

УДК 541.636 + 547.461.8 + 547.517

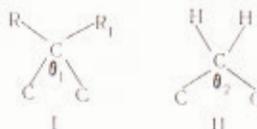
ХИМИЯ

А. Л. ЛИБЕРМАН, Т. В. ВАСИНА

О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ РАЗВЕТВЛЕННОСТЬЮ
 α , ω -ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ВЫХОДАМИ
ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 15 X 1970)

В литературе неоднократно указывалось, что реакции циклизации проходят с более высокими выходами, если в циклизующихся молекулах присутствуют гем-диалкильные группировки. Для объяснения этих фактов Торие и Ингольд (¹) еще в 1915 г. выдвинули гипотезу отклонения валентностей. Они предположили, а позднее доказали экспериментально (^{2, 3}), что в молекулах с гем-группировками I угол между алкилами увеличен по сравнению с углом H—C—H II. В результате в I уменьшается противолежащий угол θ_1 , по сравнению с θ_2 во II. Действительно, по (^{2, 3}) θ_1 лежит

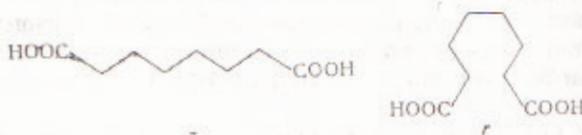


в пределах $103-109^\circ$, тогда как θ_2 равен 115° (позднее была получена величина $112,7^\circ$ (⁴)). По мнению авторов (¹), такое уменьшение угла способствует образованию цикла.

Хотя самый факт отклонения валентностей при наличии гем-группировок не вызывает сомнения, прямого доказательства, что именно это явление облегчает циклизацию, пока не было. К тому же в литературе имелись данные, что в реакциях циклизации не только геминальное, но и любое другое разветвление цепи в той или иной степени способствует образованию цикла. В связи с этими и другими фактами, объяснение наблюдаемого облегчения циклизации с точки зрения так называемого гем-эффекта было взято под сомнение (⁵).

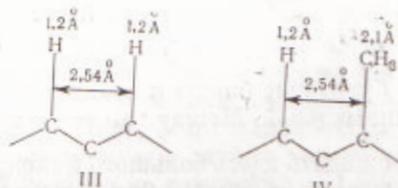
Влиянию разветвлений на выходы циклических продуктов реакции можно дать и другое объяснение, не связанное с эффектом изменения валентного угла. К этому приводит рассмотрение механизма циклизации в свете конформационной теории. Ниже эта возможность теоретически рассматривается и представлены результаты экспериментальной проверки на примере циклокетонизации кадмиевых солей α , ω -дикарбонновых кислот. В дальнейшем речь будет идти о конформационных взаимодействиях только в углеводородных цепях, без учета влияния карбоксильных групп. Поэтому и можно полагать, что все сделанные выводы распространяются в основном как на кислоты, так и на их соли (по крайней мере в твердой фазе, где подвижность тех и других молекул понижена). Для простоты представлен конформационный анализ только кислот.

Прежде всего надо отметить, что, хотя наиболее выгодной конформацией неразветвленных дикарбонновых кислот является плоский зигзаг (α -конформация), циклокетонизация происходит в реакционной конформации (τ -конформация), например



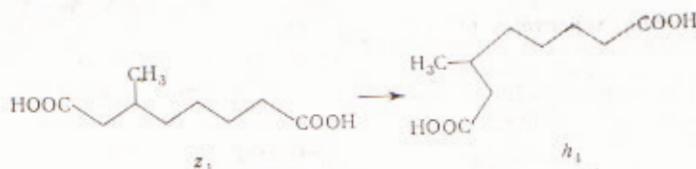
Последняя существенно напряжена за счет питчеровских заслоненных взаимодействий между H-атомами соседних CH_2 -групп (1,2-взаимодействия). Поэтому необходимый для реакции переход $z \rightarrow r$ требует значительной энергии ΔE .

Сопоставим теперь возможные 1,3-взаимодействия в цепях α, ω -дикарбоновых кислот нормального и разветвленного строения. В звене III рас-



стояние между центрами H-атомов равно 2,54 Å. Так как ван-дер-ваальсов радиус водорода равен 1,2 Å, их сумма (2,4 Å) в звене III меньше указанного расстояния и 1,3-взаимодействия в III невелики. С этим хорошо согласуются известные данные о том, что неразветвленные α, ω -дикарбоновые кислоты и их соли в твердой фазе существуют в z -конформации. Иначе обстоит дело при наличии разветвлений. Так, хотя в звене IV расстояние между центрами CH_3 и H такое же, как и для H-атомов в звене III, взаимодействие между ними совсем иное.

Действительно, так как ван-дер-ваальсов радиус CH_3 -группы равен 2,1 Å, сумма радиусов для CH_3 и H (3,3 Å) уже значительно превышает расстояние между их центрами. Можно предположить, что для уменьшения напряжения, возникающего в результате существенного 1,3-взаимодействия, молекула, содержащая звено IV, должна выйти из z -конформации и приблизиться к подковообразной (h -конформации), например

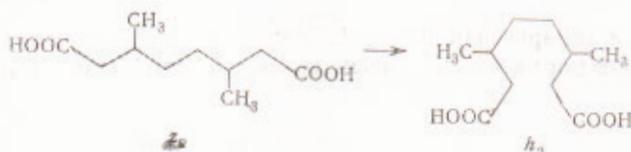


Однако h_1 -конформация, в свою очередь, напряжена за счет больших, чем в z_1 , заслоненных 1,2-взаимодействий, а потому молекула примет какое-то расположение главной цепи, промежуточное между z_1 и h_1 . Легко видеть, что h_1 -конформация ближе к соответствующей реакционной (r_1), а следовательно, можно ожидать, что $\Delta E_{h_1 \rightarrow r_1} < \Delta E_{z_1 \rightarrow r}$. Поэтому, если циклизация идет через какое-либо переходное состояние, возникающее из r -конформации, реакция должна проходить легче даже при наличии только одной — негеминальной — боковой цепи.

Если одна метильная группа еще не приведет к полному переходу $z_1 \rightarrow h_1$, то введение второй CH_3 -группы в гем-положение должно будет усилить 1,3-взаимодействие, а следовательно, приблизить этот переход к завершению, облегчить образование r -конформации и переходного состояния и вызвать дальнейший рост выхода продуктов циклизации, т. е. обнаружится гем-эффект. Наоборот, если переход $z_1 \rightarrow h_1$ за счет уже первой CH_3 -группы окажется полным или близким к нему, то введение второго метила в гем-

положение не окажет заметного влияния ни на конформацию, ни на выход продуктов циклизации, т. е. никакого особого гем-эффекта не будет. В то же время с точки зрения теории отклонения валентностей выход при циклизации должен заметно возрасти только при возникновении геминальной группировки.

Далее, по конформационным соображениям введение второй CH_3 -группы в негеминальное положение должно в определенных случаях весьма сильно сказываться на выходах продуктов реакции. Действительно, в приведенном ниже примере двойное 1,3-взаимодействие вызовет два $z \rightarrow h$ перехода



Такая h_2 -конформация будет еще ближе к реакционной (r_2) чем h_1 , а потому $\Delta E_{h_2 \rightarrow r_2}$ должна быть минимальной. Между тем теория отклонения валентностей не дает основания ожидать здесь большого выхода.

Высказанные соображения обосновывают возможность проверки двух концепций прямым экспериментом. Для этого нами была проведена кетонизация кадмиевых солей ряда субериновых кислот — незамещенной субериновой, 3-метил-, 3,3-диметил-, 3,6-диметил- и 3,3,6-триметилсубериновой — путем термического разложения. Оказалось,

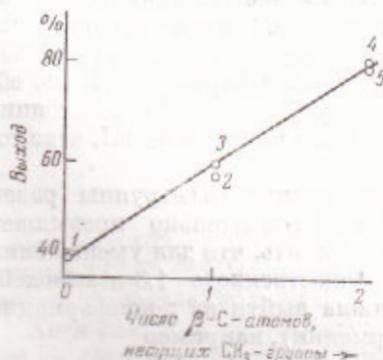


Рис. 1. Влияние характера разветвления углеродной цепи дикарбоновых кислот на выход циклического кетона при кетонизации. Исследованные кислоты: 1 — субериновая; 2 — 3-метилсубериновая; 3 — 3,3-диметилсубериновая; 4 — 3,6-диметилсубериновая; 5 — 3,3,6-триметилсубериновая

что в сравнимых условиях выходы циклических кетонов закономерно растут с увеличением числа β -положений, занятых метилами хотя бы однократно, независимо от наличия или отсутствия геминальных группировок. Введение второго метила в геминальное положение практически не приводит к увеличению выхода циклического кетона (см. рис. 1).

Экспериментальные данные свидетельствуют, что (по крайней мере в случае образования циклогептанона и его гомологов) решающую роль в облегчении циклокетонизации играют конформационные 1,3-взаимодействия боковых цепей с H-атомами главной цепи. Роль гем-эффекта оказывается весьма подчиненной, и он не дает никакого дополнительного увеличения выхода. Отсюда следует, что уже одна CH_3 -группа дает весьма существенный сдвиг от z - к h -конформации, а потому вторая такая группа при том же атоме C практически ничего больше не может изменить. Однако пока нет оснований утверждать, что влияние гем-эффекта не проявится в каких-либо других случаях, где сумма ван-дер-ваальсовых радиусов превышает межатомные расстояния на меньшую величину, чем в рассмотренных выше примерах. Так или иначе, уже полученные данные позволяют думать, что гем-эффект является лишь частным случаем более общего конформационного эффекта 1,3-взаимодействий боковых цепей с H-атомами главной цепи молекулы.

Следует подчеркнуть, что столь наглядное согласие теории и эксперимента связано, возможно, с одной важной особенностью изучаемой реакции, а именно, с ее протеканием в твердой фазе (вероятно, на гранях кристаллов солей). В жидкой и паровой фазах, вследствие теплового движения,

всегда присутствуют не только самые выгодные, но и энергетически более богатые конформации (⁴), что должно усложнять картину влияния 1,3-взаимодействий. Наоборот, в кристаллах наиболее выгодные конформации обычно жестко фиксированы. По-видимому, следствием такой фиксации и вытекающей из нее простоты конформационного состава изучаемых веществ и является тот факт, что даже на основе упрощенного конформационного анализа, в частности без учета различия в энтропии реагирующих молекул, можно получать важные выводы.

Экспериментальная часть

Получение и свойства изучавшихся разветвленных кислот описаны ранее (⁶). Субериновая кислота использовалась продажная (т. пл. 142—143°). Кетонизация проводилась путем термического разложения (300—340°) кадмиевых солей, получаемых прогревом при 200° смеси кислоты с CdCO₃. В опыт бралось 3,5—10,0 г кислоты и CdCO₃ в небольшом избытке сверх эквимолекулярного количества. Приготовление соли органической кислоты и последующее ее термическое разложение производилось в каталитической трубке, помещенной в наклонную цилиндрическую электропечь с терморегулятором. Параллельные опыты давали между собой хорошее согласие (экспериментальный разброс не превышал ±1,5%). Подробнее примененная методика описана в (⁷). Полученные кетоны давали при анализе методом г.ж.х. (ЛХМ-5, неподвижная фаза — полиэтиленгликольадипат, отложенный на NaCl) по одному пику; лишь 3,6-диметилциклопентанон показал два пика: очевидно, это были его цис- и транс-формы в соответствии с тем, что в реакцию бралась смесь *D*, *L*- и мезоформ 3,6-диметилсубериновой кислоты.

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

Поступило
14 X 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. M. Beesley, C. K. Ingold, J. F. Thorpe, J. Chem. Soc., 107, 1080 (1915).
² Sh. Sh. Deshpande, J. F. Thorpe, J. Chem. Soc., 121, 1430 (1922). ³ J. W. Baker, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 123, 122 (1923). ⁴ L. S. Bartell, D. A. Kohl, J. Chem. Phys., 39, 3097 (1963). ⁵ Э. Илиел, П. Аллинжер и др. Конформационный анализ, М., 1969, стр. 237. ⁶ А. Л. Либерман, Т. В. Васина, ДАН, 189, 1021 (1969). ⁷ А. Л. Либерман, Т. В. Васина, Изв. АН СССР, сер. химич., 1968, 632.