

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XV

ВЫП. 3(55)

Ноябрь 1978

ТАРТУ

УДК 547.442 + 542.952.1

КИНЕТИКА Z, E-ИЗОМЕРИЗАЦИИ α -КЕТО-N-МЕТИЛНИТРОНОВ

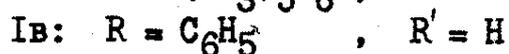
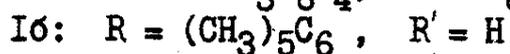
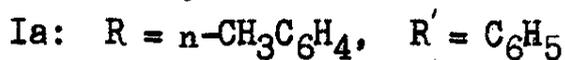
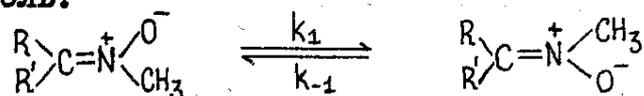
И. Куруц, Л. Л. Родина, В. А. Гиндин, И. К. Коробицына

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова, кафедра органической химии, г. Ленинград

Поступило 9 августа 1978 г.

Определены константы скорости термической Z, E-изомеризации пятичленных циклических α -кето-N-метилнитронов в дейтерохлороформе (для одномольных растворов). Показано, что особенности структуры пятичленного цикла влияют на величину свободной энергии активации. Для 4-N-метилнитроно-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран-3-она определены термодинамические параметры активации.

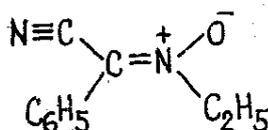
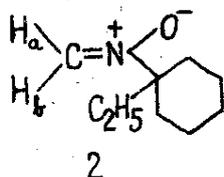
Исследование Z, E-изомеризации нитронов ограничивается очень небольшим числом примеров, а простейшим из них - N-метилнитроном - посвящены лишь три работы¹⁻³. Показано, что свободная энергия активации Z, E-изомеризации N-метилнитронов с нитронной группой в открытой цепи составляет более 30 ккал/моль. Так, Е. Груббс с сотр.¹ определили энергетический барьер термической изомеризации C-(n-толил)-C-фенил-N-метилнитрона (Ia) в трет. бутиловом спирте: $\Delta G_{144}^\ddagger = 35$ ккал/моль.



Для соединения (Iб) по данным других авторов² $\Delta G_{1(147)}^\ddagger = 34,6$ ккал/моль, а $\Delta G_{1(147)}^\ddagger = 33,1$ ккал/моль. Причем установлено,

что следы бензойной кислоты оказывают каталитическое действие на скорость превращения: $\Delta G_{1(64)}^{\ddagger} = 25,4$ ккал/моль, а $\Delta G_{1(64)}^{\ddagger} = 23,9$ ккал/моль.

Отметим, что для нитронов, получаемых из альдегидов, свободная энергия активации имеет меньшие значения. Так, для *С*-фенил-*N*-метилнитронов (Ia) ΔG_{85}^{\ddagger} составляет 29 ккал/моль⁴. Для незамещенных при углеродном атоме нитронов, например для нитрона (2), значение $\Delta G_{180}^{\ddagger}$, определенное методом динамической ПМР спектроскопии, равняется 23,2 ккал/моль⁴.

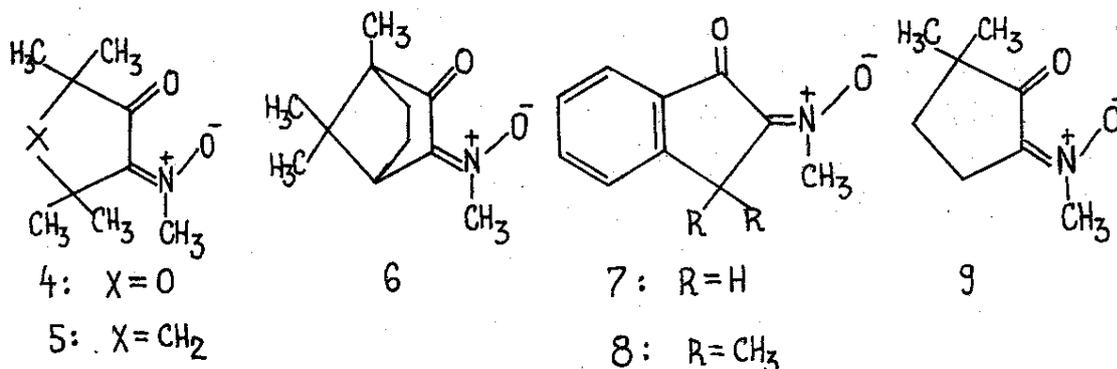


Величина энергетического барьера изомеризации также сильно снижается при наличии электроакцепторных заместителей при атоме углерода. Так, для *С*-циано-*С,N*-дифенилнитрона (3) $E_a = 24,6$ ккал/моль⁵.

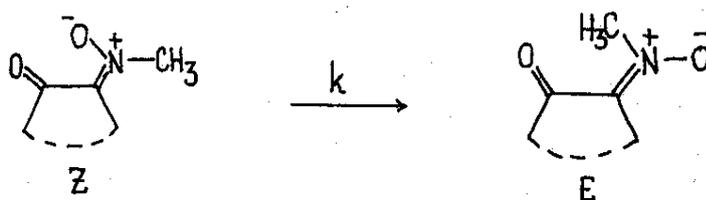
Ранее двумя из нас было показано⁶, что при метилировании диазометаном изомерных (*E* и *Z*) монооксимов 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофурандиона-3,4 образуется лишь один *N*-метилнитрон, а именно *E*-изомер (4-*E*). На этом, а также на ряде других примеров мы установили^{7,8}, что *Z*-изомеры нитронов могут быть получены при УФ-облучении *E*-изомеров. При нагревании или при длительном стоянии эти менее стабильные *Z*-изомеры способны превращаться в *E*-изомеры. Большую термодинамическую устойчивость *E*-изомеров можно объяснить взаимным отталкиванием близко расположенных отрицательно заряженных атомов кислорода в *Z*-нитронах.

Исследованию кинетики термической *Z,E*-изомеризации циклических α -кето-*N*-метилнитронов с экзоциклической нитронной группировкой посвящена настоящая работа. Специфической особенностью избранных для исследования соединений является жесткая *s*-*cis*-конформация с максимальным сопряжением карбонильной и нитронной группировок. В качестве исследуемых объектов были выбраны следующие нитроны: 4-*N*-метилнитроно-2,2,5,5-тетраметилфуран-3-он (4), 2-*N*-метилнитроно-3,3,5,5-

тетрамethylциклопентанон (5), 3-*N*-метилнитроно-1,7,7-триметилбицикло-[2,2,1]-гептан-2-он (6), 2-*N*-метилнитроноинданон (7), 2-*N*-метилнитроно-3,3-диметилинданон (8) и 2-*N*-метилнитроно-5,5-диметилциклопентанон (9).



В настоящем сообщении приводятся результаты измерений констант скорости (k) термической *Z,E*-изомеризации перечисленных нитронов:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исходных *Z*-изомеров нитронов осуществляли фотохимическим путем: УФ облучением *E*-форм нитронов в растворе абсолютного пентана (в случае нитронов 4-6, 8, 9) или диэтилового эфира в случае нитрона 7)^{7,8}.

Все *E*-изомеры нитронов (4-9) получали метилированием монооксидов соответствующих *L*-дикетонв диазометаном. Нитроны 4, 6-8 были описаны ранее в соответствующих работах^{6,9,10}.

Кинетические измерения проводили в растворе дейтерохлороформа. Для того, чтобы исключить каталитическое влияние кислоты на исследуемую изомеризацию, использовали только свежеперегнанный над поташом дейтерохлороформ. Выбор именно этого растворителя был обусловлен плохой растворимостью *Z*-изомеров нитронов в других органических растворителях, имеющих подходящую для осуществления термолитза температуру кипения.

Методика А. (для нитронов 4,6). Изомеризацию проводили в стандартной 5 мм ЯМР-ампуле в термостате при различных температурах ($\pm 0.10^\circ\text{C}$) в интервале $32-58^\circ\text{C}^{\#}$. Каждую точку снимали 5-7 раз и вычисляли среднее значение. Точность определения концентрации изомеров $\pm 2\%$.

Методика Б. (для нитронов 5,7 и 8). Изомеризацию осуществляли в ячейке спектрометра, температуру измеряли до и после проведения реакции. Спектры снимали через 0.5-5 минут (46-56) измерений).

Концентрацию (соотношение) Е и Z-изомеров определяли по спектрам ПМР, которые снимали на приборе VARIAN EM-360. Площади пиков сигналов N-CH₃-групп во всех случаях измеряли планиметрически^{##}. Возможность использования этого метода для определения количественных соотношений изомеров подтверждена спектрами ПМР заведомых смесей изомеров. Наклон прямых вычисляли по методу наименьших квадратов. Значения химических сдвигов N-CH₃-групп исследуемых нитронов приведены в таблице I.

Таблица I

Значения хим.сдвигов N-CH₃-групп в спектрах ПМР нитронов 4-9 (δ , м.д.)

| Нитрон | E-N-CH ₃ | Z-N-CH ₃ |
|--------|---------------------|---------------------|
| 4 | 4,10 | 3,88 |
| 5 | 4,23 | 3,90 |
| 6 | 4,05 | 3,87 |
| 7 | 4,26 | 4,02 |
| 8 | 4,35 | 4,03 |
| 9 | 4,10 | 3,83 |

Определение концентраций Е- и Z-изомеров нитрона (7) было затруднено, так как в спектрах ПМР (см.рис. I) сигналы протонов Z-N-CH₃; Z-CH₂- и E-CH₂-групп находились очень

[#]В случаях, когда опыт приходилось прерывать, ампулу с реакционной смесью помещали в сосуд Дьюара с жидким азотом.
^{##}Выражаем благодарность Л.П.Мендалевой за помощь при планиметрических измерениях.

близко друг к другу (3,90; 3,90; 3,83 м.д. соответственно, хим.сдвиг сигнала E-N-CH₂ при 4,23 м.д.). Расчет проводили по уравнению (7), выведенному следующим образом. Обозначив площади сигналов E, E', Z и Z', имеем:

$$(1) E = E-N-CH_3 \quad Z = Z-N-CH_3$$

$$(2) E' = E-CH_2 \quad Z' = Z-CH_2$$

Следовательно:

$$(3) E/Z = E'/Z'$$

$$(4) Z/Z' = E/E'$$

Планиметрически измеряли E и Y, где

$$(5) Y = Z + Z' + E'$$

величину [Z] вычисляли по уравнению (6):

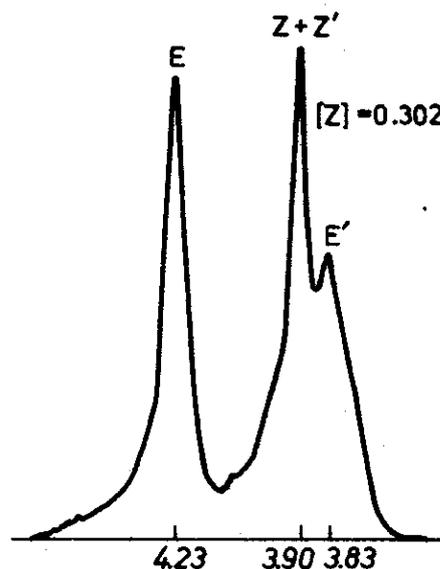
$$(6) [Z] = \frac{Z}{Z+E}$$

Площади пиков, соответствующие группам Z и E, определяли из уравнений (4) и (3) и полученные значения подставляли в уравнение (6). Итак,

$$(7) [Z] = \frac{3Y - 2E}{3Y + 3E}$$

Необходимо отметить, что уравнение (7) применимо только для $0,25 < [Z] < 0,87$. Вне этих пределов резко возрастает ошибка определения [Z].

Рис. I. Спектр ПМР реакционной смеси термической изомеризации нитрона 7-Z.



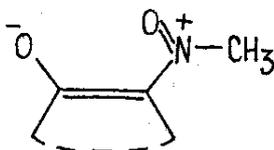
Константы скорости^{*} реакции находили из наклона прямых зависимости изменения логарифма концентрации исходного вещества от времени (рис.2 и 3). ΔG^\ddagger вычисляли по ур-ву (8) II.

$$\Delta G^\ddagger = 4,576 \cdot T(10,319 + \lg T - \lg k) \quad (8)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты представлены в таблице 2, а также на рис.2 и 3.

В целом, значения величин свободной энергии активации Z,E-изомеризации, полученные для исследуемых нитронов, лежат в пределах 23-28 ккал/моль, т.е. несколько ниже тех, что приводятся в литературе для соединений, содержащих нитронную группировку в открытой цепи¹⁻³. Меньшие значения свободной энергии активации термической Z,E-изомеризации исследуемых пятичленных циклических кетонитронов можно объяснить электроакцепторными свойствами карбонильной группы в α -положении к нитронной функции, понижающей электронную плотность связи C=N и вызывающей тем самым уменьшение величины ΔG^\ddagger . Другими словами, это свидетельствует о существенном вкладе в электронную структуру α -кетонитронов мезомерной формы.



Наши экспериментальные данные говорят о большей устойчивости Z-нитронов (4,5 и 8) по сравнению с их незамещенными гомологами (9 и 7). Наибольшая скорость изомеризации наблюдается для незамещенного в α -положении к нитронной группировке нитрона (7).

Отметим, что при облучении E-изомера нитрона (9) при комнатной температуре нам не удалось выделить его Z-изомер, хотя первоначально наблюдалось появление осадка - характерного признака образования Z-изомеров в изучаемом ряду, обладаю-

*В условиях эксперимента (термолиз) равновесие настолько сильно смещено в сторону образования E-изомера, что метод ПМР не позволяет зафиксировать наличие Z-изомера и поэтому мы не учитываем обратную реакцию.

Таблица 2. Результаты кинетических измерений Z, E-изомеризации нитронов

| № соединения | концентрация (моль/л) | t °C | tg α · 10 ⁴ | k · 10 ⁵ сек ⁻¹ | τ _{1/2} (час) | ΔG [‡] Г (ккал/моль) | η |
|--------------|-----------------------|-------------------|------------------------|---------------------------------------|------------------------|-------------------------------|---------|
| 4 | 1.00 | 32.5 | -0.046 ± 0.001 | 1.06 ± 0.02 | 18.16 | 24.9 | -0.990 |
| " | " | 35.6 | -0.081 ± 0.001 | 1.75 ± 0.02 | 10.94 | 24.8 | -0.9998 |
| " | " | 50.0 | -0.378 ± 0.005 | 8.69 ± 0.12 | 2.21 | 25.0 | -0.9997 |
| " | " | 50.0 ^a | -0.415 ± 0.003 | 9.57 ± 0.07 | 2.01 | 24.9 | -0.9998 |
| " | " | 58.0 | -1.01 ± 0.03 | 23.2 ± 0.7 | 0.82 | 25.0 | -0.998 |
| 5 | 0.85 | 34.5 ^b | -0.502 ± 0.008 | 11.6 ± 0.2 | 1.66 | 23.6 | -0.994 |
| 6 | 1.03 | 58.0 | -0.100 ± 0.003 | 0.231 ± 0.008 ^в | 83.49 | 28.0 | -0.995 |
| 7 | 0.90 | 35.2 ^б | -2.37 ± 0.037 | 54.6 ± 0.9 | 0.35 | 22.7 | -0.996 |
| 8 | 0.94 | 36.0 ^б | -0.706 ± 0.012 | 16.3 ± 0.3 | 1.18 | 23.5 | -0.993 |

^a Проводился непосредственно термолит реакционной смеси, полученной после облучения нитро-на в метаноле (в токе аргона).

^б Указана температура, при которой снимались ПМР спектры (метод Б).

^в При экстраполяции этой величины на температуру 35,6° получено значение для k = 0.010 · 10⁻⁵ соответственно, τ_{1/2} = 1930 час.

^г Ошибка определения ± 0.1 (ккал/моль).

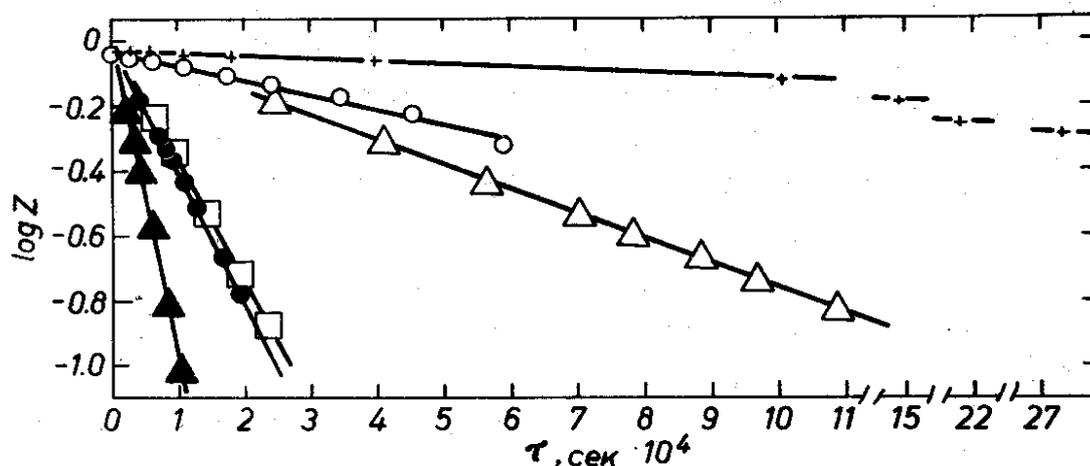


Рис.2. Результаты кинетических измерений Z,E-изомеризации Z-нитрона 4: (▲) - при 58,0°; (◻) - при 50,0°; (△) - при 35,6°; (○) - при 32,5°; Z-нитрона (6): (+) - при 58,0°.

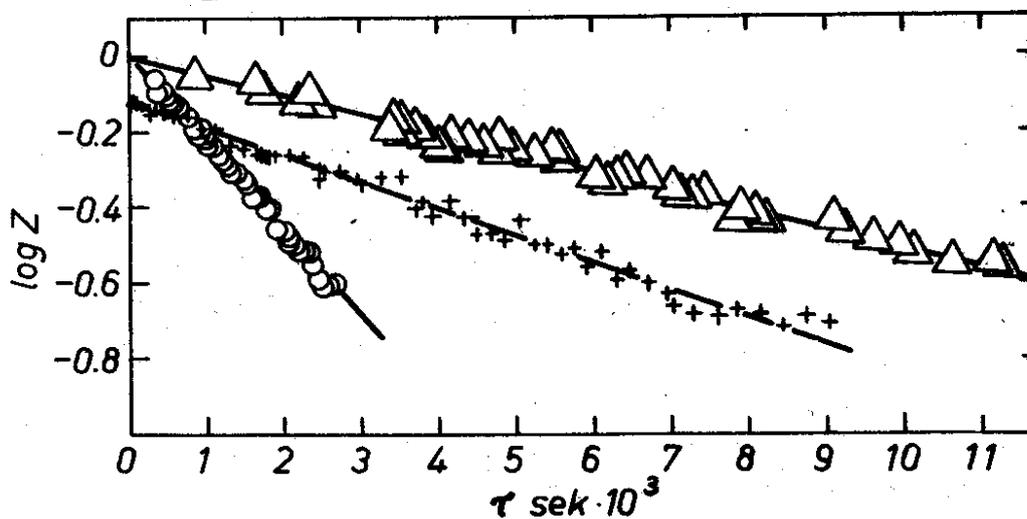


Рис.3. Результаты кинетических измерений Z,E-изомеризации (○) - для нитрона (7) при 35,5°; (+) - для нитрона (8) при 36°; (△) - для нитрона (5) при 34,5°.

щих меньшей растворимостью по сравнению с исходными E-нитронами. Образование Z-изомера нитрона (9) нам удалось зафиксировать лишь при УФ облучении E-нитрона (9) при отрицательных температурах: -23° (4%) и -58° (17%). Фотоизомеризацию вели в CD_3OD непосредственно в ампуле для съемки спектров ПМР*. Указанный факт позволяет предполагать, что свободная энергия активации изомеризации Z-нитрона (9) меньше, чем 23 ккал/моль (см. табл. 2).

Более высокие значения ΔG^{\ddagger} для нитронов, содержащих две метильные группы в \angle -положении к нитронной группировке (4, 5 и 8), видимо, обусловлены стерическими взаимодействиями этих заместителей с N-метильной группой в переходном состоянии процесса изомеризации, что легко проследить на моделях Драйдинга: повороту заместителей при атоме азота препятствует сильное пространственное влияние со стороны \angle -алкильных групп при нитронной группировке.

Несколько большее значение величины свободной энергии активации Z,E-изомеризации оксапятичленного Z-нитрона (4) по сравнению с его карбоциклическим аналогом (5), обусловлено, по видимому, наличием атома кислорода в цикле.

Наибольшее из всех полученных значений величин свободной энергии активации, $\Delta G^{\ddagger} = 28,0$ ккал/моль, для нитрона (6) связано вероятно структурными особенностями норборнановой системы и присутствием метильных заместителей в цикле.

Сравнение значений величин ΔG^{\ddagger} для нитронов, содержащих ароматическое ядро (7, 8), со значениями ΔG^{\ddagger} карбоциклических аналогов (5, 6, 9) показывает, что присутствие ароматического кольца в соединениях 7 и 8 не имеет существенного влияния на эту величину.

Из температурной зависимости скорости изомеризации Z-нитрона (4) (см. таблицу 2) нами были вычислены термодинамические параметры активации Z,E-изомеризации.

Эта зависимость изображена на рис. 4.

* Спектр ПМР снят на приборе VARIAN HA-100.

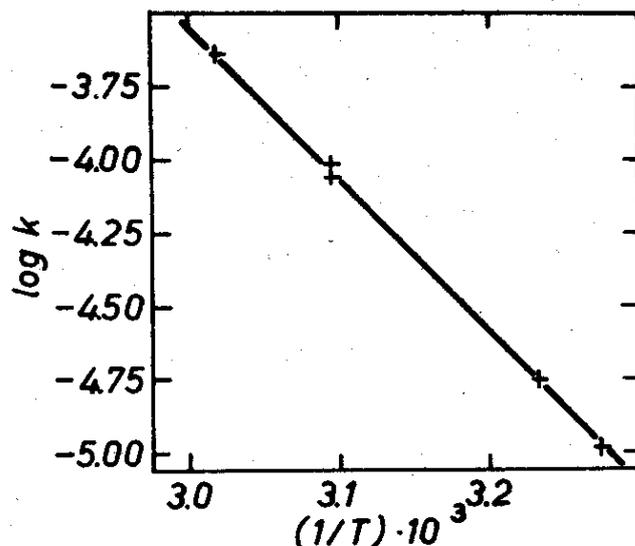


Рис.4. Температурная зависимость скорости изомеризации нитрона (4).

Полученные обычным путем ¹² термодинамические параметры приведены в таблице 3.

Таблица 3

Термодинамические параметры активации Z,E-изомеризации нитрона (4)

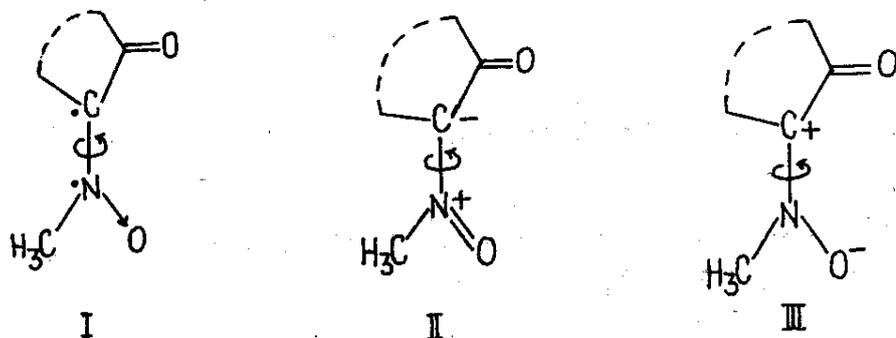
| $\lg d$ | $\lg A$ | A | E_a (ккал/моль) | ΔH^\ddagger (ккал/моль) | ΔS^\ddagger (кал/моль·град) |
|-------------------|------------------|----------------------|----------------------|------------------------------------|--|
| -52.12 ± 1.48 | 12.10 ± 0.46 | $1.25 \cdot 10^{12}$ | 23.9 ± 0.7 | 23.2 ± 0.6 | -5.2 ± 2.2 |

Полученная нами величина энтропии активации близка к нулю, что характерно и для других примеров термической Z,E-изомеризации по связи C=N. Известно, что для реакций термической Z,E-изомеризации первого порядка, включающих вращение в переходном состоянии, энтропия активации также близка к нулю ¹³.

Небольшое отрицательное значение энтропии может свидетельствовать о том, что движущей силой изомеризации должна быть энтальпия процесса. Следовательно, в переходном состоя-

нии рассматриваемой изомеризации наибольшее влияние должны оказывать электронные факторы, в первую очередь – электрохимическая природа заместителей при С- и N-атомах нитронной группировки. Этот момент играет особенно существенную роль в случае торсионного (вращательного) механизма с гетерополярным переходным состоянием^{14,15}.

Отметим, что для нитронов инверсионный механизм изомеризации исключается (вследствие отсутствия свободной электронной пары при гетероатоме) и возможен лишь торсионный механизм с гомополярным (бирадикальным) /I/ или гетерополярным /II или III) переходным состоянием:



По-видимому, для изучаемых нами нитронов наиболее вероятным следует признать переходное состояние II с частичным положительным зарядом на атоме азота и повышенной электронной плотностью на атоме углерода, стабилизации которого способствуют соответственно метильный заместитель при азоте и карбонильная группа, находящаяся в α -положении к углеродному атому.

Кроме того, известно, что стерические факторы (увеличение стерического объема заместителей при двойной связи) увеличивают свободную энергию активации (ΔG^\ddagger) в случае, когда речь идет хотя бы о частичном вкладе вращательного механизма¹⁵. На приведенных нами примерах нитронов (4,5,8) как раз и наблюдается возрастание величин ΔG^\ddagger при наличии геминальных метильных групп в α -положении к нитронной группировке.

Небольшое отрицательное значение энтропии также согласуется с торсионным (вращательным) механизмом изомеризации¹⁵.

Литература

- (1) T.S.Dobashi, M.N.Goodrow, E.J.Grubbs, *J.Org.Chem.*, 38, 4440 (1973).
- (2) J.Bjørgero, D.R.Boyd, D.C.Neill, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1974, 478.
- (3) N.B.Jennings, D.R.Boyd, L.C.Waring, *J.C.S. Perkin II*, 1976, 610.
- (4) L.W.Boyle, M.J.Peagram, G.H.Whitham, *J.Chem.Soc. (B)* 1971, 1728.
- (5) К.Кояно, I.Танака, *J.Phys.Chem.*, 69, 2545 (1965).
- (6) Л.Л.Родина, Л.В.Королева, И.К.Коробицкая, *ЮрХ*, 6, 2336 (1970).
- (7) Л.Л.Родина, И.Куруц, И.К.Коробицкая, Тезисы доклада на III-ем Всесоюзном Собрании по фотохимии, Ростов-на-Дону, 1977 г., с.119.
- (8) Л.Л.Родина, И.Куруц, А.И.Щербань, И.К.Коробицкая, *ЮрХ*, 14, 889 (1978).
- (9) M.O.Forster, H.Holmes, *J.Chem.Soc. (London)* 93, 242 (1908).
- (10) B.Eistert, R.Müller, H.Selzer, E.-A.Hackmann, *Chem.Ber.*, 97, 2469 (1964).
- (11) А.Гордон, Р.Форд, *Спутник химика*, Москва "Мир", 1976, с.158.
- (12) G.Wettermark, Y.Weinstein, J.Sousa, L.Doglietti, *J.Phys.Chem.*, 69, 1584 (1965):
- (13) H.Kessler, *Tetrahedron*, 30, 1861 (1974).
- (14) J.Bjørgero, D.R.Boyd, *J.C.S. Perkin II*, 1973, 1575.
- (15) H.Kessler, P.F.Bley, D.Leibfritz, *Tetrahedron*, 27, 1687 (1971).