

ЕНАМИНОДИКЕТОНЫ

І. ИК СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ ПРОТОНСОДЕРЖАЩИХ ЕНАМИНОДИКЕТОНОВ

А. В. МХИТАРЯН и С. Х. САМВЕЛЯН

Ереванский государственный университет
 Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

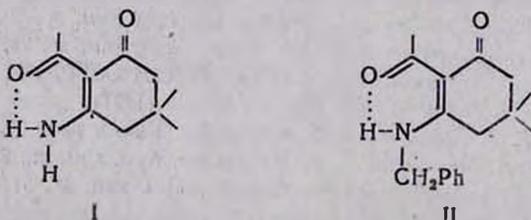
Поступило 23 XI 1977

Исследованы ИК спектры 3-амино-(I) и 3-бензиламино-(II)-5,5-диметил-2-ацетилциклогексен-2-онов-1. Сделано отнесение полос в области 1720—1500 и 3700—3000 см⁻¹. Показано, что в растворах и твердой фазе оба соединения существуют в одной и той же таутомерной форме, однако в зависимости от среды I проявляет различную степень и природу межмолекулярной ассоциации. Изучена также температурная зависимость спектров соединений I и II в растворе CCl₄ в интервале 20—60°C.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылка 7.

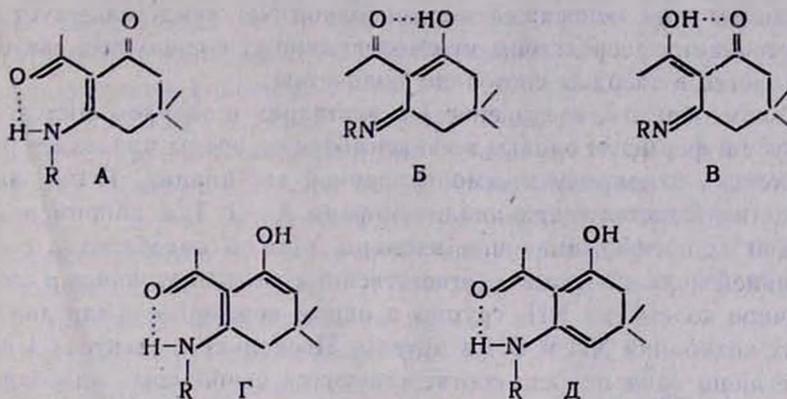
Енаминодикетоны представляют самостоятельный интерес как полифункциональные соединения, а также как объекты для изучения некоторых вопросов таутомерии и конформации молекул. В связи с этим исследование ИК спектров наряду с другими методами позволит внести ясность не только в установление строения этих довольно инертных соединений, но и наметить пути повышения их реакционной способности.

Исследовались ИК спектры 3-амино-(I)- и 3-бензиламино-(II)-5,5-диметил-2-ацетилциклогексен-2-онов-1.



Для этих соединений не исключена возможность образования в растворах таутомерных форм А—Д и их конформационных изомеров, полученных вращением боковой ацетильной группы вокруг С—С связи. В случае образования равновесной смеси наряду с колебаниями свободных NH и OH групп в области 3700—3000 см⁻¹ могут быть обнаружены колебания этих же групп, связанных внутримолекулярной водородной связью. Кроме того, возможно образование межмолекулярных

водородных связей либо между формами одного типа, либо различными равновесными формами. Соответствующие изменения в спектре, конечно, должны наблюдаться и в области валентных колебаний двойных связей.



a: R=H; б: R=CH₂Ph

Ранее [1,2] методом ЯМР было показано образование внутримолекулярной водородной связи типа NH...O=C в соединениях I и II, однако для изучения короткоживущих молекулярных форм этот метод непригоден. Возможность существования таутомерных форм А—Д или их конформационных изомеров в растворах побудило нас исследовать эти соединения методом ИК спектроскопии. Этот метод удобен также для выявления различного рода межмолекулярных взаимодействий. Наконец, отнесение полос для таких систем позволит судить о свойствах полициклических структур, содержащих енаминодикетонную группировку.

Область 3700—3000 см⁻¹. Исследование спектров соединения I в ССl₄ выявило одну довольно интенсивную и узкую полосу вблизи 3483 см⁻¹ и широкую полосу сложного контура с двумя плоскими максимумами при 3085 и 3230 см⁻¹ (рис. 1). Полоса вблизи 3230 см⁻¹ при разбавлении уменьшается и полностью исчезает при концентрациях ниже 0,01 М. Одновременно интенсивность полосы при 3483 см⁻¹ заметно возрастает, что свидетельствует о связи этой полосы с поглощением при 3230 см⁻¹. Поскольку частота 3483 см⁻¹ не может относиться к колебанию свободной ОН группы, то ее следует приписать к валентному колебанию свободной NH группы, а широкую полосу с центром при 3230 см⁻¹ — к колебанию NH группы, принимающей участие в образовании межмолекулярных водородных связей. При разбавлении полоса 3085 см⁻¹ не меняет своего положения и интенсивности ($\epsilon \sim 27$), и на основании этого она отнесена к колебанию внутримолекулярно связанной NH.

В спектрах хлороформного раствора I свободное поглощение NH проявляется при 3453 см⁻¹, а внутримолекулярно связанное—при 3115 см⁻¹. При концентрациях выше 0,02 М появляется добавочная полоса, широкая и слабая, при 3335 см⁻¹. Последняя относится к колеба-

нию межмолекулярно связанной NH группы, вероятно, типа NH...N, что следует из анализа области 1720—1500 см^{-1} .

Спектр твердой фазы содержит две интенсивные и широкие полосы при 3085 и 3240 см^{-1} . Отсутствие полосы поглощения при более коротких длинах волн, относящейся к свободной NH, свидетельствует о том, что ассоциация посредством межмолекулярных водородных связей осуществляется в твердом состоянии полностью.

Таким образом, соединение I в растворах и твердом состоянии существует в форме А, однако в зависимости от среды проявляет различную степень и природу межмолекулярной ассоциации. Такое заключение подтверждается также анализом форм А—Д. Так, например, формы Г и Д и их конформационные изомеры должны содержать в спектрах по крайней мере две полосы, ответственные за симметричное и антисимметричное колебания NH_2 группы в одном конформере или два несвязанных колебания NH и OH в другом. Поскольку в спектрах I присутствует лишь одна полоса, соответствующая свободному колебанию, то формы Г и Д должны быть исключены. С другой стороны, можно исключить также формы Б и В, т. к. наблюдаемая полоса при 3085 см^{-1} вследствие сравнительно малой ширины, очевидно, не может рассматриваться как колебание гидроксильной группы, принимающей участие в образовании внутримолекулярной водородной связи хелатного типа $\text{OH}\dots\text{O}=\text{C}$. Конформационные изомеры форм Б и В должны быть также исключены, поскольку отсутствует полоса свободного колебания OH группы. Кроме того, в случае образования таутомерных форм Б—Д соответствующие изменения в спектре должны были бы наблюдаться и в области валентных колебаний двойных связей.

Спектр II в CCl_4 содержит широкую полосу слабой интенсивности с максимумом при 3180 см^{-1} . При разбавлении она сохраняется и полоса свободного колебания NH не появляется. Это дает основание для отнесения полосы при 3180 см^{-1} к колебанию внутримолекулярно связанной NH группы. Соответствующее колебание в спектре хлороформного раствора появляется при 3150 см^{-1} . Внутримолекулярная водородная связь существует и в твердой фазе, для которой имеется поглощение при 3168 см^{-1} . Наблюдаемые полосы 3030, 3065 и 3090 см^{-1} характерны для ароматического поглощения [3]. Соответствующий анализ форм А—Д показывает, что соединение II, как и I, существует в форме А. Однако смещение в коротковолновую область NH связанной частоты для II по сравнению с I свидетельствует о более прочной внутренней ассоциации в последнем соединении.

Область 1720—1500 см^{-1} . Благодаря сильному взаимодействию в кросс-сопряженной системе молекул I и II колебания $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ связаны, и в спектрах на деле наблюдаются частоты их синфазного и антифазного колебаний, в каждом из которых участвует как $\text{C}=\text{C}$, так и $\text{C}=\text{O}$ группа. Очевидно, что в колебании с более высокой частотой принимает большее участие связь CO , в колебании с меньшей частотой—связь $\text{C}=\text{C}$. Действительно, колебания частично сохраняют свою инди-

видуальность. Так, высокочастотная полоса при 1652 см^{-1} для I в CCl_4 смещается на 17 см^{-1} в спектре хлороформного раствора. Такое смещение обусловлено ассоциацией карбонильной группы цикла молекулами полярного растворителя и предполагает отнесение высокочастотной полосы к валентному колебанию CO цикла. По этой же причине частота 3335 см^{-1} в спектре хлороформного раствора должна быть отнесена к колебанию NH, принимающей участие в образовании межмолекулярных водородных связей типа $\text{NH}\dots\text{N}$. Сдвиг полосы 1652 см^{-1} на 30 см^{-1} (табл.) в спектре твердого состояния вместе с отсутствием поглощения свободной NH группы свидетельствуют о полной ассоциации молекул вещества посредством водородных связей типа $\text{NH}\dots\text{O}=\text{C}$. С другой стороны, межмолекулярная ассоциация такого же типа осуществляется и в достаточно концентрированных растворах I в CCl_4 (область $3700\text{—}3000\text{ см}^{-1}$). Об этом свидетельствует также характер изменения интенсивности полосы 1652 см^{-1} при разбавлении (например 3-кратное уменьшение концентрации вещества приводит к падению оптической плотности всего в 1,8 раз). Таким образом, высокочастотная полоса в спектрах I в растворах и твердой фазе должна быть отнесена к валентному колебанию CO цикла.

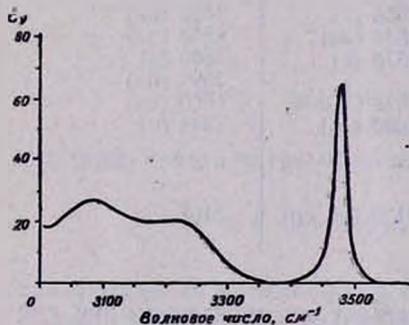


Рис. 1. ИК спектр I в области валентных колебаний NH (CCl_4 , $c = 1,4 \cdot 10^{-2}\text{ М}$, $l = 1,05\text{ мм}$).

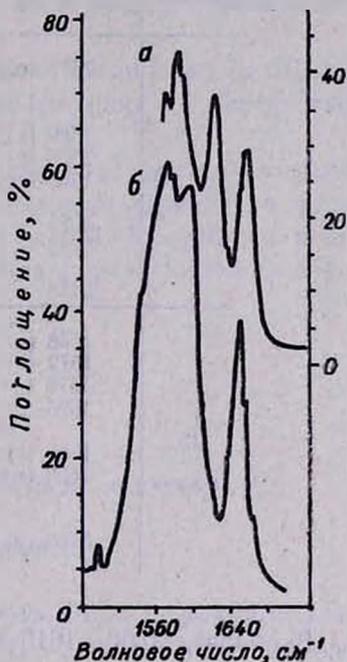


Рис. 2. ИК поглощение соединений I (а) и II (б) в области $1480\text{—}1700\text{ см}^{-1}$ (CCl_4 , $c_I = 6 \cdot 10^{-3}$, $l_I = 1,05\text{ мм}$; $c_{II} = 1 \cdot 10^{-2}$, $l_{II} = 0,59\text{ мм}$).

Можно полагать, что происхождение полосы 1623 см^{-1} в спектре раствора I в CCl_4 обусловлено колебанием межмолекулярно связанной CO группы цикла (область $3700\text{—}3000\text{ см}^{-1}$). Однако при достаточном разбавлении интенсивность этой полосы меняется незначительно. С другой стороны, отнесение ее к колебанию $\text{C}=\text{C}$ или внутримолекулярно связанной CO представляется сомнительным, поскольку она отсутствует

в спектре II. Поэтому частота 1623 см^{-1} отнесена к деформационному колебанию NH_2 группы. Об этом свидетельствует также смещение этой полосы в высокочастотную область (плечо при 1631 см^{-1}) в спектре твердой фазы вследствие межмолекулярной ассоциации. Кроме того, частота деформационного колебания NH_2 , установленная дейтерированием продукта, для β -аминовинилкетонa имеет близкое значение [4]. Что же касается полосы поглощения межмолекулярно связанной CO группы, то она, по-видимому, совпадает с полосой деформационно-го колебания NH_2 и маскируется последней.

Таблица

Частоты ИК поглощения соединений I и II, см^{-1}

Соединение	Р а с т в о р		Твердая фаза
	CCl_4	CHCl_3	
I	1572 (пл)	1582 (с)	1586 (с) 1598 (с) 1611 (пл)
	1580 (с)	1605 (пл)	1631 (пл)
	1623 (с)	1635 (ср)	1622 (с)
	1652 (ср)		
	3085	3115	3085
	3230		3240
	3483	3335 3453	
II	1538 (пл)	1565 (с)	1555 (пл)
	1572 (с)	1569 (пл)	1568 (пл)
	1578 (пл)	1578 (с)	1580 (с)
	1595 (с)		1591 (пл) 1600 (пл)
	1648 (с)	1630 (ср)	1644 (с)
	1656 (пл)		
	3180 (ш. сл)	3150 (ш, ср)	3168 (ш)

В области $1500\text{--}1615\text{ см}^{-1}$ обращает на себя внимание сильная широкая полоса с центром при 1580 см^{-1} максимум которой смещается незначительно при смене растворителя или фазы. Система полос в рассматриваемой области обусловлена колебаниями $\text{C}=\text{C}$, а также внутримолекулярно связанной $\text{C}=\text{O}$ групп. Значительное изменение частоты колебаний последней может происходить за счет внутренней ассоциации, однако значение ν_{CO} может резко снизиться и в том случае, если возможна делокализация, стабилизированная резонансом ($+\text{M}$ -эффект в системе винилового амида $\text{N}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$). Неизменность положения полосы вблизи 1580 см^{-1} при смене растворителя или фазы говорит о том, что в связанном колебании единой системы $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ наибольшее участие принимает группа $\text{C}=\text{C}$.

Спектр II в CCl_4 , как и следовало ожидать, не содержит полосы вблизи 1620 см^{-1} , относящейся к NH_2 деформационному колебанию. Высокочастотная полоса при 1648 см^{-1} уширяется и смещается вниз в спектре хлороформного раствора, что предполагает отнесение ее к колебанию карбонильной группы цикла. В спектре твердой фазы эта полоса не обнаруживает смещения, обусловленного межмолекулярной ассоциацией, поскольку единственная NH группа принимает участие в образовании внутримолекулярной водородной связи. Сильная широкая полоса 1580 см^{-1} с рядом максимумов ($1538, 1672, 1578$ и 1595 см^{-1}) почти не меняет своего положения при смене растворителя и фазы. Очевидно, что эта система полос соответствует колебаниям $\text{C}=\text{C}$, внутримолекулярно связанной группы $\text{C}=\text{O}$, а также ароматического заместителя при азоте [5]. Кроме того, в этой же области может находиться частота деформационного колебания NH группы. Обычно интенсивность этой полосы слабая, однако было замечено, что в амидах и енаминокетонах она резко возрастает [6,7].

При исследовании спектров растворов обоих соединений (в CCl_4) в интервале $20-60^\circ$ заметных изменений в положениях и интенсивностях полос не было обнаружено.

Запись спектров производилась на ИК спектрофотометрах моделей «Хитачи-225» и «UR-20, Цейсс». При измерениях использовались парные кюветы с окнами из KBr и NaCl , с толщиной слоя $0,124-1,05 \text{ мм}$. В зависимости от исследуемой области спектральная ширина щелей спектрофотометров менялась в пределах $3-8 \text{ см}^{-1}$.

ԵՆԱՄԻՆՈՂԻԿԵՏՈՆՆԵՐ

I. ՈՐՈՇ ԳՐՈՏՈՆ ԳԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԵՆԱՄԻՆՈՂԻԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ԻՎ ՍԳԵԿՏՐԵՆԵՐԸ

Ա. Վ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ և Ս. Խ. ՍԱՄՎԵԼՅԱՆ

Հետազոտված են 3-ամինո-(I) և 3-բենզիլամինո-(II)-5,5-դիմեթիլ-2-բենզիլցիկլոհեքսեն-2-ոնները-1 իՎ սպեկտրները: $1720-1500$ և $3700-3000 \text{ սմ}^{-1}$ մարզերում կատարված է շերտերի վերազրոյամ, Յուլց է տրված, որ լուծույթներում և պինդ վիճակում երկու միացություններն էլ գոյութուն ունեն միևնույն տառտոմերային ձևով: Սակայն, միջավայրից կախված, (I) միացությունը հանդես է բերում տարբեր բնույթի և աստիճանի միջմոլեկուլյար գուգորդումներ: Ուսումնասիրված է նաև (I) և (II) միացությունների սպեկտրների շերմաստիճանային կախումը CCl_4 -ի լուծույթում՝ շերմաստիճանային $20-60^\circ$ տիրույթում:



ENAMINODIKETONES

I. IR-SPECTRA OF SOME PROTON-CONTAINING ENAMINODIKETONES

A. V. MKHITARIAN and S. Kh. SAMVELIAN

The IR-spectra of 3-amino-(I)- and 3-benzylamino-(II)-5,5-dimethyl-2-acetylcyclohexen-2-ones-1 were investigated and assigned in the regions of 1720—1500 and 3700—3000 cm^{-1} . The compounds were proved to exist in the same tautomeric form. However, (I) displays an ability to form intermolecular associates, the nature and degree of which depend on the medium, The temperature dependence of the spectra of the compounds has also been studied in carbon tetrachloride solution at a temperature interval of 20—60°C.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, Ф. А. Лахвич, М. Б. Андабурская, А. В. Мхитарян, Т. Н. Седлецкая, В. А. Петухов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 594.
2. В. С. Богданов, В. В. Негребецкий, Ф. А. Лахвич, А. М. Моисеенков, А. А. Ахрем, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 550.
3. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963.
4. J. Dabrowski, Spectrochim. Acta, 19, 475 (1963).
5. H. F. Holtzclaw, J. J. P. Collman, R. M. Allre, JACS, 80, 1100 (1958).
6. R. E. Richards, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., 1947, 1248.
7. J. Weinstein, G. M. Wyman, J. Org. Chem. Soc., 23, 1618 (1958).