

УДК 547.7+541.63

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ФОМИЧЕВ, Р. Г. КОСТЯНОВСКИЙ

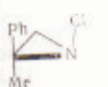
КОНСТАНТЫ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ (С.С.В.)
ПРОТОНОВ АЗИРИДИНОВОГО ЦИКЛА.
ТРЕХЧЛЕННЫЕ ЦИКЛЫ X

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 22 I 1971)

При ЭВМ-анализе спектров п.м.р. цис- и транс-N-хлор-2-метилазиридинов мы обнаружили, что константа $J_{\text{гем}}$ имеет отрицательный знак (^{1, 2}), вопреки сложившемуся представлению о том, что константы с.с.в. протонов азиридинового цикла — одного знака (³). Так, авторы работы (⁴) приходят к неверному заключению об увеличении $J_{\text{гем}}$ с ростом электрострикативности N-заместителя в азиридинах, исходя из ошибочных литературных данных по N-хлор-2-фенилазиридину ($J_{\text{гем}} + 3,3$ гц (⁵), нами найдено

Таблица 1

Константы с.с.в. протонов цикла

	Замещенные азиридины	$J_{\text{цис}}$	$J_{\text{транс}}$	$J_{\text{гем}}$	Тип спектра	Методы анализа сложных спектров *
I.	1-Et ₃ Si-2-Me	4,5	2,2	3,0	ABCX ₃	ЭВМ, ТК, 100 → 60
II.	1-трет.-Bu-2-COOMe	5,9	2,7	1,9	ABX	ЭВМ
III.	1-Me-2-COOMe	6,3	3,0	1,8	ABC	ЭВМ, ТК, 100 → 60
IV.	1-Br-2-COOMe	6,3	3,2	1,2	ABX	ЭВМ
V.	2-Ph	5,9	3,3	0,8	ABC	ЭВМ
VI.	1-CH(Ph)CH ₂ C(O)Me	7,2 * 5,6 **	4,1	0,5	ABCD	ЭВМ, 100 → 60
VII.	1-C(Me) ₂ CH ₂ C(O)Me-2-Me	6,0	3,5	≤ 0,5	ABCD ₂	ЭВМ
VIII.		4,6	3,2	≤ 0,4	AMXYZ	—
IX.	1-SO ₂ C ₆ H ₅ -2-Me	7,2	4,5	≤ 0,5	AMX	ЭВМ
X.	1-SO ₂ C ₆ H ₅ CH ₂ -2-Cl ₃	6,9	3,9	-0,9	AMX	ЭВМ, ТК
XI.	цис-1-Cl-2-Me	6,7	5,8	-2,8	ABCX ₃	ЭВМ, N ¹⁴
XII.	транс-1-Cl-2-Me	7,8	5,7	-3,0	ABCX ₃	ЭВМ, ТК, N ¹⁴ , 100 → 60
XIII.	1-Cl-2,2-(Me) ₂	—	—	-3,0	ABX ₃	10 → 60, N ¹⁴
XIV.		—	—	-3,0	ABX ₃	N ¹⁴
XV.		—	—	-3,3	ABX ₃	N ¹⁴
XVI.	1-Cl-2-Me	8,0	5,6	-3,4	ABC	ЭВМ, ТК, N ¹⁴
XVII.	1-Br-2-Me	7,4	5,5	-3,4	ABCX ₃	ЭВМ, N ¹⁴
XVIII.	1-Br-2,2-(CF ₃) ₂	—	—	-3,6	ABX ₂ Y ₃	ЭВМ
XIX.	1-F-2-CF ₃ -2-CF ₂ NF ₂	—	—	-6,5	ABXY ₃	—
XX.	1-F-2,2-(CF ₃) ₂	—	—	-6,8	ABXY ₂ Z ₂	—

* ТК — тиклинг — эксперименты двойного гомоядерного резонанса со слабым 2-м в. ч. полем; 100 → 60 — одновременный анализ на 100, так и 60 Мгц спектров на ЭВМ; N¹⁴-спектры снимались с разницей от N¹⁵ (гетероядерный двойной резонанс).

** Для цис-протонов по отношению к N-заместителю.

*** Для транс-протонов.

—3,2 гц⁽⁹⁾). При ЭВМ-анализе спектра этого соединения авторы⁽⁷⁾ а priori полагают, что $J_{\text{гем}}$ и $J_{\text{вин}}$ имеют один знак и в результате получают значение $J_{\text{гем}} + 2,9$ вместо —3,2 гц.

В данном сообщении приведены результаты определения на ЭВМ и экспериментами двойного гомоядерного резонанса величин и относительных знаков констант с.с.в. протонов цикла для различных азиридинов (табл. 1). Мы нашли, что величина $J_{\text{гем}}$ слабо зависит от характера заместителя в положении 2 (сравни XII — XVI или XVII, XVIII) и критически от N-заместителя. В случае электроотрицательных N-заместителей величина $J_{\text{гем}}$ уменьшается настолько, что изменяется ее относительный знак. Так, при переходе от заместителя Et_3Si к F амплитуда изменения $J_{\text{гем}}$ составляет 9,8 гц! Во всех исследованных N-алкилазиридинах $J_{\text{гем}} > 0$. Таким образом мы имеем редкий случай изменения относительного знака константы с.с.в. в пределах одного класса соединений.

Полученные данные согласуются с теоретическими представлениями о зависимости $J_{\text{гем}}^{\text{H-H}}$ метиленовой группы от характера заместителя при смежном атоме^(8,9). Более резкое изменение $J_{\text{гем}}$ в случае азиридинов по сравнению, например, с циклопропанами и эпоксидами⁽¹⁰⁾ объясняется, по-видимому, одновременным влиянием двух факторов: 1) непосредственным оттягиванием электроотрицательным заместителем электронов с антисимметричных м.о. группы CH_2 и 2) уменьшением перекрывания этих м.о. с орбиталью электроннои пары азота за счет понижения ее p-характера⁽¹¹⁾.

Аналогичное изменение $J_{\text{гем}}$ наблюдали также при переходе от 1,2-пропиленсульфида (—1,3 гц) к 1,2-пропиленсульфоксиду (—6,0 гц)⁽¹²⁾. Величина $J_{\text{вин}}$ зависит от характера 2-заместителя, однако значения $J_{\text{вин}}$ и $J_{\text{транс}}$ изменяются в значительно меньшем интервале, чем $J_{\text{гем}}$.

Интересно отметить, что независимо от характера заместителей в цикле $J_{\text{вин}}$ протонов в цис-положении к N-заместителю всегда на 1—2 гц больше, чем $J_{\text{вин}}$ транс-протонов (см. например VI, VIII, XI и XII табл. 1). Эту закономерность можно использовать как при отнесении сигналов в N-замещенных, так и при установлении конфигурации 1,2-дизамещенных азиридинов. Такое же значение имеет обнаруженное нами в случае N-галондазиридинов стереоспецифическое взаимодействие ядра N^{14} с протонами в транс-положении к N-заместителю⁽¹³⁾, см. также⁽⁷⁾.

На рис. 1, 2 и 2б приведены спектры двойного гетероядерного резонанса для XII и XIII. Уширение линий в области транс-протона пропадает, в результате пиковая интенсивность этих сигналов увеличивается. В XIII (рис. 1) становится хорошо видно расщепление компонент AB-спектра в квартеты из-за $J_{\text{H-гем-с-сн}}^{\text{транс}}$.

В случае оксазиранов также наблюдается стереоспецифическое взаимодействие ядра N^{15} с протоном цикла в транс-положении к N-заместителю⁽¹⁴⁾.

Для ряда 2-метилазиридинов мы определили величины и знаки (относительно $J_{\text{вин}}$) констант дальнего с.с.в.:

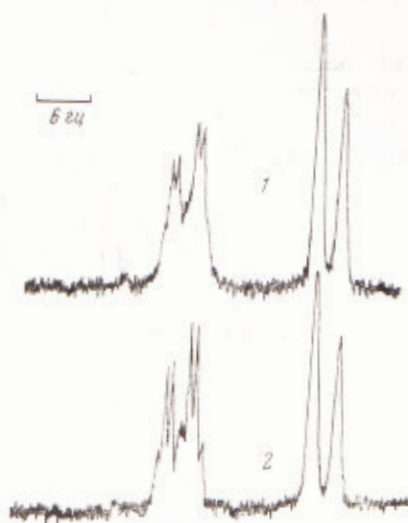


Рис. 1. Отнесение сигналов от протонов цикла в 2,2-диметил-N-хлоразирidine. 1 — нормальный спектр ц.м.р. метиленовых протонов, 2 — при сильном облучении на частоте я.м.р. N^{14}

Соединение	I	XII	XIII	XIV	XV
$J_{\text{цис}}^{\text{H-C-C-CH}_3}$	-0,25	-0,3	~0	~0	~0
$J_{\text{транс}}^{\text{H-C-C-CH}_3}$	+0,3	—	+0,7	+0,5	+0,9

При этом в случае N-галоидазиридинов спектры записывались в условиях развязки от ядра N^{14} (рис. 1, 2). Теоретические спектры $ABCD_2$ для I и XII (60 Мгц) оказались очень критичными к величинам $J_{\text{H-C-C-CH}_3}$, поэтому удалось найти их сравнением ряда рассчитанных спектров с экспериментом (рис. 2б, в, г, д).

При этом знак константы также легко устанавливался. Интересно, что изменения в огибающей сложного спектра (рис. 2в, г, д) оказываются в 2—3 раза больше, чем изменения соответствующей константы. Это позволяет определять ее вполне надежно. Для XIII—XV наблюдается стереоспецифичность дальнейшего взаимодействия, так как в спектрах проявляется только $J_{\text{H-C-C-CH}_3}^{\text{транс}}$.

Спектры п.м.р. 20—30% растворов соединений I—XX в CCl_4 или C_6H_6 снимались на спектрометрах HA-100 и C-60NL. Спектры анализировались на ЭВМ М-20⁽¹⁵⁾. Для отнесения линий проводились эксперименты двойного резонанса (тиклинг) как на 60, так и на 100 Мгц. Для более точного анализа спектры N-галоидазиридинов снимались на приборе C-60NL в условиях развязки от ядра N^{14} .

N-Хлор-2-метил-2-фенилазиридин (XIV, XV). К 0,7 г 2-метил-2-фенилазиридина добавляли 0,7 г трет.-бутилгипохлорита. После доведения смеси до комнатной температуры летучие продукты отгоняли в вакууме и остаток перегоняли, выход 0,67 г (76%), т. кип. 53° (0,5 мм рт. ст.).

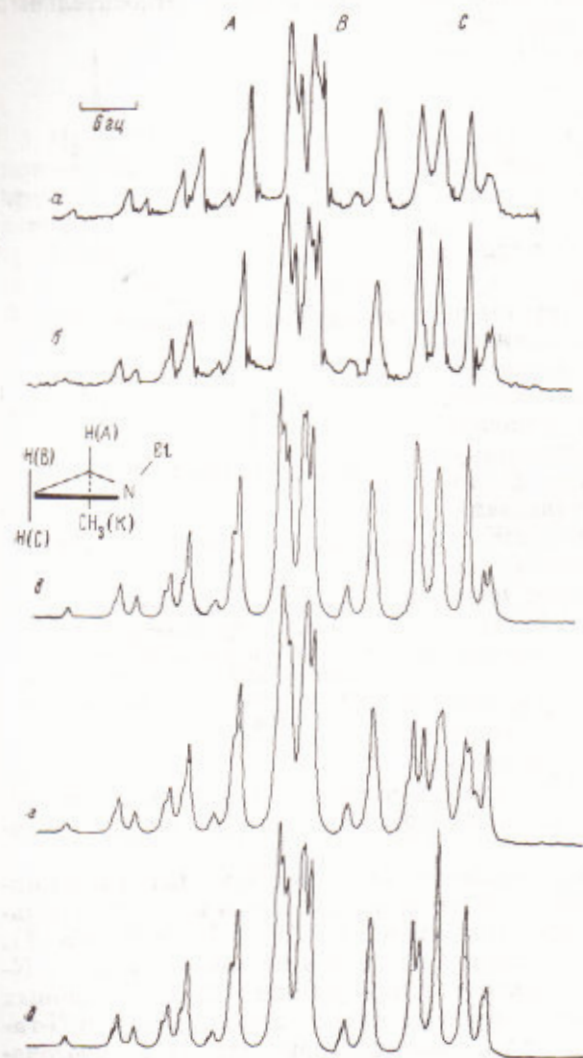


Рис. 2. Область спектра протонов азиридинового цикла в XII. а — нормальный спектр, б — при сильном облучении на частоте резонанса N^{14} ; в, г, д — ABC-часть теоретических спектров $ABCD_2$ при $J_{CD} = -0,3$ гц (в), $+0,3$ (г) и $0,0$ (д)

По спектру п.м.р. соотношение изомеров цис : транс = 7 : 3 (атом Cl по отношению к группе CH_3).

Метилловый эфир N-трет.-бутилазиридин-2-карбоновой кислоты (II). Подобно III и IV получен по⁽¹⁶⁾. Выход 15 г (60%), т. кип. 34—36° (1 мм).

Авторы выражают благодарность коллективу лаборатории я.м.р. химического факультета МГУ за предоставленную возможность работы на приборе С—60НЛ и за помощь при снятии спектров двойного гомо- и гетероядерного резонанса.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Г. Костяновский, А. А. Фомичев и др., ДАН, 195, 406 (1970).
² А. А. Фомичев, И. И. Червин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 729; R. G. Kostyanovsky, Z. E. Samojlova, I. I. Tchervin, Tetrahedron Letters, № 9, 719 (1969). ³ O. C. Dermer, G. E. Ham, Ethyleneimine and other Aziridines, N. Y.—London, 1969, p. 100. ⁴ M. Ohtsuru, K. Tori, J. Mol. Spectry, 27, 296 (1968).
⁵ S. J. Brois, Tetrahedron Letters, № 42, 5113 (1966). ⁶ Р. Г. Костяновский, А. А. Фомичев, В. М. Новиков, ЖСХ, 12, № 4 (1971). ⁷ H. Paulsen, W. Greve, Chem. Ber., 103, 486 (1970). ⁸ J. A. Pople, A. A. Bothner-By, J. Chem. Phys., 42, 1339 (1965). ⁹ G. E. Maciel, J. M. McIver et al., J. Am. Chem. Soc., 92, 4151 (1970). ¹⁰ K. L. Williamson, C. A. Lanford, C. R. Nicholson, J. Am. Chem. Soc., 86, 762 (1964). ¹¹ H. A. Bent, Chem. Rev., 61, 275 (1961).
¹² M. Otsuru, K. Tori, M. Fukuyama, Tetrahedron Letters, № 33, 2877 (1970).
¹³ А. А. Фомичев, Р. Г. Костяновский, А. А. Борисенко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2415. ¹⁴ D. M. Jerina, D. R. Boyd et al., Tetrahedron Letters, № 18, 1483 (1970). ¹⁵ А. А. Фомичев, ЖСХ, 9, 700 (1968). ¹⁶ В. К. Антонов, А. Я. Берлиц, ЖОХ, 30, в. 1, 151 (1960).