

УДК 544.144+544.176+547.313+547.596.4

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ СОПРЯЖЕННЫХ ЕНОВ НА ИХ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ В ПРЕВРАЩЕНИЯХ ТИПА ADD_N© 2007 Э.Р. Латыпова^{1*}, Р.Я. Харисов², И.В. Вакулин¹, Р.Ф. Талипов¹, Г.Ю. Ишмуратов²¹Башкирский государственный университет, Уфа²Институт органической химии Уфимского научного центра РАН

Статья поступила 7 марта 2006 г.

С использованием приближений RHF/3-21G, RHF/6-31G(*d, p*), MP2/6-31G(*d, p*), B3LYP/6-31G(*fd, p*) изучено строение и рассчитаны спектры ЯМР ¹³C 2-алкилзамещенных циклогексен-2-онов и 2-алкилакролеинов. В ряду 2-алкилциклогексен-2-онов влияние заместителя на отклонение от копланарности фрагмента C=C—C=O более выражено по сравнению с 2-алкилакролеинами. При этом данного отклонения (5°) недостаточно для объяснения наблюдаемых свойств 2-алкилциклогексен-2-онов за счет нарушения сопряжения. Особое поведение (R)-4-ментенона в реакциях 1,4-присоединения и озонолиза объяснено более выраженным +I-эффектом алкильного заместителя в α-положении.

Ключевые слова: (R)-4-ментенон, 2-алкилзамещенные циклогексен-2-оны и акролеины, конформационный анализ, *ab initio* расчеты.

ВВЕДЕНИЕ

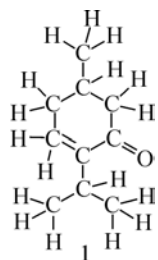
Известно, что для сопряженных α, β-ненасыщенных енонов реакции 1,4-присоединения при использовании медных катализаторов или диалкилкупратных реагентов обычно протекают с высокими выходами и региоспецифичностью [1, 2]. Однако по результатам наших исследований для монотерпеноида (R)-4-ментенона **1** они не реализовывались или протекали лишь в особых случаях [3]. Кроме того, была отмечена его повышенная реакционная способность при взаимодействии с озоном по сравнению с изученными еноновыми системами [4].

С целью выявления причин столь необычного поведения соединения **1** в указанных реакциях нами проведен квантовохимический анализ геометрического и орбитального строения ряда циклических и ациклических сопряженных енонов: ментенона **1**, 2,5-замещенных циклогексен-2-онов **2a–f** и 2-замещенных акролеинов **3a–e**.

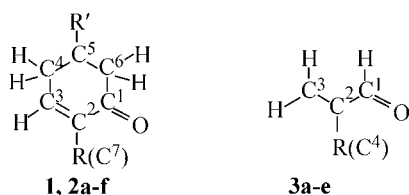
МЕТОДЫ

Квантовохимические расчеты проводили по программе PC-GAMESS version 6.4 [5]. При этом использовано неэмпирическое приближение Хартри—Фока с применением валентно-расщепленных базисных наборов 3-21G, 6-31G(*d, p*), 6-31G(*fd, p*).

Электронную корреляцию учитывали в приближениях Меллера—Плессе второго уровня MP2(FC) (с замороженными орбиталями остова) и MP2(Full) [6], а также в приближении DFT с использованием гибридного функционала B3LYP [7, 8].

Рис. 1. Структурная формула (R)-4-ментенона **1**

* E-mail: lelvirar@mail.ru



- (1) R = *i*Pr, R' = CH₃;
 (2a) R = R' = H; (2b) R = CH₃, R' = H; (2c) R = C₂H₅, R' = H; (2d) R = *i*Pr, R' = H;
 (2e) R = *t*Bu, R' = H; (2f) R = CH₃, R' = *i*Pr;
 (3a) R = H; (3b) R = CH₃; (3c) R = C₂H₅; (3d) R = *i*Pr; (3e) R = *t*Bu.

Рис. 2. Структурные формулы 2-алкилциклогексен-2-онов **1**, **2a–f** и 2-алкилакролеинов **3a–e**

Поиск равновесной геометрии осуществляли путем последовательной оптимизации начальной геометрии в приближениях RHF/3-21G, RHF/6-31G(*d, p*), MP2/6-31G(*d, p*), а также B3LYP/6-31G(*fd, p*). Последующие единичные расчеты для проведения анализа NBO и вычисления спектра ЯМР ¹³C проводили в приближении MP2/6-31G(*d, p*). Решение колебательной задачи и нахождение энергии нулевых колебаний проводилось в приближении RHF/6-31G(*d, p*) с использованием Scale factor 0,89 [9].

Неоднократно показано, что расчетные значения геометрических параметров органических молекул, полученные с использованием приближения MP2/6-31G(*d, p*), находятся в хорошем соответствии с данными экспериментальных методов [10, 11]. Точность расчета спектральных параметров и орбитального строения может быть повышена при учете электронной корреляции [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [12], 1,4-нуклеофильное присоединение, характерное для α, β-ненасыщенных карбонильных соединений, обусловлено поляризацией связи C=C в результате сопряжения с группой C=O. Очевидно, что малая реакционная способность енона **1** в реакциях 1,4-нуклеофильного присоединения может быть связана как с уменьшением этого сопряжения, так и с увеличением электронной плотности на β-атоме углерода в α, β-сопряженной системе за счет электронного эффекта заместителя или сочетания этих двух факторов.

С целью установления закономерностей в изменении свойств, обусловленных наличием сопряжения, анализ расчетных данных проводили в ряду циклических α, β-ненасыщенных кетонов **1**, **2a–f** в сравнении с 2-алкилзамещенными акролеинами **3a–e**. При этом нами рассмотрено строение фрагмента C=C—C=O и изменение значений химических сдвигов атомов, входящих в еноновую систему в спектрах ЯМР ¹³C.

Особенности геометрического строения α, β-ненасыщенных енонов 1–3. Для изучения влияния заместителя на изменения геометрического строения фрагмента C=C—C=O в соединениях **1–3** нами проведен поиск равновесной геометрии с использованием приближений MP2/6-31G(*d, p*) и B3LYP/6-31G(*fd, p*), результаты расчетов представлены в табл. 1 и 2.

Расчеты показывают, что в акролеинах **3a–e** алкильный заместитель в β-положении мало влияет на изменение геометрического строения α, β-ненасыщенной системы. Наибольшее отклонение диэдрального угла от копланарности в системе C=C—C=O наблюдается для соединения **3c** и составляет 1,5°.

Алкильный заместитель в циклогексен-2-онах **1**, **2a–f** оказывает более заметное влияние на копланарность расположения кратных связей фрагмента C=C—C=O. По мере роста объема алкильного заместителя наблюдается монотонное увеличение отклонения фрагмента C=C—C=O, достигающего 3,8° и 4,4° для ментенона в зависимости от используемого метода. Кроме того, для изучаемых циклических енонов **1**, **2a–f** наблюдается увеличение длины связи между C² и C³, которое составляет 0,016 Å, и оно также больше, чем в акролеинах.

Т а б л и ц а 1

Расчетные значения геометрических параметров фрагмента $C=C-C=O$ карбонильных соединений **1—3**, найденные в приближении MP2/6–31G(d, p)

Соединение	Длина связи, Å			Валентный угол, град.		Диэдральный угол, град.
	C^2-C^1	C^3-C^2	C^1-O	$C^3-C^2-C^1$	$R-C^2-C^3$	$C^3-C^2-C^1-O$
2a	1,476	1,346	1,231	122,0	121,7	-177,0
2b	1,484	1,350	1,232	120,0	123,6	-177,5
2c	1,485	1,351	1,233	119,9	123,1	-175,9
2d	1,487	1,351	1,233	119,5	124,4	-176,2
2e	1,492	1,355	1,234	118,0	123,1	-174,8
1	1,487	1,351	1,233	119,3	124,6	-175,6
2f	1,480	1,348	1,233	119,4	123,9	-176,1
3a	1,470	1,340	1,225	120,5	122,4	180,0
3b	1,476	1,343	1,226	117,8	125,2	-179,9
3c	1,477	1,344	1,227	117,6	124,8	-178,9
3d	1,479	1,344	1,227	116,8	126,1	-178,7
3e	1,483	1,347	1,227	114,5	125,3	-179,9

Т а б л и ц а 2

Расчетные значения геометрических параметров фрагмента $C=C-C=O$ карбонильных соединений **1—3**, найденные в приближении B3LYP/6–31G(fd, p)

Соединение	Длина связи, Å			Валентный угол, град.		Диэдральный угол, град.	
	C^2-C^1	C^3-C^2	C^1-O	$C^3-C^2-C^1$	$R-C^2-C^3$	$C^3-C^2-C^1-O$	$C^6-C^1-C^2-O$
2a	1,481	1,338	1,217	122,4	121,8	-178,6	177,7
2b	1,491	1,342	1,218	120,1	123,6	-178,7	177,6
2c	1,492	1,343	1,218	119,9	123,0	-177,0	178,0
2d	1,495	1,343	1,219	119,5	124,5	-176,5	178,0
2e	1,500	1,346	1,219	118,0	123,1	-176,9	177,6
1	1,494	1,343	1,219	119,3	124,7	-176,2	178,3
2f	1,487	1,341	1,218	119,4	123,9	-177,9	177,6
3a	1,475	1,332	1,210	117,8	121,1	180,0	180,0
3b	1,484	1,336	1,210	117,4	122,4	179,9	180,0
3c	1,484	1,336	1,211	117,0	123,3	-178,5	179,4
3d	1,484	1,335	1,208	116,1	124,8	-179,9	179,9
3e	1,491	1,338	1,211	114,5	125,3	-180,0	180,0

Известно, что сопряжение в значительной мере зависит от диэдрального угла между π -орбиталями и при изменении значения этого угла от 0 до 90° сопряжение невозможно [13]. Однако в случае циклических енонов **1**, **2a–e** наблюдаемые отклонения диэдрального угла между π -связями незначительны и не могут, на наш взгляд, являться основной причиной, определяющей снижение степени сопряжения в фрагменте $C=C-C=O$.

Особенности спектров ЯМР ^{13}C енонов **1—3.** Активность связи $C=C$ в α , β -ненасыщенных карбонильных соединениях в реакциях 1,4-нуклеофильного присоединения подвержена влиянию различных факторов, среди которых наиболее значимым является электронный эффект алкильного заместителя [14]. Известно, что его количественная оценка может быть успешно определена по спектрам ЯМР ^{13}C [15]. В связи с этим для учета электронного эффекта алкильных заместителей в α -положении в соединениях **1—3** нами были рассчитаны с исполь-

Т а б л и ц а 3
Расчетные значения химических сдвигов (м.д.) замещенных акролеинов **3a—e** в приближениях MP2/6-31G(d, p)

Атом	3a	3b	3c	3d	3e
C ¹	170,9	176,8	176,9	177,2	178,3
C ²	123,9	136,9	142,1	146,3	148,1
C ³	116,5	121,5	121,7	120,1	123,4
C ⁴	—	17,9	26,4	27,9	33,5

зованием приближения MP2/6-31G(d, p) спектры ЯМР ¹³C и рассмотрено изменение значений химических сдвигов атомов углерода, входящих в сопряженную систему C=C—C=O.

Полученные результаты расчетов представлены в табл. 3 и 4. Судя по расчетным данным по сравнению с экспериментальными методом MP2/6-31G(d, p) удовлетворительно воспроизводит значения химических сдвигов атомов углерода в спектре ЯМР ¹³C.

В ряду акролеинов **3a—e** введение алкильного заместителя в α-положение приводит к поляризации системы C=C—C=O и уменьшению электронной плотности на атомах углерода. Это выражается в монотонном смещении сигналов в область слабого поля всех атомов углерода, входящих в α, β-ненасыщенную систему (C³, C², C¹). Наибольшее смещение наблюдается для α-*трет*-бутилакролеина.

В ряду 2-алкилзамещенных циклогексен-2-онов **1—3** влияние алкильного заместителя во втором положении на смещение сигналов атомов углерода α, β-ненасыщенной системы не столь однозначно. Во-первых, практически отсутствует влияние заместителя на сдвиг сигнала карбонильного атома углерода в спектре. Наибольшее слабopольное смещение, наблюдаемое для сигнала атома углерода C¹ соединения **2e** по сравнению с аналогичным сигналом соединения **2a**, составляет всего 2,6 м.д. Во-вторых, сдвиг сигнала α-атома углерода циклогексен-2-онов **1, 2a—f** в слабое поле выражен в значительно меньшей степени, чем в акролеинах **3a—e**. Наибольшее смещение сигнала α-атома углерода также наблюдается для соединения **2e** и составляет 15,9 м.д. Для сравнения в акролеине **3e** это смещение составляет 24,2 м.д.

Наиболее интересным представляется сильнополюсное смещение сигналов β-атомов углерода, наблюдаемое в спектрах циклогексен-2-онов **1, 2a—f**. Найдено, что максимальное смещение для рассматриваемых соединений наблюдается для енонов с R^f-заместителем, в частности, для ментенона **1** оно составило 6 м.д. Очевидно, что в отличие от замещенных акролеинов **3a—e**, введение алкильного заместителя в α-положение в циклогексен-2-онах **1, 2a—f** не приводит к дополнительной поляризации α, β-ненасыщенной системы в целом. Наблюдается лишь поляризация связи C=C, сопровождающаяся увеличением электронной плотности на β-атоме углерода. Это согласуется с известными закономерностями в спектрах ЯМР ¹³C α, β-ненасыщенных карбонильных соединений, когда сигнал олефинового атома C², связанного с электронодонорным заместителем, смещается в область слабого поля, а сигнал соседнего олефинового атома C³ — в область сильного поля [15].

Таким образом, повышенная реакционная способность (R)-4-ментенона **1** в реакциях 1,4-нуклеофильного присоединения и озонлиза, на наш взгляд, определяется комбинированным влиянием нескольких факторов. С одной стороны, это пространственный фактор, обусловленный влиянием алкильного заместителя в α-положении, и увеличение напряжения в цикле. С другой стороны, более выраженный по сравнению с линейными α, β-ненасыщенными карбонильными соединениями +I-эффект алкильного заместителя, приводящий к увеличению электронной плотности на β-атоме углерода в сопряженной системе C=C—C=O.

Т а б л и ц а 4
Расчетные значения химических сдвигов (м.д.) замещенных циклогексен-2-онов **1, 2a—f** в приближениях MP2/6-31G(d, p)

Атом	2a	2b	2c	2d	2e	1	2f	Атом	2a	2b	2c	2d	2e	1	2f
C ¹	181,3 (199,5)*	182,9	182,7	182,5	183,9	182,9 (199,2)	183,4	C ³	134,1 (150,6)	131,4	131,3	128,5	130,7	128,1 (141,3)	131,0
C ²	124,6 (129,7)	130,5	135,8	139,4	140,5	139,2 (145,1)	130,2	C ⁷	—	20,3	28,4	28,1	34,7	28,1(26,1)	19,9

*В скобках приведены экспериментальные данные.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами квантовой химии с использованием приближений RHF/3-21G, RHF/6-31G(*d, p*), MP2/6-31G(*d, p*), B3LYP/6-31G(*fd, p*) проведен расчет равновесной геометрии и рассчитаны спектры ЯМР ^{13}C 2-алкилзамещенных акролеинов и циклогексен-2-онов. Установлено, что в ряду 2-алкилциклогексен-2-онов влияние заместителя на отклонение от копланарности фрагмента $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ более выражено по сравнению с 2-алкилакролеинами. Данными расчетов спектров ЯМР ^{13}C показано, что в α -замещенных циклогексен-2-онах в большей степени выражен электронный эффект алкильного заместителя по сравнению с замещенными акролеинами, что проявляется в уменьшении сопряжения связи $\text{C}=\text{C}$ с карбонильной группой. Установлено, что инертность связи $\text{C}=\text{C}$ в реакциях нуклеофильного 1,4-присоединения в (R)-4-ментеноне **1** обусловлена уменьшением эффекта поляризации кратной связи в сопряженной еноновой системе за счет электронодонорных свойств группы Pr^i .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Whitesidea G.M., Fischer W.F., Fillipo J.S. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1969. – **91**, N 17. – P. 4871 – 4882.
2. Posner G.H. // Org. React. – 1972. – **19**. – P. 293 – 296.
3. Латыпова Э.Р., Харисов Р.Я., Ишмуратов Г.Ю., Талипов Р.Ф. (R)-4-ментенон в реакции сопряженного 1,4-присоединения металлоорганических реагентов // Материалы 4-й Междунар. конф. молодых ученых "Современные тенденции в органическом синтезе и проблемы химического образования". – СПб, 2005. – С. 358.
4. Харисов Р.Я., Газетдинов Р.Р., Боцман О.В. и др. // Журн. орган. химии. – 2002. – **36**, вып. 7. – С. 1047 – 1050.
5. Smidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J.J., Koseki S., Mtsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347 – 1363.
6. Jensen F. Introduction to Computational Chemistry. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 1999.
7. Pople J.A., Gill P.M.W., Johnson B.G. // Chem. Phys. Lett. – 1992. – N 199. – P. 557 – 570.
8. Kohn W., Backe A.D., Parr R.G. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**. – P. 12974 – 12980.
9. Hehre W.J., Radom L., Schleyer P.V.R. et al. *Ab initio* Molecular Orbital Theory. – N.Y.: Wiley-Interscience, 1985.
10. Kubli-Garfias C. // J. Mol. Struct. (Thechem). – 1998. – **422**. – P. 167 – 177.
11. Kubli-Garfias C., Vazquez-Ramirez R. // Ibid. – **454**. – P. 267 – 275.
12. *Общая органическая химия*, 2. – М.: Химия, 1982.
13. Марч Дж. *Органическая химия*, 1. – М.: Мир, 1987.
14. Коллмен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Финке Р. *Металлоорганическая химия переходных металлов. Основы и применения*, 2. – М.: Мир, 1989.
15. Еришов Б.А., Ионин Б.И. и др. ЯМР-спектроскопия в органической химии. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1983.