

УДК 541.636

ХИМИЯ

Б. А. ЭНГЛИН, А. Е. ЗОЛОТАРЕВ, Н. А. ГРИГОРЬЕВ,
член-корреспондент АН СССР Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕРЕОХИМИИ РАДИКАЛЬНОЙ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА ПОЛИГАЛОИДАЛКАНАМИ МЕТОДОМ КОНФОРМАЦИОННОГО П.М.Р. АНАЛИЗА

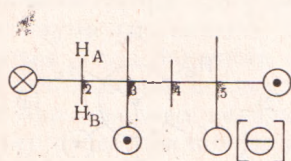
Исследование стереохимии элементарных актов замещения или присоединения алифатических радикалов с оценкой содержания и отнесением конфигураций диастереомерных форм продуктов началось лишь в последние годы. Модельной реакцией во всех случаях служила гомолитическая теломеризация, стереохимию которой рассматривали методами статистики с определением г.ж.х. диастереомерного состава хиральных теломергомологов (¹⁻³). Автор (⁴) применил для этой цели конформационный п.м.р. анализ и на примере теломеризации винилхлорида полигалоидметанами обнаружил новые стереохимические закономерности реакций α, γ -дихлорзамещенных алифатических радикалов.

Мы распространили метод конформационного п.м.р. анализа продуктов на исследование стереохимии теломеризации пропилена (ПР) с CCl_4 , CBrCl_3 и $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$, определив конфигурации и содержание диастереомерных форм теломеров $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$ (I), $\text{CCl}_3\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHBrCH}_3$ (II), $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$ (III).

Теломеризацию проводили по методике (^{1, 2}) в футерованных тефлоном автоклавах при <25 атм и 60° (CCl_4 , CBrCl_3 , перекиси) или 95° ($\text{CCl}_3\text{CH}_2\cdot\text{CHClCH}_3$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — ДМФ). Теломеры выделяли быстрой вакуумной разгонкой. Спектры п.м.р. снимали на спектрометре НХ-90, Bruker, 90 Мгц (I и II) или R-20, «Хитачи Перкин — Эльмер», 60 Мгц (III), 34° , без предварительного разделения или обогащения рацемических форм. Ампулы с растворами анализируемых веществ продували аргоном, вакуумировали при -76° и запаивали. Изучали фрагменты $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}-$ или $-\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CH}-$. Для предварительного отнесения линий и оценки соотношения знаков констант спин-спинового взаимодействия (к.с.в.) использовали INDOR — наблюдение эффекта Оверхаузера на модельных соединениях, включающих группы $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}-$. Параметры (табл. 1) рассчитывали в приближении ABC по итерационной программе на ЭВМ «Минск-22» с сопоставлением теоретических и экспериментальных частот (отклонение $<0,01$ гц) или интенсивностей (совпадение по основным линиям $\sim 5\%$).

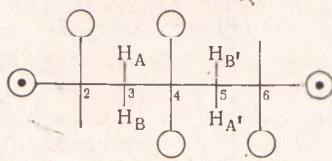
При теломеризации ПР с CCl_4 выход той или иной рацемической формы I

RR, SS - форма I, II



TTT-конформация RR-энантиомера

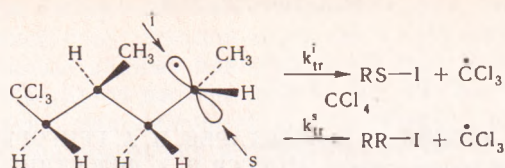
RR, SS-форма III (мезо)



TTTT-конформация RR-энантиомера

⊗ - CCl_3 ; ⊙ - CH_3 ; ⊖ - Br; ○ - Cl

определяется стереохимическим механизмом стадии передачи цепи



Образование первого хирального центра нестереорегулярно. Атака телогена на димерный радикал по синдио-направлению приводит к *RR*-форме I, по изо-направлению к *RS*-1. В (1, 2) установлено, что теломеризация ПР с

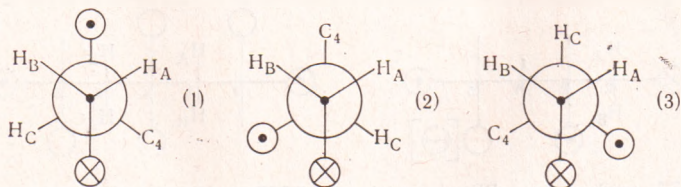
Таблица 1 *

Параметры (+0,04 гц) спектров п.м.р. фрагмента — (Cl)CCl₂—CH_AH_B—CH_C— в диастереомерных рацемических формах I—III (20 % об. при 34°)

Форма	Растворитель	J_{AC}	J^+	J^-	$\Delta\nu_{AB}$
RS = I	CCl ₄	3,43	9,71	-2,85	12,95
	CH ₃ NO ₂	3,08	9,73	-3,57	14,08
RR = I	CCl ₄	5,07	9,73	0,41	4,67
	CH ₃ NO ₂	4,78	9,75	-0,19	4,47
RS = II	CCl ₄	3,28	9,59	-3,03	10,38
	CH ₃ NO ₂	3,17	9,46	-3,12	12,03
RR = II	CCl ₄	4,87	9,81	0,07	4,01
	CH ₃ NO ₂	4,20	9,41	-1,01	5,86
RS = III	CCl ₄	5,82	10,72	0,92	4,00
	CH ₃ CN	7,00	10,61	3,39	1,83
RR = III	CCl ₄	6,13	10,45	1,81	17,40
	CHC ₃ N	6,39	10,49	2,29	11,04

* $J^+ = \bar{J}_{AC} + \bar{J}_{BC}$; $J^- = \bar{J}_{AC} - \bar{J}_{BC}$; $\Delta\nu_{AB} = \nu_A - \nu_B$.

CCl₄ при давлениях <150 атм и 55–200° протекает синдионаправленно, т.е. в изученных нами условиях реакционная смесь должна содержать преимущественно *RR*-форму I, к которой были отнесены наблюдаемые в спектре п.м.р. I более интенсивные сигналы. Как видно из данных табл. 1, эта форма отличалась от *RS*-I по спектру CCl₃CH₂-группы. Для *RS*-I при увеличении диэлектрической проницаемости среды ϵ не изменялась сумма J^+ и слабо возрастали разность J^- или $\Delta\nu_{AB}$. Все три параметра почти совпадали с найденными для CCl₃CH₂CH-фрагмента близкого по структуре к I хирального соединения CCl₃CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂CH₃ (IV). Это указывало на соответствие конформационного состава фрагмента в I, IV с вероятностью $p_3 \approx 0$ и преобладанием в любых растворителях второго вращательного изомера (в CCl₄ по методу (5) $p_2 = 0,71$ и $\Delta E = E_1 - E_2 \approx 500$ кал/мол).



Другой результат получили для *RR*-формы I. Хотя вклад третьего ротатера в спектр п.м.р. видимо не увеличился ($J^+ \approx \text{const}$), конформационное равновесие сместилось ($p_1 \approx p_2 \approx 0,5$, $\Delta E \approx 0$). Снижение конформационной

устойчивости сопровождалось уменьшением $\Delta\nu_{AB}$, т. е. при переходе от IV к I появление второго хирального центра с *S*-конфигурацией не повлияло на конформационный состав фрагмента, в то время как *R*-конфигурация его существенно изменила энергетику основных состояний CCl_3CH_2 -группы.

Причины подобных дальних эффектов становятся понятными при рассмотрении конформационных особенностей второго фрагмента I — $CH(CH_3)CH_2CHClCH_3$. Исследование методами и.к. и п.м.р. ⁽⁶⁾ распределения вращательных изомеров этого фрагмента в *dl*-форме 2,4-дихлорпентана показало преобладание для всех фазовых состояний, диапазона температур $\sim 200^\circ$ и разнообразных растворителей, ТТ-конформера ($p \approx 0,9$ в CCl_4 при 20°). Известно ⁽⁷⁾, что 2-хлорбутан в жидкой фазе существует преимущественно в конформации с транс-ориентированными CH_3 -группами. По данным ⁽⁴⁾, энергия конформера ТТ-типа минимальна и для $CCl_3CH_2CHClCH_2CHCl_2$ или $CH_3CHClCH_2CHCl_2$ ($p=0,9$ в CCl_4 при 34°) т. е. замещение одной или двух CH_3 -групп в 2,4-дихлорпентане на близкие к ним по объему Cl и CH_2 -группу не приводит к уменьшению стабильности конформации плоского зигзага, предпочтительной видимо, и для молекулы I. Однако в конформации ТТТ может существовать только *RS*-I. Для всех остальных конформеров двух форм I характерно увеличение невыгодных 1,3-взаимодействий соседних групп. Используя рассчитанные по табл. 1 вероятности конформеров $CCl_3CH_2CH(CH_3)$ -фрагмента и принимая $p=0,9$ ^(4, 6) для второго фрагмента молекулы, получили ориентировочное содержание в CCl_4 (34°) основных конформеров *RS*-1: ТТТ = 0,64, GTT = 0,26; TGG < 0,4; GGG < 0,05. Для *RR*-формы I конформационный состав фрагмента $CCl_3CH_2CH(CH_3)$ (табл. 1) указывал на одинаковое содержание пар изомеров TTG $\approx$ GTG, TGT $\approx$ GGT и т. д. Отсюда находят объяснение и различия в $\Delta\nu_{AB}$ диастереомерных форм I. Поскольку все конформеры этих форм не имеют элементов симметрии, диастереотопное магнитное окружение H_A , H_B не обменивается при вращении и обе формы должны иметь геминальный сдвиг $\Delta\nu_{AB}$, величина которого по данным для модельных хиральных полигалондалканов, существенно зависит от вращательного усреднения. В изученных растворителях *RS*-модификация (изо-атака, схема) образуется и существует преимущественно в конформации ТТТ. *RR*-форма после образования (*S*-атака) оказывается в энергетически менее выгодной конформации TTG, легко переходя в другие, мало отличающиеся по энергиям конформеры. Близкие вероятности последних и приводят, очевидно, к некоторому дополнительному усреднению магнитного окружения протонов CCl_3CH_2 -группы в *RR*-I.

Таким образом, отнесение методом п.м.р. конфигураций диастереомерных форм несимметричных соединений оказалось противоположным по предпосылкам, развитым ⁽⁶⁾ для диссимметрических хиральных соединений, сохраняющих элементы симметрии. Например, у 2,4-дигалондзамещенных пентанов мезо-форма конформационно подвижна, но обладает неусредняемым $\Delta\nu_{AB}$. *dl*-форма, хотя и находится, как правило, в одной конформации плоского зигзага, вследствие симметрии C_2 у последней, имеет химически эквивалентные CH_2 -протоны. Наличие или отсутствие $\Delta\nu_{AB}$ служит, тем самым, надежным критерием для отнесения конфигураций рацемических форм подобных молекул. В случае несимметричных соединений с двумя хиральными центрами обе диастереомерные формы характеризуются $\Delta\nu_{AB}$. Величина его будет тем больше, чем выше конформационная устойчивость молекулы и чем меньше вращательное усреднение различий в анизотропных вкладах заместителей при асимметрических атомах. Поэтому отнесение конфигураций для несимметричных моделей осуществимо только на основании конформационного анализа при сопоставлении «жесткости» молекулы с диастереотопными сдвигами и может быть обратным наблюдаемому для 2,4-дихлорзамещенных пентанов.

Примером такого «обратного» отнесения оказалась молекула III. *RS*-форма III со свойствами симметрии, подобными мезо-2,4-дизамещен-

ным пентанам ⁽⁶⁾, может иметь неусредняемый вращением $\Delta\nu_{AB}$. *RR*-форма III с простой осью вращения C_2 для ТТ-конформера не обладает, тем не менее, особенностями *dl*-модификаций пентанов. Ближайшее окружение протонов H_A , H_B даже в ТТТТ-состоянии асимметрично и не обменивается операцией симметрии C_2 . В результате должна возникать некоторая анизотропность CH_2 -протонов и в *RR*-форме III, что нашло подтверждение в спектре п.м.р. III (см. табл. 1). Преобладание в малополярной среде одного из конформеров фрагмента $CH_3CHClCH_2$ — отвечало форме с большим $\Delta\nu_{AB}$ и, наоборот, малый $\Delta\nu_{AB}$ соответствовал форме с приблизительно одинаковыми вероятностями основных конформеров фрагмента. Эти закономерности исключали отнесение конфигураций по формальному сходству *dl*, мезоформ III и 2,4-дихлорпентана, но могли быть использованы в рамках представлений, развитых из оценки конфигураций двух форм I. Параметры спектра п.м.р. III зависели от распределения изомеров вращения вокруг связей C_2-C_3 и C_5-C_6 . Повышение ϵ среды при постоянстве J^+ заметно увеличивало разность J^- и снижало $\Delta\nu_{AB}$ (табл. 1). Подобные изменения, обнаруженные и для других близких к III по строению модельных соединений, привели к выводу, что для III в любой среде и при всех возможных конфигурациях хиральных центров преобладает ротамер с транс-ориентацией групп $CH_3 \leftrightarrow CCl_2$. Отсюда по данным табл. 1, предполагая, что фрагмент $C_2-C_3-C_4-C_5-C_6$ находится преимущественно в ТТ-конформации мы рассчитали содержание основных конформеров каждой формы III, определяющих вид спектра п.м.р.

Оказалось, что для формы с малым $\Delta\nu_{AB}$ эти конформеры сопоставимы по числу и характеру отрицательных 1,3-взаимодействий соседних атомов Cl и CH_3 -групп, чем и объясняется, возможно, их почти одинаковое содержание в растворе (ТТТТ = 0,31, ТТТГ = ГТТТ = 0,25, ГТТГ = 0,19). Выравнивание конформационного состава, приводя к более эффективному усреднению различий в магнитном окружении CH_2 -протонов, сопровождается, как и для I, уменьшением $\Delta\nu_{AB}$. Форма III с такими параметрами была отнесена к *RS*-типу. Для другой формы III несвязанные 1,3-взаимодействия в конформации плоскости зигзага заметно ниже, чем у остальных конформеров. В результате возрастает предпочтительность ТТТТ-конформера (ТТТТ = 0,40, ТТТГ = ГТТТ = 0,23, ГТТГ = 0,14) и увеличивает $\Delta\nu_{AB}$.

Конформационное состояние двух форм II полностью совпало с обнаруженным у I (табл. 1), что позволило форму с большим $\Delta\nu_{AB}$ и преобладанием одного из двух основных конформеров CCl_3CH_2CH -фрагмента отнести к *RS*-конфигурации, а форму с малыми значениями $\Delta\nu_{AB}$ и $|J^-|$ к *RR*-конфигурации. Оценка содержания диастереомерных форм I—III в реакционных смесях по хорошо разрешенным сигналам CH_2 - или CH_3 -групп привела к соотношению *RR*/*RS* = 1,5 для I, II и ~ 1,0 для III. Следовательно, в изученных условиях передача цепи на CCl_4 и $CBBrCl_3$ α , γ -диметилзамещенным алифатическим радикалом (схема I) протекала с одинаковой стереонаправленностью и предпочтительной атакой по направлению, противоположному положению γ -заместителя (1,3-асимметрическая индукция ⁽¹⁾). Реакция передачи цепи радикалом с более удаленным хиральным центром не имела стереонаправленности, видимо, из-за отсутствия индукции со стороны 1,5-расположенного асимметрического атома углерода.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 I 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Н. Осипов, Б. А. Энглин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2430; Р. Х. Фрейдлина, Б. Н. Осипов, Б. А. Энглин, там же, 1970, 786.
- ² Ш. А. Карапетян, Г. П. Шаховский и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1303.
- ³ G. P. Scott, A. M. R. Elghoul, J. Polymer Sci., A 1, 8, 2255 (1970).
- ⁴ Т. А. Онищенко, Кандидатская диссертация, ИХЭОС, М., 1971.
- ⁵ E. I. Snyder, J. Am. Chem. Soc., 88, 1165 (1966).
- ⁶ T. Shimanouchi, M. Tasumi, Spectrochim. acta, 17, 755 (1961); B. Schneider, J. Stokr et al., J. Polymer Sci., C22, 1073 (1969).
- ⁷ Л. П. Мелихова, Ю. А. Пентин, О. Д. Ульянова, ЖСХ, 4, 535 (1963).