

ТАУТОМЕРИЯ И ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ИЗОМЕРИЯ 3-ФЕНИЛИМИНОКАПРОЛАКТАМОВ

А. П. ЕНГОЯН

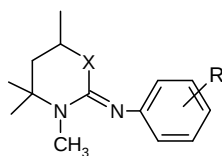
Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

Поступило 13 IX 2002

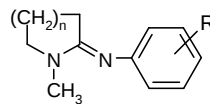
Изучены процессы имино-енаминной таутомерии и пространственной изомерии в молекулах 3-фенилиминокапролактамов методом ЯМР ^1H . На основании спектральных данных показано, что установление таутомерного равновесия зависит от времени и характера заместителя в бензольном кольце. В иминной форме проявляется син-анти-изомеризация при двойной связи $\text{C}=\text{N}$, а стабильность изомеров зависит от полярности растворителя. В енаминной форме скорость процесса син-анти-изомеризации выше и зависит от природы заместителя в фенильном кольце.

Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

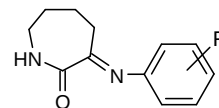
При исследовании спектров ЯМР ^1H 2-фениламинопроизводных 1,3-тиазина и 1,3-оксазина было показано [1,2], что в молекулах этих соединений имеет место поворотная изомерия относительно связи $\text{C}-\text{N}$, барьер вращения которой зависит от характера растворителя. Вместе с тем, в молекулах соответствующих иминомоделей I, согласно спектральным данным, такая изомерия не наблюдается, и эти вещества существуют исключительно в анти-форме (по отношению к циклическому атому азота), поскольку в син-форме имеет место сильное стерическое взаимодействие фенильного кольца с циклической N-метильной группой. При переходе к соответствующим производным пирролидина, пиперидина и гексагидроазепина [3], несмотря на некоторое выравнивание стерических взаимодействий в двух пространственных



I) $\text{X}=\text{O}; \text{S}$



II) $n=1$; III) $n=2$ IV) $n=3$

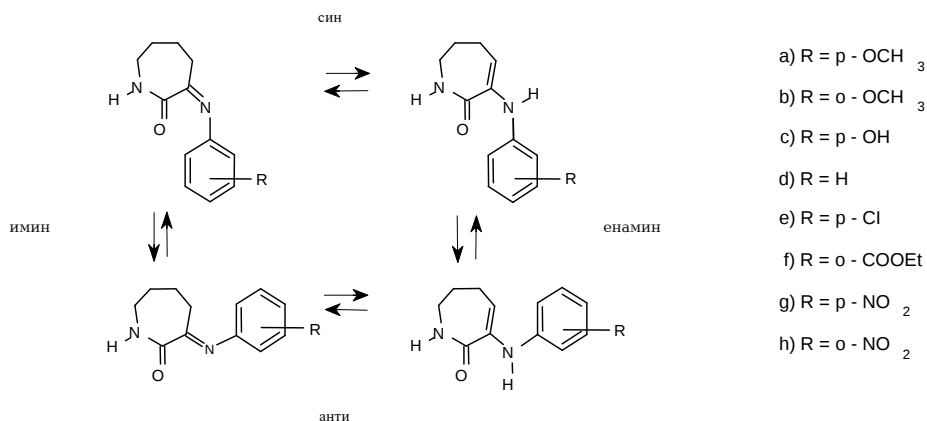


V

изомерах за счет замены атома кислорода или серы в I на метиленовую группу в II-IV, в спектрах ЯМР последних сигналы, соответствующие син-форме, не проявляются. В связи с этим нами изучены 3-фенилиминопроизводные капролактама(V), в молекулах которых NCH₃ группа заменена на менее объемную карбонильную группу.

В спектрах ЯМР ¹H соединений Va,c-e, снятых в дейтерохлороформе, наблюдаются два набора сигналов, соответствующих син- и анти-формам иминов с соотношением интенсивностей 70:30%. Отнесение сигналов соответствующих изомеров проводилось с учетом того, что фенильное кольцо находится в сопряжении как с р-электронами двойной связи C=N, так и свободной электронной парой атома азота, вследствие чего выворачивается из плоскости молекулы на 60-65° (с учетом стерических факторов)[3-5]. При таком расположении бензольного кольца протоны 4-метиленовой группы гетероцикла попадают в область его анизотропного экранирования, поэтому сильнополюсный сигнал 4-CH₂ группы приписан анти-форме.

В спектрах ЯМР ¹H соединений Vb,f,g,h отсутствуют резонансные поглощения, соответствующие 4-метиленовой группе. Вместе с тем, в спектрах этих производных наблюдаются триплетные сигналы в области поглощения олефиновых протонов (6,1-6,15 м.д.), которые, очевидно, обусловлены их енаминным строением в кристаллическом состоянии (сх.). Проявление в спектрах лишь одного такого сигнала в енаминной таутомерной форме возможно как при быстром(по ЯМР-временной шкале) вращении вокруг связи C-N, так и при наличии в растворе лишь одного изомера: син или анти-син- и анти-обозначения ротамеров условно сохранены для облегчения сравнения пространственных изомеров двух таутомерных форм). Последнее может иметь место лишь в том случае, когда один из вращательных изомеров стабилизируется за счет образования внутри- или межмолекулярных



водородных связей в растворах неполярных растворителей.

В спектрах ЯМР соединений Vb,f-h протон при экзоциклическом атоме азота проявляется при 9,4-9,5 м.д. в виде довольно острого синглета. При понижении температуры до -50° положение и характер этого сигнала

практически не изменяются. Такая картина свидетельствует о том, что уже при комнатной температуре имеет место образование прочных водородных связей, причем они могут возникать как внутри одной молекулы между экзоциклическим NH-протоном и атомом кислорода карбонильной группы, так и при образовании димеров[1,2,6,7]. В обоих случаях будет стабилизироваться анти-структура(сх.). При растворении соединений Vb,f-h в полярном растворителе – дейтероацетоне в спектрах ЯМР ^1H при понижении температуры до -70° наблюдается уширение и постепенное разделение сигналов орто-протонов бензольного кольца и протона 4-H. Однако вследствие низкого барьера вращения не удастся достичь полного разделения этих сигналов. Тем не менее, наблюдаемые спектральные изменения в зависимости от температуры характерны для обменного процесса и указывают на торможение вращательного перехода между син- и анти-формами.

Процесс прототропной имин-енаминной таутомерии между атомами азота и углерода, так же, как и кето-енольная таутомерия, обычно протекает медленно по ЯМР-временной шкале и четко регистрируется этим методом. Вместе с тем, необходимо учесть и то обстоятельство, что в кристаллическом состоянии вещество может находиться в виде какого-либо одного таутомера, а после растворения процесс установления таутомерного равновесия также может протекать довольно медленно. Приведенные выше спектральные данные были получены для свежеприготовленных растворов, которые выдерживались около 15 дней при 30°C (температура датчика ЯМР-спектрометра в рабочем состоянии); спектры снимались через определенные промежутки времени. Оказалось, что имино-енаминное таутомерное равновесие устанавливается лишь через 7-8 дней после растворения (табл.), причем константа равновесия сильно зависит от характера и положения заместителя в фенильном кольце. Так, в случае сильных электрооакцепторных заместителей (Vf,g,h) в растворе сохраняется лишь начальная енаминная форма. В то же время в отсутствие заместителя или в случае электронодонорных заместителей (Va,c,d) в спектрах ЯМР, наряду с сигналами иминной таутомерной формы, со временем появляются поглощения, относящиеся к енаминной форме (табл.). Причем в спектрах пара- и орто-ОСН₃-производных(Va,b) при низких температурах удастся определить также процентное содержание син- и анти-изомеров в таутомерах (табл.) (в других случаях определение содержания разных форм сильно затруднено вследствие наложения резонансных сигналов).

Содержание таутомеров и пространственных изомеров соединений Va-h (в %) в растворах CDCl₃

R	Начальное состояние			Через 200 ч			
	енамин	имин		енамин		имин	
		син	анти	син	анти	син	анти
$p-\text{OCH}_3$	0	100 70	30	40 50	50	60 70	30
$p-\text{OH}$	0	100 70	30	смесь		смесь	
H	0	100 60	40	50		50	
$p-\text{Cl}$	0	100 70	30	смесь		смесь	
$p-\text{NO}_2$	100	0		100		0	
$o-\text{OCH}_3$	100	0		60		40 45	55
$o-\text{COOEt}$	100	0		100		0	
$o-\text{NO}_2$	100	0		100		0	

Таким образом, изученные производные 3-фенилиминокапролактама являются потенциально таутомерными соединениями, а положение таутомерного равновесия зависит от природы заместителя в фенильном кольце. В молекулах обоих таутомеров протекает процесс син-анти-изомеризации, скорость которой определяется донорно-акцепторными свойствами заместителя бензольного кольца, а стабильность пространственных изомеров зависит от полярности растворителя.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H регистрировались для образцов в дейтерохлороформе и дейтероацетоне на спектрометре “ЯМР XL-100” фирмы “Вариан” в интервале температур -70°-+30°C. В качестве стандарта применялся ТМС.

3-ՖԵՆԻԼԻՄԻՆՈԿԱՊՐՈԼԱԿՏԱՄԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՏԱՌԻՏՈՄԵՐԻԱՆ ԵՎ ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ԻԶՈՄԵՐԻԱՆ

Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են 3-ֆենիլիմինոկապրոլակտամի ածանցյալների մոլեկուլներում իմին-ենամինային տաուտոմերիայի և տարածական իզոմերիայի պրոցեսները ^1H ՄՄՌ սպեկտրոսկոպիայի օգնությամբ: Սպեկտրալ պարամետրերի հիման վրա ցույց է տրվել, որ տաուտոմերիայի հավասարակշռության հաստատունը կախված է ֆենիլային օղակի տեղակալիչի բնույթից: Իմինային ձևում դիտվում է սին-անտի-իզոմերիզացման երևույթը, իսկ իզոմերների կայունությունը կախված է լուծիչի բևեռայնությունից: Ենամինային տաուտոմերում իզոմերիզացման արագությունը սենյակային ջերմաստիճանում բարձր է:

THE TAUTOMERISM AND STRUCTURAL ISOMERISM OF SUBSTITUTED 3-PHENILIMINOCAPROLACTAMS

A. P. YENGOYAN

Imin-enamin tautomerism and structural isomerism of substituted 3-phenyliminocaprolactams have been investigated by proton NMR spectroscopy. The tautomerism equilibrium constant depends on the nature of phenyl substituent. In imin state at room temperature sin-anty isomerism around $\text{C}=\text{N}$ double bond and isomers stability dependence on solvent polarity was developed. In contradistinction to imin in enamin-form at room temperature the sin-anty-isomeric exchange is fast on the NMR time-scale. The proton signals become broader and coalescence at lower temperature, but even at $t = -70^\circ$ resonance absorptions of two different isomers cannot be observed for molecules with electronoacceptor substituents in phenyl ring. Two groups of proton signals observed in enamin spectra when the substituents have electronodonor properties.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Енгоян А.П., Шейнкер Ю.Н., Власова Т.Ф., Игнатова Л.А., Гехман А.Е. // ХГС, 1975, №7, с. 921.
- [2] Переслени Е.М., Енгоян А.П., Шейнкер Ю.Н., Зотова Т.Д., Игнатова Л.А., Унковский Б.В. // ХГС, 1977, №3, с. 346.
- [3] Граник В.Г., Жидкова А.М., Глушков Р.Г., Персианова И.В., Переслени Е.М., Енгоян А.П., Шейнкер Ю.Н. // ХГС, 1974, №9, с. 1220.
- [4] Smith W.P. // Tetrahedron, 1963, v. 19, p. 445.
- [5] Minkin V.I. // Tetrahedron, 1967, v. 23, p. 3651.
- [6] Huck B.R., Fisk J.D., Gellman S.H. // Org. Letters, 2000, v. 2, №17, p. 2607.
- [7] Mokhir A.A., Tetzlaff Ch.N., Herzberg S.H., Mosbacher A., Richert C. // J. Combinatorial Chem., 2001, v. 3, №4, p. 374.