

УДК 547.598:548.732

**О ПРОСТРАНСТВЕННОМ СТРОЕНИИ МЕТИЛ 6,7-ЭНДО,СИН-ДИБРОМ-7-АНТИ-(ФЕНИЛСУЛЬФОНИЛ)БИЦИКЛО[3.1.1]ГЕПТАН-6-ЭКЗО-КАРБОКСИЛАТА**© 2010 В.А. Васин<sup>1\*</sup>, П.С. Петров<sup>1</sup>, А.М. Генаев<sup>2</sup>, В.А. Гиндин<sup>3</sup>, В.В. Разин<sup>3</sup><sup>1</sup>Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

Статья поступила 13 июля 2009 г.

С доработки — 12 января 2010 г.

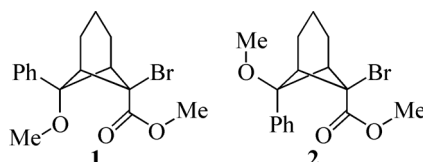
В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C метил 6,7-эндо,син-дибром-7-анти-(фенилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан-6-экзо-карбоксилата проявляется химическая неэквивалентность протонов Н(1) и Н(5), а также углеродных атомов С(1) и С(5), обусловленная затрудненностью свободного вращения сульфонильной и сложноэфирной групп вокруг простых связей С—S и С—С, вызванной существованием донорно-акцепторного взаимодействия между карбонильным атомом С и атомом кислорода группы SO<sub>2</sub>Ph. На такое взаимодействие указывает РСА монокристаллов, обнаруживающий укороченные внутримолекулярные контакты (2,49 Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов С...О 3,00 Å). Обсуждаются другие особенности конформации норпинанового скелета и пространственной ориентации заместителей в монокристалле. Методами ЯМР <sup>1</sup>H установлены параметры зависимости конформационного состава молекул от температуры в растворе ДМСО-*d*<sub>6</sub> и свободная энергия активации Δ*G*<sub>с</sub><sup>‡</sup> = 80,1 кДж/моль конформационных переходов. Квантово-химическим DFT расчетом поверхности потенциальной энергии обнаружено, что основной вклад в барьер конформационных переходов вносит затрудненность свободного вращения сложноэфирной группы.

**Ключевые слова:** трицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептан, бицикло[3.1.1]гептан, норпинан, рентгеноструктурный анализ, спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, донорно-акцепторное взаимодействие, затрудненное вращение, коалесценция, квантово-химический расчет, метод DFT.

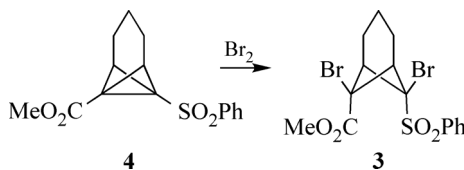
В работе [1] на основании рентгеноструктурного анализа монокристалла метил 6-эндо-бром-7-анти-метокси-син-7-фенилбицикло[3.1.1]гептан-6-экзо-карбоксилата **1** было установлено, что метоксикарбонильная группа в этом соединении принимает ориентацию, перпендикулярную плоскости симметрии С(3)—С(6)—С(7) норпинанового остова, что приводит к общей асимметрии молекулы. Вследствие последнего обстоятельства как фрагменты С(1)Н и С(5)Н, так и в несколько меньшей степени фрагменты С(2)Н<sub>2</sub> и С(4)Н<sub>2</sub> становятся химически неэквивалентными, что находит отражение в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, снятых при температуре 298 К. Примечательно, что диастереоизомер соединения **1** — метил 6-эндо-бром-7-син-метокси-7-анти-фенилбицикло[3.1.1]гептан-6-экзо-карбоксилат **2**, по данным спектров ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, полученных при той же температуре, показывает химическую эквивалентность как протонов Н(1) и Н(5), так и ядер углерода С(1) и С(5), С(2) и С(4), хотя РСА монокристалла этого соединения [1] свидетельствует об ориентации метоксикарбонильной группы, как и в соединении **1**, перпендикулярно плоскости С(3)—С(6)—С(7). Однако при пониженной температуре (< 229 К) неэквивалентность указанных ядер в спектрах соединения **2** возникает. Был сделан

\* E-mail: vasin@mrsu.ru

вывод о различии в заторможенности вращения группы CO<sub>2</sub>Me по связи C(6)—C(sp<sup>2</sup>) у соединений **1** и **2**. Изучение температурной зависимости спектров ЯМР <sup>1</sup>H соединений **1** и **2** показало различие в величинах барьера вращения, 69,8 и 46,5 кДж/моль соответственно [2]. Причиной большей заторможенности вращения для соединения **1** было признано существование эффективного донорно-акцепторного взаимодействия между пространственно сближенными метокси- и метоксикарбонильной группами, что подтверждается РСА соединения **1**, обнаруживающим в монокристалле укороченные внутримолекулярные контакты между карбонильным атомом С метоксикарбонильной группы и атомом кислорода метоксильной группы.



В настоящей работе мы сообщаем результаты рентгеноструктурного анализа и обсуждаем спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C другого тетразамещенного норпинана — метил 6,7-эндо,син-дибром-7-анти-(фенилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан-6-экзо-карбоксилата **3**, в котором можно было предполагать возникновение донорно-акцепторного взаимодействия метоксикарбонильной группы с противостоящей ей фенилсульфонильной группой. Укажем, что в литературе ранее [3, 4] уже отмечалась способность сульфогруппы функционировать в качестве *O*-нуклеофила. Норпинан **3** был получен нами как единственный продукт взаимодействия трициклогептана **4** с бромом в среде CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Метил 6,7-эндо,син-дибром-7-анти-(фенилсульфонил)бицикло[3.1.1]гептан-6-экзо-карбоксилат 3.** В плоскодонной колбе смешали раствор 0,45 г трициклогептана **4** [5] в 7 мл сухого CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> с раствором 0,25 г Br<sub>2</sub> в 3 мл того же растворителя и плотно закрыли стеклянной пробкой. Реакционную смесь выдерживали при 20 °С в течение 7 суток, после чего промыли 5 мл 5%-го раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, водой, сушили MgSO<sub>4</sub>. Растворитель удаляли в вакууме водоструйным насосом. Хроматографированием твердого остатка на колонке с силикагелем (40×100μ, элюент—легкий петролейный эфир—этиловый эфир, 3:1) получили 0,6 г (86 %) дибромсульфоэфира **3** с *T*<sub>пл</sub> 400 К (гексан—этиловый эфир, 4:1). Найдено, %: С 39,98, Н 3,63. C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: С 40,01, Н 3,58.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 1,65—1,87 м (2H), H(3); 2,40—2,53 м (1H) и 2,70—2,83 м (1H), экзо-Н(2,4); 2,58—2,74 м (2H), эндо-Н(2, 4); 3,58 дт (1H) и 3,77 дт (1H) (*J* 3,5 и 6,9 Гц), H(1, 5); 3,92 с (3H), OMe; 7,59 т (2H), *J* 7,6 Гц, 7,71 т (1H), *J* 7,3 Гц, 8,01 д (2H), *J* 8,0 Гц, H<sub>аром.</sub>

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 13,60 [C(3)]; 34,55 и 35,10 [C(2, 4)]; 50,0 и 51,15 [C(1, 5)]; 53,10 (OMe); 64,85 [C(6)]; 84,80 [C(7)]; 128,85 (2C), 130,80 (2C), 134,45 (1C), 135,65 (1C), C<sub>аром.</sub>; 169,10 (C=O).

ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 583 с (ν C—Br), 691 сρ (ν C—Br), 718 сρ (ν CH<sub>аром.</sub>), 1154 о. с (ν<sub>s</sub> SO<sub>2</sub>), 1246 с (ν C—O), 1292 с (ν C—O), 1312 с (ν<sub>ас</sub> SO<sub>2</sub>), 1324 сρ, 1740 с (C=O), 1752 сρ (C=O).

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C раствора соединения **3** в CDCl<sub>3</sub> записывали на спектрометре Bruker DPX-300 (300,130 и 75,468 МГц соответственно). Температурную зависимость спектров ЯМР <sup>1</sup>H изучали в растворе ДМСО-*d*<sub>6</sub> в интервале от 298 до 403 К. Константу скорости конформационного обмена при температуре коалесценции определяли по уравнению  $k_c = \pi \cdot \Delta\nu_0 / \sqrt{2} =$

$= 2,22\Delta v_0$ , а свободную энергию активации  $\Delta G_c^\ddagger$  этого процесса — по уравнению Эйринга [ 6 ]:  $\Delta G_c^\ddagger = 19,14 \times 10^{-3} T_c \cdot [9,97 + \log(T_c/\Delta v_0)]$ . ИК спектр получен на фурье-спектрометре Инфра-ЛЮМ ФТ-02 в таблетке KBr.

Рентгеноструктурный анализ монокристалла соединения **3** размером 0,45×0,30×0,25 мм выполняли на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker APEX II CCD при 100(2) К ( $\theta$ — $2\theta$ -сканирование), графитовый монохроматор,  $MoK_\alpha$ -излучение ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Определение класса кристаллов и параметров ячейки проводили с использованием пакета программ SMART [ 7 ]. Измеренные интенсивности дифракционных отражений обрабатывали с использованием программ SAINT [ 8 ]. Поправку на поглощение вводили методом SADABS [ 9 ]. Структуру расшифровывали прямым методом и последовательными синтезами электронной плотности. Неводородные атомы уточняли полноматричным МНК по  $F^2$  в анизотропном приближении. Атомы водорода помещали в геометрически рассчитанные позиции и учитывали при уточнении в модели "наездника" с  $U(H) = 1,2U(C)$ , где  $U(C)$  — эквивалентный температурный фактор атома углерода, с которым связан соответствующий атом водорода. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELXTL ver.6.1 [ 10 ]. Во всех случаях  $U_{\text{эkv}}$  определяли как третью часть от ортогонализированного тензора  $U_{ij}$ .

Кристаллы ромбические, пространственная группа  $Pbca$ ,  $a = 14,299(2)$ ,  $b = 12,885(2)$ ,  $c = 17,808(3) \text{ \AA}$ ,  $Z = 8$ ,  $V = 3281,1(9) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 1,831 \text{ г/см}^3$ . Для расшифровки и уточнения структур были использованы интенсивности 37767 отражений (4346 независимых,  $R_{\text{int}} = 0,0507$ ),  $F(000) 1792$ ,  $2\theta_{\text{макс}} = 28,99^\circ$  (комплектность 99,8 %),  $\mu = 5,082 \text{ мм}^{-1}$ . Окончательные факторы расходимости:  $R1 = 0,0269$  (вычислено по  $F_{hkl}$  для 4346 отражений с  $I > 2\sigma(I)$ ) и  $wR2 = 0,0633$  (рассчитано по  $F_{hkl}^2$  для всех 37767 отражений, участвовавших на окончательной стадии уточнения), число уточняемых параметров 199, GOOF 1,049.

Данные рентгеноструктурного исследования соединения **3** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ CCDC 730936) и могут быть получены бесплатно на сайте [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) или по адресу: The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; факс: (+44)-1223-336033; e-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Квантово-химические расчеты проводили методом DFT (функционал PBE [ 11 ]) с использованием программы Природа [ 12 ]. Оптимизацию структур стационарных точек (минимумов и переходных состояний) на поверхности потенциальной энергии выполняли в базисе L22 с релятивистскими поправками на атомах S и Br ( $\Lambda 22$  [ 13 ], аналог базиса *cc-pCVTZ*) ( $\{8s4p2d\}/[3s2p1d]$  для H,  $\{12s8p4d2f\}/[4s3p2d1f]$  для C и O,  $\{19s13p8d6f\}/[7s6p4d2f]$  для S,  $\{25s21p14d8f4g\}/[8s7p5d3f1g]$  для Br). Поиск стационарных точек и их взаимосвязи осуществляли с помощью процедуры IRC в базисе L1 с релятивистскими поправками на атомах S и Br ( $\Lambda 01$  [ 13 ], аналог базиса *cc-pVDZ*) ( $\{6s2p\}/[2s1p]$  для H,  $\{10s7p3d\}/[3s2p1d]$  для C и O, для  $\{15s11p3d\}/[4s3p1d]$  S,  $\{21s17p11d\}/[5s4p2d]$  для Br). Визуализация результатов расчета доступна на сайте по ссылке <http://limor1.nioch.nsc.ru/quant/C15H16Br2O4S/>. Файлы с координатами рассчитанных структур можно получить через этот сайт с помощью апплета Jmol, либо у авторов.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  (рис. 1) и  $^{13}\text{C}$  дибромсульфоэфир **3** обнаруживается химическая неэквивалентность атомов Н(1) и Н(5), а также углеродных атомов С(1) и С(5), С(2) и С(4), и **2**. Такая неэквивалентность обусловлена затрудненностью свободного вращения сульфонильной и сложноэфирной групп вокруг простых связей С—S и С—С.

Одной из причин затрудненности свободного вращения является эффективное диполь-дипольное взаимодействие между пространственно сближенными метоксикарбонильной и фенилсульфонильной группами. Существование взаимодействия подтверждается данными рентгеноструктурного анализа монокристаллов соединения **3**. В молекуле обнаружены укороченные

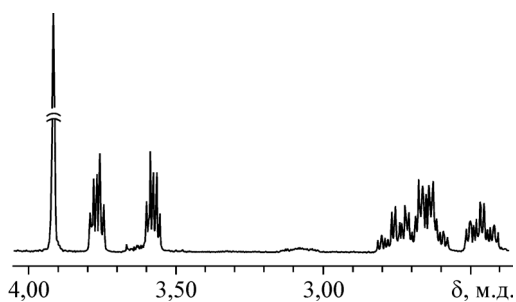


Рис. 1. Фрагмент спектра ЯМР <sup>1</sup>H дибромсульфоэфира **3** при температуре 298 К в CDCl<sub>3</sub>

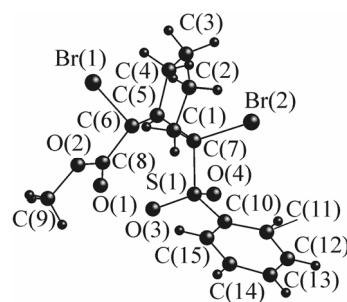


Рис. 2. Перспективный вид молекулы дибромсульфоэфира **3** по данным PCA

внутримолекулярные контакты карбонильного атома С с атомом кислорода O(3) группы SO<sub>2</sub> (2,489 Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов C⋯O 3,000 Å [ 14 ]). При этом метоксикарбонильная группа располагается в плоскости, перпендикулярной плоскости C(3)—C(6)—C(7), а фенильное кольцо относительно этой плоскости выведено в сторону, противоположную группе OMe (рис. 2).

Еще одна особенность пространственного строения дибромсульфоэфира **3** в монокристалле — укороченные внутримолекулярные контакты атома Br(2) с атомом водорода экзо-H(2): 2,82 Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов H⋯Br 3,13 Å [ 14 ]. Они возникают потому, что атом Br(2) выведен из плоскости C(3)—C(6)—C(7) на 0,073 Å в сторону C(2) из-за отталкивания от сближенного с ним на расстояние 3,075 Å атома O(4) (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов O⋯Br 3,26 Å [ 14 ]). В ту же сторону от указанной плоскости выведен на 0,102 Å и атом C(8). Атом S(1) выведен в противоположную сторону на 0,171 Å также, по-видимому, из-за отталкивания связанного с ним атома O(4) от атома Br(2). Такое пространственное расположение указанных атомов является следствием отмеченного выше донорно-акцепторного взаимодействия атомов C(8) и O(3).

Атом Br(1) удален от атомов *эндо*-H(2) и *эндо*-H(4) соответственно на 2,885 и 2,890 Å и фактически располагается в плоскости C(3)—C(6)—C(7).

Триметиленовый мостик в соединении **3** практически плоский: диэдрический угол C(1)—C(2)—C(4)—C(5)/C(2)—C(3)—C(4) составляет всего 0,3°. Оба 6-членных цикла в молекуле **3** находятся в конформации *конверт* со следующими параметрами складчатости, определенными по методу ZP [ 15 ]. Цикл C(1)—C(2)—C(3)—C(4)—C(5)—C(6): σ 4,1, S 1,090, θ 37,78°, S<sub>2</sub> 0,668, ψ<sub>2</sub> 0,12°, S<sub>3</sub> 0,862; цикл C(1)—C(2)—C(3)—C(4)—C(5)—C(7): S 1,112, θ 3735°, S<sub>2</sub> 0,674, ψ<sub>2</sub> 0,311°, S<sub>3</sub> 0,884.

Значения торсионных углов C(1)—C(6)—C(5)—C(7) (144,13°), C(1)—C(6)—C(7)—C(5) (144,18°), а также невалентных расстояний C(1)—C(5) и C(6)—C(7) (2,148 и 2,145 Å соответственно) в 4-членном цикле превышают аналогичные значения для незамещенного норпинана в газовой фазе (137,3 и 138,1°, 2,140 и 2,096 Å [ 16 ]), что свидетельствует об его некотором уплощении. Параметры складчатости этого цикла, определенные методом ZP: σ 0,16, S 0,436, S<sub>2</sub> 0,432. Связи C(1)—C(7) (1,564 Å) и C(5)—C(7) (1,566 Å) несколько длиннее, чем связи C(1)—C(6) (1,546 Å) и C(5)—C(6) (1,550 Å), что, по-видимому, обусловлено влиянием более акцепторного, по сравнению с метоксикарбонильной группой, сульфонильного заместителя при C(7).

Заслуживает комментария форма сигналов протонов H(1) и H(5) в спектре ЯМР <sup>1</sup>H соединения **3**, снятом при комнатной температуре (см. рис. 1). Каждый из сигналов представляет дублет триплетов с вицинальной константой спин-спинового взаимодействия (КССВ) J<sup>3</sup> ~ 3,5 Гц и дальней (согласно W-правилу [ 17 ]) КССВ J<sup>4</sup> ~ 7,0 Гц. С учетом найденных PCA значений диэдрических углов H(1)—C(1)—C(2)—H(2) и H(4)—C(4)—C(5)—H(5), находящихся в пределах 58,4—59,0°, согласно уравнению Карплуса [ 18 ], вицинальные КССВ должны составлять примерно 4,1 Гц, что довольно близко к экспериментально определенным величинам

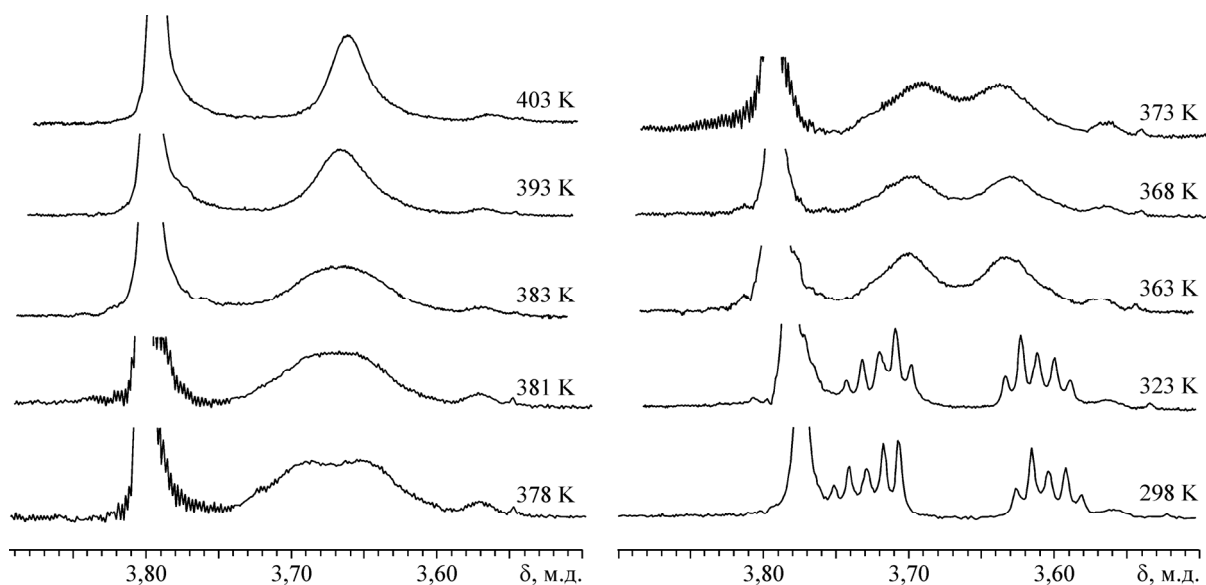


Рис. 3. Фрагменты спектров ЯМР  $^1\text{H}$  дибромсульфоэфира **3** в  $\text{DMSO-}d_6$  при различных температурах

и подтверждает сохранение несвязных взаимодействий в растворе. Отметим, что у подавляющего большинства известных нам норпинанов, включая соединения **1** и **2**, даже при пониженной температуре, т.е. в условиях заторможенности вращения нерегулярного заместителя (например,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ) при атомах  $\text{C}(6)$  и/или  $\text{C}(7)$ , столь выраженную тонкую структуру сигналов протонов  $\text{H}(1)$  и  $\text{H}(5)$  не наблюдали. Причиной специфического спектрального проявления соединения **3**, по-видимому, являются жесткость пространственной фиксации заместителей при  $\text{C}(6)$  и  $\text{C}(7)$ , а также планарность триметиленового мостика.

В согласии с установленной РСА структурой соединения **3** находит объяснение и поглощение четырех протонов при  $\text{C}(2)$  и  $\text{C}(4)$  в интервале 2,40—2,83 м.д. Однопротонный мультиплет с центром 2,46 м.д. и зеркально-симметричный ему другой однопротонный мультиплет с центром 2,77 м.д. — это *экзо*- $\text{H}(2, 4)$ , разнесенные вследствие эффекта противостоящего им *син*- $\text{Br}(2)$ , выступающего из плоскости  $\text{C}(3)\text{—C}(6)\text{—C}(7)$ . Двухпротонный же мультиплет с центром 2,66 м.д., частично перекрывающийся с мультиплетом 2,77 м.д., соответствует атомам *эндо*- $\text{H}(2)$  и  $\text{H}(4)$ , мало различающимся по химическому сдвигу, так как противостоящий им *эндо*- $\text{Br}(1)$  находится в плоскости  $\text{C}(3)\text{—C}(6)\text{—C}(7)$ .

Изучение температурной зависимости спектров ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **3** в области поглощения протонов  $\text{H}(1)$  и  $\text{H}(5)$  в  $\text{DMSO-}d_6$  в интервале от 298 до 403 К (рис. 3), позволило установить температуру коалесценции  $T_c = 381$  К, а также (с учетом  $\Delta\nu_0 = 37,06$  Гц) рассчитать константу скорости  $k_c = 82,3 \text{ с}^{-1}$  и свободную энергию активации  $\Delta G_c^\ddagger = 80,1$  кДж/моль конформационных переходов, связанных с вращением фенилсульфонильной и метоксикарбонильной групп.

Значительная величина  $\Delta G_c^\ddagger$  свидетельствует о прочности несвязных контактов между атомами  $\text{C}(8)$  и  $\text{O}(3)$ , а также о существенных взаимных отталкиваниях других атомных группировок в рассматриваемой стерически перегруженной бициклической структуре.

К сожалению, нам не удалось изучить температурную зависимость спектров ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **3** в области поглощения протонов  $\text{H}(2)$  и  $\text{H}(4)$ , так как в том же интервале резонируют и остаточные протоны  $\text{DMSO-}d_6$ . Однако можно констатировать, что в спектре при 383 К, т.е. в условиях быстрого конформационного обмена, когда две стороны плоскости  $\text{C}(3)\text{—C}(6)\text{—C}(7)$  становятся динамически энантиотопными, участок поглощения атомов  $\text{H}(2)$  и  $\text{H}(4)$  преобразуется в два равновеликих уширенных сигнала, соответствующих протонам *экзо*- $\text{H}(2, 4)$  и *эндо*- $\text{H}(2, 4)$ . При этом сильнополюсный сигнал атомов *эндо*- $\text{H}(2, 4)$  оказывается частично перекрытым сигналом остаточных протонов  $\text{DMSO-}d_6$ .



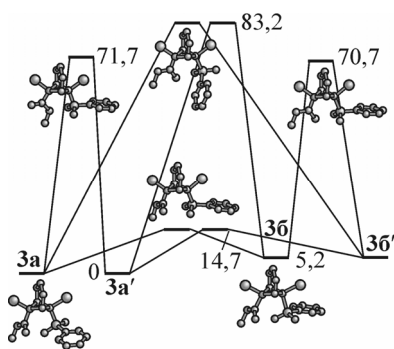


Рис. 4. Энергетические уровни стационарных точек при вращении групп CO<sub>2</sub>Me и SO<sub>2</sub>Ph соединения **3** согласно расчету в базисе L22. Относительные энергии уровней оценены в килоджоуль на моль; атомы водорода в изображениях структур не показаны

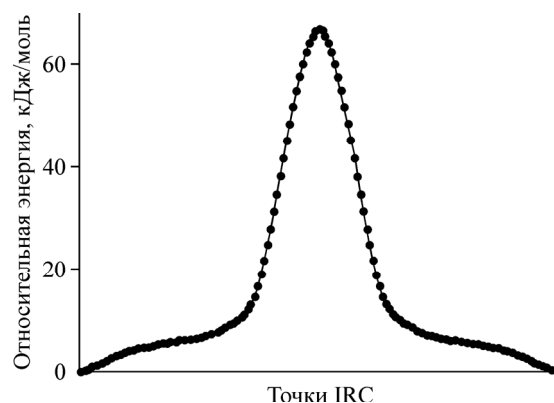


Рис. 5. Энергетический профиль процесса перехода **3a**—**3a'** согласно IRC. Базис L1

Проведенные нами методом DFT квантово-химические расчеты обнаруживают две устойчивые конформации соединения **3**, различающиеся взаимным расположением групп OMe и Ph относительно плоскости C(3)—C(6)—C(7) и обозначенные на рис. 4 как **3a** и **3b**, в каждой из которых метоксикарбонильная группа ортогональна указанной плоскости. Расчетная структура более стабильного конформера **3a** очень близка к структуре соединения **3**, определенной методом PCA. Такое сходство строения экспериментальной и расчетной структур, а также близость рассчитанных (см. ниже) и измеренного энергетических барьеров перехода, обеспечивающих усреднение сигналов в спектрах ЯМР, свидетельствуют о достаточности использованного уровня квантово-химических расчетов и позволяют обсудить детали процессов вращения групп в соединении **3**.

Расчеты свидетельствуют, что переход конформера **3a** в зеркальный изомер **3a'**, вызывающий усреднение сигналов в спектрах ЯМР, может осуществляться несколькими способами.

Путь **3a**—**3a'** — это одностадийный процесс, проходящий через симметричное (C<sub>s</sub>) переходное состояние.

Путь **3a**—**3b**—**3b'**—**3a'** — более сложный процесс с ключевой стадией рацемизации **3b**—**3b'**, осуществляющейся также через симметричное переходное состояние с несколько меньшим барьером.

Путь **3a**—**3b'**—**3a'** — это переход с заметно более высоким барьером, из-за чего он представляется менее вероятным.

Проведенная оценка показывает, что лимитирующей стадией рацемизации конформера **3a** являются превращения либо **3a**—**3a'**, либо **3b**—**3b'**. Слишком малая разница энергий переходных состояний делает два способа рацемизации равноценными. Исследование этих процессов с помощью процедуры IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) обнаруживает, что оба они осуществляются при последовательном вращении групп SO<sub>2</sub>Ph и CO<sub>2</sub>Me. На рис. 5 приведен энергетический профиль процесса перехода **3a**—**3a'**. Для процесса перехода **3b**—**3b'** вид профиля аналогичен.

Начальный и конечный этап рацемизации включает вращение группы SO<sub>2</sub>Ph, которому соответствуют пологие участки энергетического профиля. Это вращение в обратимом процессе не является свободным, а осуществляется по типу маятниковых движений. Барьер рацемизации определяется затрудненным свободным вращением группы CO<sub>2</sub>Me.

Таким образом, нами найден пример необычного донорно-акцепторного взаимодействия пространственно сближенных сложноэфирной и сульфониальной групп, где последняя выполняет роль *O*-нуклеофила.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разин В.В., Макарычев Ю.А., Васин В.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 6. – С. 1189 – 1196.
2. Разин В.В., Васин В.А., Hennig L., Baldamus J. // Журн. орган. химии. – 2009. – **45**, № 4. – С. 527 – 533.
3. Cossu S., De Lucchi O., Dilillo F. // Gazz. Chim. It. – 1989. – **119**, N 10. – P. 519 – 526; Lucchini V., Modena G., Pasquato L. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1992. – N 4. – P. 293 – 394.
4. Васин В.А., Петров П.С., Кострюков С.Г., Разин В.В. // Журн. орган. химии. – 2010. – **46**, № 2. – С. 193 – 197.
5. Васин В.А., Кострюков С.Г., Разин В.В. и др. // Журн. орган. химии. – 1994. – **30**, № 9. – С. 1351 – 1359.
6. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. – М.: Мир, 1984.
7. SMART Software Users Guide. Bruker, Programs APEX II, version 2.0-1.
8. SAINT, version 7.23A
9. SADABS, version 2004/1; XPREP, version 2005/2; SHELXTL, version 6.1. Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, 2005.
10. Sheldrick G.M. Programs SHELXS97 (crystal structure solution) and SHELXL97 (crystal structure refinement), University of Göttingen, Germany, 1997.
11. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**, N 18. – P. 3865 – 3868.
12. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. – 1997. – **281**. – P. 151 – 156; Лайков Д.Н., Устьянук Ю.А. // Изв. АН. Сер. хим. – 2005. – № 3. – С. 804 – 810.
13. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. – 2005. – **416**. – P. 116 – 120.
14. Зефиров Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. – 1989. – **58**, № 5. – С. 713 – 746.
15. Zotov A.Yu., Palyulin V.A., Zefirov N.S. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. – 1997. – **37**, N 4. – P. 766 – 773.
16. Dallinga G., Toneman L.H. // Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. – 1969. – **88**, N 2. – P. 185 – 192.
17. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. – М.: Мир, 1984.
18. Bothner-By A.B. // Adv. Magn. Res. – 1965. – **1**, N 7. – P. 195 – 316.