

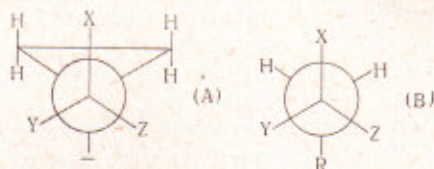
Р. Г. КОСТЯНОВСКИЙ, А. А. ФОМИЧЕВ, Г. К. КАДОРКИНА,  
З. Е. САМОЙЛОВА

**АСИММЕТРИЧЕСКАЯ ИНДУКЦИЯ МАГНИТНОЙ  
НЕЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ВИЦИНАЛЬНЫХ ПРОТОНОВ  
И ЯДЕР  $C^{13}$  ЭТИЛЕНИМИННОГО ЦИКЛА**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 22 V 1970)

Ранее сообщалось о наблюдении ABCD спектра протонов цикла в соединениях  $>NCH(Ar)NR_2$  (<sup>2</sup>)  $Ar = Ph$ ,  $R_2N = Me_2N(1)$  и  $(CN)_2CHPh(II)$  (<sup>3</sup>), а также о дальнейшей асимметрической индукции вицинальной неэквивалентности протонов эпоксидного цикла в скополаминах (<sup>4</sup>).

При медленной инверсии азота в системе А атомы углерода и вицинальные протоны цикла по окружению, подобно геминальным протонам в В, неэквивалентны независимо от скорости вращения вокруг связи с асимметрическим центром.



В AA'BB' спектрах обычных N-замещенных этилениминов из-за большого  $\nu_{AB}$  и относительно малых  $J_{AB}$  и  $J_{AB'}$  наблюдается очень мало линий (<sup>2</sup>), кроме того в интерпретации спектров этого типа имеются принципиальные трудности (см. (<sup>3</sup>), гл. 8).

В спектрах всех изученных соединений\* величины вицинальной (благодаря асимметрической индукции) и геминальной неэквивалентности (за счет медленной инверсии азота) одного порядка и протоны цикла дают спектры ABCD, AMPX или ABMX (100 Мгц рис. 1), анализ которых можно провести однозначно.

В 100 Мгц спектрах I — IV от каждого протона цикла наблюдаются квартеты (например, рис. 1), каждая линия которых в III, IV расщеплена из-за заметной величины  $J_{gem}$ . Во всех случаях имеются пары квартетов с одинаковыми расщеплениями. Такая парность объясняется тем, что несмотря на столь различные химические сдвиги, химическая неэквивалентность протонов не проявляется и по константам спин-спиновой взаимодействия (с.с.в.) спектр остается AA'BB' (табл. 1).

В соответствии с данным (<sup>8, 9</sup>) пара сходных квартетов в слабом поле отнесена к протонам в транс-положении по отношению к заместителю при азоте ( $H_A, H_B$ ), а другая пара квартетов к цис-протонам ( $H_C, H_D$ ). Так как цис-протоны ближе к асимметрическому центру, всегда  $\Delta\nu_{CD} > \Delta\nu_{AB}$ . Для VII это подтверждено расчетом большого количества пробных теоретических спектров; найдены вполне надежные оценочные значения  $\Delta\nu$  и  $J$ .

\* Сигнал от протонов цикла в спектре  $(CH_2)_2NCMe(CF_3)CH_2COOMe$  объясняется малым  $\Delta\nu$ , характерным для N-трет-алкил-этилениминов (<sup>5</sup>). Соединение получено присоединением этиленимина к  $Me(CF_3)C=CHCOOMe$  (<sup>6</sup>); т. кип. 58—60° (1,0 мм),  $n_D^{20}$  1,5860; я.м.р. (100 Мгц,  $CCl_4$ , 30°):  $\delta_{CH_2C}$  1,0,  $\delta_{CH_2N}$  1,5 (ширина на полувысоте 2,2 гц),  $\delta_{CH_2}$  2,50 ( $J_{AB}$  14 гц,  $\nu_{AB}$  11,5 гц),  $\delta_{CH_3O}$  3,5 м.д.



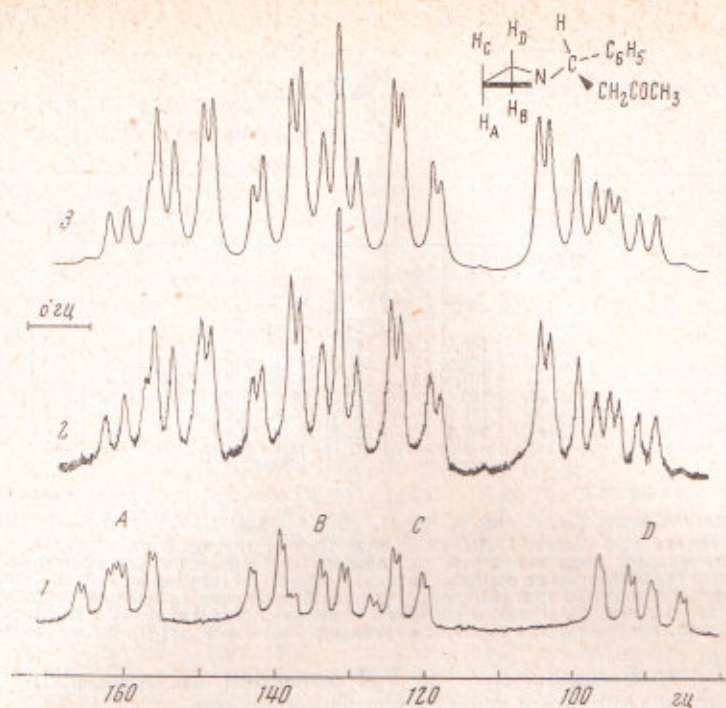


Рис. 1. Экспериментальные я.м.р. спектры протонов цикла III (см. табл. 1): 1 — 100 Мгц; 2 — 60 Мгц; 3 — теоретический спектр для 60 Мгц, построенный на ЭВМ «М-20» по параметрам, найденным итерационным методом <sup>(10)</sup>

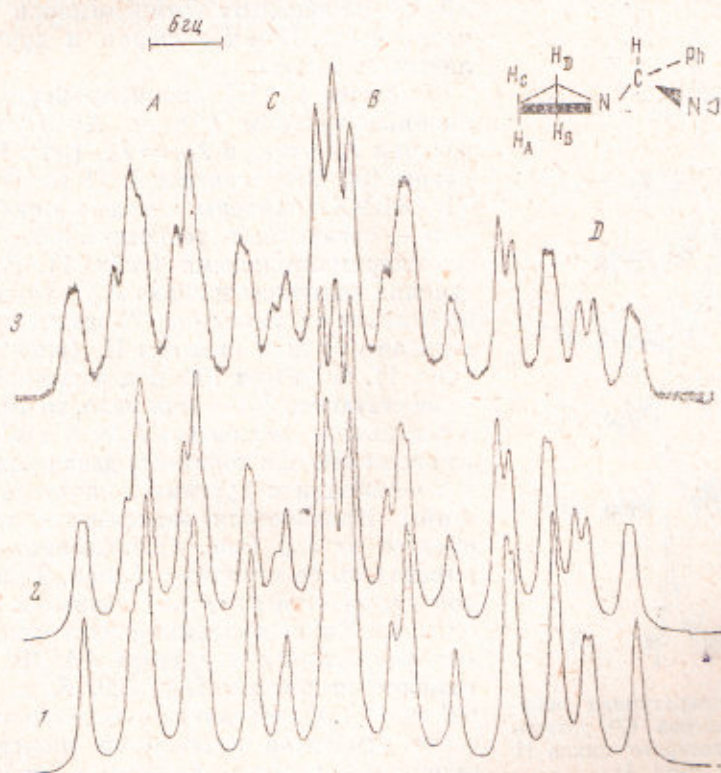
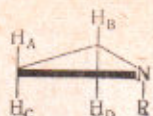


Рис. 2. Зависимость теоретических спектров протонов цикла II (см. табл. 1) от  $J_{gem}$ : 1 —  $J_{gem} = 0$ , 2 —  $J_{gem} = +0,4$  гц, 3 — экспериментальный спектр (60 Мгц)



Параметры я. м. р. протонов цикла

R = CXYZ, CH<sub>2</sub>CYYZ

№	R <sup>1</sup>	Растворитель	$\nu$ (гц) <sup>2</sup>				$\Delta\nu$ (гц)		$J$ (гц), $J_{\text{транс}} = J_{AD} = J_{BC}$ , $J_{\text{гем}} = J_{AC} = J_{BD}$				
			A	B	C	D	AB	CD	AB	GD	транс	гем <sup>3</sup>	ошибка
I	-CH (Ph) NMe <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	161,7	136,5	112,5	63,7	25,2	48,8	5,4	7,0	4,0	—	+0,1
II	-CH (Ph) N — <sup>4</sup>	(CD <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	166,6	132,0	147,7	108,4	34,6	39,3	5,2	6,8	4,0	0,4	+0,05
III	-CH (Ph) CH <sub>2</sub> COOMe	CCl <sub>4</sub>	160,5	138,2	125,2	90,8	22,3	34,4	5,6	7,2	4,1	0,5	+0,05
IV	-CH (Ph) CH <sub>2</sub> COOME	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	160,0	132,4	118,2	82,0	27,6	36,2	5,6	7,2	4,1	0,5	+0,05
V	-CH (COOME) CH <sub>2</sub> COOME	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	161,0	150,5	133,4	104,0	10,5	29,4	5,6	7,2	4,2	—	+0,1
VI	-CH <sub>2</sub> CH (OH) CCl <sub>3</sub>	CD <sub>3</sub> OD	182,1	171,7	152,5	127,9	10,4	24,6	5,6	7,3	3,9	—	+0,1
VII	-CH <sub>2</sub> CH (Me) COOME	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	~144	~142	~81,6	~78,4	2±0,2	3,2±0,2	~5,5	~7	~4	—	—

<sup>1</sup> Соединения описаны: I (<sup>12</sup>); II (<sup>5</sup>); V, VII (<sup>13</sup>); VI (<sup>14</sup>) и синтезированы присоединением этиленimina к соответствующим олефинам: III, т. кип. 95–98° (1,5 мм),  $\nu_D^{20}$  1,5342; IV, т. кип. 85–86° (1 мм),  $\nu_D^{20}$  1,5442. <sup>2</sup> Varian HA-100, внутренний эталон ГМДС (30°); при 100° от протонов цикла (I, II, V) наблюдается синглет. <sup>3</sup> Положительный знак константы установлен ЭВМ анализом спектров при 100 и 60 Мгц (C-60-III, протонная стабилизация по одному образцу). <sup>4</sup> Спектр C<sup>13</sup> записан на JNM-4. H-100 ( $\nu$  25,14 Мгц в полной развязке от протонов при синхронизированной развертке протонной частоты (70% раствор с C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO, внешний эталон C<sup>13</sup>S<sub>8</sub>, точность измерения химических сдвигов ±0,3 м. д.); углероды цикла +170 и +165 м. д. (см., например, для N-метилэтиленimina +164,8 м. д. (<sup>15</sup>)). NGN +96 м. д.

(табл. 1). Точный анализ спектра VII осложнен значительным уменьшением  $\Delta\nu_{\text{цикл}}$  из-за отдаления асимметрического центра.

Таким образом, различие  $\Delta\nu_{\text{цикл}}$  служит независимым надежным критерием отнесения сигналов от цис- и транс-протонов. Этот эффект можно использовать при исследовании стереохимии 2,3-дис-замещенных этилениминов с асимметрическим N-заместителем и других циклических систем.

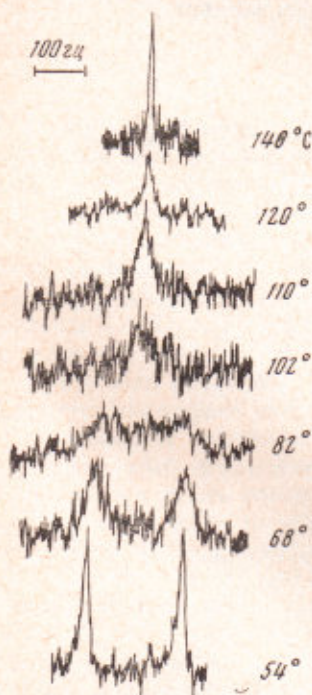


Рис. 3. Температурная зависимость спектров C<sup>13</sup> углеродов этилениминного цикла II (см. табл. 1)

Спектры II, III анализировались итерационным методом (<sup>10</sup>) по ABCD-типу при условии  $J_{AD} = J_{BC}$  и  $J_{AC} = J_{BD}$  (рис. 1). Параметры 100 Мгц спектров I, II (AMPX) и V, VI (ABMX) найдены методом «проб и ошибок» — сравнением теоретических спектров с экспериментальными (табл. 1). Для определения величины и знака  $J_{\text{гем}}$ , которая сильно зависит от характера N-заместителя (<sup>11</sup>), записаны 60 Мгц спектры II (рис. 2) и III (рис. 1). Если при 100 Мгц расщепление, соответствующее  $J_{\text{гем}}$ , очень мало, то при 60 Мгц в результате увеличения  $J/\Delta\nu$  в ABCD-спектре эта маленькая константа дает расщепление в комбинации с другими, значительно большими. Критическая зависимость характера спектра от  $J_{\text{гем}}$  (рис. 2) позволяет надежно определить ее величину и знак. Таким образом удалось найти точные значения констант с.с.в. протонов этилениминового цикла, в отнесении которых из спектра AA'BB' имелись ошибочные данные ( $J_{\text{цис}}$  3,0,  $J_{\text{транс}}$  1,0,  $J_{\text{гем}}$  6,0 гц (<sup>8</sup>)). Однозначное отнесение этих констант проведено недавно по спектрам C<sup>13</sup>N сателлитов. Однако известные экспериментальные трудности здесь обуславливают низкую точность определения  $J_{\text{цикл}}$  ( $\pm 0,2$  гц) (<sup>9</sup>).



Сигналы от протонов цикла I, II, V при повышении температуры сливаются в синглет. Винальная неэквивалентность исчезает, так как при быстрой инверсии азота эффективное направление связи N—R совпадает с осью симметрии цикла.

По спектрам  $C^{13}$  II (на природном содержании изотопа, см. табл. 1) обнаружена неэквивалентность ядер  $C^{13}$  цикла ( $\Delta\nu$  5 м.д.), температурная зависимость спектров  $C^{13}$  (рис. 3) может служить эффективным методом исследования инверсии азота в подобных соединениях.

Авторы благодарны коллективу лаборатории я.м.р. химического факультета МГУ за предоставленную возможность работы на спектрометре С-60-НЛ и за помощь в записи  $C^{13}$ -спектров, а также К. П. Нестеровой за качественную запись 100 Мгц спектров.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
21 V 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Трехчленные циклы XI, сообщение X см.: Р. Г. Костяновский, А. А. Фомичев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2079; 1970, № 9. <sup>2</sup> В. Ф. Быстров, Р. Г. Костяновский и др., Оптика и спектроскопия, 19, в. 2, 247 (1965). <sup>3</sup> Р. Г. Костяновский, О. А. Паньшин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 567. <sup>4</sup> S. R. Jons, J. A. Lamberton, Chem. Commun., № 19, 458 (1965). <sup>5</sup> S. J. Brois, J. Am. Chem. Soc., 89, 4242 (1967). <sup>6</sup> И. Л. Кнуниязц, Ю. А. Чебурков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1961, 1057. <sup>7</sup> Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, 1, М., 1968. <sup>8</sup> H. Saito, K. Nukada, T. Kobayashi, J. Am. Chem. Soc., 89, 6605 (1967). <sup>9</sup> T. Yonezawa, I. Morishima, J. Mol. Spectry, 27, 210 (1968). <sup>10</sup> А. А. Фомичев, ЖСХ, 9, 700 (1968). <sup>11</sup> А. А. Фомичев, И. И. Червин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 729. <sup>12</sup> Р. Г. Костяновский, В. Ф. Быстров, ДАН, 148, № 4, 839 (1963). <sup>13</sup> G. Vestian, Ann., 566, 240 (1950). <sup>14</sup> Р. Г. Костяновский, О. А. Южакова, В. Ф. Быстров, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1666. <sup>15</sup> G. E. Maciel, G. B. Savitsky, J. Phys. Chem., 69, 3925 (1965).