

А. А. ФОМИЧЕВ, Р. Г. КОСТЯНОВСКИЙ, И. А. ЗОН, И. М. ГЕЛЛА,  
К. С. ЗАХАРОВ, В. И. МАРКОВ

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИЙ ЧЕТЫРЕХЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ МЕТОДОМ Я.М.Р.

### 1,2-ДИЗАМЕЩЕННЫЕ АЗЕТИДИНЫ И 2-МЕТИЛОКСЕТАН

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 9 VIII 1971)

Конформации незащенных четырехчленных циклов детально изучены методами длинноволновой и-к. и микроволновой спектроскопии. Потенциальная функция неплоских колебаний этих молекул имеет два минимума, и в нижних колебательных состояниях цикл некомпланарен (<sup>1-3</sup>). Исключением является молекула оксетана, где очень низкий барьер для плоского состояния ( $15\text{ см}^{-1}$ ) лежит на  $12\text{ см}^{-1}$  ниже основного колебательного уровня и поэтому цикл считают эффективно плоским (<sup>3</sup>). Столь малую величину барьера в оксетане можно объяснить сильным угловым напряжением в цикле из-за меньшей, по сравнению с C—N и C—C, длиной связи C—O (<sup>3-5</sup>), а также уменьшением торсионного взаимодействия при замене  $\text{CH}_2$ - или NH-группы на атом кислорода. При несимметричном замещении одна из конформаций цикла станет более заселенной и поэтому при измерении методами с характеристическим временем много большим периода неплоских колебаний (например, методом я.м.р.) мы должны наблюдать эффективный угол излома цикла  $\theta$  (рис. 1). Однако можно назвать только несколько работ по азетидинам и оксетанам, где спектрам я.м.р. сделаны лишь качественные оценки угла  $\theta$  (<sup>6-8</sup>).

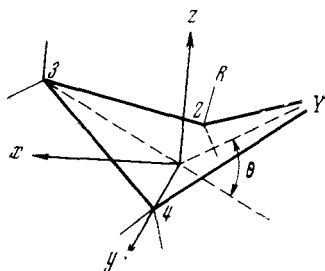


Рис. 1

N-хлор-2-фенил-, 2-фенил- и N-хлор-2-метилазетидинов и 2-метилоксетана: I. Y = Cl, R = Ph; II. Y = NH, R = Ph; III. Y = NCl, R = Me; IV. Y = O, R = Me.

Протоны цикла представляют сильно связанную систему ABCDE (рис. 2, 3). Анализ спектра III (рис. 2) удалось провести только в условиях спин-спиновой развязки от метильных протонов. Значения констант спин-спинового взаимодействия (к.с.с.в.) в I—III (табл. 1) определялись сначала грубо по соответствующим расщеплениям линий, а затем уточнялись сравнением ряда спектров, рассчитанных на ЭВМ (<sup>9</sup>), с экспериментальными. К.с.с.в. через две и три связи (<sup>2</sup>J, <sup>3</sup>J) для IV были заимствованы из (<sup>10</sup>), но мы впервые определили величины и знаки всех <sup>4</sup>J в 2-метилоксетане. Для этого спектры записывались при разрешении около 0,1 гц со скоростью 0,01 или 0,02 гц/сек (рис. 3). Знак <sup>4</sup>J по отношению к вицинальным к.с.с.в. определялся по результатам тиклинг-экспериментов (<sup>11</sup>) после расчета ABCDEF<sub>3</sub>-спектров на ЭВМ и отнесения экспериментальных линий к энергетической диаграмме (<sup>12</sup>). Например, серия спектров 1—4 (рис. 3) показывает, что константы  $J_{DF}$  и  $J_{EF}$  одного знака, а серия 5—7 (рис. 3), что константа  $J_{AB}$  имеет отрицательный знак по отношению к вицинальным к.с.с.в. Знаки  $J_{AB}$  и  $J_{AC}$  в I и II установлены тиклингом на системе ABCDE. Знаки J в III специально не исследовались, а были выбраны по аналогии с I и II.

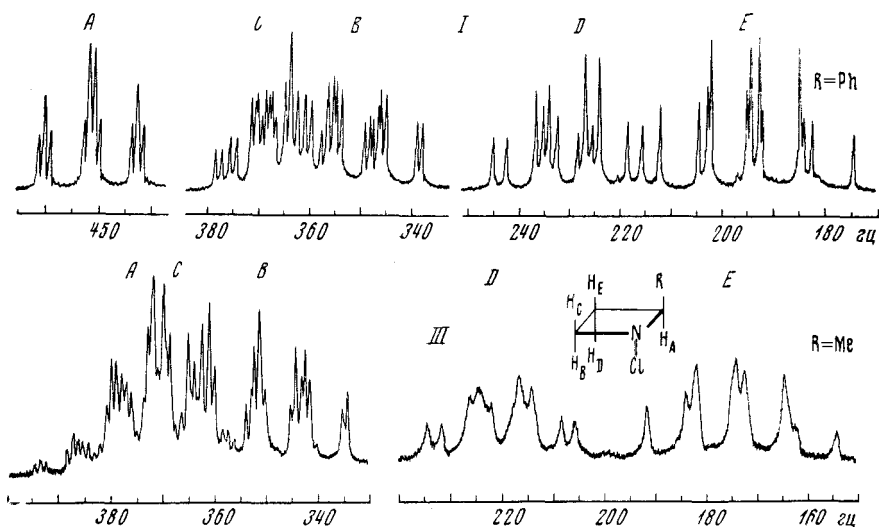


Рис. 2. Спектры протонов цикла I и III при 100 Мгц, А — часть спектра I записана при сильном облучении на частоте фенильных протонов

Угол псевдovoращения  $\varphi$  мы определяли по значениям вицинальных к.с.с.в. между протонами при атомах С-3 и С-4 (фрагмент BCDE). Рассмотрим, какие значения этих констант следует ожидать, если имеет место зависимость Карплуса (<sup>13</sup>).

$$J(\Psi) = \begin{cases} a_0 \cos^2 \Psi & 0 \leq \Psi \leq 90^\circ, \\ a_{180} \cos^2 \Psi & 90^\circ \leq \Psi \leq 180^\circ, \end{cases} \quad (1)$$

где  $a_0$  и  $a_{180}$  постоянные коэффициенты, а  $\Psi$  — двугранный угол между взаимодействующими протонами. Кривая зависимости (1) показана на рис. 4. Для протонов фрагмента BCDE имеем:

$$J_{CE} = a_0 \cos^2 \varphi; J_{BE} = a_{180} \cos^2(\alpha + \varphi); J_{FD} = a'_0 \cos^2 \varphi; J_{CD} = a'_{180} \cos^2(\alpha - \varphi), \quad (2)$$

где  $\varphi$  — угол поворота по связи С—С, а  $\alpha$  — проекция угла Н—С—Н на плоскость, перпендикулярную к этой связи.

Таблица 1

Константы спин-спинового взаимодействия протонов цикла (в гц) и эффективный угол излома цикла

| Соединение * | AD<br>цис | AE<br>транс | BD<br>цис | BE<br>транс | CE<br>цис | CD<br>транс | BC<br>гем | DE<br>гем | Дальние |       | $\theta^\circ$ |
|--------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-----------|---------|-------|----------------|
|              |           |             |           |             |           |             |           |           | AB      | AC    |                |
| I            | 8,5       | 9,4         | 8,6       | 10,3        | 7,7       | 2,4         | -7,1      | -10,1     | -1,1    | -1,3  | 21             |
| II           | 8,0       | 8,4         | 7,8       | 9,4         | 8,5       | 3,5         | -6,6      | -10,6     | -0,4    | -0,8  | 15             |
| III **       | 8,3       | 9,3         | 8,4       | 10,8        | 7,6       | 2,7         | -7,2      | -10,0     | -0,8    | -1,3  | 20             |
| IV ***       | 7,43      | 6,86        | 8,30      | 7,77        | 8,93      | 5,61        | -5,79     | -10,77    | -0,40   | -0,20 | 5              |

\* Соединение I получено по (<sup>15</sup>); II и 2-метилазетидин (V) синтезированы по (<sup>16</sup>); III из V хлорированием N-хлор-сукцинимидом в абс. эфире (т. кип. 32–33°, выход 40%); IV получено по (<sup>19</sup>).

\*\* Для III  $J_{AF} = 6,0$  гц.

\*\*\* Для IV  $J_{AF} = 6,2$ ;  $J_{EF} = -0,53$ ;  $J_{DF} = -0,15$  гц.

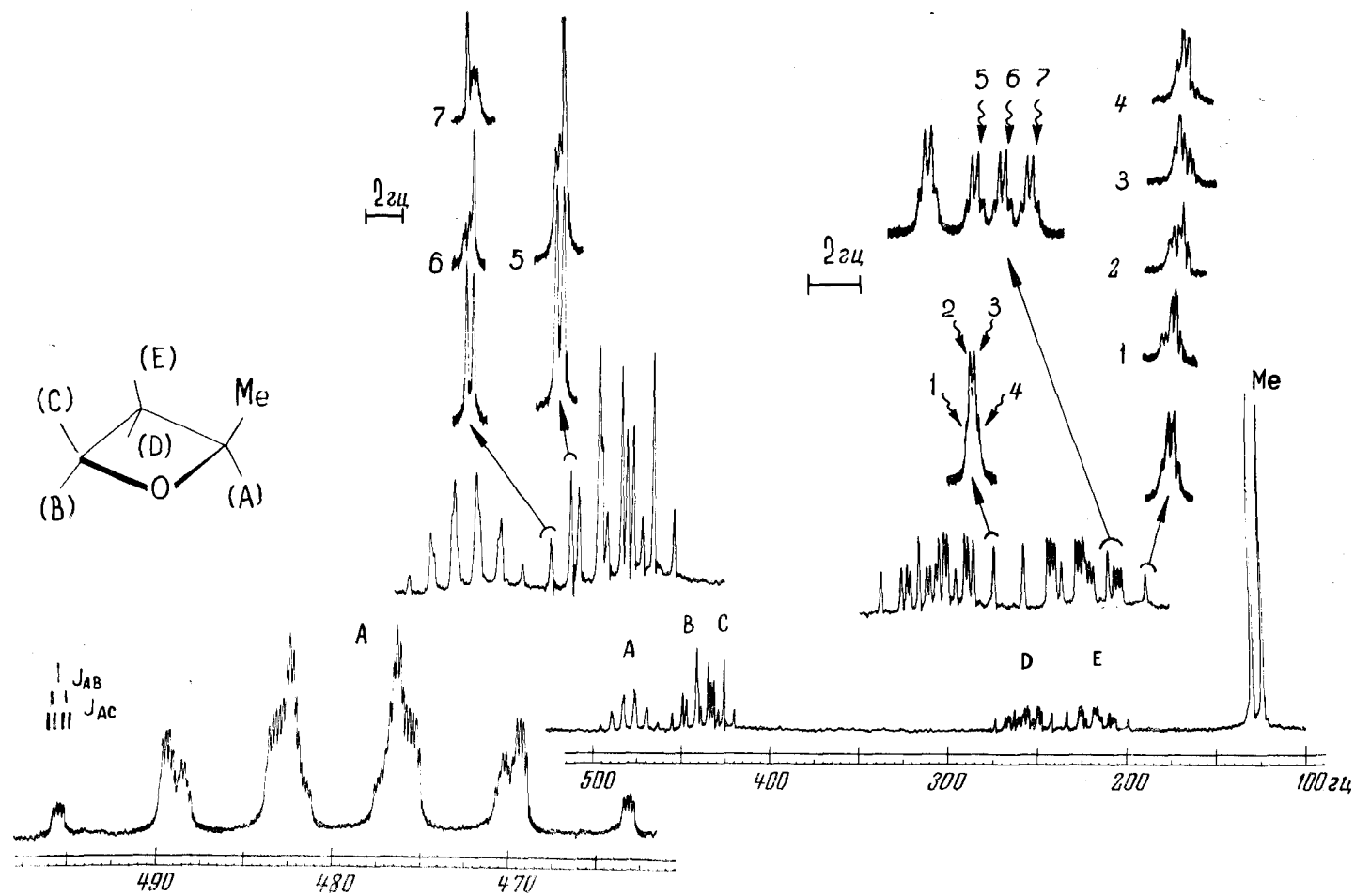


Рис. 3. Спектр IV при 100 МГц и тиклинг

С увеличением  $\varphi$  обе цис-константы уменьшаются так, что их отношение остается постоянным, а транс-константы будут отличаться друг от друга тем больше, чем больше угол  $\varphi$  (рис. 4). Для плоского цикла ( $\varphi = 0$ ) транс-константы BE и CD примерно равны, потому что в обоих случаях взаимодействуют протоны, лежащие по разные стороны цикла. Например, в исследованных нами <sup>(14)</sup> цис- и транс-N-хлор 2-метилазиридинах  $J_{\text{транс}}$  между протонами плоского трехчленного цикла почти не различаются и равны 5,8 и 5,7 гц соответственно. Поэтому можно принять  $a_{180} = a'_{180}$  и из отношения  $J_{\text{BE}}/J_{\text{CD}}$  определить угол  $\varphi$ :

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{b-1}{b+1} \operatorname{tg} (\alpha - 90^\circ), \quad (3)$$

где  $b = \sqrt{J_{\text{BE}}/J_{\text{CD}}}$ . Из (3) можно вычислить и угол  $\theta$ . Мы приняли, что все исследованные молекулы имеют сходное строение, а именно: угол Н—С—Н равен  $110^\circ$  <sup>(3)</sup>, цикл считался согнутым по диагонали квадратом, а плоскость, в которой лежат три соседних скелетных атома цикла, является биссектральной для угла Н—С—Н при центральном атоме. Тогда  $\varphi$  и  $\theta$  связаны соотношением  $\sqrt{2} \operatorname{tg} (\theta/2) = \operatorname{tg} \varphi$ , и, учитывая (3),

$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{b-1}{b+1} \operatorname{tg} (\alpha - 90^\circ). \quad (4)$$

Наши результаты (табл. 1) хорошо согласуются с данными других методов. Так, угол  $\theta$ , определенный методом рентгеноструктурного анализа, в кристаллах азетидин-2-карбоновой кислоты равен  $11^\circ$  <sup>(15)</sup>, а в четвертичных азетидин-3-олах  $14^\circ$  <sup>(4)</sup> — нами найдено для 2-фенилазетидина  $15^\circ$ . Контрольный расчет по формуле (4) для анемонина, где известны из литературы <sup>(16)</sup> как к.с.с.в. протонов  $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ -фрагмента, так и результаты рентгеноструктурного анализа кристаллов ( $\theta = 28^\circ$ ), дал хорошее согласие ( $\theta_{\text{выч}} = 23^\circ$ ). По расчету подтверждены вполне ясные общие тенденции, например то что в сходных соединениях оксетановый цикл более плоский, чем азетидиновый, и что замена водорода на хлор увеличивает угол излома азетидинового цикла.

Авторы благодарны за помощь В. И. Шейченко, В. Т. Александяну и сотрудникам лаборатории я.м.р. Института химической физики АН СССР.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
9 VIII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> T. Ueda, T. Shimanouchi, J. Chem. Phys., 49, 470 (1968). <sup>2</sup> L. A. Gargiera, R. C. Lord, J. Chem. Phys., 51, 2735 (1969). <sup>3</sup> S. I. Chan, J. Zinn, W. D. Gwinn, J. Chem. Phys., 34, 1319 (1961). <sup>4</sup> E. L. McGandy, H. M. Berman et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 6173 (1969). <sup>5</sup> R. C. Lord, B. P. Stoicheff, Canad. J. Phys., 40, 725 (1962). <sup>6</sup> H. Booth, in: Progress in NMR Spectroscopy, 5, Oxford, 1970, p. 149. <sup>7</sup> E. Doomes, M. H. Cromwell, J. Org. Chem., 34, 310 (1969). <sup>8</sup> Ю. Ю. Самитов, А. В. Богатцкий, Г. А. Филип, ДАН, 192, 138 (1970). <sup>9</sup> А. А. Фомичев, ЖСХ, 9, 700 (1968). <sup>10</sup> J. Jokisaari, Zs. Naturforsch., 26a, 136 (1971). <sup>11</sup> R. Freeman, W. A. Anderson, J. Chem. Phys., 37, 2053 (1962). <sup>12</sup> Ю. А. Устынюк, Н. М. Сергеев и др., ЖСХ, 12, 938 (1971). <sup>13</sup> S. Sternhell, Quart. Rev., 23, 236 (1969). <sup>14</sup> А. А. Фомичев, Р. Г. Костяновский, ДАН, 199, 1110 (1971). <sup>15</sup> H. M. Berman, E. L. McGandy et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 6177 (1969). <sup>16</sup> I. Fleming, D. H. Williams, Tetrahedron, 23, 2747 (1967). <sup>17</sup> Р. Г. Костяновский, И. М. Гелла, Х. Хафизов, Изв. АН СССР, сер. хим., 893 (1971). <sup>18</sup> W. R. Vaughan, R. S. Klonovski et al., J. Org. Chem., 26, 138 (1961). <sup>19</sup> Н. И. Шуйкин, М. Барток, Б. Козма, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 878.

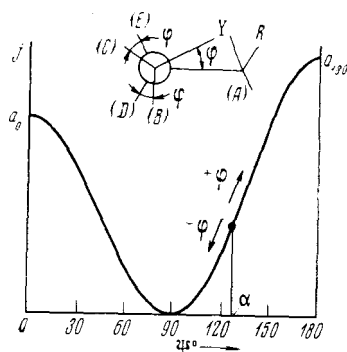


Рис. 4. Определение эффективного угла излома цикла по зависимости Карплуса для протонов цикла при C-3 и C-4