

РГБ ОА
27 НОЯ 1995

На правах рукописи

СИМАКОВ Владимир Иванович

СОПРЯЖЕНИЕ Z,E-СТЕРЕОДИНАМИКИ, АЦИЛОТРОПИИ И
СПИРОЦИКЛИЗАЦИИ В ПЕРЕГРУППИРОВКАХ О-ПРОИЗВОДНЫХ
ОРТО-ИНДОФЕНОЛОВ И ЕНОЛОВ β -ТРИКЕТОНОВ

02.00.03 - Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ростов-на-Дону
1995

Работа выполнена на кафедре химии природных и высокомолекулярных соединений Ростовского государственного университета.

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Л.П.Олехнович.

Научный консультант: доктор химических наук
Е.П.Ивахненко.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник Морковник А.С.
кандидат химических наук,
доцент Каган Е.Ш.

Ведущая организация - Московский государственный университет.

Защита диссертации состоится 14 Декабря на заседании специализированного совета Д 063.52.03 по химическим наукам при Ростовском государственном университете (344104, г. Ростов-на-Дону 104, пр.Стачки 194/3, НИИ физической и органической химии).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке РГУ (ул.Пушкинская 150).

Автореферат разослан "14" ноября 1995 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
доктор химических наук
профессор



И.Д.Садеков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ. Изучение механизмов реакций, в частности, внутримолекулярных перегруппировок, является ключевым звеном в развитии теоретической и синтетической органической химии в целом. При традиционном подходе к исследованию механизмов химических процессов основную роль отводят изучению природы переходного состояния данного превращения, характер которого, в свою очередь, существенным образом определяется стерическими и электронными факторами заместителей, входящих в исследуемую молекулу.

Любая химическая реакция осуществляется в результате совмещения пространственной (геометрической) оптимизации взаиморасположения участвующих атомов и атомных групп с актами перестроек валентных электронов атомных, молекулярных орбиталей при разрыве-образовании химических связей. Изучение внутримолекулярного варианта той или иной конкретной реакции на простой модельной молекуле значительно упрощает задачу детального описания механизма прежде всего потому, что геометрические параметры модели допускают лишь весьма ограниченный набор пространственных ориентаций взаимодействующих атомных групп и атомных центров, т.е. конфигураций и конформаций, степени заселенности которых поддаются количественной экспериментальной оценке.

Учитывая, что большинство перегруппировок осуществляются, по видимому, в ходе совмещения одновременных актов валентных и деформационных колебаний, либо согласования их определенной последовательности, представляется актуальным развивать направленный синтез новых рядов стереонежестких молекул, обладающих потенциальной "склонностью" к внутримолекулярным перегруппировкам, возможно ранее неизвестным.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами НИР 1980-1992 г.г. кафедры ХПС по проблемам карбонотропной таутомерии, тематики НИР лаборатории Молекулярной динамики отдела Строения и реакционной способности НИИ ФОХ РГУ и Координационным планом Отделения химии АН СССР по направлению 2.1 "Теория химического строения, реакционная способность, кинетика", раздел 2.1.1.3.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ - изучение вариантов совмещения (сопряжения) внутримолекулярных карбонотропных (ацилотропных) перегруппировок со стереодинамическими процессами Z,E-изомеризации по связям C=C и C=N. Объектами исследования выбраны два ряда соединений: 1) ранее неизвестные O-ацилпроизводные енолов триацетилметанов, удобные для реализации трехцентровой циркулярной $O^1 \rightleftharpoons O^2 \rightleftharpoons O^3$ -ацилотропии, которая возможна при по-

следовательном совмещении актов $O^1 \rightleftharpoons O^{2,3}$ [1,5]-сигматропных сдвигов ацилов и Z,E-стереодинамики по связям C=C; 2) ацильные, аллильные и бензилльные O-производные нового класса таутомерных систем - орто-индофенолов, специфика строения, Z,E-топомеризации и реакционная способность которых открывает возможности неизвестных ранее реакций спироциклизации.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА. В ряду впервые синтезированных O-ацилпроизводных триацетилметана обнаружено концертное совмещение двух процессов: на фоне быстрой двухцентральной O-O'-ацилотропии реализуются медленные $C \rightleftharpoons O$ переносы протона с образованием неизвестных ранее винилацетатных изомеров, находящихся в обратимом динамическом равновесии с енолацетатами. Методом ДПМР определены кинетические и активационные параметры этих процессов.

Впервые синтезирован ряд O-ацил-, -аллил- и -бензилпроизводных орто-индофенолов. Обнаружена неизвестная ранее внутримолекулярная перегруппировка O-аллил-, -бензилпроизводных с образованием бензоксазиновых спироциклических изомеров. Выявлена определяющая роль Z,E-топомеризации в механизме и кинетике этой перегруппировки. Стереоконверсия по связи C=N "запускает" 1,5-прототропный сдвиг и обеспечивает стереоспецифичность последующей спироциклизации.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ. Работа носит экспериментально-теоретический характер. Обнаружены неизвестные ранее структурные, конфигурационные и конформационные превращения O-ацилпроизводных 1,3-кетосенолов и новая перегруппировка O-аллил-, -бензилпроизводных орто-индофенолов. Последняя открывает возможности направленного синтеза широких рядов новых спиральных гетероциклических систем.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Материалы диссертации доложены на IV Всероссийской конференции по термодинамике органических соединений (Куйбышев, 1985), на VIII Всесоюзном симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформации молекул (Новосибирск, 1990) и на VI Всесоюзном совещании по органической кристаллохимии (Киев, 1991).

ПУБЛИКАЦИИ. По теме диссертации опубликовано 7 статей, 3 тезисов конференций.

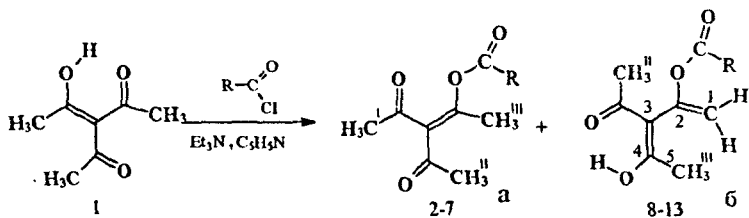
ОБЪЕМ И СТРУКТУРА ДИССЕРТАЦИИ. Диссертация изложена на 142 страницах машинописного текста, содержит 11 рисунков, 23 таблицы, библиография насчитывает 142 наименования литературных источников. Работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

1. СТЕРЕОДИНАМИКА И АЦИЛОТРОПИЯ β -ТРИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

O-ацилпроизводные триацетилметана 2-13 были синтезированы по общей методике взаимодействием триацетилметана с соответствующим хлорангидридом в присутствии пиридина или триэтиламина (Схема 1).

Схема 1.



$\text{R} = \text{CH}_3$ (2,8), $p\text{-BrC}_6\text{H}_4$ (3,9), $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (4,10),
 $p\text{-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (5,11), $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ (6,12), $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (7,13)

Результат ацилирования енола 1 зависит от вида применяемого основания: в присутствии пиридина получаются почти исключительно енолацилаты 2-7, тогда как в присутствии триэтиламина образуется смесь соединений 2-7 + 8-13, в которой преобладают изомеры 8-13.

Таким образом, в отличие от хорошо изученных 1,3-дикетонов и их O-ацилпроизводных либо в исходных енолах трикетонов 1, либо в их O-ацилатах типа а имеются условия для дополнительной енолизации енолов путем $\text{C} \rightleftharpoons \text{O}$ сдвига протона, перехода в необычные метиленовые изомеры типа б. Представляется, что эти условия обеспечиваются особенностями строения и стереодинамики, прототропной и ацилотропной таутомерии молекул 1 и 2-7.

Конфигурация 3-ацетил-2-(4-бромбензоилокси)-1,3-пентадиен-4-ола 9 была установлена однозначно методом рентгеноструктурного анализа (РСА), результаты которого представлены на Рис. 1

При нагревании раствора соединения 3 (Схема 1, а) в дифениловом эфире сигналы CH_2' и CH_2'' спектра ПМР коалесцируют в шестипротонный пик соответственно частоте двухцентровых $\text{O} \rightleftharpoons \text{O}$ переносов ароматной группы. Повышение температуры до 180-195 °С не приводит к слиянию шестипротонного (2.23 м.д.) и трехпротонного (CH_3'' , 2.18 м.д.) пиков в девятипротонный сигнал, что показывало бы трехцентровую ацилотропию. Однако в спектре ПМР раствора, содержащего вначале только соединение 3, появляется шестипротонный пик (2.30

м.д., CH_3^+ + CH_3^+) изомера 9 (Схема 1, б), а при температуре 150-170 °С его интенсивность быстро возрастает параллельно уменьшению интенсивности сигналов метилов исходного 3. Одновременно в районе 5.0-5.3 м.д. появляется квартетный сигнал от протонов метиленовой группы винилацилата 9. Аналогично, нагревание раствора чистого винилацилата 9 приводит через некоторое время к спектру ПМР, характерному для равновесной смеси $3 \rightleftharpoons 9$. Из анализа температурной и временной зависимостей интенсивности метильных сигналов определены константы равновесия, его кинетические и термодинамические параметры (Табл. 1).

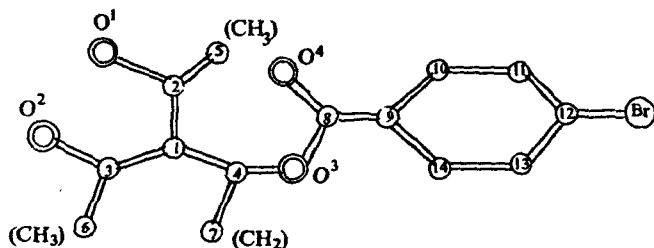


Рис. 1. Строение 3-ацетил-2-(4-бромбензоилокси)-1,3-пентадиен-4-ола 9 по данным рентгеноструктурного анализа.

Таблица 1.

Константы равновесия, термодинамические и кинетические параметры
изомеризации $a \rightleftharpoons b$.

R	$K_{\text{рав}} 100^\circ\text{C}$	ΔH° кДж/моль	ΔS° Дж/К.моль	$k 170^\circ\text{C}, \text{c}^{-1}$ $a \rightleftharpoons b$	ΔG°_{25} кДж/моль	Раствори- тель
CH_3	1.33	-8.5 ± 0.4	-24.6 ± 2.1	6.2×10^{-4}	137.0	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{-o}$
$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-п}$	0.96	-17.2 ± 0.4	-45.0 ± 2.1	15.7×10^{-4}	133.6	"
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-п}$	2.57	8.0 ± 0.4	13.8 ± 1.3	5.4×10^{-4}	137.5	"
$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-п}$	1.08	-12.0 ± 0.4	-31.4 ± 1.0	-	-	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
	0.67	-5.5 ± 0.4	-11.8 ± 1.0	-	-	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$
	0.69	-19.9 ± 0.4	-46.5 ± 1.0	9.2×10^{-4}	135.5	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{-c}$

Найденные путем анализа формы линии CH_3^+ и CH_3^+ спектров динамического ПМР кинетические и активационные параметры двухцентровых вырожденных миграций в соединениях 2-7 имеют следующие значения (в *o*-дихлорбензоле) (Табл. 2).

Таблица 2.

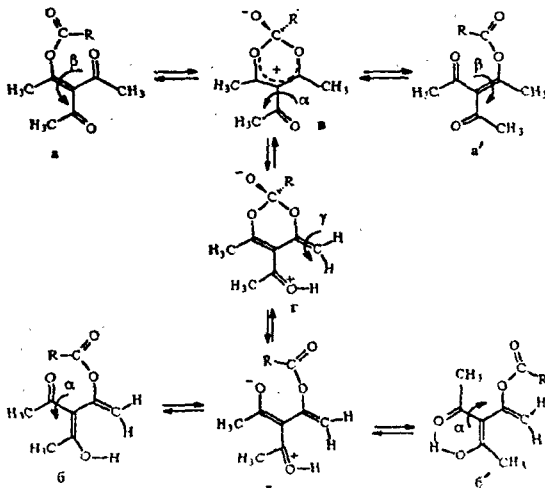
Кинетические и активационные параметры двухцентральной
O,O'-ацилотропии в соединениях 2-7.

R	k 25°C с ⁻¹	ΔG [‡] , кДж/моль	ΔH [‡] , кДж/моль	ΔS [‡] , Дж/К.моль
CH ₃	6.7	64.0	64.0±1.0	-1.0±5.1
C ₆ H ₄ OCH ₃ -п	0.06	79.9	80.3±1.3	+1.3±4.2
C ₆ H ₄ Br-п	0.3	75.7	72.0±1.3	-13.0±4.2
C ₆ H ₄ NO ₂ -п	2.1	71.1	63.6±1.3	-25.1±6.3

Следовательно, на фоне быстрой двухцентральной ацилотропии реализуются медленные ($k_{\text{в}} \xrightarrow{6.170^\circ\text{C}} \sim 5-15 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) C \rightleftharpoons O переносы протона. Внутримолекулярная природа обратимого кетоенольного равновесия 3 \rightleftharpoons 9 (Схема 1) подтверждается отсутствием вариаций $\tau_{\text{а}}$ и $\tau_{\text{б}}$ при изменении концентраций изомеров в растворах от 0.3 до 1.8 М. Аналогичное поведение характерно и для других O-ацил-производных триацетилметана.

Представляется, что енол-енольная ацилотропия и кето-енольная прототропия соединений 2-13 сопряжены в едином полистадийном процессе:

Схема 2.



Ключевые стадии переходов $a \rightleftharpoons б$ - интермедиаты в и г (Схема 2). Первый из них является также промежуточным цвиттерийным состоянием [1,5] сигматропного сдвига ацила $a \rightleftharpoons a'$ и подвижность протонов его метильных групп обеспечивается электронным дефицитом углеродной триады в 1,3-диоксенильном цикле. Второй г образуется из б при α -вращениях ацетогрупп ацетилацетонного фрагмента $б \rightleftharpoons д$ путем атаки нуклеофильным О-атомом карбонильного углерода группы $C(O)R$ ($д \rightleftharpoons г$) с замыканием 1,3-диоксена с экзоциклической $C=C$ -связью.

Таким образом, впервые обнаружены внутримолекулярные и взаимозависимые (сопряженные) [1,5] сигматропные сдвиги ацилов и протонов, которые в ряду О-производных триацетилметана обусловлены следующими факторами: 1) промежуточное состояние в двухцентровых переносов ацильных групп в 1,3-кетосодержащем фрагменте является не переходным, а интермедиатным, с достаточным временем жизни для проявления лабильности протонов CH_3' или CH_3'' ; 2) сопряжение $O \rightleftharpoons O$ переносов ацила и $C \rightleftharpoons O$ переносов протона осуществляется в равновесной изомерии интермедиатов $в \rightleftharpoons г$, где скорость определяющим актом прямой реакции является разрыв связи $C-H$, а обратной - γ -вращение метилсодержащей группы вокруг $C=C$ -связи (Схема 2); 3) из-за симметрии строения триацетилметана и совмещения O, O' -ацилотропии, C, O -прототропии с Z, E -стереодинамикой по связи $C=C$ в такой "молекулярной вертушке" ацильные мигранты более сложным путем все-таки перемещаются циркулярно по всем трем кислородным атомам триацетилметана, а каждая из метильных групп при этом имеет равную вероятность превратиться в метиленовую; однако активационный барьер трехцентровой ацилотропии определяется величиной барьера Z, E -изомеризации и $C \rightleftharpoons O$ протонных сдвигов (Табл. 1).

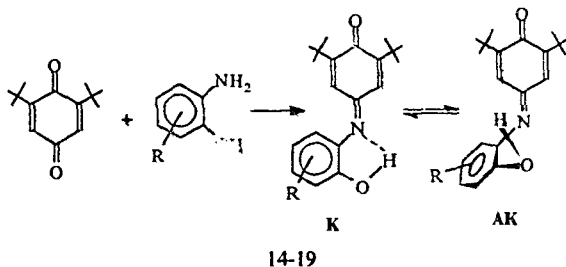
2. СТЕРЕОДИНАМИКА И ПЕРЕГРУППИРОВКИ О-ПРОИЗВОДНЫХ ОРТО-ИНДОФЕНОЛОВ.

2.1. Особенности строения, кинетики и механизмов Z, E -изомеризации орто-индофенолов и их эфиров.

Характерной особенностью поведения хинонинитялов - производных 2,6-дигрет.бутил-1,4-бензохинона - является вырожденная Z, E -стереодинамика по связи $C=N$, легко регистрируемая в спектрах ДЯМР при слежении за коллапсом сигналов мидикарторных трет.бутильных групп.

С целью конкретизировать возможные механизмы изомеризации нами получены орто-индофенолы 14-19. Синтез осуществлялся по следующей схеме :

Схема 3.



R = H (14), 4-CH₃ (15), 5-Cl (16), 3,5-ди-*t*-Bu (17), 5-NO₂ (18), 4-NO₂ (19)

Поскольку данные системы относятся к бидентатным хелатирующим лигандам нового типа, необходимо было прояснить следующие вопросы их строения, конфигурации и конформации :

- 1) какая водородная OH...N связь предпочтительно реализуется в растворах и кристаллах - внутримолекулярная (ВВС) или межмолекулярная (МВС);
- 2) как влияют на параметры ВВС и МВС заместители R в фенольном фрагменте ;
- 3) какова общая конфигурация (конформация) молекул орто-индофенолов - копланарная (К) или акопланарная (АК) (Схема 3)?

Так, вследствие стерического отталкивания орто-водородных атомов фенольного и хинонминного колец и реализации МВС ОН...N, заведомо ясно, что молекулы орто-индофенолов 14-19 могут быть акопланарны, подобно их модельным аналогам - анилам пара-хинонов. Выбор, однако, не так прост в случае ВВС ОН...N. Реализация К- или АК-конформации в этом случае будет зависеть от соотношения эффектов стерического отталкивания орто-водородов, ведущих к акопланаризации, и силы ВВС, стремящейся копланаризировать молекулы.

Наиболее эффективным путем получения четких ответов на поставленные вопросы для кристаллического состояния орто-индофенолов 14-19 является использование метода РСА. С его помощью нами определено кристаллическое и молекулярное строение соединений 15-17, молекулярные структуры которых показаны на Рис. 2.

Структура 15 содержит три независимые молекулы А, Б и В. Хиноидный цикл во всех вариантах этой структуры имеет отчетливо выраженную конформацию ванны. В соединении 17 хиноидный фрагмент имеет аналогичное строение. В

двух независимых молекулах А и Б структуры 16 хиноидный цикл практически плоский. Протон гидроксильной группы во всех соединениях образует внутримолекулярную водородную связь (ВВС) типа О-Н...N. В молекулах А и Б структур 15 и 16 водородные связи имеют вилочный характер и содержат межмолекулярную компоненту, объединяющую их в димеры, молекула В структуры 15 и соединение 17 межмолекулярных водородных связей (МВС) не образуют.

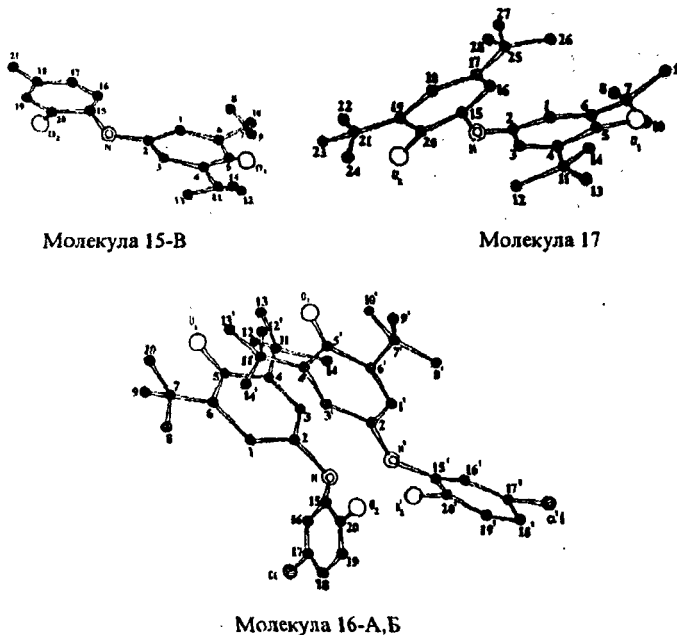


Рис.2. Строение молекул 15-17 по данным РСА.

Таким образом, при наличии в фенольном ядре двух трет-бутильных групп в орто- и пара-положениях к ОН-группе в кристаллах реализуется только ВВС (структура 17), при наличии метильной группы в мета-положении (структура 15) возможны как чистая ВВС, так и вилочная связь, в присутствии же электроноакцепторных заместителей (Cl в структуре 16) реализуются только вилочные водородные связи. При этом, как и следовало ожидать, чистая ВВС сильнее, чем при наличии МВС-компоненты: расстояния N...O соответственно 2.61-2.62 и 2.75-2.83 А, N...Н 2.01-2.10 и 2.26-2.40 А. Поскольку геометрические условия для образования МВС более благоприятны, чем для ВВС (углы при атомах Н соответственно 96.5-116.1 и 148.2-167.9°), в МВС-компонентах вилочных Н-связей при близких

расстояниях N...O (2.76-2.94 А) расстояния N...H (1.69-1.94 А) короче, чем в ВВС. Характеристики водородных связей соединений 15-17 представлены в Таблице 3.

Таблица 3.

Характеристики водородных связей (ВВС, МВС) в структурах 15-17.

Внутримолекулярные Н-связи (ВВС)	r, А; углы, град.			Межмолекулярные Н-связи (МВС)	r, А; углы, град.	
	15	16	17		15	16
N _A ...O _A	2.75(1)	2.83(1)	2.61(1)	N _A ...O _Б	2.80(1)	2.80(1)
N _Б ...O _Б	2.75(1)	2.82(1)	-	N _Б ...O _Б	2.94(1)	2.76(1)
N _В ...O _В	2.62(1)	-	-	N _A -H _Б	1.86(7)	1.79(8)
N _A -N _A	2.40(6)	2.37(9)	2.01(4)	N _Б -H _A	1.87(1)	1.69(9)
N _Б -N _Б	2.26(6)	2.48(9)	-	O _A H _A N _Б	167(4)	159(7)
N _В -N _В	2.03(5)	-	-	O _Б H _Б N _A	148(1)	168.6
O _A H _A N _A	96(3)	102(5)	116(2)			
O _Б H _Б N _Б	107(3)	98(4)	-			
O _В H _В N _В	106(5)	-	-			

Найденные геометрические параметры водородных связей в структурах 15-17 подтверждают, в основном, качественные выводы об их характере, сделанные ранее [6] по результатам ИК-спектроскопии.

В орто-индофенолах механизмы процесса Z,E-стереоизомерии - торсионное кручение (Т) и планарная инверсия (ПИ) могут быть легко различимы, поскольку в первом случае для переходного состояния (1С^T₁, 1С^T₂) n-электронная пара иминного атома азота сохраняется, а во втором - она участвует в процессе конверсии (1D^T₂^{II}) (Схема 4). В случае планарной инверсии ВВС затрудняет вовлечение n-электронной пары в регибридизацию Nsp² ↔ Nsp с образованием переходного состояния 1D^T₂^{II} и должна уменьшать скорость пермутации. Определенные в результате анализа температурной зависимости формы линий сигналов трет.-бутильных групп спектров ПМР в положениях 2,6 пара-хинониминной части молекул орто-индофенолов 14-19 и их О-производных 20-27, 33-36, кинетические и активационные параметры Z,E-стереодинамики приведены в Табл. 4. Сравнение активационных параметров показывает, что переход от орто-индофенолов к их О

производным сопровождается уменьшением $\Delta G^{\#}_{298}$. По разнице в величинах энергии активации Z,E-конверсии орто-индофенолов и их эфиров ($\Delta\Delta G^{\#}_{298}$), первые можно разделить на два класса: $\Delta\Delta G^{\#}_{298} \sim 13-19$ кДж/моль (высокоэнтропийные, $\Delta S^{\#} \sim 105-190$ Дж/моль·К) и $\Delta\Delta G^{\#}_{298} \sim 3-8$ кДж/моль (низкоэнтропийные, $\Delta S^{\#} \sim -2$ до $+3$ Дж/моль·К) (табл. 4).

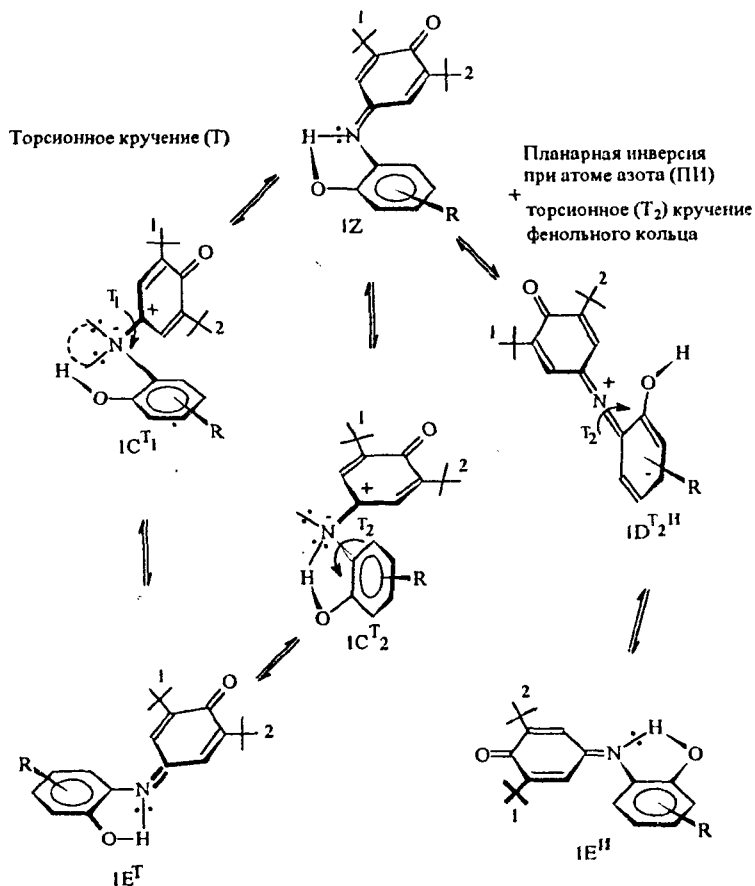
Таблица 4.

Кинетические и активационные параметры Z,E-изомеризации орто-индофенолов 14-19, их О-аллиловых 20-23, О-ацильных 24-27 и О-бензиловых 33-36 эфиров в 1,2-дихлорбензоле.

№ соединения	R	k_{298}, c^{-1}	$\Delta G^{\#}_{298},$ кДж/моль	$\Delta H^{\#}_{298},$ кДж/моль	$\Delta S^{\#},$ Дж/моль·К
14	H	2.15×10^{-6}	105.1	136.2 ± 2.0	104.5 ± 5.0
15	4-CH ₃	1.83×10^{-6}	105.5	140.0 ± 2.0	116.0 ± 5.0
16	5-Cl	2.23×10^{-6}	105.0	137.8 ± 0.7	110.0 ± 2.0
17	3,5-ди- <i>t</i> -Bu	2.51×10^{-7}	110.4	141.5 ± 2.5	105.0 ± 6.0
18	5-NO ₂	4.64×10^{-3}	86.2	85.6 ± 0.8	-1.9 ± 2.1
19	4-NO ₂	2.45×10^{-4}	93.4	150.1 ± 1.7	189.4 ± 4.2
		2.71×10^{-2}	81.8	82.7 ± 0.6	3.2 ± 1.5
20	H	1.12×10^{-3}	89.6	90.6 ± 0.6	3.3 ± 1.3
21	3,5-ди- <i>t</i> -Bu	5.57×10^{-4}	91.3	88.1 ± 1.1	-11.0 ± 2.6
22	4-NO ₂	5.29×10^{-1}	74.4	75.1 ± 0.5	2.4 ± 1.3
23	5-NO ₂	9.94×10^{-3}	84.2	85.7 ± 0.8	4.9 ± 2.2
29	H	3.34×10^{-3}	86.9	86.9 ± 0.5	0 ± 1.0
30	3,5-ди- <i>t</i> -Bu	1.01×10^{-3}	89.9	83.5 ± 1.6	12.4 ± 4.1
31	4-NO ₂	1.27×10^{-0}	72.2	63.2 ± 0.7	-30.5 ± 1.9
32	5-NO ₂	2.77×10^{-2}	81.7	81.7 ± 0.5	0.2 ± 1.2
33	H	1.72×10^{-3}	88.6	91.2 ± 0.5	9.1 ± 1.2
34	3,5-ди- <i>t</i> -Bu	1.10×10^{-2}	84.0	72.7 ± 1.3	-37.6 ± 2.9
35	4-NO ₂	1.22×10^0	72.3	68.8 ± 0.7	-11.7 ± 1.7
36	5-NO ₂	1.22×10^{-2}	83.7	89.5 ± 0.7	19.3 ± 1.7

Для орто-индофенолов 14-17 характерно увеличение $\Delta G^{\ddagger}_{298}$ на 13-19 кДж/моль по сравнению с их эфирами, что соответствует протеканию процессов Z,E-изомеризации по механизму ПИ через переходное состояние ID_2^H (Схема 4) (Табл. 4).

Схема 4.



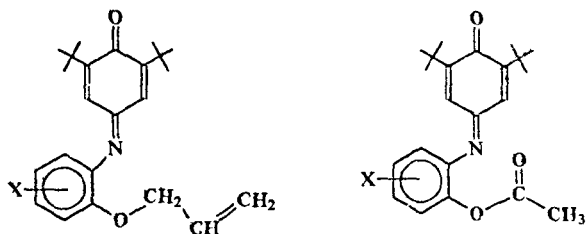
Оказалось, однако, что данный механизм (ПИ) не является универсальным. Это следует из сравнения кинетических и активационных параметров Z,E-стереодинамики соединений 14-19 (Табл. 4). Основным критерием для отнесения механизма стереодинамики к concerted процессу ПИ являются большие положительные значения величины энтропии активации и, соответственно, высокие

значения энthalпии активации (ΔH^\ddagger). Эти параметры резко отличаются для Z,E-конверсии орто-индофенола 18, а данные по его 4-NO-аналогу 19 показывают наличие излома кинетической зависимости и свидетельствуют о том, что соединение 19 подвергается стереопермутации по двум различным механизмам. Первый из них, характеризующийся большими величинами ΔS^\ddagger и ΔH^\ddagger , очевидно, аналогичен механизму стереопревращения орто-индофенолов 14-17, а механизм второго, с близкими к нулевым величинам ΔS^\ddagger , необходимо уточнить.

Сравнивая данные Табл. 4 можно грубо оценить энергию ВВС ($E_{\text{ВВС}}$) для орто-индофенолов 14,17 и 19, полагая, что $E_{\text{ВВС}}$ соответствует разности энthalпии активации Z,E-конверсии орто-индофенолов и их эфиров. Получающиеся величины, конечно, весьма приближительны вследствие отсутствия единообразия (равенства) значений ΔS^\ddagger в рядах этих молекул. Однако ясно, что в соединении 19 $E_{\text{ВВС}}$ резко возрастает под влиянием 4-NO₂-заместителя.

Очевидно, $E_{\text{ВВС}} \sim 65-77$ кДж/моль является тем критическим пределом, при котором еще реализуется концертный механизм (ПИ+T₂) Z,E-стереоконверсии соединения 19 с разрывом ВВС (Схема 4). В молекуле 18 5-NO₂-заместитель входит в прямое п,π-сопряжение с гидроксильной группой и способствует такому упрочнению ВВС ($E_{\text{ВВС}} > 77$ кДж/моль), что Z,E-стереодинамика возможна только по механизму Т через интермедиат 1C_{T1} (Схема 4). Поскольку концертный процесс ПИ+ T₂, вследствие большой положительной величины энтропии активации (Табл. 4) характеризуется сильной температурной зависимостью кинетики, то в случае орто-индофенола 19 он и определяет измеряемую скорость Z,E-стереодинамики до района изокинетической температуры (362 К), а при более высоких температурах обменный вклад в форму линии индикаторных трет.-бутильных групп определяется медленнее убывающей с ростом температуры Z,E-конверсии по механизму Т через состояние типа 1C_{T1}.

Следовательно, лишь в случае орто-индофенолов 14-18 можно уверенно предположить строение и характер поляризации в переходном состоянии Z,E-конверсии: 1D^{T2} для соединений 14-17 и 1C_{T1} для 18. Уже орто-индофенол 19 конвертирует через интермедиаты 1D^{T2} и 1C_{T1} в разных температурных интервалах, а для эфиров орто-индофенолов, очевидно, реальны Z,E-превращения через все три переходных состояния. Замена протона гидроксила на аллильную, пара-нитробензильную и ацетильную группы приводит к тому, что сравнение кинетических и активационных параметров Z,E-стереодинамики О-производных не позволяет отнести ее механизм к торсионному, либо инверсионному.



X = H (22,24); 3,5-(t-Bu)₂ (21,25); 4-NO₂ (22,26); 5-NO₂ (23,27)

С целью прояснить эту неопределенность в рядах *O*-аллильных **20-23** и *O*-ацетильных производных **24-27**, а также определить общие и особенные характеристики их строения, конфигурации и конформации нами проведен рентгеноструктурный анализ кристаллов соединений **23,27** (Рис. 3,4). Основной задачей рентгеноструктурного исследования является определение тех факторов строения молекул **23** и **27** в кристаллах, которые коррелируют с торсионным, либо с инверсионным механизмами их вырожденной *Z,E*-изомеризации в растворах. Учитывая принципиальные различия строения промежуточных состояний для инверсионного и торсионного механизмов *Z,E*-конверсии, можно назвать четкие структурные критерии их селекции на основе данных рентгеноструктурного анализа: признаком торсионного механизма является степень скручивания молекул **23,27** по связи N¹=C⁴ - поворот T₁; наоборот, признаком инверсионного механизма может служить степень увеличения валентного угла C⁴=N¹-C¹⁵ от стандартного значения 120° в сторону линейной азаалленовой формы.

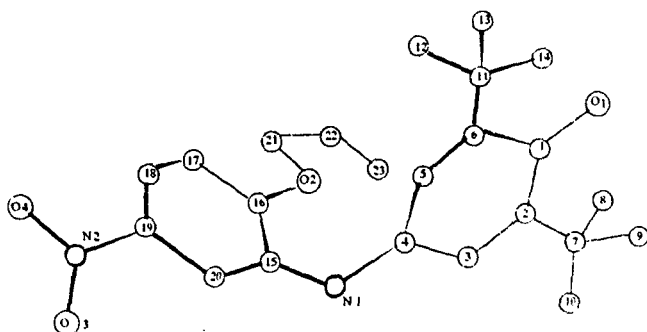


Рис. 3. Строение молекулы 4-(2-аллилокси-5-нитрофенилимино)-2,6-ди-трет.-бутил-2,5-циклогексадиен-1-она **23** по данным РСА.

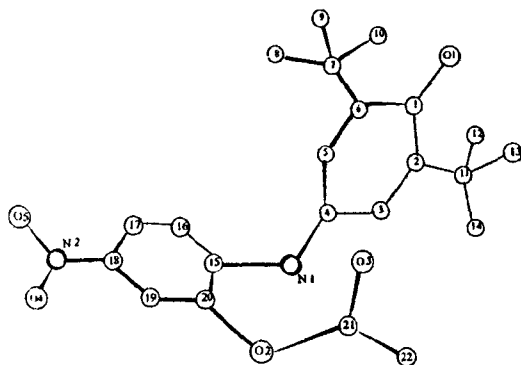


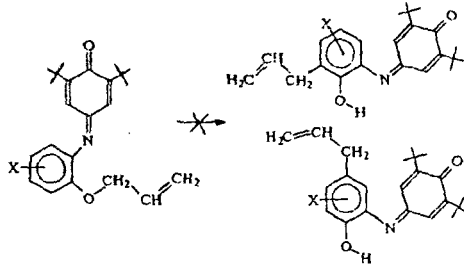
Рис. 4. Структура молекулы 4-(2-ацетокси-4-нитрофенилимино)-2,6-ди-трет.-бутил-2,5-циклогексадиен-1-она **27** по данным РСА.

В результате сравнения валентных углов фрагмента $C^4=N^1-C^{15}$ и торсионных разворотов T_1 в молекулах **23**, **27** можно констатировать, что при сохранении фиксированного стандартного значения угла $C^4=N^1-C^{15}$, равного 120.6 и 121.1° , скручивание T_1 связи $C^4=N^1$ осуществляется на углы 7.6 **23** и 8.4° **27**. Следовательно, данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют в пользу торсионного механизма *Z,E*-изомеризации молекул *O*-производных орто-индофенолов в растворе, и активационные параметры этого процесса, полученные с помощью метода динамического ЯМР (Табл.4), очевидно характеризуют T_1 -стереодинамику, либо большее участие торсионного разворота в смешанном механизме *Z,E*-топомеризации.

2.2. Новая внутримолекулярная перегруппировка *O*-аллиловых и *O*-бензиловых эфиров орто-индофенолов.

Первоначальной целью исследования *O*-производных орто-индофенолов было проведение Кляйzenовской перегруппировки (Схема 5) *O*-аллиловых эфиров **20-23**, чтобы получить ранее неизвестные 3- или 5-аллилзамещенные орто-индофенолы типа **28** в качестве новых красителей для полимеров, способных к комплексообразованию так же, как исходные орто-индофенолы.

Однако оказалось, что при нагревании растворов эфиров **20-23** в орто-дихлорбензоле или дифениловом эфире выше $100^\circ C$ *Z,E*-конверсия (Схема 4) сопровождается необратимым, близким к количественному превращением, которое не является ожидаемой перегруппировкой Кляйзена.

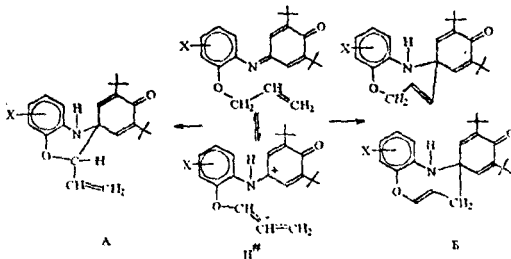


20-23

28

Сравнение спектров ПМР, например, исходного эфира **23** и продукта его превращения (Рис. 5) показывает: 1) при перегруппировке все сигналы протонов хинониминового и фенольного колец сохраняются, лишь смещаясь по полю, тогда как в результате [3,3]-сигматронных сдвигов аллила по Схеме 5 не должно быть сигналов протонов в положении 3 или 5 фенила; 2) у продукта в области 3.5-4.3 м.д. (C_6F_3Cl , CCl_4) или 6.13 м.д. (ацетон- d_6) синглетный однопротонный пик исчезает при дейтерировании (CD_3OD) и относится, очевидно, к группе NH; 3) в области регистрации протонов аллильной группы (4.1-5.7 м.д.) трансформируется триплетный сигнал концевго метилена ($=CH_2$, 5.0 м.д.) и уменьшается интенсивность дублетного сигнала (4.1-4.5 м.д.) от $OSCH_2$ -фрагмента аллила; 4) нагревание продукта перегруппировки в ортодихлорбензоле до 160 °С не приводит к уширению и слиянию сигналов трет.-бутильных групп (1.12 и 1.17 м.д.), как это характерно для исходного эфира **23**, соответствующие сигналы которого (1.08 и 1.25 м.д.) коалесцируют вследствие Z,E-стереодинамики уже при нагревании до 80 °С.

Схема 6

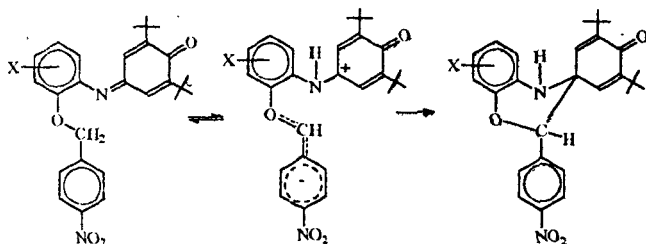


A, X = H (29); 3,5-(t-Bu)₂ (30); 4-NO₂ (31); 5-NO₂ (32)

На основе перечисленных спектральных проявлений перегруппировки, которые типичны для всех соединений 20-23, можно предположить два варианта строения продуктов (Схема 6).

С учетом того, что при варианте превращения 20-23 → А в спироциклизации участвует группа ОСН₂, причем не затрагивается винильный фрагмент аллила, были подвергнуты нагреванию растворы пара-нитробензиловых эфиров 33-36, и действительно, они столь же легко перегруппировываются (Схема 7):

Схема 7.



X = H (33,37); 3,5-(*t*-Bu)₂ (34,38); 4-NO₂ (35,39); 5-NO₂ (36,40)

Образование 2-*p*-нитрофенил-(X)-3',5'-ди-*tert*-бутил-4'-оксо-2,3-дигидро-1,4-бензоксазин-3-спиро-1'-циклогекса-2',5'-диенов 37-40 не вызывает сомнений, так как в спектрах ПМР сигнал метиленовых протонов исходных эфиров 33-36 (ОСН₂ 4.93, 5.01 м.д.) вдвое уменьшается по интенсивности при переходе к спектрам продуктов (ОСН 4.78, 4.91 м.д.). Аналогично в УФ спектрах спиранов 37-40 регистрируется гипсохромный сдвиг λ_{max} к 350 нм, а в ИК спектрах - узкий пик ν_{NH} при 3300-3330 см⁻¹.

Тем не менее изомеризацию 33-36 → 37-40 нельзя считать окончательным свидетельством в пользу перегруппировки 20-23 → А. Перенос протона от группы ОСН₂ к иминному атому азота образует промежуточное (Π*) состояние с мезомерным аллил-анионом (Схема 6), которое допускает атаку электрофильным атомом С⁺ циклогексадиенона как начального, связанного с О-атомом, так и терминального углеродов триады. Согласно известным данным по бимолекулярным реакциям присоединения электрофилов к мезомерным карбанионам* для аллил-анионов, связанных с *p*-электронодонорным О-атомом, предпочтительна атака

* Бейте Р., Огле К. Химия карбанионов. Л.: Химия. 1987. С. 49-60.

концевого углерода, которая в случае эфиров 20-23 может приводить к образованию макроциклических (8-членных) гетероспиранов типа Б. Со строением последних также согласуются вышеперечисленные спектральные проявления перегруппировки 20-23 → А;Б.

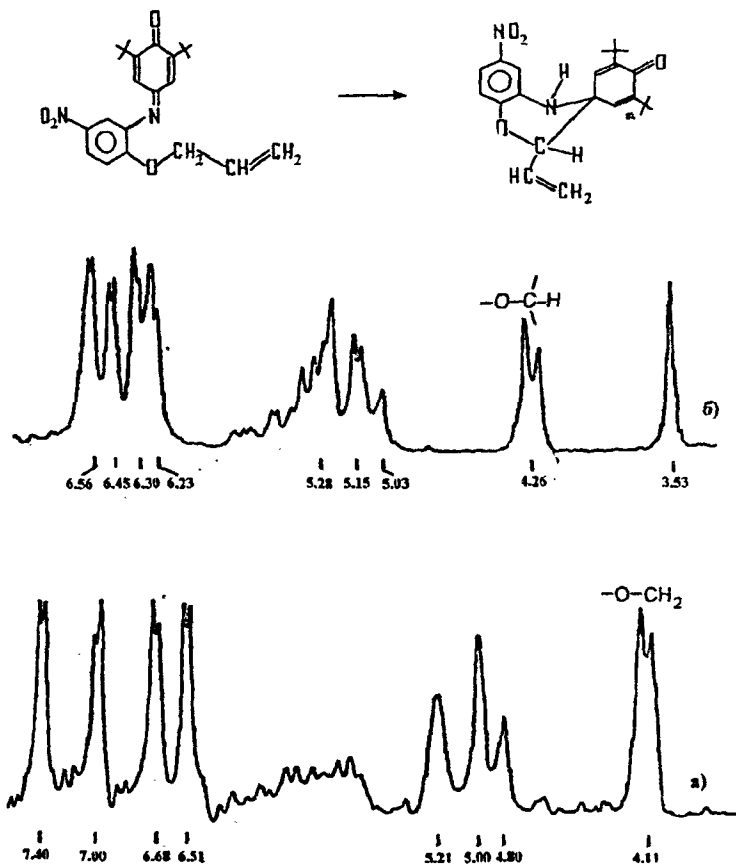


Рис. 5. Спектры ПМР соединения 23 в орто-дихлорбензоле до (а) и после перегруппировки (б).

С целью прямого определения строения продуктов перегруппировок (Схемы 6,7) проведен рентгеноструктурный анализ кристаллов соединений 31,32 и 40, молекулярные структуры двух из них показаны на Рис. 6,7. Следует констати-

ровать (Рис. 6), что строение продуктов перегруппировки *O*-аллиловых эфиров 20-23 соответствует варианту А, т.е. образуются 2-винил-(X)-3',5'-ди-трет.-бутил-4'-оксо-2,3-дигидро-1,4-бензоксазин-3-спиро-1'-циклогекса-2',5'-диены 29-32. Оно аналогично строению гетероспиранов 37-40, продуктов превращения *O*-бензиловых эфиров 33-36 (Рис. 7).

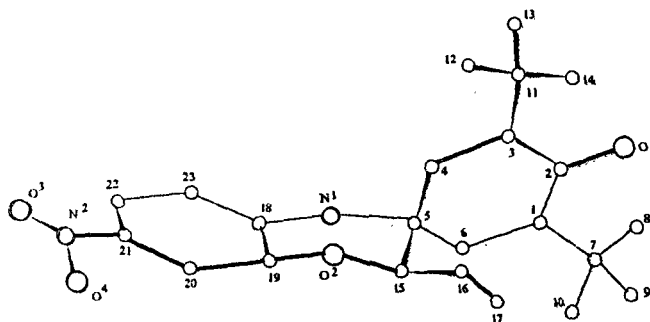


Рис. 6. Строение молекулы 2-винил-7-нитро-3',5'-ди-трет.-бутил-4'-оксо-2,3-дигидро-1,4-бензоксазин-3-спиро-1'-циклогекса-2',5'-диена 32

по данным РСА.

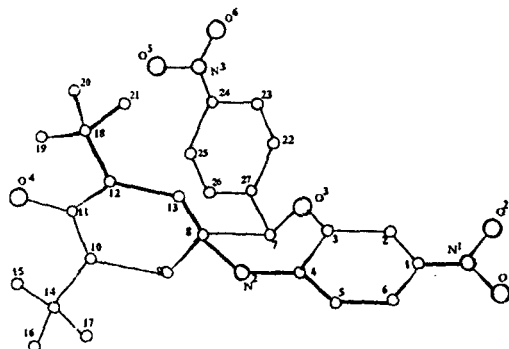


Рис. 7. Строение молекулы 2-п-нитрофенил-7-нитро-3',5'-ди-трет.-бутил-4'-оксо-2,3-дигидро-1,4-бензоксазин-3-спиро-1'-циклогекса-2',5'-диена 40

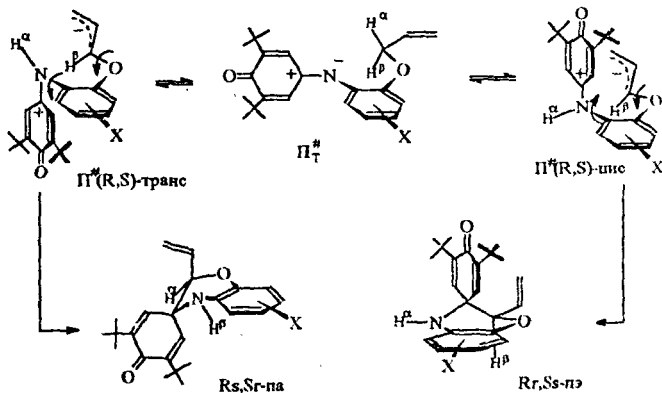
по данным РСА.

Перегруппировки 20-23 → 29-32 (Схема 6) и 33-36 → 37-40 (Схема 7) являются комбинацией двух процессов разрыва-образования связей - [1,5] C→N-сигматронного сдвига протона и электроциклического замыкания оксазинового

цикла. Очевидно, Z,E-стереодинамика алиловых и бензиловых эфиров индофенолов по связи C=N инициирует перегруппировку. На Схеме 4 можно видеть, что промежуточные состояния $1CT_{1,2}$ с избыточной электронной плотностью на атоме азота являются более предпочтительными для сигматропного сдвига протона, чем состояние $1DT_{2,1}$ с электронным дефицитом на азотном центре.

В благоприятной для C→N-сдвигов протонов конформации промежуточного состояния ($\Pi_T^{\#}$) при торсионном механизме Z,E-стереодинамики эфиров орто-индофенолов, согласно правилам Вудворда-Хоффмана, предпочтительными являются дисротаторные повороты соответствующих фрагментов, которые ведут к образованию интермедиатов $\Pi^{\#}(R,S)$ -цис (Схема 8), стабилизируемых кулоновским притяжением и π -координацией карбокатионного циклогексадиенонового с карбанионным алильным (бензильным) фрагментом. Последующая спироциклизация "автоматически" ведет к бензоксазинам конфигурации Rr,Ss-па с характерным псевдоэкваториальным (па) расположением винильной (Рис. 6) или нитроарильной (Рис. 7) групп.

Схема 8.



Альтернативные конротаторные повороты при протонном переносе и спироциклизации ведут к менее благоприятным промежуточным $\Pi^{\#}(R,S)$ -транс состояниям и к ненаблюдаемым в экспериментах конфигурациям Rs,Sr -па (па - псевдоаксиальный) продуктов (Схема 8).

В Табл. 5 приведены параметры кинетики и активации превращений (Схемы) распределенные по изменению интенсивностей индикаторных сигналов трет-бутильных групп. Изменение начальной концентрации растворов исходных эфи-

ров 23 и 36 от 0.2 до 0.05 М не варьирует константы скоростей перегруппировок, что соответствует их внутримолекулярному протеканию.

Таблица 5.

Кинетические и активационные параметры перегруппировок О-аллиловых и О-бензиловых эфиров в орто-дихлорбензоле.

Перегруппировка	T, К*	τ^{δ} , мин.	k_{298} , с ⁻¹	$\Delta G^{\ddagger}_{298}$, кДж/моль	ΔH^{\ddagger} , кДж/моль	ΔS^{\ddagger} , Дж/(моль·К)
20 → 29	383	109	9.46×10^{-9}	118.5	105.2 ± 1.5	-44.7 ± 3.9
	403	20				
21 → 30	343	189	5.03×10^{-7}	108.7	94.6 ± 0.8	-47.2 ± 2.0
	363	29				
22 → 31	413	214	7.67×10^{-11}	130.4	120.0 ± 1.6	-35.0 ± 4.0
	433	40				
23 → 32	403	75	8.02×10^{-10}	124.6	115.8 ± 1.5	-29.3 ± 3.7
	423	14				
33 → 37	343	158	6.18×10^{-7}	108.3	94.5 ± 1.6	-46.0 ± 4.0
	363	24				
36 → 40	413	214	9.78×10^{-11}	129.8	117.7 ± 1.4	-40.6 ± 3.5
	433	42				

Представляется, что подобные реакции спироциклизации возможны как при широком варьировании строения орто-индофенолов, так и заместителей при углероде OCH_2 (OCH)-фрагмента их эфиров.

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезирован ряд О-ацилпроизводных триэтилметана, определены кинетические и активационные параметры двухцентрковой О-О'-ацилотропии. Установлено, что на фоне быстрой двухцентрковой ацилотропии реализуются медленные $C \rightleftharpoons O$ переносы протона и Z,E-топомеризация, обусловленные тем, что промежуточное состояние процесса ацилотропии является не переходным, а интермедиатным, цвиттерионное состояние которого обеспечивает подвижность протонов метильных групп из-за электронного дефицита углеродной триады в 1,3-диоксенильном цикле.

2. Енолаццлатные изомеры находятся в обратимом динамическом равновесии с винилаццлатными изомерами триэтилметана. Измеренные высокие акти-

вационные барьеры (130 - 140 кДж/моль) их взаимопревращений характеризуют также нижние пределы кинетики циркулярной трехцентровой ацилотропии.

3. Синтезированы ряды *O*-ацил-, -аллил и -бензилпроизводных орто-индофенолов. При исследовании строения последних методом рентгеноструктурного анализа выявлены стерические и электронные факторы заместителей, от которых зависит реализация ВВС и МВС. Сопоставление параметров кинетики и активации вырожденной *Z,E*-топомеризации *O*-производных индофенолов в растворах с данными рентгеноструктурного анализа кристаллов свидетельствует о существенном вкладе торсионного скручивания по связи $C=N$ в механизм *Z,E*-конверсии.

4. Обнаружена неизвестная ранее перегруппировка *O*-аллил-, -бензилпроизводных орто-индофенолов в бензоксазиновые спироциклические изомеры, строение которых установлено посредством рентгеноструктурного анализа. Реакция протекает необратимо, с количественными выходами, включает концертное сопряжение трех процессов: *Z,E*-топомеризации, $[1,5] C \rightleftharpoons N$ -сигматропного сдвига протона и электроциклизации. Конверсия *Z,E* по связи $C=N$ "запускает" $[1,5]$ -прототропный сдвиг, который обеспечивает диастереоспецифичность последующей спироциклизации.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Л.П.Олехнович, В.И.Симаков, Ю.А.Жданов, В.И.Минкин. Необычное поведение триацетилметанов в реакциях ацилирования. // Ж. орган. химии. - 1984. - Т. 20. - Вып. 7. - С. 1592-1594.
2. Ю.А.Жданов, Л.П.Олехнович, В.И.Симаков, Н.Г.Фурманова, В.И.Минкин. Сопряжение обратимых $[1,5]$ -сигматропных сдвигов ацила и протона в *O*-производных триацетилметана. // Докл.АН СССР. - 1985. - Т. 282, № 6. - С. 1389-1394.
3. В.И.Симаков, Ю.А.Жданов, Л.П.Олехнович. Сопряженные обратимые прототропные и ацилотропные перегруппировки в *O*-ацилтриацетилметановых системах. // Тезисы доклада IV Всероссийской конференции по термодинамике органических соединений. (Куйбышев. 1985).
4. Л.П.Олехнович, В.И.Симаков, С.Н.Любченко, Е.П.Ивахнейко, Ю.А.Жданов, В.И.Минкин. Новый класс таутомерных систем - орто-замещенные хинонанылы. Строение и механизмы перегруппировок. // Тезисы доклада на VIII Всесоюзном симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. (Новосибирск. 1990).

5. Л.П.Олехнович, Е.П.Ивахненко, В.И.Симаков, С.Н.Любченко, Т.А.Рыскина, С.Г.Захарченко, В.А.Коган. Таутомерия и стереодинамика индофенолов, амидинов, их производных и аналогов. V. Особенности кинетики и активации Z,E-стереодинамики орто-индофенолов и их эфиров. // Ж.Общей химии. - 1990. - Т. 60. - Вып. 7. - С. 1609-1617.
6. Л.П.Олехнович, Н.Г.Фурманова, С.Н.Любченко, О.Ю.Рехлова, А.В.Лесин, В.И.Симаков, Е.П.Ивахненко. Строение, характер водородной связи и каналы Z,E-стереодинамики орто-индофенолов. // Ж. структурной химии. - 1991. - Т. 36. - Вып. 5. - С. 111-118.
7. О.Ю.Рехлова, Н.Г.Фурманова, Л.П.Олехнович, С.Н.Любченко, В.И.Симаков, В.И.Андрианов. Кристаллическая структура и характер водородных связей в 4-метил-3,5-ди-трет.-бутил-5-Cl-орто-индофенолах. // Кристаллография. - 1991. - Т. 36. - Вып. 5. - С. 1142-1150.
8. О.Ю.Рехлова, Н.Г.Фурманова, С.Н.Любченко, Л.П.Олехнович, В.И.Симаков. Кристаллическая структура орто-индофенолов и продуктов их перегруппировки. // Тезисы доклада VI Всесоюзного совещания по органической кристаллохимии (Киев. 1991).
9. О.Е.Компан, В.И.Симаков, Е.П.Ивахненко, О.Ю.Рехлова, Т.А.Рыскина, Н.Г.Фурманова, Ю.Т.Стручков, Л.П.Олехнович. Таутомерия и стереодинамика индофенолов, амидинов, их производных и аналогов. IX. Строение и конфигурационная изомерия О-аллил- и О-ацетилпроизводных орто-индофенолов. // Ж.Общей химии. - 1992. - Т. 62. - Вып. 2. - С. 443-455.
10. Л.П.Олехнович, В.И.Симаков, Н.Г.Фурманова, Е.П.Ивахненко, О.Ю.Рехлова, Т.А.Рыскина, Ю.А.Жданов. Таутомерия и стереодинамика индофенолов, амидинов, их производных и аналогов. X. Новая внутримолекулярная перегруппировка О-аллиловых и О-бензиловых эфиров орто-индофенолов. // Ж.Общей химии. - 1992. - Т. 62. - Вып. 4. - С. 885-900.