

УДК 541.653+535.563+547.28

ХИМИЯ

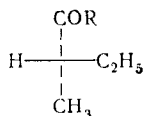
В. М. ПОТАПОВ, В. М. ДЕМЬЯНОВИЧ, В. П. ЗАЙЦЕВ

ПРИМЕНЕНИЕ ПРАВИЛА ОКТАНТОВ К АЦИКЛИЧЕСКИМ КЕТОНАМ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 9 IV 1975)

Несмотря на успехи спектрополяриметрического изучения жестких циклических систем, содержащих карбонильный хромофор, число работ, посвященных исследованию ациклических кетонов, остается незначительным (¹⁻⁴). Конформационная подвижность этих соединений обуславливает небольшие величины эффектов Коттона и затрудняет установление корреляций между хирально-оптическими свойствами и строением. Нет в литературе и указаний о применении правила октантов к ациклическим кетонам, хотя еще в своей первой работе по правилу октантов Джерасси (⁵) подчеркивал, что нет никаких ограничений, связанных со строением, для применения данного правила.

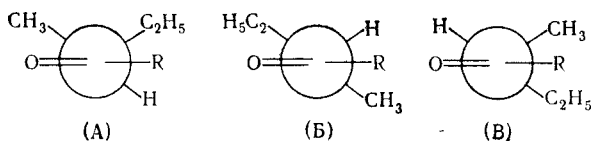
В настоящей работе на основе (+)-2-метилмасляной кислоты были получены (+)-2-втор.-бутиллакилкетоны (Ia—д), изучено влияние строения, растворителя и температуры на их хирально-оптические свойства и полученные данные интерпретированы с помощью правила октантов.



I: а—R=CH₃; б—R=C₂H₅; в—R=*изо*-C₃H₇; г—R=*изо*-C₄H₉; д—R=C₆H₁₁ (циклогексил).

Все кетоны Ia—д дают положительный эффект Коттона (э.К.) в области 300 нм (рис. 1), обусловленный *n*→*π**-переходом в карбонильной группе; в изеооктане наблюдается тонкая структура, которая исчезает при переходе к полярным растворителям, а также при понижении температуры до -150° для соединения Ig в неполярном растворителе.

В первую очередь необходимо отметить зависимость кругового дихроизма (к. д.) кетонов Ia—д от объема заместителя R, проявившуюся в появлении отрицательного э.К. при переходе от кетонов с неразветвленным алкилом (R=CH₃, C₂H₅) к кетонам с разветвленной группой R (*изо*-C₃H₇, *изо*-C₄H₉, циклогексил) (рис. 1). В настоящее время известно (^{6, 7}), что соединения, содержащие карбонильную группу, преимущественно существуют в конформациях с заслоненным расположением α, β-углеродной связи и карбонильной группы. В соответствии с этим кетоны I могут существовать в виде конформеров А, Б и В, из которых последний менее выгоден, так как имеет два скошенных взаимодействия (CH₃—R и C₂H₅—R), в то время как конформеры А и Б имеют по одному такому взаимодействию.



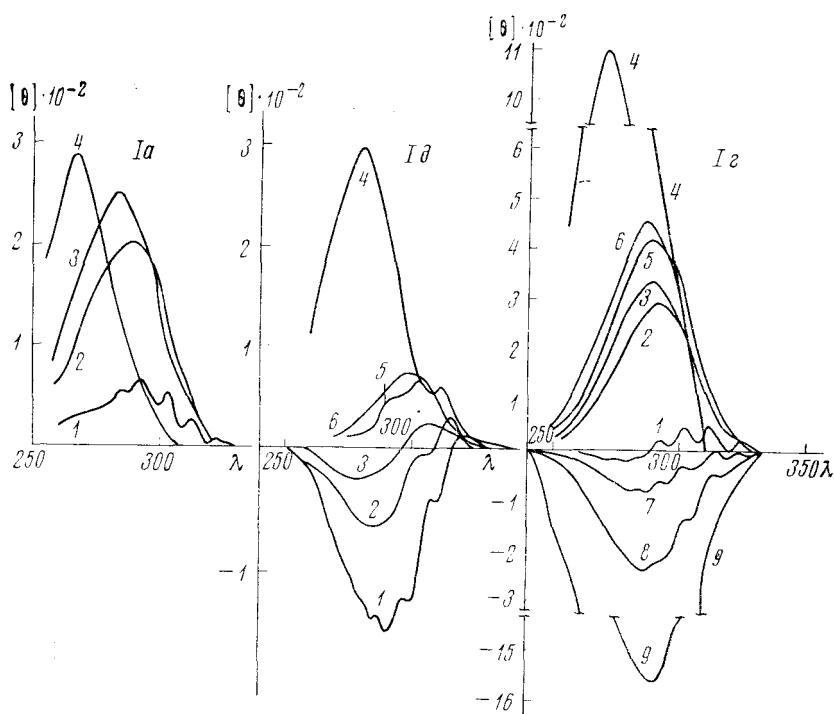


Рис. 1. Кривые к.д. (+)-3-метилпентанона-2 (Ia); (+)-втор.-бутилциклогексилкетона (Id); (+)-2,5-диметилгептанона-4 (Ig); 1 — в изооктане, 2 — в диоксане, 3 — в спирте, 4 — в трифторуксусной кислоте, 5 — в ацетонитриле, 6 — в трифторэтаноле; в смеси изопентан-метилциклогексан (5:1), 7 — при 0°, 8 — при -30°, 9 — при -150° C

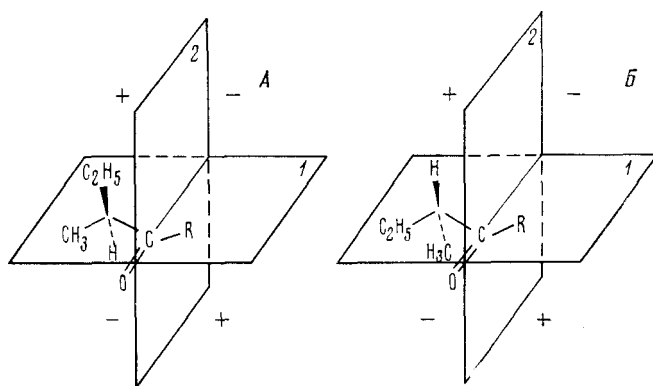


Рис. 2. Октантные диаграммы соответственно для конформера А, для конформера В

На рис. 2А приведена октантная диаграмма для конформера А: он рас-сечен плоскостями 1 и 2 (как это делается для циклогексанонов ⁽⁸⁾), при-чем асимметрический атом и радикал R располагаются в горизонтальной плоскости 1. Радикал СН₃, стоящий у асимметрического центра, оказыва-ется при этом в плоскости 1 (заслонен связью С=О), а группа С₂Н₅ в ле-вом верхнем (положительном) октанте. Таким образом, для этого конфор-мера можно предсказать положительное вращение. У конформера В (рис. 2Б) группа С₂Н₅ окажется в плоскости 1, а группа СН₃ в левом ниж-нем (отрицательном) октанте, т. е. знак вращения этого конформера дол-жен быть отрицательным. У конформера В в положительном октанте нахо-

дится группа CH_3 , а в отрицательном — группа C_2H_5 , т. е. для этого конформера можно предсказать слабый отрицательный э.К. Ввиду невыгодности этого конформера в дальнейшем мы его не рассматриваем.

Чем больше объем заместителя R, тем менее выгодным будет становиться (в результате скопленного взаимодействия $\text{C}_2\text{H}_5\text{—R}$) конформер А, т. е. с ростом R конформационное равновесие будет смещаться в сторону конформера Б. Такой сдвиг должен приводить к уменьшению положительного э.К. и появлению отрицательного э.К. при достаточно большой популяции конформера Б. Это и наблюдается при переходе от Ia, б ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5) к Ib—д ($\text{R}=\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9$, циклогексил). Особенно сильно влияние R сказывается при наличии разветвления у углеродного атома, связанного с карбонильной группой ($\text{R}=\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7$, циклогексил). Если для Ig ($\text{R}=\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9$) в изооктане мы наблюдаем два небольших э.К.: положительный и отрицательный (рис. 1г), свидетельствующих о наличии значительной доли конформера А, то для Ib и Id положительный э.К. практически исчезает и остается сильный отрицательный э.К. (рис. 1д).

Спектры к.д. кетонов Ia—д сильно зависят от растворителя (рис. 1): переход к растворителям, способным сольватировать карбонильную группу (спирт, трифторэтанол, трифторуксусная кислота), приводит к увеличению положительного э.К. Очевидно, увеличение эффективного объема карбонильной группы за счет сольватации вызывает смещение конформационного равновесия в сторону конформера А, дающего положительный вклад в э.К. Чем большей сольватирующей способностью обладает растворитель, тем больше положительный э.К. (рис. 1). Для (+)-3-метилпентанона-2 (Ia, $\text{R}=\text{CH}_3$) и (+)-4-метилгексана-3 (Iб, $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$) в изооктане наблюдаются незначительные величины эффектов Коттона, что, по-видимому, связано с существованием в этих условиях примерно равных долей конформеров А и Б и взаимным погашением их вкладов в э.К.

Наше предположение, что более устойчивый конформер Б должен давать отрицательный вклад во вращение, получило подтверждение при измерении кругового дихроизма при низких температурах. Ранее в работе (4) было показано, что (+)-4-метилгексана-3 (Iб) изменяет знак э.К. с положительного на отрицательный (при изменении температуры с 25 до -180°), однако никаких объяснений этому факту не было дано.

Мы провели измерения к.д. (+)-2,5-диметилгептанона-4 (Ig, $\text{R}=\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9$) в интервале температур от 25 до -150° в системе изопентан — метилциклогексан (5:1). При понижении температуры наблюдается рост отрицательного э.К. и уменьшение, а затем и исчезновение (при 0°) положительного э.К. (рис. 1г). Величина э.К. (+)-2,5-диметилгептанона-4 изменяется очень сильно с понижением температуры. Максимальное значение отрицательного э.К. при 25° составляет $[\theta] -14^\circ$, а при -150° $[\theta] -1500^\circ$. Это объясняется тем, что по мере понижения температуры конформационное равновесие сдвигается в сторону конформера, обладающего меньшей энергией, т. е. конформера Б.

Экспериментальная часть. Измерения кругового дихроизма проводились на автоматическом спектрополяриметре JASCO J-20 в кюветах длиной 10 и 1 мм. Измерения кругового дихроизма при низких температурах проведены на дихрографе Jovan CD-185 в кювете длиной 10 мм.

(+)-Втор.-бутилалкилкетоны (Ia—д) получены действием соответствующих кадмийорганических соединений на хлорангидрид (+)-2метил-масляной кислоты (9).

(+)-3-Метилпентанон-2 (Ia), т. кип. 116° , n_D^{15} 1,4068, $[\alpha]_D +24,5^\circ$ (с 0,3, спирт); лит. данные (2): т. кип. $116\text{—}117^\circ$, $[\alpha]_D +24,9^\circ$ (с 0,57, хлороформ).

(+)-4-Метилгексана-3 (Iб), т. кип. $132\text{—}133^\circ$, n_D^{15} 1,4082, $[\alpha]_D +26,0^\circ$ (с 0,4, изооктан); лит. данные (10): т. кип. 140° , $[\alpha]_D$ 4,09° (без растворителя).

(+)-2,4-Диметилгексана-3 (Iв), т. кип. $53^\circ/9$ мм, n_D^{15} 1,4161,

$[\alpha]_D + 26,6^\circ$ (c 0,5, спирт); лит. данные (¹⁰): т. кип. 150° , $[\alpha]_D + 1,65$ (без растворителя).

(+)-2,5-Диметилгептанон-4 (Iг), т. кип. $51-2^\circ/12$ мм, n_D^{16} 1,4061, $(\alpha)_D + 24,5^\circ$ (c 0,5, изоктан); лит. данные (¹⁰): т. кип. 160° , $[\alpha]_D + 3,94$ (без растворителя).

(+)-Втор.-бутилциклогексилкетон (Iд), т. кип. $92^\circ/9$ мм, n_D^{18} 1,4550, $[\alpha]_D + 14,2^\circ$ (c 0,8, изоктан); лит. данные (¹¹): $[\alpha]_D + 7,2^\circ$ (без растворителя).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. A. Levene, A. Rothen, J. Chem. Phys., v. 4, 48 (1936). ² C. Djerassi, L. F. Geller, J. Am. Chem. Soc., v. 81, 2789 (1959). ³ M. J. Robinson, Chem. and Ind., 1964, 932. ⁴ L. Lardicci, P. Salvadori et al., Chem. Commun., 1968, 381. ⁵ W. Moffit, R. B. Woodward, A. Moscowitz et al., J. Am. Chem. Soc., v. 83, 4013 (1961). ⁶ W. D. Cotterill, M. J. T. Robinson, Tetrahedron Letters, 1963, 1833. ⁷ D. J. Karabatsos, J. Am. Chem. Soc., v. 89, 1367 (1967). ⁸ К. Джерасси, Дисперсия оптического вращения, М., 1962. ⁹ В. М. Поранов, В. М. Демьянович и др., Журн. орг. хим., т. 8, 948 (1972). ¹⁰ A. P. Desai, I. G. Vasi, K. A. Thaker, J. Ind. Chem. Soc., v. 47, 117 (1970). ¹¹ P. D. Bartlett, C. H. Stauffer, J. Am. Chem. Soc., v. 57, 2580 (1935).