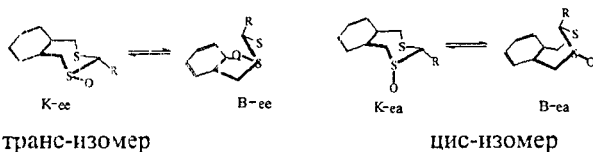
Анализ формы *ванна* с использованием инкрементов представлен в табл. 3.

Таблица 3. Рассчитанные величины ХС форм *ванна* соединения (IIa) и экспериментальные ХС доминирующей формы.

Форма	C <sup>2</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>7</sup>
Ванна (е)	47.5	31.0	56.0
Ванна (а)	42.2	30.8	48.6
Доминир. (эксп.)	45.0	32.3	53.0

ХС доминирующей формы расположены между таковыми двух форм *ванна*. Сигналы доминирующей формы в интервале  $-70 + -85$  °С отчетливо уширяются, что характерно для равновесного процесса *ванна*  $\rightleftharpoons$  *ванна*. По данным полуэмпирического метода РМЗ величины теплот образования конформаций *K-e*, *B-e*, *B-a* и *K-a* составляют 3.53, 3.56, 5.31, 6.42 ккал/моль соответственно. Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать надежный вывод о наличии в реперном (IIa) трехкомпонентного равновесия  $K-e \rightleftharpoons B-e \rightleftharpoons B-a$ .

Для замещенных монооксидей (IIб-е) удалось выделить по одному конформационно неоднородному диастереомеру, который может иметь транс- или цис-конфигурацию.



При  $-60$  °С спектры ЯМР <sup>13</sup>C представляют собой суперпозицию двух форм (табл. 4), в то время как спектр соединения (IIе) представлен одной структурой. Близкие ХС атомов C<sup>4</sup> и C<sup>7</sup> минорных форм в серии (IIа-е), а также отчетливый α-эффект заместителей в ряду соединений (IIа,в,б,е) с шагом ~10 м.д. свидетельствуют о диэкваториальном расположении заместителей в форме *кресло*. Поскольку альтернативная конформация *кресло* с диаксиальной позицией заместителей энергетически является явно невыгодной, то партнером

в равновесии может служить форма *ванна* с диэкваториальным расположением групп SO и R.

Таблица 4. Спектральные параметры ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta_{\text{C}}$ , м.д.) 2-R-1,3-дитиа-5,6 бензциклогептен-1-оксидов (IIa-e). Растворитель -  $\text{CDCl}_3$ .

№	T, °C	C <sup>2</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>7</sup>	R	C <sup>аром.</sup>
IIa (минорная)	-70	58.38	36.84	62.50	-	128.58 - 135.89
IIб	50	69.45	35.82	57.35	128.45-133.23	
	-60 <sup>a</sup>	64.25 76.66	34.55 37.89	53.77 62.16	127.31-144.18	
IIв	57	59.49	35.09	56.93	15.78	129.38- 132.15
	-60 <sup>a</sup>	54.56 67.74	33.41 36.81	53.32 61.67	14.68 17.26	128.25- 143.17
IIг	30	67.20	34.22	56.99	22.23 (CH <sub>2</sub> ) 10.99 (CH <sub>3</sub> )	128.67- 131.62
	-60 <sup>a</sup>	61.66 75.18	31.84 35.02	53.25 62.10	20.08 (CH <sub>2</sub> ) 9.85 (CH <sub>3</sub> ) 22.95 (CH <sub>2</sub> ) 10.95 (CH <sub>3</sub> )	129.30- 132.27
IIд	30	73.39	34.19	57.34	26.89 (CH) 18.36 (CH <sub>3</sub> ) 20.81 (CH <sub>3</sub> )	127.17- 131.98
	-60 <sup>a</sup>	67.24 79.68	31.67 34.83	51.41 60.71	24.98 (CH) 18.34 (CH <sub>3</sub> ) 19.76 (CH <sub>3</sub> ) 26.16 (CH) 16.26 (CH <sub>3</sub> ) 20.06 (CH <sub>3</sub> )	127.05- 132.11
IIе	20	73.17	34.20	56.98	29.7 (C) 36.2 (CH <sub>3</sub> )	129.41 - 132.07
	-60 <sup>a</sup>	69.65	33.05	54.04	29.5 (C) 35.6 (CH <sub>3</sub> )	128.11 - 142.94

**Примечание.** а) Верхняя строка относится к сигналам формы *ванна*.

Обращает на себя внимание весьма значительное (>12 м.д.) анизотропное влияние близкорасположенного к атому C<sup>2</sup> орто-ксилиленового фрагмента в форме *ванна*, что характерно для «вымороженных» форм *K* и *B* соединений



ряда (I). Преобладание конформации *ванна* вытекает и из анализа спектров ЯМР  $^1\text{H}$  соединений (IIб,в,е) (табл. 5).

Таблица 5. Параметры спектров ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.; J, Гц) 2-R-1,3-дитиа-5,6-бензциклопентен-1-оксидов (IIб-е). Растворитель -  $\text{CDCl}_3$ .

№	T, °C	H <sup>4</sup>	H <sup>7</sup>	H <sup>2</sup>	R	H <sup>аром.</sup>
IIб	50	3.94, 4.07 (-13.3)	4.28	3.88	7.26-7.42	
	-60 <sup>a</sup>	4.03, 4.10 (-11.8) 3.84, 4.25 (-15.1)	4.12, 4.32 4.39, 4.76 (-12.9)	3.26 5.06	7.25-7.50	
IIв	57	3.79, 3.93	4.15	3.05	1.58 (6.9)	7.20-7.33
	-60 <sup>a</sup>	3.93, 3.95 (-12.0) 3.69, 4.07 (-15.1)	3.93, 4.19 (-14.6) 4.18, 4.65 (-13.2)	2.38 (7.1) 4.13	1.53 (7.1) 1.70 (7.1)	7.16-7.44
IIг	30	3.79, 4.05	4.16	2.85	1.71 1.06	7.25-7.40
IIд	30	3.90, 4.35	4.20	3.90	2.30 1.06 1.31	7.13-7.40
IIе	20	3.92, 4.33 (-13.5)	3.82	2.40	1.05	7.13-7.37
	-60 <sup>a</sup>	3.78, 4.30 (-13.5)	3.90	2.15 3.04	1.07	7.15-7.43

**Примечание.** а) Верхняя строка относится к сигналам формы *ванна*.

Соединение (IIе) оказалось конформационно негомогенным (соотношение форм 99:1), причем неэквивалентность ХС протонов при атоме  $\text{C}^2$  и низкое значение  $\alpha$ -эффекта трет.-бутильной группы могут быть интерпретированы деформацией формы *ванна* за счет объемного заместителя.

В табл. 6 представлены свободные энергии конформационных равновесий *кресло*  $\rightleftharpoons$  *твист* (*ванна*) для некоторых серий соединений: 1,3-дитиа-5,6-

бензциклогептенов (I), их S-оксидов (II), 1,3-диокса-5,6-бензциклогептенов (III) и 1,3-диокса-5-циклогептенов (IV).

Таблица 6. Свободные энергии ( $\Delta G^\ddagger$ , ккал/моль) конформационных равновесий для соединений серий (I-IV).

R	$\Delta G^\ddagger$				$E_s^0$
	$\Delta G_I^{193}$	$\Delta G_{II}^{213}$	$\Delta G_{III}^{158}$	$\Delta G_{IV}^{298}$	
H	0.82	-	0.38	1.24	0.25
Ph	-	-0.07	0.60	1.83	0.25
Me	1.06	-0.27	1.22	1.32	0
Et	0.83	-0.29	1.09	1.32	-0.27
i-Pr	0.88	-0.38	0.95	1.32	-0.85
t-Bu	0.61	-1.95	>1.69	-0.50	-2.14

Анализ величин свободных энергий конформационных равновесий в ряду H - Ph - Me - Et - i-Pr - t-Bu позволил установить наличие удовлетворительной корреляции между значениями  $\Delta G$  и стерическими константами заместителей Тафта только для соединений ряда (II):

$$\Delta G^{213} = (129 \pm 52) - (766 \pm 146) \cdot E_s^0; \quad r \ 0.95, \ s \ 277, \ n \ 5 \quad (1)$$

При интерпретации наблюдаемого факта следует учесть, что замена заместителя  $R_i$  на  $R_j$  может приводить к изменению составляющих стерической энергии конформеров, вызванных отклонениями длин связей, углов, торсионных напряжений и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Особенно это будет характерно для форм, содержащих нерегулярные заместители и обладающих собственным ротамерным распределением (за счет вращения вокруг простой связи  $C^2-C$ ) с гош- и анти-структурой.

Подобная ситуация реализуется, по-видимому, в ацеталях (I,III,IV), в которых в силу высоких симметричных отношений ротамерное распределение вокруг связи  $C^2-C$  характеризуется неодинаковым составом в структурах *кресло*, *ванна* (*твист*). В соединениях же (IIг, д) введение объемной сульфинильной группы, скорее всего, приводит к близкому ротамерному распределению. В этом случае свободная энергия каждого конформера

меняется пропорционально объему заместителя и, следовательно, в ряду соединений (II) реализуется принцип линейного соотношения свободных энергий (уравнения 2-4).

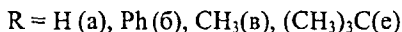
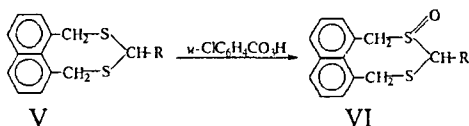
$$G_K = a_1 \cdot E_S^0 + b_1 \quad (2)$$

$$G_B = a_2 \cdot E_S^0 + b_2 \quad (3)$$

$$G_B - G_K = (a_2 - a_1) \cdot E_S^0 + (b_2 - b_1) \quad (4)$$

## 2. Стереохимия окисления 1Н,5Н-нафто[1,8-ef][1,3]дитиацинов.

По сравнению с 2-R-1,3-дитиа-5,6-бензциклогептенами реакция окисления соединений (V) протекает гораздо медленнее.



Выделение целевых продуктов окисления проводили методом колоночной хроматографии. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  1Н,5Н-нафто[1,8-ef][1,3]дитиацин-S-оксида (VIa) при комнатной температуре представляют собой суперпозицию сигналов двух форм. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  содержит шесть сигналов алифатических углеродных атомов, причем сигналы доминирующей формы находятся в более сильных полях. Метиленовые группы в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  при атомах  $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^5$  соединения (VIa) являются диастереотопными и проявляются в виде шести АВ-квадруплетов. Выявление партнеров АВ-квадруплетов проведено с помощью двумерных спектров COSY.

Для решения структурной задачи использовали процедуру, подробно описанную при определении конфигурации сульфинильной группы в ряду (II). Приложение инкрементов аксиальной и экваториальной группы  $\text{S}=\text{O}$  к ХС атомов  $\text{C}^{1,3}$  в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  1Н,5Н-нафто[1,8-ef][1,3]дитиацина позволяет

считать, что доминирующие сигналы принадлежат конформации *ванна* с экваториальной позицией сульфинильной группы (табл. 7).

Таблица 7. Рассчитанные и наблюдаемые величины химических сдвигов ЯМР  $^{13}\text{C}$  (м.д.) соединения (VIa).

Сигналы	Форма	$\text{C}^1$	$\text{C}^J$
Рассчитанные	B(a)	52.13	40.7
	B(e)	57.05	43.33
Наблюдаемые	доминирующая	55.87	43.81
	минорная	58.34	48.36

Поскольку химические сдвиги метиленовых протонов при атоме  $\text{C}^3$  доминирующей и минорной форм отличаются весьма незначительно можно заключить, что последняя не может иметь конформацию *кресло*. Таким образом, можно сделать вывод, что в растворе соединение (VIa) представлено равновесием  $B-e \rightleftharpoons B-a$ .

Как и в случае семичленных монооксидов для дизамещенных соединений ряда (VIб,в,е) выделено также по одному диастереомеру. Поскольку понижение температуры растворов этих соединений не приводит к спектральным трансформациям можно заключить, что замещенные монооксиды являются конформационно жесткими (табл. 8).

Таблица 8. Параметры  $^1\text{H}$ ,  $^5\text{H}$ -нафто[1,8-ef][1,3]дитиацин-S-оксидов (VIa-в,е) в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , м.д.). Растворитель -  $\text{CDCl}_3$ .

Соединение	T, K	$\text{C}^3$	$\text{C}^5$	$\text{C}^1$	R	$\text{C}^{\text{аром.}}$
VIa <sup>a</sup>		43.81	36.72	55.87		
	293	48.36	39.13	58.34		122.11 +135.99
VIб	293	61.46	38.18	55.24		128.50+135.18
VIв	293	51.81	37.58	55.08	14.53	122.33 +135.06
VIе	293	68.73	37.73	56.40	36.27	123.72 +135.80
					29.80	

Примечание. а) Верхняя строка - сигналы доминирующей формы.

Из близких значений ХС бензильных атомов углерода доминирующей формы и аналогичных сигналов диастереомеров (VIб,в,е), а также из величин  $\alpha$ -эффектов можно заключить, что замещенные моноокиси имеют конформацию *ванна* с диэкваториальным положением сульфинильной группы и заместителя.

Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод, что реакция окисления конформационно неоднородных семи- и восьмичленных дитиоацеталей *m*-хлорпербензойной кислотой протекает с высокой степенью диастереоселективности (не ниже 90%) со стороны экваториальной НЭП атомов серы. Этот стереохимический результат в реакции с орбитальным контролем является следствием стереоэлектронных орбитальных взаимодействий НЭП атомов серы в исходных дитиоацеталах, поскольку с позиций стерической доступности результат был бы прямопротивоположным. По-видимому, это связано с более высокой энергией ЗМО экваториальной НЭП, поскольку взаимодействие аксиальных НЭП приводит к понижению их энергии.

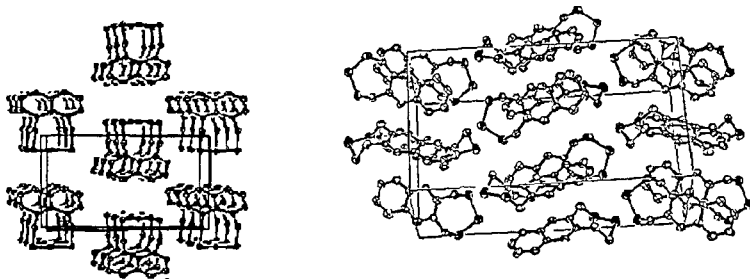
### 3. Циклические семи- и восьмичленные трисульфиды как модельные соединения в исследовании эффектов среды.

В области конформационного анализа сложилось устойчивое мнение о том, что влияние среды на положение равновесия определяется электростатическими взаимодействиями растворителя с каждым конформером: с ростом полярности среды наблюдается относительная стабилизация формы с большей величиной дипольного момента. Вместе с тем, не вызывает сомнений тот факт, что наряду с электростатическими взаимодействиями существенную роль играют и стереонаправленные взаимодействия растворителя с растворенным веществом.

Очевидно, что адекватная оценка вклада донорно-акцепторных взаимодействий в общую энергию взаимодействия каждого конформера с растворителем требует поиска модельных процессов, которые отвечают

следующим требованиям: одинаковая полярность конформеров; возможность анализа широкого круга растворителей, различающихся по донорным и акцепторным свойствам; наличие в системе атомов или групп атомов, которые образуют комплексы с растворителем с максимальным вкладом ковалентной составляющей координационной связи.

В качестве модельных соединений нами выбраны циклические трисульфиды с ароматическим планарным фрагментом: 1,2,3-тритиа-5,6-бензциклогептен (VII), 1Н,5Н-нафто[1,8-ef][1,2,3]тритиацин (VIII) и 1Н,5Н-нафто[2,3-e][1,2,3]тритиацин (IX). По данным методов ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  спектроскопии и расчетных методов эти соединения представлены в растворах равновесием форм *кресло*  $\rightleftharpoons$  *ванна* с одинаковыми значениями дипольных моментов. Данные РСА показали, что соединения (VIII, IX) кристаллизуются в конформациях, доминирующих в растворах. Восьмичленный трисульфид (VIII) имеет конформацию *ванна*, в то время как изомерный ему семичленный трисульфид (IX) представлен конформацией *кресло*. При этом в кристаллической решетке для одного соединения обнаружен «стэкинг» эффект типа face-to-face, а для другого - структуры и Т-типа.



Термодинамические параметры конформационного равновесия *кресло*  $\rightleftharpoons$  *ванна* соединения (VII) в различных средах, полученные методом ЯМР  $^1\text{H}$ , приведены в табл. 10. Здесь же представлены некоторые параметры

растворителей, характеризующие их полярные, донорные и акцепторные свойства.

Таблица 10. Термодинамические параметры ( $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ) конформационного равновесия *кресло*  $\rightleftharpoons$  *ванна* в трисульфиде (VII), диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ), акцепторные (AN) и донорные (DN) числа растворителей.

№	Растворитель	$\Delta G^0$ , ккал/моль	$\Delta H^0$ , ккал/моль	$\Delta S^0$ , э.е.	$\epsilon^{20}$ а	AN	DN
1	5M LPA <sup>б</sup>	1.0	$-3.1 \pm 0.6$	$-13.7 \pm 3.8$	-	-	-
2	ДМСО-d <sub>6</sub>	1.1	$-0.55 \pm 0.03$	$-5.5 \pm 0.2$	48.9	19.3	29.8
3	ДМФА-d <sub>7</sub>	0.8	$0.99 \pm 0.02$	$0.7 \pm 0.2$	36.7	16.0	26.6
4	CS <sub>2</sub>	0.9	$1.16 \pm 0.02$	$1.0 \pm 0.1$	2.64	-	-
5	ацетон-d <sub>6</sub>	1.0	$1.90 \pm 0.02$	$3.2 \pm 0.2$	20.7	12.5	17.0
5	CD <sub>3</sub> CN	0.9	$2.23 \pm 0.07$	$4.5 \pm 0.6$	37.5	18.9	14.1
7	CDCl <sub>3</sub>	0.8	$2.25 \pm 0.05$	$4.9 \pm 0.4$	4.81	23.1	-
8	ГМФА-d <sub>18</sub>	1.2	$2.39 \pm 0.11$	$3.9 \pm 0.7$	29.6	10.6	38.8
9	диоксан-d <sub>8</sub>	1.0	$2.65 \pm 0.12$	$5.5 \pm 0.9$	2.21	10.8	14.8
10	бензол-d <sub>6</sub>	1.0	$3.49 \pm 0.23$	$8.3 \pm 1.5$	2.28	8.2	0.1

**Примечание.** а) величины диэлектрической проницаемости для недегидрированных растворителей. б) 5M LPA - 5 М раствор перхлората лития в ацетоне.

Обращают на себя внимание значительные изменения величины  $\Delta H^0$  в разных средах и очень существенные изменения  $\Delta S^0$ , что не может быть приписано только внутренним свойствам двух конформеров.

Регрессионный анализ полученных данных в рамках многопараметровых подходов Гутмана- Майера, Коппеля - Пальма, Камлета - Тафта показал, что удовлетворительное описание достигается только при использовании подхода Гутмана - Майера. При этом статистически значимым в корреляционной зависимости является только акцепторное число растворителя AN. При исключении из серии протонодонорных растворителей (хлороформа и ацетонитрила) получена корреляция отличного качества величины  $\Delta H^0$  от AN:

$$\Delta H^{\circ} = (6294 \pm 255) - (348 \pm 8) \cdot \Delta N; \quad r \ 0.993 \quad s \ 173 \quad n \ 6 \quad (5)$$

Корреляция высокого качества имеет место и между величинами  $\Delta H^{\circ}$  и  $\Delta S^{\circ}$ .

$$\Delta H^{\circ} = (962 \pm 44) + (296 \pm 2) \cdot \Delta S^{\circ}; \quad r \ 0.997 \quad s \ 137 \quad n \ 10 \quad (6)$$

Полученные данные, по нашему мнению, свидетельствуют о том, что в столь различных растворителях имеет место единый механизм взаимодействия растворенное вещество-растворитель, а различия в энергии сольватации двух конформеров определяются различиями в их донорной способности: форма *ванна* является относительно более донорной, поскольку с ростом акцепторности растворителя имеет место ее энтальпийная стабилизация. Мы полагаем, что наблюдаемая картина обусловлена изменениями энтальпии и энтропии межмолекулярных донорно-акцепторных комплексов конформеров с молекулами растворителя. При этом стехиометрический состав таких комплексов может быть весьма различным, поскольку в составе исследуемого соединения имеется несколько центров, способных к образованию комплексов по донорно-акцепторному типу.

Серьезным аргументом в пользу определяющей роли донорно-акцепторных взаимодействий является и то, что раствор типичной кислоты Льюиса (5М раствор  $\text{LiClO}_4$  в ацетоне) и изученные растворители объединены в единую реакционную серию.

Изменения термодинамических параметров конформационного равновесия трисульфида (IX) не столь значительны, как для соединения (VII) (табл. 11). При этом, однако, также имеет место отчетливый компенсационный эффект:

$$\Delta H^{\circ} = (1126 \pm 83) + (386 \pm 14) \cdot \Delta S^{\circ}; \quad r \ 0.97 \quad s \ 146 \quad n \ 7 \quad (7)$$



Таблица 11. Термодинамические параметры ( $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ) конформационного равновесия *кресло*  $\rightleftharpoons$  *ванна* в трисульфиде (IX).

№	Растворитель	$\Delta G^0$ , ккал/моль	$\Delta H^0$ , ккал/моль	$\Delta S^0$ , э.е.
1	диоксан-d <sub>8</sub>	1.19	2.00±0.04	2.71±0.32
2	CDCl <sub>3</sub>	0.98	1.16±0.01	0.60±0.10
3	Ацетон-d <sub>6</sub>	1.40	1.57±0.02	0.58±0.16
4	DMCO-d <sub>6</sub>	1.14	1.21±0.01	0.25±0.08
5	бензол-d <sub>6</sub>	1.59	2.85±0.03	4.24±0.27
6	DMФА-d <sub>7</sub>	1.20	1.29±0.04	0.30±0.10
7	нитробензол-d <sub>5</sub>	1.40	2.22±0.06	2.76±0.14

Регрессионный анализ данных в рамках использованной выше схемы показал, что удовлетворительное описание также достигается только при использовании двухпараметрового уравнения Гутмана-Майера:

$$\Delta H^0 = -(93 \pm 22) \cdot AN - (24 \pm 9) \cdot DN + (3466 \pm 345); R 0.94 \text{ s } 286 \text{ n } 7 (8),$$

Замена бензольного планарного фрагмента в трисульфидах на нафталиновый приводит к значимому вкладу не только акцепторных, но и донорных свойств растворителя. Конформация *ванна* стабилизируется с ростом как акцепторных, так и донорных свойств растворителей.

В отличие от трисульфидов (VII, IX) константа конформационного равновесия трисульфида (VIII) в различных средах зависит от концентрации и, следовательно, является кажущейся. Зависимость величин  $\Delta H_{\text{эфф.}}$  от концентрации носит сложный характер и корректная экстраполяция на бесконечное разбавление не представляется возможной. Мы полагаем, что для трисульфида (VIII) в конденсированной фазе, как и в кристаллической решетке, имеют место межмолекулярные аттрактивные взаимодействия.

Подводя итог изложенному выше, выскажем некоторые соображения о влиянии среды на термодинамику конформеров. Во-первых, опираясь на полученные данные, мы считаем, что при анализе эффектов среды помимо электростатических следует учитывать и донорно-акцепторные взаимодействия. Во-вторых, для получения корректных выводов о природе сольватационных

эффектов требуется анализ составляющих свободной энергии, поскольку, как показывают литературные и полученные нами данные, компенсационный эффект может быть распространенным явлением в термодинамике конформационных процессов.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

1. Окисление конформационно неоднородных семи- и восьмичленных дитиоацеталей *m*-хлорпербензойной кислотой протекает со стороны экваториальных НЭП атомов серы и приводит к продуктам транс-конфигурации с диастереоселективностью не менее 90%. Ответственными за стереохимический результат являются стереоэлектронные эффекты с участием НЭП атомов серы.

2. По данным динамической ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии моноокиси замещенных семичленных дитиоацеталей представлены в растворах равновесием *кресло*  $\rightleftharpoons$  *ванна*, в то время как моноокиси восьмичленных замещенных дитиоацеталей реализуются только в конформации *ванна*. Для незамещенных оксидов число компонентов равновесия больше.

3. В ряду семичленных монооксидов установлена отчетливая зависимость свободной энергии конформационного равновесия *кресло-е*  $\rightleftharpoons$  *ванна-е* от стерических констант заместителя у атома  $\text{C}^2$ . Высказано предположение, что симметричные отношения в конформерах и ротамерный состав в случае нерегулярных заместителей ответственны за соблюдение принципа ЛСЭ в серии конформационно неоднородных соединений.

4. Методом РСА установлено, что 1H,5H-нафто[2,3-*e*][1,2,3]тригидрин в твердой фазе имеет конформацию *кресло*, а 1H,5H-нафто[1,8-*ef*][1,2,3]тригидрин - конформацию *ванна*. Для последнего характерен «стэкинг» эффект по типу *face-to-face*, а для первого наблюдается сосуществование структурных единиц *face-to-face* и T-типа.

5. Методом динамической спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  определены термодинамические параметры конформационного равновесия *кресло*  $\rightleftharpoons$  *ванна* некоторых циклических трисульфидов с бензольным и нафталиновым планарными фрагментами. Для термодинамических параметров конформационного равновесия обнаружен четко выраженный компенсационный эффект.

6. Различия в энергии сольватации конформеров *кресло* и *ванна* 1Н,5Н-нафто[2,3-е][1,2,3]тритицина обусловлены акцепторными и донорными свойствами растворителей, а конформеров того же типа для 1,2,3-тритиа-5,6-бензциклогептена - только акцепторными.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Kikilo P.A., Gnevashev S.G., Shtyrilin Yu.G., Klimovitskii E.N. The intermolecular interaction of the model seven-, and eightmembered trisulfides in solutions // Abstracts VII International conference on the problems of solvation and complex formation in solutions.-Ivanovo.-1998.-P.36.

2. Кикило П.А., Шайхутдинов Р.А., Штырлин Ю.Г., Клочков В.В., Аминова Р.М., Климовицкий Е.Н. Стереохимия окисления конформационно неоднородных 2-R-1,3-дитиа-5,6-бензциклогептенов // Тез. докл. Всероссийской конференции по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений.-Санкт-Петербург, 1998.-С.232.

3. Кикило П.А., Штырлин Ю.Г., Шайхутдинов Р.А., Хайрутдинов Б.И., Климовицкий Е.Н. Стереохимия окисления конформационно неоднородных 3-R-2,4-дигино-3,5-дигидро-1Н-циклокта[de]нафталинов // Тез. докл. XX Всероссийской конференции по химии и технологии органических соединений серы.-Казань, 1999.-С.172.

4. Гневашев С.Г., Штырлин Ю.Г., Кикило П.А., Климовицкий Е.Н. Стереохимия семичленных гетероциклов. XXXVI. Беспрецедентное влияние

растворителя на термодинамические параметры конформационного равновесия модельного 1,2,3-третиа-5,6-бензциклогептена: донорно-акцепторные взаимодействия конформеров со средой // ЖОХ.-1997.-Т.67,№8.-С.1381-1385.

5. Климовицкий Е.Н., Шайхутдинов Р.А., Кикило П.А., Штырлин Ю.Г., Клочков В.В., Аминова Р.М. Стереохимия семичленных гетероциклов. XXXVII. Конформационный состав 1,3-дитиа-5,6-бензциклогептен-S-оксида по данным динамической спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  // ЖОХ.-1998.-Т.68,№11.-С.1864-1866.

6. Климовицкий Е.Н., Шайхутдинов Р.А., Кикило П.А., Клочков В.В. Термодинамика конформационного равновесия монооксида 1,3-дитиана по данным спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  // ЖОХ.-1999.-Т.69,№1.-С.7-10.

7. Кикило П. А., Хайрутдинов Б. И., Шайхутдинов Р. А., Штырлин Ю. Г., Клочков В. В., Климовицкий Е. Н. Стереохимия семичленных гетероциклов. XLI. Стереоселективный синтез 2-R-1,3-дитиа-5,6-бензциклогептен-S-оксидов // ЖОХ.-2000. (рег. № 0016).



---

Отпечатано с готового оригинал-макета. Печать RISO.

Бумага офсет №1. Формат 60\*84 1/16.

Объем 1.25 п.л. Тираж 100 экз. Заказ 39.

---

Отпечатано на полиграфическом участке издательства «Экоцентр»,  
г. Казань, ул. Кремлевская, 18.