

Химия

УДК 547.314+547.841

С. М. АКОПЯН

ФОТОСИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-ДИОКСАНОНОВ

Взаимодействием 2-оксо-3-алкил-6-замещенных-1,4-диоксанов с 2-оксо-3-алкил-6-метил-1,4-диоксациклогекс-5-енами в присутствии каталитических количеств хлорида цинка при лазерном излучении и при комнатной температуре получены диоксанонилдиоксаноны с высокими выходами.

Исследованы влияния электроноакцепторных заместителей, находящихся в положении 6 в диоксаноне, на скорость образования продукта.

Ранее нами осуществлен фотосинтез 1,2-этан-6,6'-бис(3-алкил-2-оксо)-симметричных и несимметричных 1,4-диоксанов [1]. Продолжая исследования в области изыскания новых экологически активных соединений, мы синтезировали 2-оксо-3-алкил-5-(2'-оксо-3'-алкил-6'-R-1',4'-диоксан)ил-1,4-диоксаны взаимодействием 2-оксо-3-алкил-6-метил-1,4-диоксациклогекс-5-енов с 2-оксо-3-алкил-6-замещенными-1,4-диоксанами в присутствии каталитических количеств хлорида цинка при лазерном излучении и при комнатной температуре (в среде толуола) по схеме 1.

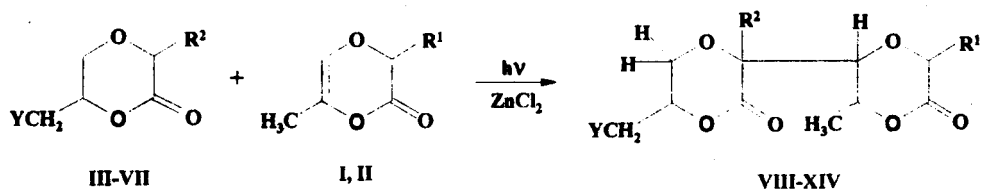


Схема 1.

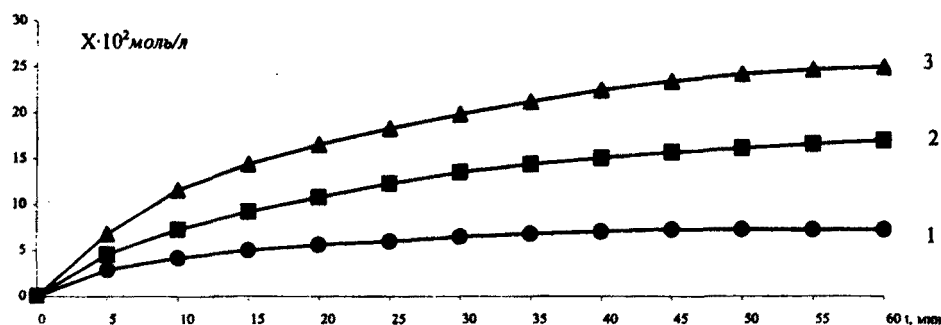
Y=H, OH, Br, R<sup>1</sup>=Me, Et, R<sup>2</sup>=Me, Et;  
 I – R<sup>1</sup>=Me; II – R<sup>1</sup>=Et; III – Y=H, R<sup>2</sup>=Me; IV – Y=H, R<sup>2</sup>=Et; V – Y=OH, R<sup>2</sup>=Me; VI – Y=OH, R<sup>2</sup>=Et; VII – Y=Br, R<sup>2</sup>=Me; VIII – Y=H, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=Me; IX – Y=H, R<sup>1</sup>=Me, R<sup>2</sup>=Et; X – Y=OH, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=Me; XI – Y=OH, R<sup>1</sup>=Et, R<sup>2</sup>=Me; XII – Y=OH, R<sup>1</sup>=Me, R<sup>2</sup>=Et; XIII – Y=Br, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=Me; XIV – Y=Br, R<sup>1</sup>=Et, R<sup>2</sup>=Me.

Полученные соединения – белые или светложелтые кристаллические вещества, строение которых подтверждено ИК- и ПМР-спектроскопиями, а чистота контролирована методом ТСХ.

В ИК-спектрах синтезированных соединений содержатся полосы поглощения  $-1760-1765\text{см}^{-1}$  (лактонный карбониль) и  $1108-1115\text{см}^{-1}$  (C-O-C), наличие двойной связи не обнаружено.

Установлено, что через 45 мин после начала реакции конверсия составляет 55–60%. За скоростью превращения следили методом ГЖХ. Такие реакции [1–3] протекают при низких температурах с температурным коэффициентом скорости, близким к единице.

Обозначим константы скоростей реакций образований VIII, X и XIII через  $K_{03}$ ,  $K_{02}$  и  $K_{01}$  соответственно. Исследования показали, что  $K_{03}$  ( $1,17\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$ ) в 1,75 раза больше  $K_{02}$  ( $0,67\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$ ) и в 2,79 раза больше  $K_{01}$  ( $0,42\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$ ). Можно предположить, что наблюдаемое явление вызвано заместителями с электроноакцепторными эффектами, вследствие чего электронная плотность на лактонном карбониле перераспределяется (уменьшается). В свою очередь это вызывает уменьшение подвижности  $\alpha$ -водородного атома в диоксаноновом кольце, результатом чего является понижение скорости реакции при переходе радикалов от метильного к оксиметильному и далее – бромметильному, симбатно с величинами индуктивного влияния заместителя. Во всех кинетических исследованиях  $R^1$  и  $R^2$  остаются постоянными (см. рис.).



Зависимость скорости образования диоксанилддиоксанона от электронофильности заместителя, находящегося в положении 6 в исходном диоксаноне,  $T=295\text{K}$ .  
 1.  $[\text{БД}]=[\text{ДЕН}]=0,3\text{ моль/л}$ ; 2.  $[\text{ГД}]=[\text{ДЕН}]=0,3\text{ моль/л}$ ; 3.  $[\text{ДОН}]=[\text{ДЕН}]=0,3\text{ моль/л}$ , где  $[\text{БД}]$ ,  $[\text{ГД}]$ ,  $[\text{ДОН}]$  и  $[\text{ДЕН}]$  — концентрации XIII, X, VIII и I соответственно.

Принимая полученное нами значение  $K_{03}$  (см. рис., кр. 3) в качестве стандартного и учитывая, что в данной серии в уравнении Тафта  $\rho^*=2,48$ ;  $\delta=1$ , с помощью индуктивных  $\sigma^*$ -констант и стерических  $E_s$ -констант теоретически также можно вычислить влияние  $\text{НОСН}_2$ -,  $\text{Br-СН}_2$ -групп, находящихся в положении 6, на реакционный центр, тем самым коррелировать экспериментально полученные данные с теоретическими расчетами. Значения  $\sigma^*$ -индукционных констант взяты из [4], а значения  $E_s$  — из [5]. Отсюда

$$\text{XIII } Y=\text{Br}, R^1=R^2=\text{Me}, K_{01}=666,549\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1};$$

$$\text{X } Y=\text{OH}, R^1=R^2=\text{Me}, K_{02}=23,259\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}.$$

Теоретические расчеты показывают, что значение константы скорости реакции VII+I в 28,6 раза больше, чем значение константы скорости V+I. Между тем, экспериментальные данные показывают, что отношение констант скоростей этих же реакций составляет 2,79, что приблизительно в 10 раз меньше теоретического. Наблюдаемое anomальное явление, по всей вероятности, объясняется тем, что при наличии VII (Y=Br) и V(Y=OH) имеет место уменьшение скоростей реакций: присоединение водородного атома, находящегося в положении 3 в исходном диоксаноне, к двойной связи I и II происходит медленнее за счет увеличения электроноакцепторных свойств заместителей. Не исключается также возможность присоединения II к исходному диоксанону в положении 5 (схема 2). Доказательством тому может служить наличие дуплета (3,55 м. д. C<sub>5</sub>-H) и триплета (3,8 м. д.) протонов в спектрах ПМР – X и XIII. Наличие двух таких сигналов с разностью химических сдвигов в 0,16–0,25 м. д. объясняется двумя стереоизомерами, возникновение которых обусловлено псевдоповоротом А диоксанонового кольца у атома C<sub>5</sub> (схема 2).

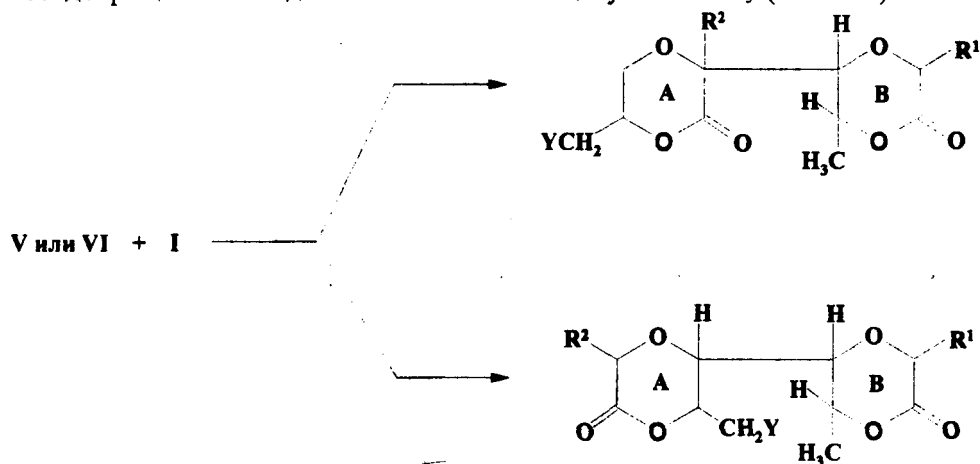


Схема 2.

С другой стороны, представляет интерес влияние  $\alpha$ -алкильных заместителей диоксанона на скорость реакции присоединения. С этой целью с помощью корреляционного уравнения Тафта вычислены константы скоростей  $\alpha$ -этильного, пропильного, изопропильного и бутильного заместителей с использованием в качестве стандартной константы  $K_{03}$  полученных нами скоростей реакции. Во всех этих расчетах Y=H:

$$R^2=\text{Et}, K_1=0,5625 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}; R^2=\text{Pr}, K_2=0,2647 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}; \\ R^2=i\text{-Pr}, K_3=0,1337 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}; R^2=\text{Bu}, K_4=0,2268 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Значения констант скоростей  $K_1, K_2, K_3, K_4$  однозначно показывают, что с увеличением объема алкильного заместителя скорость вышерассмотренного присоединения уменьшается. Это, по всей вероятности, связано с пространственными затруднениями, экранирующими реакционный центр.

**Экспериментальная часть.** ИК-спектры сняты на приборе UR-20, ПМР-спектры – на Varian T-60 в растворе  $\text{CCl}_4$ . Внутренний стандарт –

ТМС. Чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol-254: бутанол-уксусная кислота-вода – 2:2:1 (проявитель – пары йода). Кинетические измерения проводили по ГЖХ на приборе ЛХМ-72М методом абсолютной калибровки. Колонка – 2000мм×4мм, насадки – хроматон-N+7%SE-30, хромосорб – PAW+5%SE-30. Температура колонки 453–533К, детектор по теплопроводности, газ-носитель – гелий (50–60мл/мин). Облучение осуществляли гелий-кадмиевым лазером ( $\lambda=3000\text{Å}$ ) непрерывного излучения.

*Кинетические исследования.* Взятые из реактора пробы обрабатывали водой, после чего из верхнего органического слоя брали новую пробу для ГЖХ анализа.

2-Оксо-3-алкил-5-(2'-оксо-3'-алкил-6'-замещенные-1',4'-диоксан)ил-1,4-диоксаны VIII–XIII. К смеси 0,02моль 2-оксо-3-алкил-6-замещенного-1,4-диоксана и 0,001моль хлорида цинка добавляли 0,02моль 2-оксо-3-алкил-6-метил-1,4-диоксациклогекс-5-ена, растворенного в 25мл толуола.

*Характеристики соединений VIII–XIV*

Соед.	Выход, %	Т <sub>пл</sub> , °С	Найдено, %		Вычислено, %		ИК-спектр, см <sup>-1</sup>	R <sub>f</sub>
			С	Н	С	Н		
VIII	68,5	92–93	55,80	4,63	55,81	4,65	1758(C=O) 1110(COC)	0,44
IX	69,7	105–107	57,13	7,71	57,11	7,69	1765(C=O) 1108(COC)	0,45
X	78,4	112	52,62	6,59	52,55	6,57	1760(C=O) 1115(COC)	0,43
XI	75,5	123–124	54,25	6,72	54,17	6,94	1765(C=O) 1112(COC)	0,46
XII	70,6	123–124	54,25	6,72	54,17	6,94	1760(C=O) 1115(COC)	0,44
XIII*	68,5	156–157	42,75	5,11	42,73	5,04	1765(C=O) 1110(COC)	0,42
XIV**	71,7	171–173	44,53	5,53	44,44	5,41	1763(C=O) 1110(COC)	0,44

\* В<sub>г.найд</sub> = 23,95%, В<sub>г.выч</sub> = 23,74%.

\*\* В<sub>г.найд</sub> = 22,86%, В<sub>г.выч</sub> = 22,79%.

При перемешивании при комнатной температуре облучали гелий-кадмиевым лазером 40–45мин. Раствор промывали водой. Водный слой отделяли от органического, растворитель перегоняли. Остаток кристаллизуется (см. табл.). Растворитель перекристаллизации – ацетон. Спектр ПМР (VIII, IX)  $\delta$ , м. д. 3,57 д (C<sub>5</sub>-H), <sup>3</sup>J = 3,85Гц, (X)  $\delta$ , м. д. 3,53 д (2H, C<sub>5</sub>-H) 3,79 т (3H), (XIII)  $\delta$ , м. д. 3,55 д (2H, C<sub>5</sub>-H), 3,74 т (3H, C<sub>5</sub>-H).

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 16.10.2003

ЛИТЕРАТУРА

1. Акоюн С.М., Пирумян Г.П., Кочарян К.М. – Ученые записки ЕГУ, 2000, № 1, с. 89.

2. Бартроп Дж., Койл Дж. Возбужденное состояние в органической химии. М.: Мир, 1978, с. 167.
3. Бейлерян Н.М. Химическая кинетика. Ер.: Изд-во ЕГУ, 1978, т. 1, с. 238.
4. Черкасова А.Р., Галкин В.И., Сибгатулин И.М., Черкасов Р.А. – ЖОрХ, 1997, вып. 9, т. 33, с. 1321.
5. Жданов Ю.А., Минкин В.И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов : Изд-во Ростовского университета, 1966, с. 341.

Ս. Մ. ՀԱՎՈՅԱՆ

### 1,4-ԴԻՕՔՍԱՆՈՆՆԵՐԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՖՈՏՈՍԻՆԹԵԶ

Ամփոփում

2-օքսո-3-ալկիլ-6-տեղակայված-1,4-դիօքսանոնների հետ 2-օքսո-3-ալկիլ-6-մեթիլ-1,4-ցիկլոհեքսա-5-ենների փոխազդեցությունը ցինկի քլորիդի կատալիտիկ քանակների ներկայությամբ, սենյակային ջերմաստիճանում և լազերային ճառագայթմամբ հանգեցնում է դիօքսանոնիդիօքսանոնների առաջացման:

Հետազոտված է 6 դիրքում գտնվող էլեկտրաակցեպտոր տեղակալիչների ազդեցությունը նպատակային արգասիքի առաջացման ելքերի վրա:

S. M. HAKOBYAN

### PHOTOSYNTHESIS OF THE NEW DERIVATIVES 1,4-DIOXANONS

=Summary

By interaction of 2-oxo-3-alkhyl-6-substituted-1,4-dioxans with 2-oxo-3-alkhyl-6-methyl-1,4-hexacyclo-5-ens in the presence of catalytic quantities of zyncum chloride by laser radiation and room temperature dioxanonildioxanons are obtained with high yields.

It has been studied the influence of electroacceptoric substitute on the reaction yields.