

Л. А. КАРАМЫШЕВА, Е. С. БАЛЕНКОВА, Н. Б. КУПЛЕТСКАЯ

ОСНОВНОСТЬ РЯДА ЦИКЛОАЛКАНОНОВ И БИЦИКЛО-(n , 1, 0)-АЛКАНОНОВ-2

(Представлено академиком Б. А. Казанским 4 VII 1972)

Электронное строение циклопропана таково, что молекулярные орбитали, образующие цикл, имеют больший p -характер, чем в углерод-углеродных связях насыщенных молекул ⁽¹⁾. Эта особенность обуславливает возможность сопряжения трехчленного цикла с другими ненасыщенными группировками, находящимися в α -положении.

Сопряжение циклопропанового кольца с карбонильной группой ярко проявляется в химических, фотохимических и каталитических реакциях α -циклопропилкетон^{ов} ⁽²⁻⁷⁾. Так, например, каталитическое гидрирование этих систем, так же как и ионное восстановление, протекает легко и затрагивает преимущественно наиболее сопряженную связь трехчленного цикла:

С другой стороны, соседство с трехчленным циклом оказывает влияние на карбонильную группу, что проявляется, например, в увеличении основных свойств α -циклопропилкетон^{ов}. Так, по данным Леви и сотрудников ⁽⁸⁾, константа протонирования метилизопропилкетона составляет $-7,4$ ед. pK_{BH^+} , тогда как для метилциклопропилкетона это значение увеличивается до $-5,9$.

В настоящей работе была поставлена цель — количественно оценить влияние циклопропанового кольца, сопряженного с карбонильной группой, на основные свойства последней в ряду бицикло-(n , 1, 0)-алканон^{ов}-2 ($n = 4, 5, 7, 10$). Для этого методом у.-ф. спектрофотометрии было изучено протонирование указанных кетон^{ов} в растворах серной кислоты. В этих же условиях было исследовано протонирование ряда циклоалканон^{ов}, содержащих 6—12 углеродных атомов в цикле, чтобы установить, как размер кольца влияет на основность кетонной группы.

В сильных кислотах органические основания (В) протонируются с образованием кислот, сопряженных с данным основанием (BH^+):



Степень протонирования может быть определена из спектральных данных в соответствии с уравнением

$$\frac{[B]}{[BH^+]} = \frac{\epsilon_{BH^+} - \epsilon}{\epsilon - \epsilon_B} \quad (2)$$

где ϵ_B , ϵ_{BH^+} и ϵ — молекулярные экстинкции непротонированного, полностью протонированного кетон^{ов} и кетона в изучаемом растворе, а величины в скобках — соответствующие концентрации.

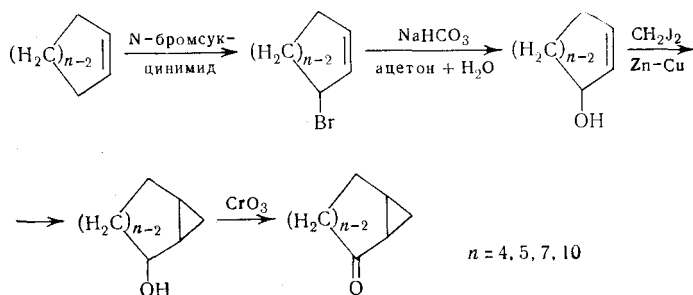
Константу протонирования находят из уравнений (1), (2) и выражают следующим образом:

$$pK_{BH^+} = H_m - \lg \frac{[B]}{[BH^+]} \quad (3)$$

где H_m — функция кислотности используемого растворителя (pH , H_0 , H_A и т. д.).

Между различными функциями кислотности H_m существует линейная зависимость ⁽⁹⁾, например $H_m = mH_0$, где $m = \lg \alpha$ (α — угол наклона прямой уравнения (3)). Для идеальных оснований Гаммета $m = 1$.

Синтез исследуемых бицикло-($n, 1, 0$)-алканонов-2 был осуществлен по методу Даубена ⁽¹⁰⁾, исходя из соответствующих циклоолефинов:



Константы полученных бицикло-($n, 1, 0$)-алканонов-2 представлены в табл. 1. Семи-двенадцатичленные кетоны были синтезированы нами, их константы соответствовали литературным данным.

Концентрации растворов серной кислоты (55–95%) определялись по плотности. Растворы кетонов в серной кислоте (концентрация $10^{-4} M$) приготавливались непосредственно перед спектральными измерениями добавлением 1 мл спиртового раствора кетона (концентрация $10^{-3} M$) к 9 мл раствора кислоты при охлаждении до 0°. Спектры поглощения измеряли на приборе «Сагу-15».

Определение констант протонирования исследуемых нами циклоалканонов осуществлялось методом, изложенным в работе Кэмпбелла и Эдварда ⁽¹²⁾; в случае бицикло-($n, 1, 0$)-алканонов-2 применялось также видоизменение этого метода, описанное Стюартом и Грэнжером ⁽¹³⁾. Значения pK_{BH^+} бициклоалканонов, полученные обоими методами, различались не более чем на $\pm 0,2$ ед. pK_{BH^+} , что не превышало ошибок измерения.

Таблица 1

№ п.п.	Кетон	Т. кип., °C (мм)	n_D^{20}	Лит. данные		Источник
				т. кип., °C (мм)	n_D^{25}	
1	Бицикло-(4,1,0)-гептанон-2	72–75(8)	1,4911	85–85,5(10)	1,4878	(10)
2	Бицикло-(5,1,0)-октанон-2	88–89(11)	1,4928	77(10)	1,4907	(11)
3	Бицикло-(7,1,0)-деканон-2	58,5–60,0(1)	1,4943			
4	Бицикло-(10,1,0)-тридеканон-2	78–80(0,2)	1,4961			

Примечание. При восстановлении № 3 по методу Кижнера была получена смесь, состоящая из 40% цис- и 60% транс-бицикло-(7,1,0)-декана. Если считать, что в условиях реакции Кижнера не происходит изомеризации, то № 3 также представляет собой смесь 60% транс- и 40% цис-изомера. При восстановлении № 4 дал чистый транс-бицикло-(10,1,0)-тридекан.

Для примера на рис. 1–3 приведены спектры бицикло-(7, 1, 0)-декана-2 в серной кислоте различной концентрации и определение его константы основности.

В табл. 2 представлены определенные нами характеристики исследуемых кетонов, полученные из двух-трех параллельных определений. Как показывают данные этой таблицы, величина m во всех случаях близка к единице, т. е. кетоны удовлетворительно описываются функцией кислотности Гаммета.

Из данных табл. 2 можно сделать вывод, что наблюдается повышение основности карбонильного кислорода для циклоалканонов со средним размером кольца (C_8 – C_{10}) и снова уменьшение основности при переходе к большим циклам (C_{12}). Подобное явление объясняется, по-видимому, структурными особенностями восьми-десятичленных циклических кетонов.

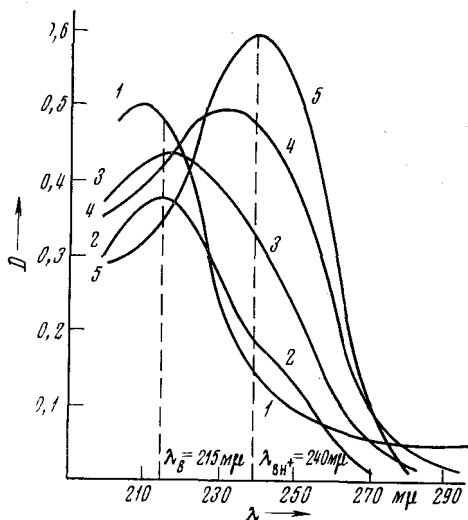


Рис. 1

Рис. 1. У.-ф. спектры бицикло-(7,1,0)-деканона-2 в серной кислоте (концентрация кетона 10^{-4} M, толщина слоя 1 см): 1 — 54,5%; 2 — 64,5; 3 — 67,5; 4 — 73,0; 5 — 79,5

Рис. 2. Зависимость молярного коэффициента поглощения бицикло-(7,1,0)-деканона-2 от функции кислотности Гаммета при длине волны 240 мμ

Рис. 3. Зависимость степени протонирования от функции кислотности Гаммета для бицикло-(7,1,0)-деканона-2

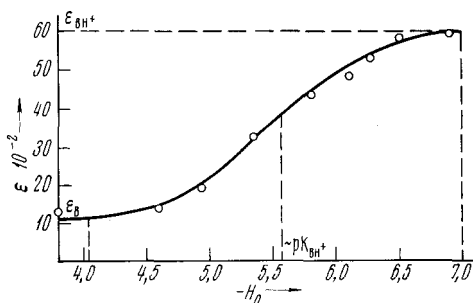


Рис. 2

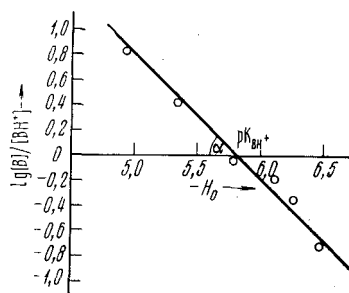
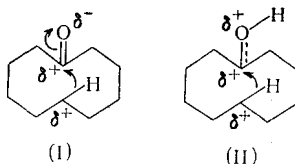


Рис. 3

Протонированную форму циклического кетона можно представить в виде следующего мезомерного катиона ⁽¹⁵⁾:



Благодаря особенностям строения соединений со средним размером кольца ^(16, 17) возможно трансаннулярное участие противоположно лежащих атомов водорода в поляризации карбонильной группы, т. е. строение исходной молекулы (I) благоприятствует процессу протонирования. Кроме того, в отличие от кетонов с большим и меньшим числом звеньев, в данном ряду имеется также дополнительная возможность стабилизации протонированной формы (II)



Поэтому протонирование циклооктанона, циклононана и циклодеканона облегчено по сравнению с циклогексаном, циклогептаном и циклододеканом.

Бицикло-(n, 1, 0)-алканоны-2, содержащие трехчленный цикл, сопряженный с карбонильной группой, показывают увеличение основности кар-

Таблица 2

№ п.п.	Циклоалканон	$-\text{pK}_{\text{ВН}^+}$	m	Бицикло-($n, 1, 0$)-алканон-2	$-\text{pK}_{\text{ВН}^+}$	m	$\Delta\text{pK}_{\text{ВН}^+}$
1	Циклогексанон	6,8	0,9	Бицикло-(4,1,0)-гептанон-2	5,5	1,0	1,3
2	Циклогептанон	6,5	0,9	Бицикло-(5,1,0)-октанон-2	5,5	1,0	1
3	Циклооктанон	6,2	1,0	Бицикло-(7,1,0)-деканон-2	5,8	1,0	0,5
4	Циклононанон	6,3	1,0				
5	Циклодеканон	6,2	1,0	Бицикло-(10,1,0)-тридеканон-2	5,4	0,9	1,6
6	Циклододеканон	7,0	1,0				

Примечание. По данным Кампбелла и Эдварда (¹³), №№ 1, 2, 3, имеют константы протонирования —6,8; —6,6; —6,2 соответственно. По данным Арнетта и сотрудников (¹⁴), №№ 5, имеют константы протонирования —6,3 и —6,8 соответственно.

бонильного кислорода по сравнению с циклоалканами. Однако на основные свойства бицикло-($n, 1, 0$)-алканон-2 влияет как эффект сопряжения с трехчленным циклом, так и строение большого кольца. Изучение в тех же условиях протонирования простых циклических кетонов позволило нам оценить влияние размера кольца на основные свойства карбонильной группы. Если предположить, что в бициклических кетонах это влияние сохраняется, то по разности констант протонирования бициклоалкана и соответствующего циклоалкана ($\Delta\text{pK}_{\text{ВН}^+}$) можно оценить вклад эффекта сопряжения трехчленного цикла с карбонильной группой в константу основности бициклических кетонов.

Так, для бицикло-(4, 1, 0)-гептанона-2 и бицикло-(10, 1, 0)-тридеканона-2 эта разность имеет наибольшие значения, тогда как для бицикло-(7, 1, 0)-деканона-2 она значительно уменьшается. Этот факт свидетельствует о том, что в случае двух первых кетонов имеется большая возможность сопряжения кетонной группы с трехчленным циклом. Девятичленное кольцо представляет собой довольно жесткую структуру (¹⁶), не позволяющую осуществляться максимальному перекрытию электронных облаков двух соседних ненасыщенных группировок. Эта конформационная особенность средних циклов проявляется также и в свойствах α , β -непредельных кетонов, которые склонны к превращению в изомеры с изолированной β , γ -двойной связью (¹⁸).

Авторы выражают благодарность Л. Н. Голубковой за измерение у.-ф. спектров.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
4 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. A. Coulson, W. E. Moffitt, Phil. Mag., **40**, 1 (1949). ² Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Л. Г. Сальникова, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1401.
³ A. L. Schultz, J. Org. Chem., **36**, 383 (1971). ⁴ R. Fraisse-Jullien et al, Bull. Soc. chim. France, 1968, 4444. ⁵ W. G. Dauben, G. W. Shaffer, Tetrahedron Letters, № 45, 4415 (1967). ⁶ W. G. Dauben, E. J. Deviny, J. Org. Chem., **31**, 3794 (1966). ⁷ W. G. Dauben, L. Schutte et al, J. Org. Chem., **34**, 2512 (1969). ⁸ G. C. Levy, J. D. Gargioli, W. Rucela, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6238 (1970). ⁹ K. Yates, R. McClelland, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2686 (1967).
¹⁰ W. G. Dauben, G. H. Berezin, J. Am. Chem. Soc., **85**, 468 (1963). ¹¹ W. G. Dauben, G. H. Berezin, J. Am. Chem. Soc., **89**, 3449 (1967). ¹² H. J. Campbell, J. T. Edward, Canad. J. Chem., **38**, 2109 (1960). ¹³ R. Stewart, M. R. Granger, Canad. J. Chem., **39**, 2509 (1961). ¹⁴ E. M. Arnett, R. P. Quirk, J. W. Larsen, J. Am. Chem. Soc., **92**, 3977 (1970). ¹⁵ Г. Ф. Терещенко, Т. И. Смирнова и др., Журн. орг. хим., **8**, 236 (1972). ¹⁶ R. F. Bryan, J. D. Dunitz, Helv. chim. acta, **43**, 3 (1960). ¹⁷ E. Huber-Buser, J. D. Dunitz, Helv. chim. acta, **43**, 760 (1960).
¹⁸ N. Heap, G. H. Whitham, J. Chem. Soc., B, 1966, 164.