

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422.4+541.636+542.91

ИК СПЕКТРЫ И КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ
 3-МЕТОКСИ-2-АЦЕТИЛ-5,5-ДИМЕТИЛЦИКЛОГЕКСЕН-2-ОНА-I

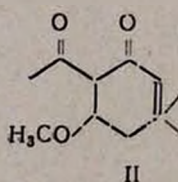
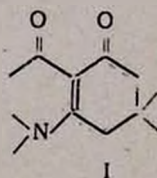
А. В. МХИТАРЯН, С. Х. САМВЕЛЯН, В. Ф. МОРОЗОВ и Ш. А. АИРЯН

Ереванский государственный университет,
 Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 II 1979

Методами ИК спектроскопии и теоретического конформационного анализа в попарно-аддитивном приближении изучена структура 3-метокси-2-ацетил-5,5-диметилциклогексен-2-она-I. Показано, что повышенная реакционная способность этого соединения в основном обусловлена нарушением эффективного кросс-сопряжения в молекуле. Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 8.

Исследования енаминодикетонов (I) показали, что их пониженная реакционная способность связана с сильной делокализацией π -электронной плотности в кросс-сопряженной системе [1—3]. В отличие от них молекула 3-метокси-2-ацетил-5,5-диметилциклогексен-2-она-I (II), содержащая аналогичную систему двойных связей, является химически активным соединением. Природа этого различия могла быть обусловлена как полярным, так и стерическим факторами. С целью выяснения этого вопроса изучены ИК спектры и проведен конформационный анализ соединения II.



Спектр II в CCl_4 в области валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ групп содержит три интенсивные полосы при 1598, 1660 и 1704 см^{-1} (рис. 1). При переходе к раствору в хлороформе эти полосы претерпевают уширение и смещение, располагаясь при 1602, 1640 и 1690 см^{-1} , соответственно. Ввиду малого смещения при смене растворителя низкочастотная полоса вблизи 1600 см^{-1} , отнесена к колебанию $\text{C}=\text{C}$ двойной связи, тогда как последние две полосы—более чувствительные к влиянию

растворителя—к колебаниям карбонильных групп. Положение средней полосы предполагает ее отнесение к связанному колебанию карбонильной группы в системе винилога сложного эфира [4]. Возрастание частоты другого карбонильного колебания (1704 см^{-1}) свидетельствует о том, что она относится к $\text{C}=\text{O}$ ацетильной группы, значительно выведенной из плоскости сопряжения.

Спектр твердой фазы в рассматриваемой области также содержит три полосы: 1600 , 1633 и 1705 см^{-1} (рис. 1). Смещение средней полосы по сравнению со спектром II в CCl_4 , по-видимому, связано с таким изменением ориентации метоксильной группы, в результате которого усиливается мезомерное влияние заместителя. Это изменение может происходить в соответствии с принципом плотной упаковки молекул в кристалле [5].

Повышение температуры раствора II в CCl_4 до 60° не приводит к смещению положений полос поглощений как в области валентных, так и деформационных колебаний. Однако, как и в случае енаминодикетонов [2, 3], наблюдается понижение их интенсивностей.

Для подтверждения экспериментальных данных, а также определения ориентации ацетильной и метоксильной групп был проведен конформационный анализ соединения II. Расчеты проводились согласно методу, использованному в работе [6]. Исходная конформация

была выбрана следующим образом: нулю градусам угла φ_1 (вращение вокруг $\text{C}-\text{C}$ связи) соответствовала *s-транс*-форма ацетильной группы, а угол φ_2 (вращение вокруг $\text{C}-\text{O}$ связи) отсчитывался от конформации, при которой метоксильная группа находилась в плоскости сопряженной системы и была направлена в сторону ацетильной группы. Торсионный барьер для $\text{C}-\text{O}$ связи был принят равным $1\text{ ккал/моль} \cdot \text{рад}^2$ [7, 8].

Результаты расчета показали, что разрешенными могут быть четыре конформации (рис. 2), разделенные друг от друга барьерами, превышающими 10 ккал/моль . Наиболее предпочтительной является конформация с углами в минимумах $\varphi_1=220^\circ$, $\varphi_2=280^\circ$, доля которой равна суммарному вкладу остальных конформеров. Наименее выгодна конформация $(220, 100^\circ)$, энергия которой в минимуме составляет 1 ккал/моль , а ее статистический вес и вероятность равны $1,408$ и $0,058$, соответственно (табл.). Поскольку барьеры между различными конформациями до-

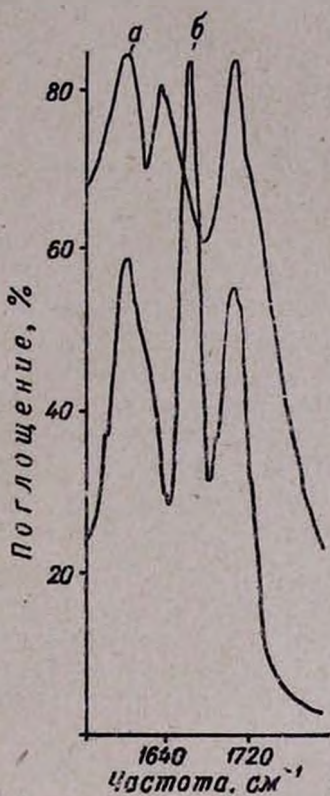


Рис. 1. ИК спектры II: а—твердая фаза (KBr); б—раствор в CCl_4 , $C=3,8 \cdot 10^{-2}\text{ моль/л}$, $l=0,598\text{ мм}$.

статочны высоки, то при переходе в раствор сохраняются те конформации, которые были в кристалле. Обычно в кристалле находится один из конформеров, что, как следует из данных ИК спектров, справедливо и для соединения II. Следует отметить, что в кристалле может осуществляться не самый выгодный конформер, вероятность образования которого может быть связана, например, с условиями синтеза и кристаллизации.

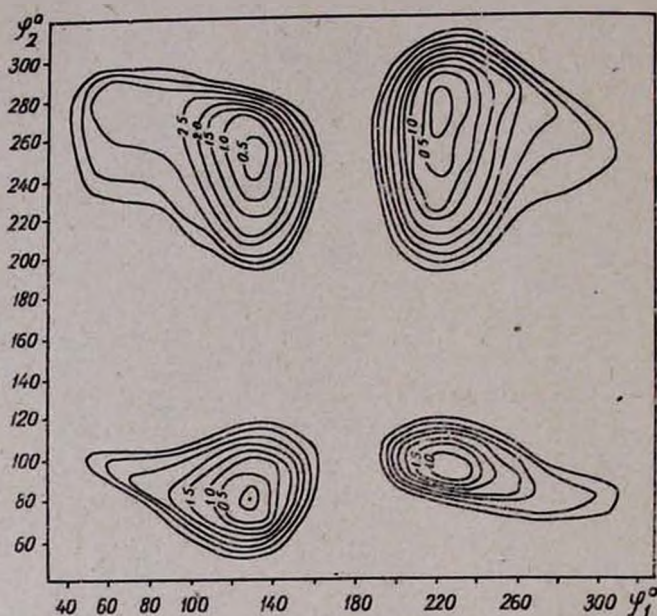


Рис. 2. Конформационная карта II.

Конформационные характеристики II

Таблица

Конформации	Статистические веса	Вероятности	Углы в минимумах, град (φ_1, φ_2)	Средний угол ориентации при $T=300^\circ\text{K}$	
				$\text{CH}_3\text{CO}-$	$\text{CH}_3\text{O}-$
А	4,590	0,191	130; 80	51,1	77,1
Б	6,076	0,252	130; 260	49,7	65,4
В	12,017	0,499	220; 280	46,0	70,9
Г	1,408	0,058	220; 100	48,3	81,4

Для оценки степени сопряжения нами был вычислен средний угол ориентации ацетильной группы. Известно, что при малых значениях межплоскостных углов энергия сопряжения меняется незначительно по сравнению с плоской системой. Однако при значениях углов более 30°

уменьшение резонансной энергии происходит чрезвычайно резко [4]. Для наиболее вероятного конформера средний угол отклонения ацетильной группы от плоскости составляет 46° , что свидетельствует о почти полном ее выключении из системы кросс-сопряжения. Этот вывод справедлив также и в отношении остальных конформеров (табл.).

Значения средних углов ориентаций ацетильной и метоксильной групп для всех конформеров с изменением температуры меняются незначительно. Так, при повышении температуры до 80° изменение среднего угла ориентации ацетильной группы составляет лишь $0,6$, а метоксильной— $0,8^\circ$. Неизменность положений полос с увеличением температуры раствора хорошо согласуется с этими данными.

Таким образом, на основании данных ИК спектров и конформационного анализа можно заключить, что повышенная реакционная способность II по сравнению с I обусловлена в основном пространственными препятствиями эффективного кросс-сопряжения в молекуле и, в меньшей мере, в различии мезомерного влияния заместителей. Последнее подтверждается дополнительным расчетом соединения II с большими значениями торсионных барьеров для C-C и C-O связей. Расчет показал, что с увеличением торсионных барьеров локальные минимумы для всех конформаций почти не смещаются, а статистические веса меняются незначительно.

3-ՄԵԹՕԲՍԻ-2-ԱՑԵՏԻԼ-5,5-ԴԻՄԵԹԻԼՑԻԿԼՈՆԵԲՍԵՆ-2-ՕՆ-1-Ի ԻԿ ՍՊԵԿՏՐՈՄԱՑԻՈՆ ԵՎ ԿՈՆՖՈՐՄԱՑԻՈՆ ԱՆԱԼԻԶԸ

Ա. Վ. ՄԽԻՐԱՐՅԱՆ, Ս. Խ. ՍԱՄՎԵԼՅԱՆ, Վ. Ֆ. ՄՈՐՈԶՈՎ և Շ. Ա. ՀԱՅՐՅԱՆ

Ի՛կ սպեկտրոսկոպիկ և տեսական կոնֆորմացիոն անալիզի զուգ-ադդիտիվ մոտավորության եղանակներով հետազոտված է 3-մեթօքսի-2-ացետիլ-5,5-դիմեթիլցիկլոհեքսեն-2-օն-1-ի կառուցվածքը: Ցույց է տրված, որ այդ միացության բարձրացված ռեակցիոն ընդունակությունը հիմնականում պայմանավորված է մոլեկուլում էֆեկտիվ կրոսս-զուգորդման խախտումով:

IR SPECTRA AND CONFORMATIONAL ANALYSIS OF 3-METHOXY-2-ACETYL-5,5-DIMETHYLCYCLOHEXENE-2-ON-1

A. V. MKHITARIAN, S. Kh. SAMVELIAN. V. F. MOROZOV
and Sh. A. HAYRIAN

The structure of the title compound was investigated by methods of IR spectroscopy and theoretical conformational analysis in pairwise-additive approximation. It was shown that the increased reaction ability for this compound was conditioned mainly by the disturbance of the effective cross-conjugation in the molecule.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Мхитарян, Арм. хим. ж., 29, 475 (1976).
2. А. В. Мхитарян, С. Х. Самвелян, Арм. хим. ж., 31, 470 (1978).
3. А. В. Мхитарян, С. Х. Самвелян, Арм. хим. ж., 32, (1979).
4. Дж. Бранд, Г. Эглинтон, Применение спектроскопии в органической химии, Изд. «Мир», М., 1967.
5. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд. АН СССР, М., 1955.
6. А. В. Мхитарян, В. Ф. Морозов, Ш. А. Айрян, Арм. хим. ж., 32, 171 (1979).
7. E. V. Juash, D. M. Dennison, J. Chem. Phys., 21, 1804 (1953).
8. F. G. Calascibetta, M. Dentini, P. Desantis, S. Morosetti, Biopolymers, 14, 1667 (1975).