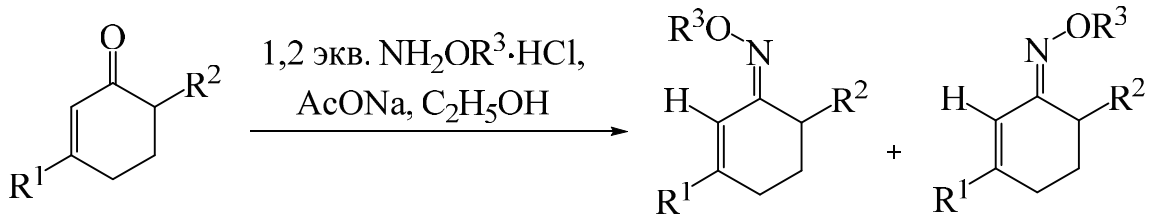
УДК 547.388.4

А. С. Орёл, ассист.;
А. И. Савельев, асп.;
В. В. Коваль, ассист.;
Т. П. Ахламёнок, соискатель;
С. Г. Михалёнок, зав. кафедрой, канд. хим. наук,
В. С. Безбородов, проф., д-р. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИМОВ ЦИКЛОГЕКС-2-ЕНОНОВ И УСТАНОВЛЕНИЕ ИХ КОНФИГУРАЦИИ ПРИ ПОМОЩИ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

В рамках систематических исследований трансформаций циклогекс-2-енонов, проводимых на кафедре органической химии, нами было принято решение осуществить синтез оксимов данных кетонов с целью изучения возможности их дальнейших превращений под действием различных реагентов с получением гетероциклических соединений [1]. Получение оксимов проводили стандартным методом в спиртовом растворе при комнатной температуре с использованием ацетата натрия в качестве основания. Взаимодействие циклогексенонов **1** с гидроксиламинами протекало гладко с образованием эквимолярной смеси *E/Z*-оксимов **2**.



1 **2*Z*** **2*E***

Выходы оксимов **2а-г** (в виде смеси *E/Z*- изомеров) составили 62–70%. *Z*-изомеры были выделены кристаллизацией из этанола, в то время как *E*-изомеры оставались в маточном растворе с небольшим количеством *Z*-изомеров, и представляли собой маслообразные продукты. Такой способ разделения *E/Z*- изомеров представляется удобной находкой, так как не требует значительных усилий со стороны экспериментатора. Данные о физических константах и выходах оксимов **2а-г** представлены в таблице.

Наличие в оксимах **2а-г** жёсткого циклического каркаса обуславливает возможность чётко различать *Z*- и *E*-изомеры при помощи ЯМР-

спектроскопии. Наибольшее влияние конфигурация оксимов оказывает на химический сдвиг протонов Н-2 и Н-6 еноновой системы.

Таблица - Данные о физических константах и выходах оксимов 2а-г

№	Оксим **2**			Суммарный выход **2*E/Z***, %	Т пл, °С
	R^1	R^2	R^3		
2а *Z*	4-$CH_3C_6H_4$	аллил	Н	68	133,7–135,3
2а *E*	4-$CH_3C_6H_4$	аллил	Н		масло
2б *Z*	4-$CH_3OC_6H_4$	аллил	Н	70	134,6–137,8
2б *E*	4-$CH_3OC_6H_4$	аллил	Н		масло
2в *Z*	4-$CH_3OC_6H_4$	пропаргил	Н	62	140,7–142,8
2в *E*	4-$CH_3OC_6H_4$	пропаргил	Н		масло
2г *Z*	4-$CH_3OC_6H_4$	пропаргил	CH_3	65	61,5–63,8
2г *E*	4-$CH_3OC_6H_4$	пропаргил	CH_3		масло

На рисунке представлены сканы ^{1}Н ЯМР-спектров *E/Z*-оксимов **2г**.

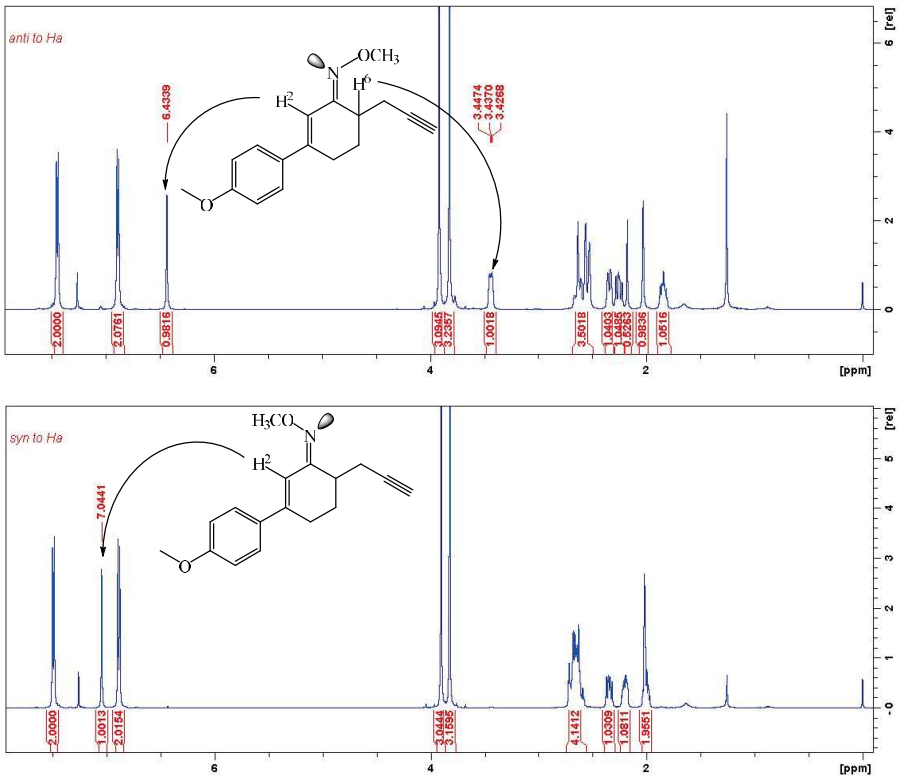


Рисунок - Спектры ^{1}Н ЯМР *E/Z*-оксимов 2г в $CDCl_3$

Сигналы протонов Н-2 еноновой системы *E*-оксимов находятся в области 6,41–6,54 м.д., а сигналы тех же протонов *Z*-оксимов – в области 7,04–7,24. Это связано со взаимным пространственным распо-

ложением протонов H-2 и атома кислорода оксима. Влиянию также подвержены протоны H-6 еноновой системы, сигналы которых в спектрах *E*-оксимов находятся при 3,44 м.д., в спектрах *Z*-оксимов указанные сигналы вычленить не удаётся в связи с обилием мультиплетов в области 1,8–3,0 м.д. Полученные данные хорошо согласуются с известными литературными примерами [2, 3]. Также нами было зафиксировано исчезновение сигналов O–H при записи спектров $CDCl_3$ и наличие чётких синглетов в ДМСО-D6, на что указывали авторы [4].

В спектрах ^{13}C влияние конфигурации оксима наиболее сильно отражается на химических сдвигах C-2 и C-6 положений еноновой системы. В ^{13}C спектрах *E*-оксимов сигналы C-2 еноновой системы находятся в области 117–118 м.д., в то время как для *Z*-оксимов эти сигналы проявляются в более сильном поле 110–111 м.д. Сигналы C-6 еноновой *E*-оксимов системы находятся в области 29–31 м.д., в то время как для *Z*-оксимов эти сигналы смещены в более слабое поле 36–37 м.д.

Таким образом, в результате проведённых исследований осуществлён синтез новых представителей оксимов 3,6-дизамещённых циклогекс-2-енонов. При помощи ЯМР-спектроскопии установлена конфигурация синтезированных оксимов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Synthesis and physical properties of liquid crystals having a chlorine atom in the lateral position of a benzene ring / V. Bezborodov [et al.] // Liq. Cryst. – 2006. – Vol. 33, № 11–12. – P.1490–1496.

2. Sridharan, V. A Novel Synthetic Route for the Synthesis of 4,6-Diaryl-2-methyl-1,3-benzoxazoles / V. Sridharan, S. Muthusubramanian, S. Sivasubramanian // J. Heterocyclic Chem. – 2005. – Vol.42. – P. 1321–1330.

3. Zaidlewicz, M. Reduction of O-Methyl Oxime Ethers of Conjugated Cyclo hexenones with Aluminum Hydride / M. Zaidlewicz, I.G. Uzarewicz // Heteroatom Chemistry. – 1993. – Vol. 4, № 1. – P. 73–77.

4. A simple and straightforward method for determination of oxime group configuration in ethanone oximes by differential NOE experiments / A.S. Shashkov [et all.] // Tet. Lett. – 2011. – Vol. 52, №43. – P. 5684–5687.