

УДК 543.422.25 + 541.621

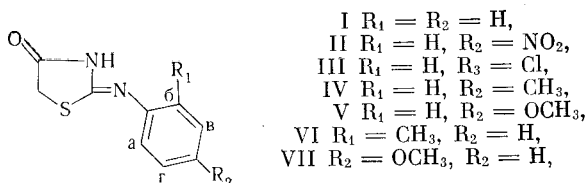
ХИМИЯ

А. П. ЕНГОЯН, Т. Ф. ВЛАСОВА, Ю. Н. ШЕЙНКЕР, И. И. ЧИЖЕВСКАЯ

КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ФЕНИЛИМИНОТИАЗОЛИДИН-4-ОНА

(Представлено академиком М. И. Кабачником 7 IX 1972)

Изучение п.м.р. спектров некоторых производных 2-фенилиминотиазолидин-4-она I—VII в широкой температурной области (–60 – +100°)



показало сильную зависимость формы сигналов протонов и заместителей фенильного кольца от температуры. Например, для соединения II при комнатной температуре наблюдается один размытый усредненный сигнал для протонов *a* и *b* и дублет для протонов *c* и *d* (рис. 1)*. С увеличением температуры широкий сигнал превращается в дублет, компоненты которого постепенно сужаются. Таким образом, при высоких скоростях обмена наблюдаются в первом приближении два дублетных сигнала — один от протонов в положениях *a* и *b*, другой — от протонов *c* и *d*. Спектр имеет вид, типичный для четырехспиновой системы AA₂BB₂, что характерно для пара-дизамещенных бензола с различными заместителями.

При понижении температуры усредненный сигнал *a*- и *b*-протонов расщепляется на два дублета и проявляется некоторое различие между двумя *c*- и *d*-протонами, выражающееся в слабом расщеплении их сигналов. Система переходит в систему ABCD, причем спектры в первом приближении можно рассматривать как отвечающие изолированным системам A₁B₁ и A₂B₂ при B₁, относительно близком к B₂.

Спектры *n* — Cl-производного III (рис. 1Б) аналогичны спектрам II с той разницей, что при высоких температурах усредненный сигнал *a*- и *b*-протонов совпадает по значению х.с. с сигналом протонов *c* и *d*, в результате чего наблюдается один узкий синглетный сигнал. Температурные изменения спектров указывают на наличие в исследуемых веществах по крайней мере двух молекулярных форм, находящихся между собой в равновесии, причем скорость перехода из одной формы в другую возрастает с ростом температуры. В рассматриваемом случае появление разных форм может быть вызвано таутомерией, син-антиизомерией или конформационной изомерией, обусловленной заторможенным вращением фенильной группы вокруг связи N—Ph.

В работе (1) было показано, что таутомерное равновесие в производных 2-фенилиминотиазолидин-4-она сильно сдвинуто в сторону имино-формы (до 96,5—99,7% в случае акцепторных заместителей в ароматическом ядре). Содержание имино-формы растет с увеличением полярности растворителя (1, 2).

* Спектры сняты на приборе С-60 (JEOL, Япония) в дейтеродиметилформамиде, внутренний стандарт — тетраметилсилан.

Наши измерения проводились в весьма полярном растворителе диметилформамиде, поэтому можно считать, что при наличии в фенильном кольце электроакцепторных заместителей мы имели дело практически с одной имино-формой. Для соединений с донорными заместителями наблюдались совершенно аналогичные изменения спектров, что указывает на опре-

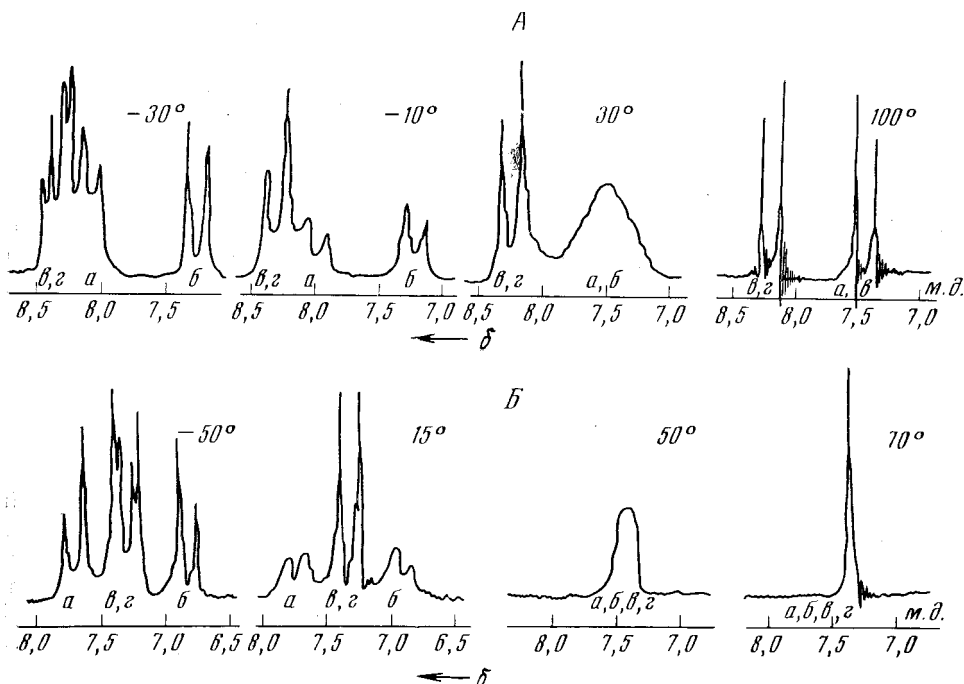


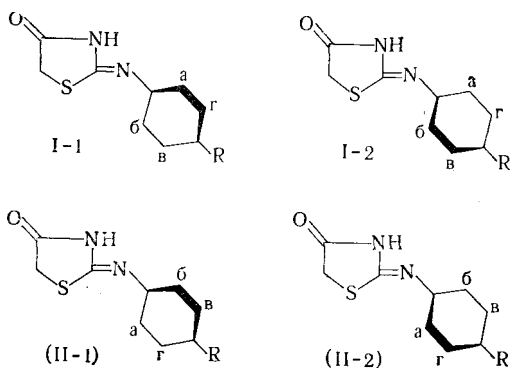
Рис. 1. Сигналы ароматических протонов в спектрах 2-*n*-нитрофенилиминотиазолидин-4-она (А) и 2-*n*-хлорфенилиминотиазолидин-4-она (Б)

деляющую роль имино-формы и в этом случае. Против таутомерии, как причины наблюдаемых эффектов, говорят также сильно выраженная зависимость скорости превращения от температуры, одинаковое содержание молекулярных форм в соединениях с разными пара-заместителями в фенильном ядре, отсутствие изменения химических сдвигов протонов CH_2 -групп тиазолидинового кольца в двух различных формах (наблюдаемых раздельно при низких температурах).

Син-антиизомерия не согласуется с характером наблюдаемых в спектрах мультиплетов. При наличии син-антиизомерии при низких температурах следовало ожидать наложения спектров двух систем ABCD (при отсутствии вращения $\text{N}-\text{Ph}$) или двух систем AA_1BB_1 (при наличии свободного вращения). Как уже указывалось выше, в этих условиях спектр отвечает одной системе ABCD. Далее, маловероятно, чтобы син- и антиизомеры были бы в одинаковой степени энергетически выгодны, вместе с тем в спектрах интенсивности сигналов, отвечающих разным формам, одинаковы. Наконец, в низкотемпературных спектрах в соединениях с $n-\text{CH}_3$ - и $n-\text{OCH}_3$ -группами не наблюдается расщепления или уширения сигналов этих групп. Построение молекулярных моделей указывает на крайнюю невыгодность син-формы, вследствие сильных стерических препятствий между ароматическими протонами и NH -группой тиазолидинового кольца. Поэтому можно полагать, что исследуемые соединения существуют в виде антиформы.

Наблюдаемые в спектрах закономерности могут быть полностью объяснены конформационной изомерией, обусловленной заторможенным вращением фенильного ядра вокруг связи $\text{C}-\text{N}$ в антиформах соединений.

В литературе имеются данные о выходе фенильного кольца в азометинах из плоскости остальной части молекулы за счет $n-\pi$ -сопряжения (³, ⁴). С этой точки зрения исследуемые соединения могут быть представлены четырьмя конформационными состояниями I-1, I-2, II-1, II-2.



При отсутствии заместителей в орто- и мета-положениях ароматического кольца все состояния энергетически равноценны. Времена жизни таких конформационных состояний, а следовательно, интенсивности сигналов $a-\delta$ будут равны, что и наблюдается при низких температурах для незамещенного и пара-замещенных производных. При повышении температуры время жизни состояний уменьшается и система переходит от типа ABCD к типу AA_1BB_1 . Для рассматриваемых конформеров экранирование протонов групп CH_2 тиазолидинового цикла, а также $n-CH_3$ - или $n-OSCH_3$ -групп в соответствующих производных должно оставаться неизменным, что и наблюдается в эксперименте.

Введение орто-заместителей нарушает энергетическую эквивалентность состояний I и II из-за различия в стерическом взаимодействии заместителя с пятичленным циклом. Действительно, в спектрах VI и VII отношения интенсивностей сигналов метильной и метоксильной групп в двух конформациях равны соответственно 1 : 10 и 1 : 2.

Использование данных о ширине резонансных сигналов протонов a и $б$ (в соединениях II и III) и CH_3 и $OSCH_3$ (в VI и VII) позволило нам оценить величины барьеров вращения фенильного ядра вокруг связи $C-N$ для этих соединений. Для расчета применялась формула Пьетта и Андерсона (⁵). Вклад в ширину линий, обусловленный собственным временем поперечной релаксации T_2 , определялся по ширине линии стандартного вещества CH_2Cl_2 ($\delta = 5,21$ м.д.). Обработка данных проводилась по методу наименьших квадратов; вычисленные значения барьеров: для соединения II $E_a = 21,2$; III 16,6; VI 9,2; для VII $E_a = 12,5$ ккал/моль. Как следует из этих данных, наиболее высокое значение барьера вращения наблюдается для нитропроизводного, что обуславливается сильным акцепторным характером группы NO_2 , вовлекающей свободную электронную пару азота в сопряжение с π -электронами фенильного ядра. Понижение барьеров при переходе к соединениям с более электронодонорными заместителями согласуется с представлением о понижении порядка связи $C=N$, т. е. об уменьшении $n-\pi$ -взаимодействия в этом ряду соединений.

Всесоюзный научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт им. С. Орджоникидзе
Москва

Поступило
30 VIII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Ю. Вьюнов, А. И. Гинак и др., Матер. Всесоюз. конфер. по исследованию строения органических соединений физическими методами, Казань, 1971, стр. 301.
- ² Ю. Н. Шейнкер, Е. М. Переслени, ЖФХ, **35**, 2623 (1961).
- ³ V. I. Minkin, Tetrahedron, **23**, 3651 (1967).
- ⁴ N. Ebara, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 534 (1960).
- ⁵ L. H. Piette, W. A. Anderson, J. Chem. Phys., **30**, 899 (1959).