

УДК 678.632'523'2I+547.466.3:543.422.23

Х.П.Оя, Х.В.Липпмаа, П.Г.Кристьянсон,
Т.И.Пехк

РЕАКЦИЯ АМИДОМЕТИЛИРОВАНИЯ

Сообщение X

Спектроскопическое исследование структуры N,N',N"-[(I,3-диоксифенил)-2,4,6-триметил]-три-ε-капролактама

В наших предыдущих сообщениях [I-5] было показано, что в зависимости от условий реакций и молярного соотношения резорцина (Р) и 5-метилрезорцина с N-оксиметил-ε-капролактамом (МКЛ) продукты амидометилирования содержат моно-, ди- или тризамещенные с амидометильными группами резорцины. При молярном соотношении Р и МКЛ 1:3 в присутствии катализитического количества HCl основным продуктом реакции является N,N',N"-[(I,3-диоксифенил)-2,4,6-триметил]-три-ε-капролактам (I) [5], образование которого доказано спектроскопически. В настоящем кратком сообщении приводятся результаты спектроскопического исследования соединения I.

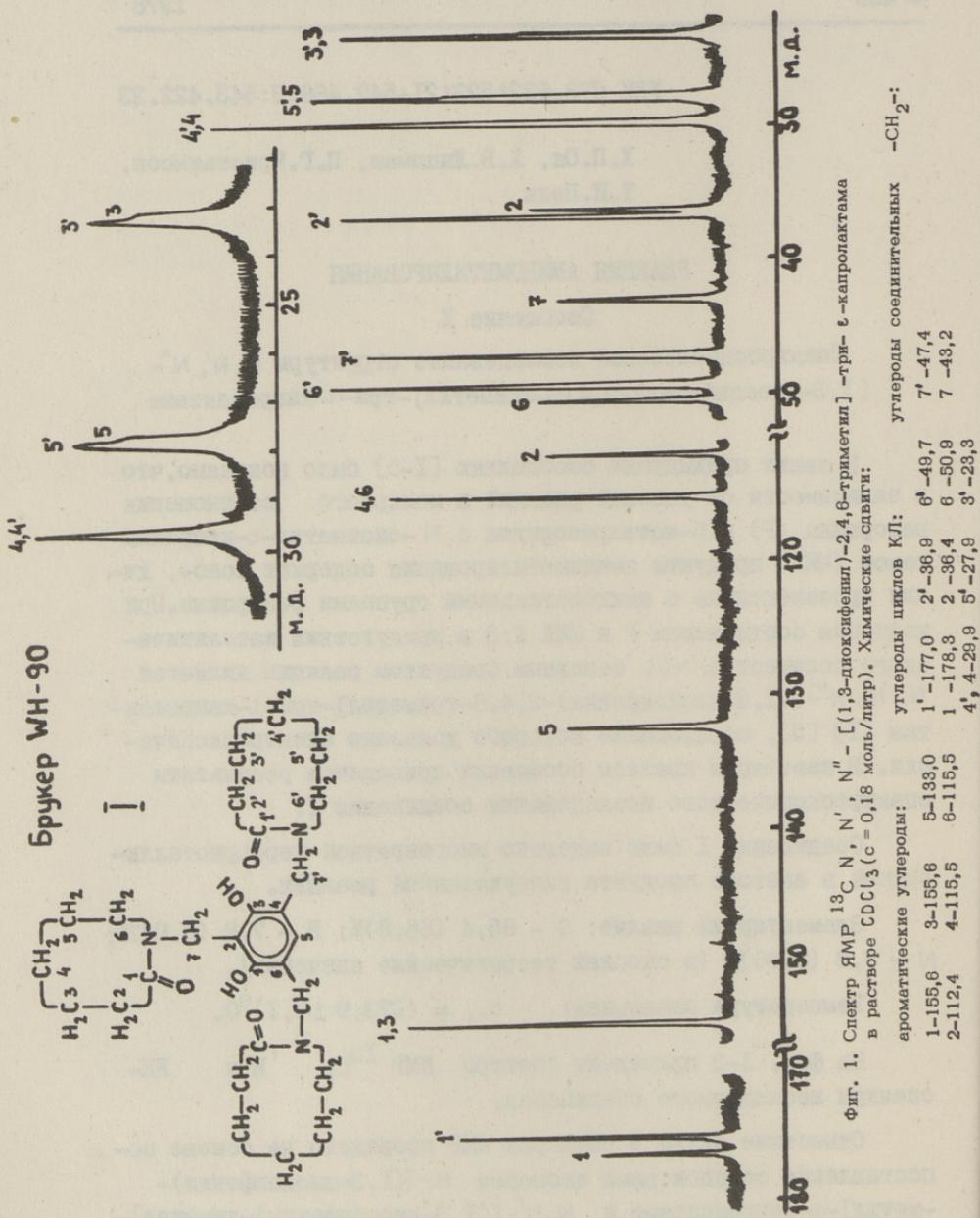
Соединение I было выделено многократной перекристаллизацией в ацетоне продукта вышеуказанной реакции.

Элементарный анализ: С - 65,4 (66,8)%; Н - 7,9 (8,04)%; N - 8,3 (8,66)% (в скобках теоретические значения).

Температура плавления: $t_{\text{пл}} = (173,9 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$.

На фиг. I-3 приведены спектры ЯМР ^{13}C , ^1H и ИК-спектры исследуемого соединения.

Отнесение линий в спектрах ЯМР проведено на основе сопоставления со спектрами изомеров N-[(I,3-диоксифенил)-метил]-ε-капролактама и N,N"-[(I,3-диоксифенил)-диметил]-ди-ε-капролактама [I, 2, 5] и анализа относительных ин-

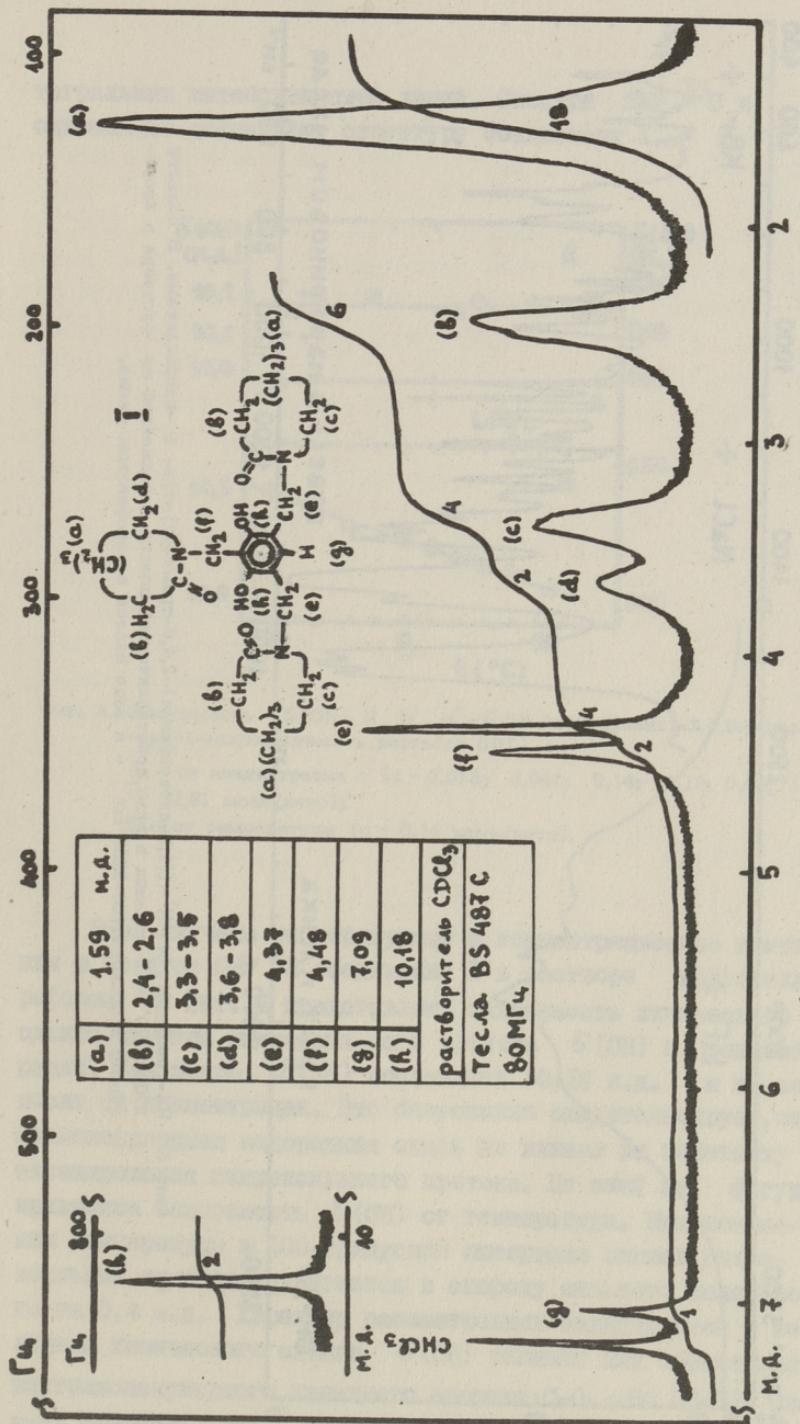


Фиг. 1. Спектр ЯМР ^{13}C N, N', N'' в растворе CDCl_3 ($c = 0,18$ моль/литр). Химические сдвиги:

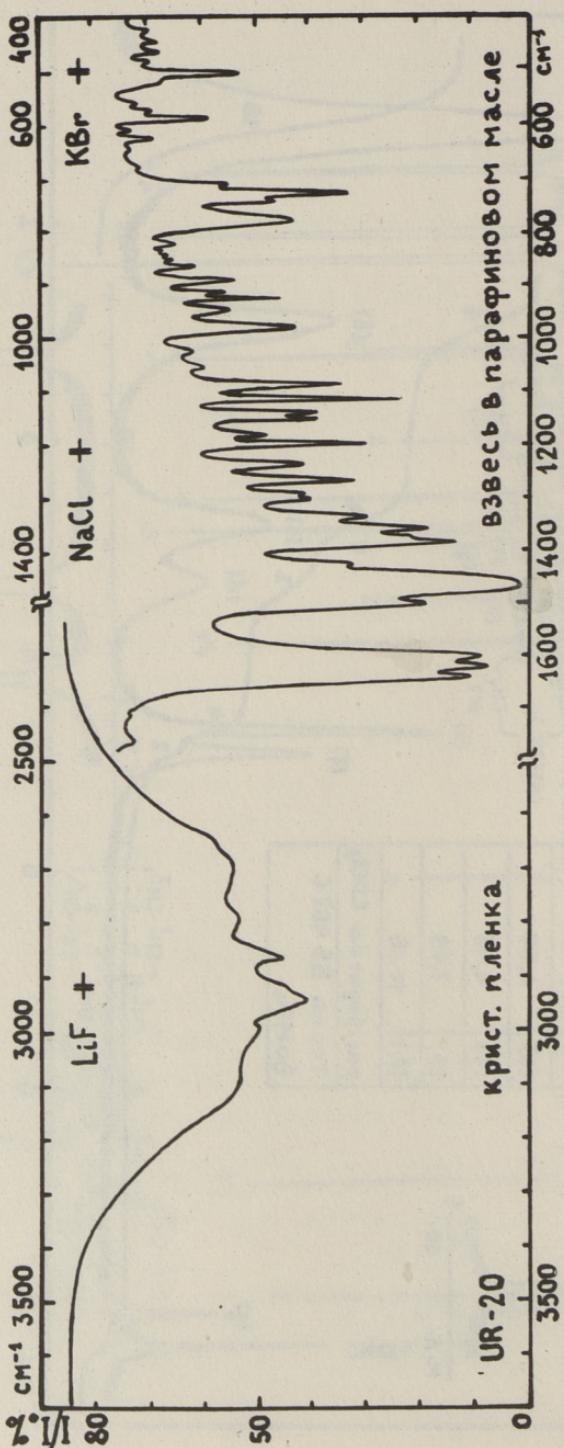
ароматические углероды:
1-155,6 3-155,6 5-133,0 1'-177,0 2'-36,9 6'-49,7 7'-47,4
2-112,4 4-115,5 6-115,5 1-178,3 2-36,4 6-50,9 7-43,2

углероды циклов КЛ:
4', 4-29,9 5', 4-29,9 3'-27,3

углероды соединительных
углеродов - CH_2- :

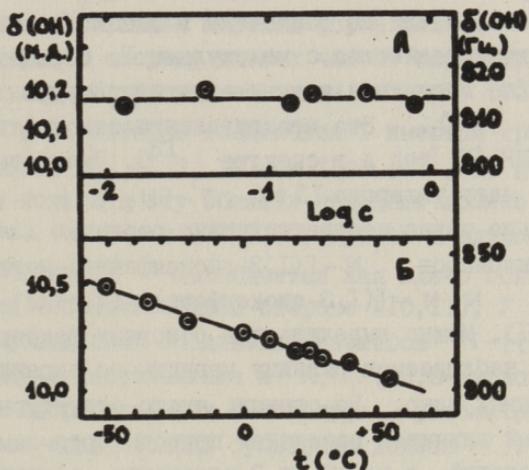


Фиг. 2. Спектр ЯМР ^1H $\text{N}^{\prime}, \text{N}^{\prime\prime}$ -[(1,3-диоксифенил)-2,4,6-триметил]-три- β -капролактама в растворе CDCl_3 ($c = 0,04$ моль/литр). На кривой интегралы указаны относительные интенсивности линий.



Фиг. 3. ИК-спектр $\text{N}_1\text{N}^{\text{H}}_1\text{N}^{\text{H}}_2$ -[(1,3-диоксифенил)-2,4,6-траметил]-три- β -жаптолактама. В области 2200-3700 cm^{-1} образец в виде кристаллической пленки, высаженной из раствора в хлороформе; в области 400-2200 cm^{-1} - в виде взвеси в парфиновом масле.

тегральных интенсивностей линий. Спектры ЯМР ^{13}C и ^1H однозначно доказывают структуру соединения I.



Фиг. 4. Зависимость $\delta(\text{OH})$ $\text{N}, \text{N}'-\text{[}(1,3\text{-диоксифенил})-2,4,6\text{-триметил}-$
-три- t -капролактама в растворе CDCl_3 :

А - от концентрации c ($c = 0,013; 0,041; 0,14; 0,19; 0,40;$
 $0,81$ моль/литр);

Б - от температуры ($c = 0,14$ моль/литр).

Нами изучены температурные и концентрационные изменения в спектре ЯМР ^1H соединения I в растворе дейтерохлороформа. На фиг. 4 представлена зависимость химического сдвига сигнала гидроксильного протона $\delta(\text{OH})$ от концентрации. Как видно, $\delta(\text{OH})$ составляет 10,18 м.д. и не зависит от концентрации. Это безусловно свидетельствует, что межмолекулярная водородная связь не влияет на константу экранирования гидроксильного протона. На этой же фигуре приведена зависимость $\delta(\text{OH})$ от температуры. При повышении температуры в 100-градусном интервале сигнал гидроксильных протонов сдвигается в сторону сильного поля всего на 0,4 м.д. Характер рассмотренных зависимостей и величина химического сдвига $\delta(\text{OH})$ типичны для образования внутримолекулярного хелатного мостика $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HO}$ [6-8]. Следует отметить, что в изученном температурном интервале в спектре ЯМР ^1H остаются неизменными ширина и положение си-

гналов от протонов метиленовых групп 7-CH_2 и $7'\text{-CH}_2$, интенсивность сигнала гидроксильного протона, а также положение и интенсивность сигнала протона хлороформа CHCl_3 . Последние два обстоятельства свидетельствуют о том, что молекулы растворителя не вовлечены в специфические межмолекулярные взаимодействия с молекулами I. Обращает на себя внимание также магнитная неэквивалентность групп $7\text{-}, 7'\text{-CH}_2$ и $1\text{-}, 1'\text{-C=O}$. Эта неэквивалентность проявляется как в спектре ЯМР ^1H , так и в спектре ^{13}C . Разность химических сдвигов ядер углерода- 13 в $7\text{-}, 7'\text{-CH}_2$ и в $1\text{-}, 1'\text{-C=O}$ приблизительно равна соответствующим разницам для структуроподобных изомеров $\text{N}-[(1,3\text{-диоксифенил})\text{-метил}]-\varepsilon\text{-капролактама}$ и $\text{N}, \text{N}'-[(1,3\text{-диоксифенил})\text{-диметил}]\text{-ди-}\varepsilon\text{-капролактама}$ [I]. Можно выделить два основных фактора, ответственных за наблюдаемую разницу магнитного экранирования ($\Delta\delta$) указанных ядер. Во-первых, чисто структурный вклад, обусловленный влиянием различной природы орто-заместителей для 4,6-положений, с одной, и 2-положения, с другой стороны. Вторым фактором может являться влияние обменных процессов, связанных либо возможным внутримолекулярным вращением лактамных заместителей вокруг одинарных связей $\text{C}_{\alpha\beta}\text{-C(H}_2)$ и $\text{C(H}_2)\text{-N}$, либо различием в вовлечении во внутримолекулярную Н-связь этих заместителей. Вероятнее всего вклад обменных процессов связан с существованием этих двух механизмов. Полученные пока на данном этапе исследования данные не позволяют произвести независимую количественную оценку рассмотренных вкладов, поскольку наблюдаемые величины $\Delta\delta$ невелики.

В кристаллическом состоянии мы вправе ожидать наличия одного конформера молекулы I, стабилизированного внутримолекулярными хелатными мостиками $\text{C=O}\cdots\text{HO}$, охватывающими две C=O -и OH -группы, поскольку внутримолекулярное вращение объемных лактамных заместителей по кристаллохимическим соображениям представляется маловероятным. Прямыми спектроскопическим доказательством этого явилось бы наличие в ИК-спектре одной полосы валентного колебания связанный гидроксильной группы и двух полос валентного колебания карбонильной группы, соответствующих одна связанный и вторая несвязанной в внутримолекулярной Н-связи C=O -группам. В высокочастотной области полученного нами ИК-спектра твердой фазы соедине-

ния I (фиг. 3) наблюдается полоса с полушириной 600 см^{-1} , максимум которой находится ниже 3100 см^{-1} , несомненно соответствующая связанным в H-связи гидроксильным группам. Эта полоса частично перекрываетяется с полосами $\nu(\text{CH}_2)$ в области 2860 - 2945 см^{-1} . Такая широкая форма полосы $\nu(\text{OH})$ и значение ее сдвига в сторону низких частот характерны для внутримолекулярной водородной связи $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HO}$ [9]. Между 1550 и 1700 см^{-1} в ИК-спектре соединения I имеются три перекрывающиеся полосы при 1633 , 1614 и 1596 см^{-1} . Из колебаний бензольного кольца в эту область попадают только два колебания $\nu(\text{C}-\text{C})$ - 8а и 8б [10], причем в случае фенолов полоса колебания 8б наблюдается как плечо основной полосы 8а на высокочастотной стороне [10, II]. У вышенназванных структуроподобных соединений-изомеров $\text{N}-[(1,3\text{-диокси-фенил})-\text{метил}]-\varepsilon\text{-капролактама}$ и $\text{N},\text{N}'-[(1,3\text{-диокси-фенил})-\text{ди-метил}]-\text{ди-}\varepsilon\text{-капролактама}$ в ИК-спектре рассматриваемой области имеется одна широкая суммарная полоса [1]. По этой причине, к сожалению, невозможно привлечение этих спектров в качестве сравнительного материала для интерпретации полос соединения I. Тем не менее, хотя однозначное отнесение трех рассматриваемых полос соединения I несомненно требует дальнейшего исследования, наиболее вероятным представляется следующая трактовка этой области спектра: две полосы соответствуют связанной и несвязанной в внутримолекулярной H-связи группам $\text{C}=\text{O}$ и третья – валентному колебанию $\nu(\text{C}-\text{C})$ бензольного кольца.

Краткое описание эксперимента. Соединение I было выделено методом выпаривания растворителя из растворимой в ацетоне части продукта реакции Р с МКЛ. Полученное вещество очищалось четырехкратной перекристаллизацией (два раза в ацетоне и два раза в хлороформе) и осушалось над P_2O_5 .

Спектр ЯМР углерода-13 раствора I в дейтерохлороформе был снят на спектрометре Брукер WH-90. Химические сдвиги измерялись от тетраметилсилана, служившего внутренним эталоном.

Спектр ЯМР ^1H соединения I в растворе дейтерохлороформа был снят на спектрометре Тесла BS 487C с рабочей частотой 80 МГц в режиме развертки частоты. Химические сдвиги

измерялись от внутреннего эталона гексаметилдисилоксана. Температура образца задавалась термоприставкой названного спектрометра, задающей температуру с точностью до $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$ и выдерживающей ее с точностью до $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

ИК-спектр I был снят на спектрометре UR-20 со щелевой программой № 3, при скорости сканирования $64 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$. В области 2200 - 3700 см^{-1} спектр получен от образца в виде кристаллической пленки, высаженной из раствора I в хлороформе, а в области 400 - 2200 см^{-1} — в виде взвеси в парафиновом масле.

Выводы

1. Впервые выделен и идентифицирован в качестве продукта реакции резорцина с N -оксиметил- ϵ -капролактамом

$N, N', N''-[(1,3-диоксифенил)-2,4,6-триметил]-три-\epsilon$ -капролактам.

2. Соединение характеризовано данными физико-химического анализа и его структура подтверждена спектрами ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H .

3. Характерной чертой спектров ЯМР этого соединения является магнитная неэквивалентность ядер ^{13}C и ^1H групп $7-\text{CH}_2$ и $7'-\text{CH}_2$, а также ядер ^{13}C групп $1-\text{C=O}$ и $1'-\text{C=O}$. Предположено что причиной этой неэквивалентности является сочетание эффектов, обусловленных различной природой заместителей в бензольном кольце, с влиянием процессов химического обмена (внутримолекулярная Н-связь и (или) внутримолекулярное вращение). Для аналитических целей следует иметь в виду также магнитную неэквивалентность ядер ^{13}C и ^1H групп $6-\text{CH}_2, 6'-\text{CH}_2$ и ядер ^{13}C CH_2 — групп $2, 2'; 3, 3'$ и $5, 5'$.

4. Существенной чертой молекулярной структуры исследованного соединения является наличие внутримолекулярной Н-связи $\text{C=O}\cdots\text{HO}$.

Л и т е р а т у р а

1. Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кристьянсон П.Г. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 405, с. 73-91.
2. Кристьянсон П.Г., Аарро З.В., Суурпере А.О. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 405, с. 61-66.
3. Липпмаа Х.В., Пехк Т.И., Кристьянсон П.Г. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1977, № 427, с. 31-40.
4. Кристьянсон П.Г., Аарро З.В. Суурпере А.О. "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1977, № 427, с. 13-20.
5. Кристьянсон П.Г., Аарро З.В., Суурпере А.О. См. наст. сб., с. 7.
6. Пиментел Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь. М., "Мир", 1964.
7. M i g h t y, A.S.N., R a o, C.N.R. Appl. Spectr Rev., 1968, 2, 69-191.
8. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклифф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. Том I. М., "Мир", 1968.
9. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., "Мир", 1971.
10. V a r s a n y i, G. Vibrational Spectra of Benzene Derivatives. Academic Press, NY, 1969;
Varsanyi, G. Assignments for Vibrational Spectra of 700 Benzene Derivatives. Vol. I, II. Akademiai Kiado, Budapest, 1973.
- II. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М., "Иностр. Лит.", 1957.

H. Oja, H. Lippmaa, P. Christjanson, T. Pehk

Amidomethylation Reaction X

Structure Determination of N,N',N''-[(1,3-dihydroxyphenyl)-2,4,6-trimethyl]-tri- ϵ -caprolactam with Spectroscopic Methods

Summary

N,N',N''-[(1,3-dihydroxyphenyl)-2,4,6-trimethyl]-tri- ϵ -caprolactam was separated from the mixture of reaction products of resorcinol with N-hydroxymethylcaprolactam. The molecular structure of this compound was determined by ^{13}C and ^1H NMR spectroscopy. Influence of temperature and concentration on the proton spectrum was investigated. It follows from the ^1H NMR and IR spectra that strong intramolecular H-bonds ($\text{OH} \cdots \text{O}=\text{C}$) are present in the molecule studied.