

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ 1,3-ДИГЕТЕРОАНАЛОГОВ ЦИКЛОАЛКАНОВ МЕТОДОМ ПМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Ф. Н. ЛАТЫПОВА, В. В. ЗОРИН, П. А. КРАСУЦКИЙ

Нефтяной институт, Уфа

Н. А. КАРАХАНОВА

Кафедра химии нефти и органического катализа университета им. М. В. Ломоносова, Москва

Й. АПЬОК, М. БАРТОК

Кафедра органической химии университета им. Агиллы Йожефа, Сегед

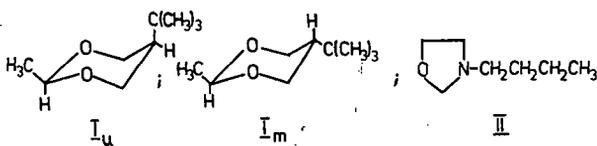
(Поступило в редакцию 6 декабря 1982 г.)

Изучено комплексообразование $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$ с 1,3-дигетероциклоалканами и определена связь строения с характером комплексообразования.

Комплексообразование 1,3-дигетероаналогов циклоалканов ранее изучалось методами ИК-спектроскопии [1, 2], что позволило установить строение Н-комплексов простейших циклических ацеталей. Однако однозначная информация о характере комплексообразования стереоизомерных 1,3-диоксациклов и 1,3-оксазолидинов получена не была.

В настоящей работе нами исследовалось комплексообразование индивидуальных цис- и транс-изомеров 2-метил-5-трет-бутил-1,3-диоксанов (I_ц и I_т) и 3-бутил-1,3-оксазолидина (II) методом ПМР-спектроскопии с использованием в качестве электрофильного реагента $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$ [3].

Соединения I_ц и I_т были получены и разделены методами, описанными в работе [4], и положения металлической и трет-бутильной групп было установлено по спектрам ПМР в соответствии с анализом, данным в работе [5].



Вещество II было получено конденсацией N-бутил-β-оксиэтил-аминa с параформом [6].

Из ПМР-спектров ацеталей I_ц и I_т, зарегистрированных в CCl_4 в присутствии $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$, следует, что с увеличением концентрации последнего имеет место смещение всех сигналов протонов в слабое поле (Рис. 1, 2) и на-

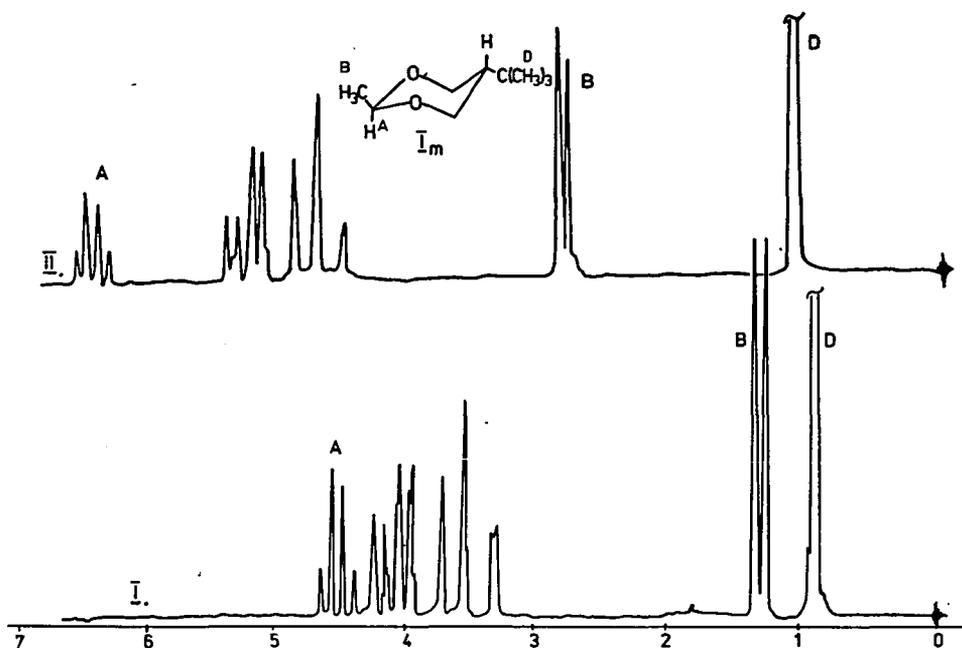


Рис. 1. I. ПМР-спектр транс-2-метил-5-т. бутилдиоксана-1,3 (CCl_4)
 II. ПМР-спектр транс-2-метил-5-т. бутилдиоксана-1,3 в присутствии $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$.

$$\text{Соотношение } \frac{[\text{Eu}(\text{ДПМ})_3]}{[\text{субстрат}]} = 0,15$$

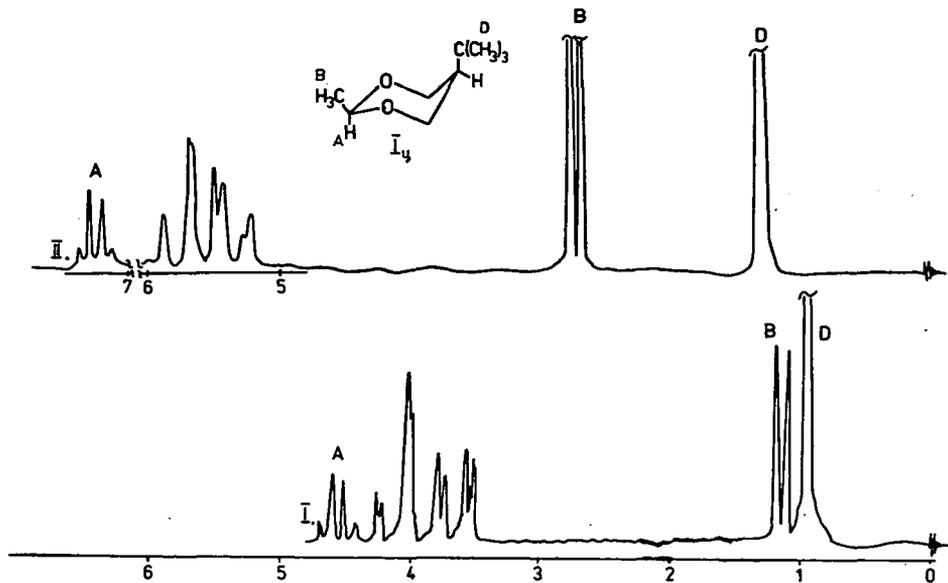
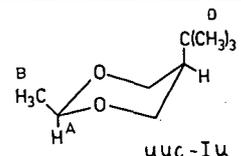
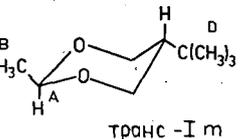


Рис. 2. I. ПМР-спектр цис-2-метил-5-т. бутилдиоксана-1,3 (CCl_4)
 II. ПМР-спектр цис-2-метил-5-т. бутилдиоксана-1,3 в присутствии $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$.

$$\text{Соотношения } \frac{[\text{Eu}(\text{ДПМ})_3]}{[\text{субстрат}]} = 0,15$$

Таблица I

Соединения	ЛИС, δ , м. д.		
	$2H_A$	$3H_B$	ϕH_D
 <p>цис - Iц</p>	23,3	13,4	3,0
 <p>транс - Iт</p>	11,3	10,7	1,3

блюдается линейная зависимость химического сдвига (δ , м. д.) от соотношения $\frac{[Eu(DPM)_3]}{[субстрат]}$ (рис. 3). Из величин лантаноидных индуцированных сдвигов

(ЛИС), полученных экстраполяцией линейных участков зависимостей $\delta = f\left(\frac{[Eu(DPM)_3]}{[субстрат]}\right)$ до соотношения $\frac{[Eu(DPM)_3]}{[субстрат]} = 1$ видно, что протоны цисизомера (Iц) испытывают больший ЛИС, чем аналогичные группы в изомере Iт. Для метиновых групп (Ac и At) и метильных групп (Bц и Bт) ЛИС максимален (табл. I), тогда как для протонов трет-бутильного фрагмента (Dц и Dт) ЛИС значительно меньше.

Разница в ЛИС для протонов A и D в изомерах Iц и Iт весьма значительна, тогда как ЛИС для групп Bц и Bт практически одинаковы. Эти результаты свидетельствуют о том, что при координации $Eu(DPM)_3$ с атомами кислорода, трет-бутильная группа в S^5 -аксиальном положении соединения Iц находится значительно ближе к электрофильному центру, чем экваториальная трет-бутильная группа в изомере Iт. Существенное увеличение величины ЛИС группы Ac от At, по-видимому, связано с уплощением фраг-

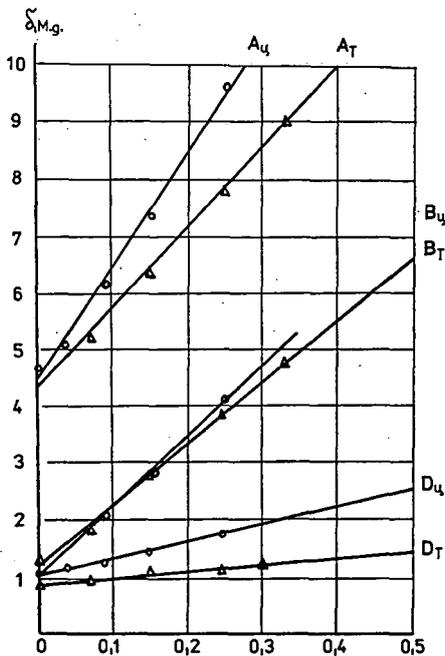


Рис. 3. Зависимость химических сдвигов протонов цис- и транс-2-метил-5-т. бутилдioxана-1,3

(δ , м. д.) от соотношения $\frac{[Eu(DPM)_3]}{[субстрат]}$

мента $O^1-C^2-O^6$ в образующемся комплексе $Eu(DPM)_3$ — цис-изомер за счет вытеснения электрофильного центра объемной трет-бутильной группой в направлении к C^2 -атому цикла. Таким образом, величины ЛИС позволяют однозначно судить о геометрии заместителей при C^5 -атоме диоксанового цикла и полезны при изучении стереохимии 2,5-дизамещенных 1,3-диоксанов.

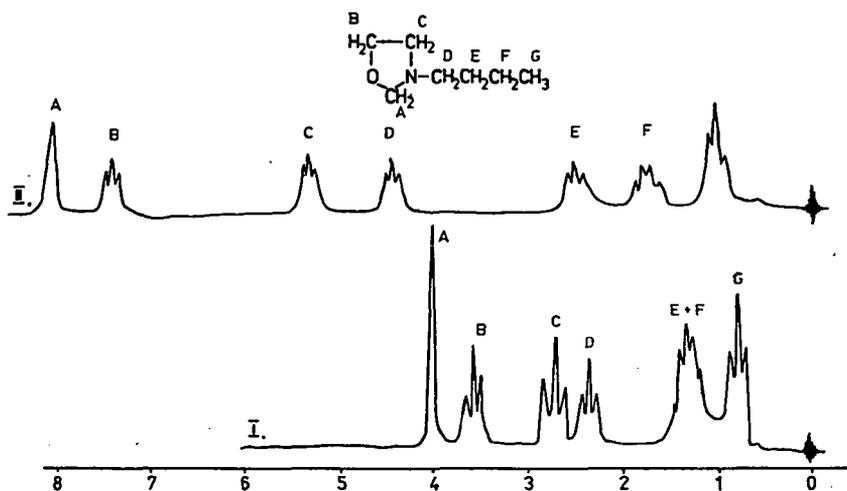


Рис. 4. I. ПМР-спектр 3-бутил-1,3-оксазациклопентана (CCl_4);
II. ПМР-спектр 3-бутил-1,3-оксазациклопентана в присутствии $Eu(DPM)_3$;

$$\text{Соотношение } \frac{[Eu(DPM)_3]}{[\text{субстрат}]} = 0,1$$

Мы исследовали природу координационного центра, в качестве которого могут выступать атомы кислорода или азота, на примере соединения II. Из анализа ПМР-спектров комплексов видно, что с увеличением концентрации $Eu(DPM)_3$ наблюдается смещение всех сигналов протонов в слабое поле (рис. 4) и хорошая линейная зависимость химического сдвига (δ , м. д.) от соотношения $\frac{[Eu(DPM)_3]}{[\text{субстрат}]}$ до величины этого соотношения $\sim 0,6$ (рис. 5). Величины ЛИС имеют наибольшие значения для протонов метиленовых групп А и В, а для

Таблица II

Соединение (I)	ЛИС, $\Delta\delta$, м. д.						
	$2H_A$	$2H_B$	$2H_C$	$2H_D$	$2H_E$	$2H_F$	$3H_G$
	43,8	42,3	31,5	26,9	13,1	6,9	3,5

остальных протонов убывают в ряду $C > D > E > F > G$ (табл. II). Это свидетельствует о том, что координационным центром для $\text{Eu}(\text{ДПМ})_3$ в соединении II является атом кислорода. Если бы координация проходила также по атому азота, это проявилось бы в существенном увеличении ЛИС протонов группы А в сравнении с В.

Экспериментальная часть

Использованная методика получения соединений (II и III) заключалась в ацетализации 2-трет-бутил-1,3-пропандиола уксусным альдегидом в присутствии пара-толуолсульфокислоты при 80–90 °С с азеотропным удалением реакционной воды. Соединение II было получено [6] взаимодействием формальдегида с N-бутил- β -оксиэтиламинном. Спектры ПМР записывали на приборе «Tesla»—BS—489.

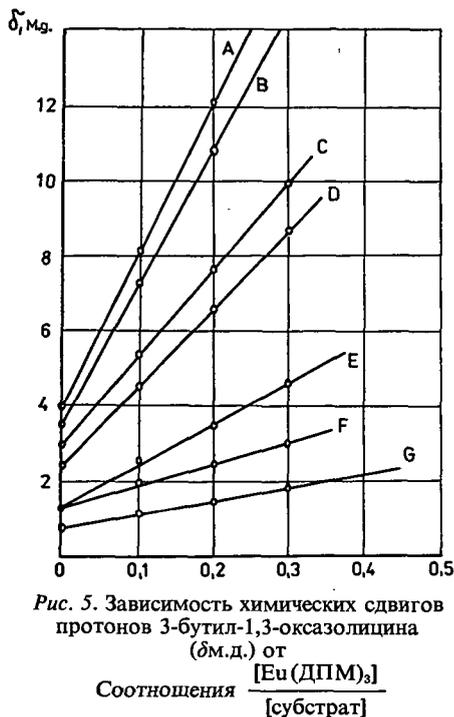


Рис. 5. Зависимость химических сдвигов протонов 3-бутил-1,3-оксазолицина (дм.д.) от соотношения $\frac{[\text{Eu}(\text{ДПМ})_3]}{[\text{субстрат}]}$

Литература

- [1] Латыпова, Ф. Н., Т. Ф. Ахунов, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: Ж. прикл. хим. **50**, 223 (1977).
- [2] Ланшова, А. А.: Канд. диссерт., УНИ. Уфа, 1980.
- [3] Kime, K. A., R. E. Sievers: A Practical Guide to Uses of Lanthanide NMR Shift Reagents, *Aldrichimica Acta*, **10**, № 4, 1977.
- [4] Богатский, А. В., Ю. Ю. Самитов, З. Д. Богатская: Ж. орг. хим., **5**, 2230 (1969).
- [5] Самитов, Ю. Ю.: Атлас спектров ЯМР пространственных изомеров, **1**, Издательство Казанского университета, 1978.
- [6] Soliman, S. A., H. Abdine: *Aust. J. Chem.* **28**, 49 (1975).

EPR STUDY OF EUROPIUM COMPLEX FORMATION OF 1,3-DIHETERO ANALOGUES OF CYCLOALKANES

F. N. Latypova, V. V. Zorin, P. A. Krasutskii, N. A. Karakhanova, J. Apjok and M. Bartók

Complex formation between $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ and 1,3-diheterocycloalkanes was investigated and the connection of the structure with the complex-formation characteristics was established.