

В. С. БОГДАНОВ, В. Ф. ПОЗДНЕВ, Ю. Н. БУБНОВ,  
член-корреспондент АН СССР Б. М. МИХАЙЛОВ

ОБРАТИМАЯ ТЕРМИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ  
ТРИКРОТИЛБОРАНА ЧЕРЕЗ ПЕРМАНЕНТНУЮ АЛЛИЛЬНУЮ  
ПЕРЕГРУППИРОВКУ

Ранее (1-4) нами было показано методом я.м.р., что в некоторых аллильных соединениях бора, например, в триаллилборане, наблюдается перманентная аллильная перегруппировка. Представляло интерес исследовать также и бутенильные соединения бора, в частности, трикротилборан (5).

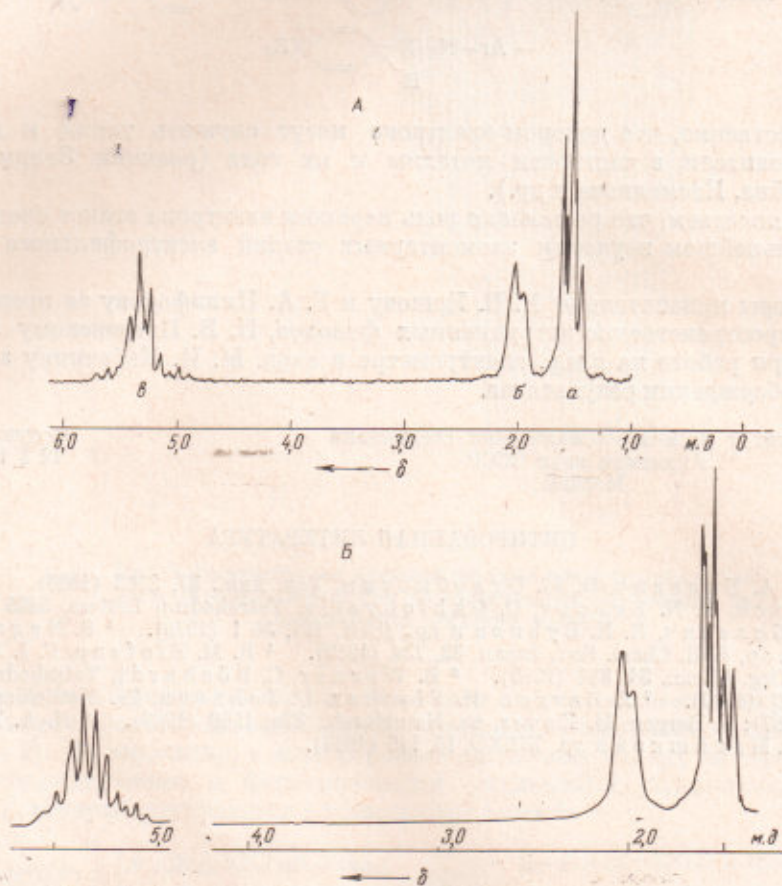
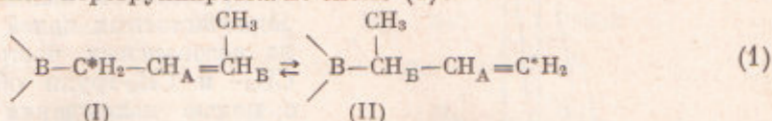


Рис. 1. Спектры п.м.р. трикротилборана, снятые на частотах 60 Мгц (А) и 400 Мгц (Б)

Спектр протонного магнитного резонанса, снятый на частоте 60 Мгц, показан на рис. 1А. В нем имеются три группы сигналов: в сильном поле расположен мультиплет *a*, в слабом — мультиплет *в* и между ними — широкий сигнал *б* с относительными интегральными интенсивностями 3 : 2 : 2. Принимая во внимание значения химических сдвигов и относительные интегральные интенсивности, можно сделать отнесение сигналов *a*, *б* и *в*

соответственно к протонам  $\text{CH}_3$ -,  $\text{CH}_2$ - и  $-\text{CH}=\text{CH}$ -групп. В то же время спектр выглядит более сложным, чем можно ожидать для такого заместителя при атоме бора, как кротил. Мы предположили, что усложнение спектра кротила может происходить по двум причинам: 1) в отличие от триаллилборана в трикротилборане могут одновременно присутствовать изомеры по кратной связи, т. е. цис- и транс-трикротилбораны, и 2) так же как в триаллилборане, в трикротилборане может иметь место перманентная аллильная перегруппировка по схеме (1):



Для проверки этих предположений спектры п.м.р. были сняты на частоте 100 Мгц (рис. 1Б) и проведены эксперименты по двойному протон-протонному резонансу на обеих частотах 60 и 100 Мгц (рис. 2). Эти опыты показали, что в спектре трикротилборана содержатся два сигнала от двух различных метильных групп при  $\delta = 1,46$  и  $1,55$  м.д. с  $J_{\text{CH}_3-\text{CH}_B} = 5,4$  гц (мультиплет *a* в спектре на 60 Мгц) с относительными интегральными интенсивностями 1 : 2,2. Следует отметить, что компоненты дублета, расположенного в более слабом поле (1,55 м.д.) и имеющего большую интенсивность, имеют тонкую структуру, являющуюся следствием дальних спин-спиновых взаимодействий, а в другом дублете такое расщепление практически отсутствует. При наложении сильного радиочастотного поля на резонансных частотах протонов группы  $-\text{CH}_A=\text{CH}_B-$  оба сигнала от  $\text{CH}_3$ -групп превращаются в синглеты. Существенной особенностью спектров трикротилборана является отсутствие сигналов, соответствующих протонам  $=\text{CH}_2$ -группы формы II. Из этих данных следует, что, во-первых, трикротилборан как индивидуальное вещество существует в виде классической первичной формы I, а  $\alpha$ -металаллильная форма II практически отсутствует; во-вторых, трикротилборан представляет собой смесь цис- и транс-изомеров и, в-третьих, при комнатной температуре, в отличие от триаллилборана, перманентная аллильная перегруппировка не имеет места. Особенностью спектров является также то, что сигналы от протонов  $\text{CH}_2$ -группы для обоих изомеров не разрешаются ни на 60, ни на 100 Мгц, а при двойном резонансе они сливаются в один уширенный синглет. По-видимому, оба сигнала имеют близкие химические сдвиги.

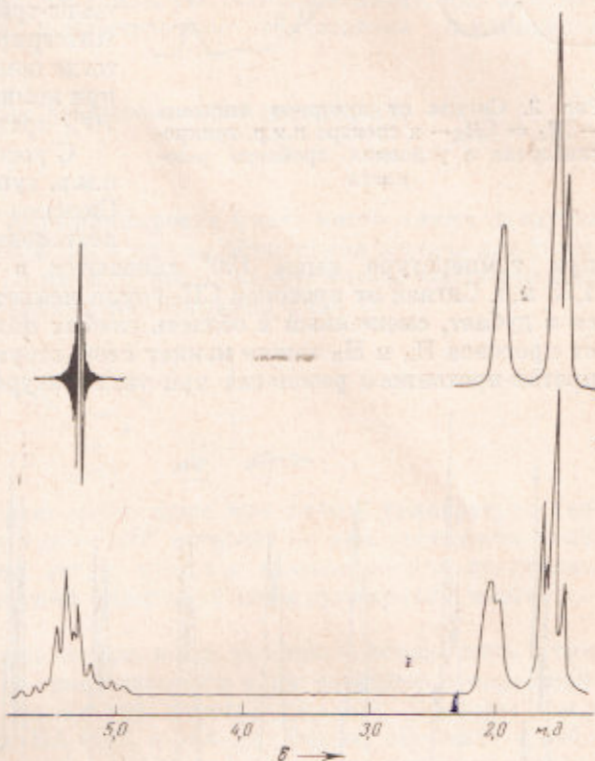


Рис. 2. Спектр п.м.р. трикротилборана (60 Мгц): монорезонанс (внизу) и двойной протон-протонный резонанс (вверху)

является отсутствие сигналов, соответствующих протонам  $=\text{CH}_2$ -группы формы II. Из этих данных следует, что, во-первых, трикротилборан как индивидуальное вещество существует в виде классической первичной формы I, а  $\alpha$ -металаллильная форма II практически отсутствует; во-вторых, трикротилборан представляет собой смесь цис- и транс-изомеров и, в-третьих, при комнатной температуре, в отличие от триаллилборана, перманентная аллильная перегруппировка не имеет места. Особенностью спектров является также то, что сигналы от протонов  $\text{CH}_2$ -группы для обоих изомеров не разрешаются ни на 60, ни на 100 Мгц, а при двойном резонансе они сливаются в один уширенный синглет. По-видимому, оба сигнала имеют близкие химические сдвиги.

Так как сигналы от протонов  $\text{CH}_3$ -групп нельзя отнести к соответствующим изомерам, используя только константы спин-спинового взаимодействия протонов этих групп с другими протонами системы (6), то для выяснения количественного изомерного состава смеси был применен метод

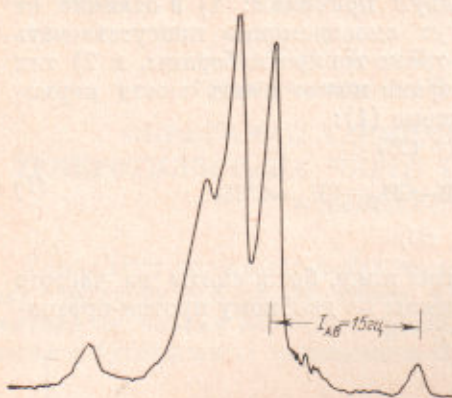


Рис. 3. Сигнал от протонов системы  $-\text{CH}_A=\text{CH}_B-$  в спектре п.м.р. трикротилборана **В** условиях тройного резонанса

тройного протон-протонного магнитного резонанса. При этом эксперименте проводилось наложение сильных радиочастотных полей одновременно на резонансных частотах протонов  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп обоих изомеров с целью нахождения  $J_{AB}$ . Из полученного таким образом спектра протонов системы  $-\text{CH}_A=\text{CH}_B-$  (рис. 3) следует, что в смеси преобладает транс-трикротилборан ( $J_{AB} = 15,0$  Гц). Интегрирование метильных сигналов тогда показывает, что трикротилборан при комнатной температуре содержит 70% транс- и 30% цис-изомеров.

С ростом температуры вид спектра п.м.р. существенно меняется (рис. 4). Сигналы от протонов метильных групп постепенно уширяются, сближаются и

при температуре выше  $150^\circ$  сливаются в один сигнал с центром при 1,53 м.д. Сигнал от протонов  $\text{CH}_2$ -групп меняет свою форму и превращается в дублет, смещенный в область слабых полей на 0,05 м.д. Мультиплет от протонов  $\text{H}_A$  и  $\text{H}_B$  также меняет свою структуру. Применение тройного протон-протонного резонанса при температуре  $150^\circ$  показывает, что кон-

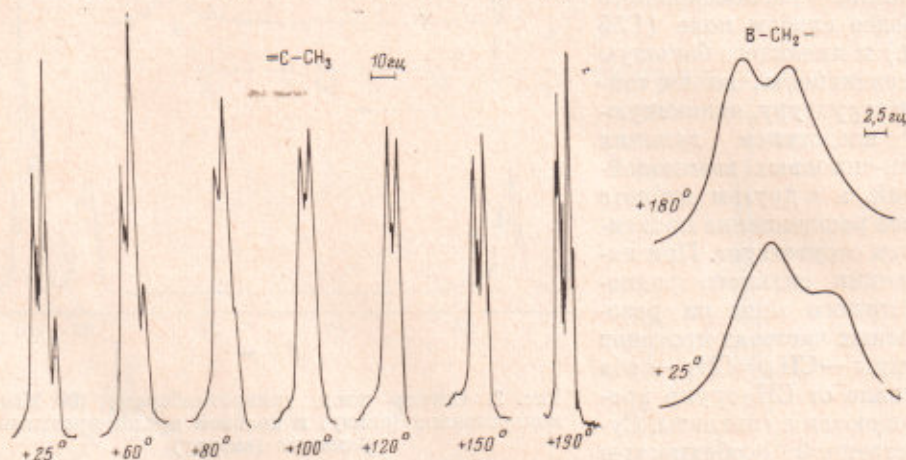


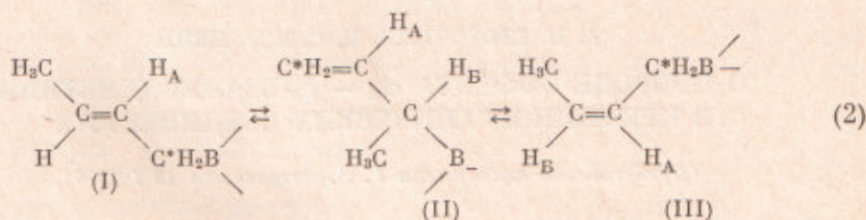
Рис. 4. Температурная зависимость формы сигналов от протонов  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -групп в трикротилборане (60 МГц)

станта спин-спинового взаимодействия в спектре типа АВ становится равной 14 Гц, т. е. меньше чем для транс-трикротилборана (при  $150^\circ$  содержится только четыре линии АВ-спектра).

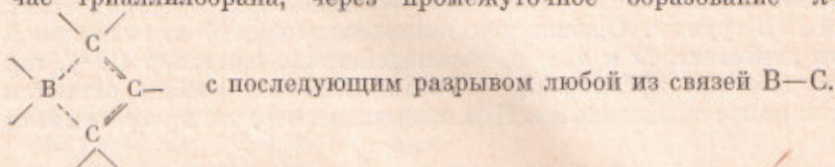
При охлаждении же образца до комнатной температуры снова возникает первоначальный спектр двух изомеров. Охлаждение образца ниже комнатной температуры (до  $-40^\circ$ ) не изменяет спектра.

Следовательно, наблюдается обратимое термическое превращение цис- и транс-изомеров трикротилборана друг в друга и при достаточной скорости такого превращения происходит усреднение химических сдвигов и констант

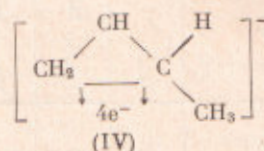
спин-спинового взаимодействия. Наблюдаемое превращение возможно лишь в том случае, если существует равновесие (1). Тогда в возникающих в небольшом количестве молекулах  $\alpha$ -метилаллильной формы (II) происходит свободное вращение относительно простой связи  $H_A-C-H_B$  и последующее превращение структуры II может дать как структуру I (транс-трикротилборан), так и структуру III (цис-трикротилборан) (схема 2):



Превращение формы I в  $\alpha$ -метилаллильную (II) происходит, как и в случае триаллилборана, через промежуточное образование  $\pi$ -комплекса



Аналогичная аллильная перегруппировка имеет место также в случае аллильных соединений Li, Zn и Cd, и для ее объяснения авторы предпочитают другой механизм (7, 8), а именно, диссоциацию металлоорганического соединения с образованием карбаниона, например, типа IV:



Так как перегруппировка имеет место даже при низкой температуре (например, для диаллилкадмия при  $-100^\circ$  скорость ее еще достаточно велика), при которой соединения лития, цинка и кадмия вполне устойчивы, то такой механизм перманентной аллильной перегруппировки маловероятен.

Таким образом, применение метода я.м.р. позволило обнаружить в трикротилборане наличие цис- и транс-изомеров и их взаимное превращение в результате перманентной аллильной перегруппировки. Спектры н.м.р. снимались на спектрометрах DA-60II и HA-100 фирмы «Вариан» с рабочими частотами соответственно 60 и 100 Мгц. Химические сдвиги приведены относительно тетраметилсилана.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
19 II 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. М. Михайлов, В. С. Богданов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 386. <sup>2</sup> В. С. Богданов, В. Ф. Позднев и др., Теоретич. и эксп. химия, 3, в. 4, 488 (1967). <sup>3</sup> В. С. Богданов, Г. В. Лагодзинская и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 944. <sup>4</sup> В. С. Богданов, Ю. Н. Бубнов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 307. <sup>5</sup> Б. М. Михайлов, В. Ф. Позднев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1477. <sup>6</sup> Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия я.м.р. высокого разрешения, 2, М., 1969, стр. 69. <sup>7</sup> D. Seyferth, T. F. Jula, J. Organomet. Chem., 8, № 2, 13 (1967). <sup>8</sup> К. Н. Thiele, J. Köhler, J. Organomet. Chem., 7, № 3, 365 (1967).