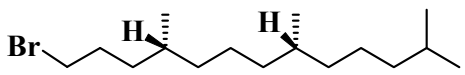
КОНФОРМАЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ 1-БРОМИДОВ C_{15} И C_{16} ИЗОПРЕНОИДОВ

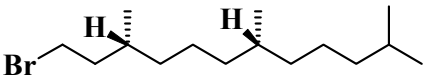
Тюмкина Т.В., Халилов Л.М., Маллябаева М.И.
Институт нефтехимии и катализа РАН: г.Уфа

Тюмкина Т.В.
Халилов Л.М.
Маллябаева М.И.
Институт нефтехимии и катализа РАН:

(4R,8R)-1бром-4,8,12-триметилтридекан 1 и (3R,7R)-1бром-3,7,11-триметилдодекан 2 являются важными синтонами для получения оптически активных α–токоферола, нафтотокоферола и их аналогов терпеноидного строения.



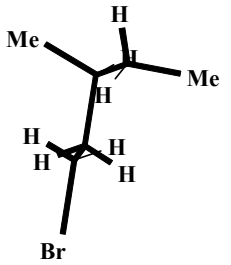
1



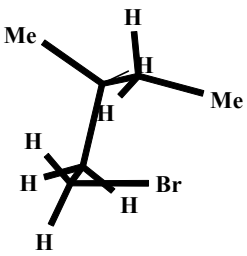
2

Нами отмечен тот факт, что в спектрах ЯМР 1Н протоны при С(1) для соединения 1 проявляются в виде триплета, свидетельствующее о свободном вращении вокруг связи С1-С2, в то время как в его гомологе 2 сигнал соответствующих протонов имеет сложную мультиплетную структуру, что отмечено в литературе [1,2] без пояснений. В спектре ЯМР 13С последнего также наблюдаются дополнительные сильнопольные сигналы меньшей интенсивности бромзамещенного углеродного атома С1 и метильной группы при С3. Очевидно, что диастереотопность геминальных протонов обусловлена влиянием β-расположенного хирального центра, однако, характер сигнала свидетельствует о наложении двух наборов взаимодействий типа AA′BB′. С учётом факта зависимости картины мультиплета от температуры, можно сделать вывод о существовании молекулы в двух конформациях благодаря затрудненному вращению вокруг (Br)C1–C2H2(C*HR1R2) связи. Известно, что β-заместители у центральной связи С–С производных этана могут приводить к стерическому замедлению конформационного процесса [3] (эффект «зонтичного сжатия»), обусловленного деформацией валентных углов в переходном состоянии. Это происходит за счет 1,3-репульсивных взаимодействий, которые возможны в рассматриваемом бромиде 2.

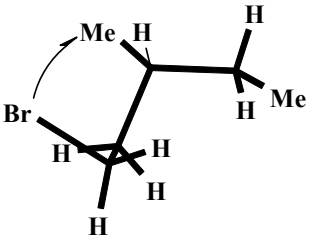
Нами проведены квантовохимические расчёты на полуэмпирическом (AM1) и ab initio (RHF/6-31G*) уровнях всех устойчивых ротамеров по С1-С2 и С2-С3 связям в модельном 1-бром-3-метилпентане (Gaussian 98). При вращении по С1-С2 найдены два "заслонённых" конформера Г и Д, обладающих наибольшей энергией, а также три гош-конформера, в одном из которых возникает неблагоприятное 1,3-взаимодействие, приводящее к повышению общей электронной энергии (Рис.1).



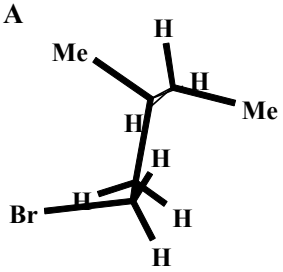
А



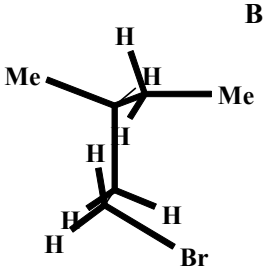
Б



В



Г



Д

Вычисленные относительные энергии устойчивых ротамеров модельного 1-бром-3-метилпентана (ккал/моль)

Метод	А	Б	В	Г	Д
AM1	0	0.5	1.2	1.3	1.3
RHF/6-31G(d,p)	0.6	0	1.7	-	-

Следовательно, в 2 по C_1–C_2 связи преобладают анти-перипланарный (А-ар) и син-клинальный (Б-sc) конформеры. Поскольку энергия устойчивого В ротамера несколько выше по сравнению с А, то мы отнесли относительно сильнопольный сигнал ЯМР ^{13}C меньшей интенсивности к син-клинальному конформеру.

Литература

1. *Schmid R., Antoulas S., Ruttimann A., Schmid M., Vecchi M.,Weiser H.* Synthesis of all four stereoisomers of (E)-vitamin K1 (phylloquinone), analysis of their diastereoisomeric and enantiomeric purities and determination of their biopotencies // Helvetica chimica acta. 1990. vol 73. P. 1276-1299.
2. *Gramatica P., Manitto P., Monti P, Speranra.* Stereoselectiv total synthesis of natural phytol via double bond reductions b Baker's yeast // Tetrahedron. 1987. vol. 43. № 19. P.4481-4486.
3. *Верещагин А.Н., Катаев В.Е., Бредихин А.А. и др.* Конформационный анализ углеводородов и их производных. М.: Изд-во наука, 1990.