

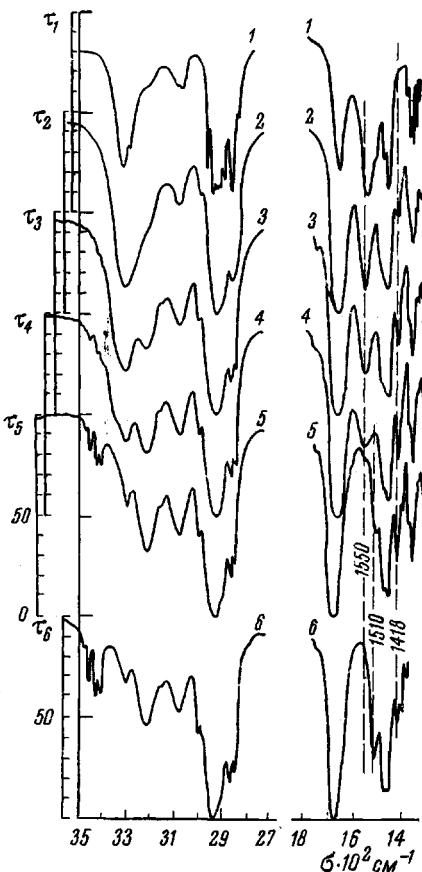
**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ
цис-, транс-ИЗОМЕРИИ У ЦИКЛИЧЕСКИХ АМИДОВ**

М. В. Шаблыгин, Г. Д. Литовченко, Н. В. Михайлов

Спектроскопические исследования циклических амидов — лактамов, имеющих строение $\text{CO}-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{NH}$, проводились рядом авторов [1, 2] и главным образом были посвящены изучению валентных $\text{N}-\text{H}$ и $\text{C}=\text{O}$ -колебаний. В работе [3] установлено, что большие по размерам циклы (от 9-членного и выше) имеют *транс*-расположение амидной группировки, а лактамы с меньшим числом CH_2 -групп характеризуются *цис*-формой. Для *транс*-расположения характерно наличие сильного поглощения (полоса амид II) в области 1550 cm^{-1} , которое связывается с деформационными колебаниями $\text{N}-\text{H}$ -групп, возмущенных водородной связью. Mono-мерные, неассоциированные амидные группировки, реализующиеся в разбавленных растворах неполярных растворителей, поглощают в низкочастотной области спектра (до 1510 cm^{-1}).

Однако до настоящего времени не найдено положение частот деформационных колебаний $\text{N}-\text{H}$ -группы у соединений с *цис*-расположением амидной группировки. Высказывались предположения [4], что частота для этого типа колебания совпадает с частотой, соответствующей валентным колебаниям группы $\text{C}=\text{O}$ в области $1650-1670 \text{ cm}^{-1}$ (амид I). Теоретические расчеты [5] гипотетической *цис*-модели амидной группировки приводили к низкочастотному положению деформационных $\text{N}-\text{H}$ -колебаний (до 1450 cm^{-1}). Такая неоднозначность отнесений не давала возможности проведения важных структурных исследований соединений с амидными или пептидными группировками многих природных и синтетических систем.

Наши наблюдения для 5—9-членных циклов показали, что при *цис*-расположении амидной группировки полоса поглощения амид II проявляется в области 1400 cm^{-1} , т. е. ее частота оказывается ниже предсказанной теоретически. В качестве примера рассмотрим поведение полосы амид II в 9-членном цикле η -каприлолактама (рисунок). В твердом состоянии у этого соединения реализуется *транс*-форма и в спектре наблюдается полоса амода II с частотой 1550 cm^{-1} . В расплаве и концентрированных растворах лактама в неполярных растворителях (CCl_4 и C_2Cl_4) кроме этой полосы появляется поглощение



Полосы поглощения валентных и деформационных $\text{N}-\text{H}$ -колебаний η -каприлолактама:

1 — кристалл; 2 — расплав; раствор лактама в CCl_4 при концентрации (моль/л): 3 — 1,5; 4 — 0,62; 5 — 0,75; 6 — раствор лактама в CCl_4 и C_2Cl_4 при $c = 0,01$ моль/л

с частотой 1418 см^{-1} *. Постепенное разбавление η -каприлолактама приводит к последовательному падению интенсивности полосы 1550 см^{-1} и возрастанию интенсивности полосы 1418 см^{-1} . Такие изменения в спектре указывают на переход амидной группировки из *транс*- в *цикло*-форму. При концентрации лактама в растворе, меньшей $0,1 \text{ моль/л}$, полоса 1550 см^{-1} не наблюдается, а полоса 1418 см^{-1} имеет максимальную интенсивность. При дальнейшем разбавлении интенсивность полосы 1418 см^{-1} будет падать и, наряду с этим, начинают наблюдаться полосы поглощения с частотами 1510 и 1400 см^{-1} , интенсивность которых возрастает с уменьшением концентрации лактама в растворе. Эти факты позволяют предположить, что поглощение в области 1418 см^{-1} связано с образованием ассоциированных *цикло*-форм амидной группировки, а поглощение с частотой 1400 см^{-1} определяется колебаниями ее мономерных *цикло*-форм. Частота 1510 см^{-1} , как известно, относится к поглощению *транс*-формы амидной группировки, невозмущенной водородными связями [4].

Для 5—8-членных циклов не наблюдается поглощение в области 1550 см^{-1} , но всегда присутствуют две полосы в области 1400 см^{-1} . При разбавлении низкочастотная полоса увеличивается по интенсивности, а высокочастотная — уменьшается. 10—13-членные циклы не поглощают в области 1385 — 1420 см^{-1} и для них характерно поглощение в области 1500 — 1550 см^{-1} . На основании рассмотренного выше можно установить положение частот при различных типах изомерии (таблица).

Частоты полос амида II в лактамах

Лактам	Число атомов в гетероцикле	<i>цикло</i> -Форма		<i>транс</i> -Форма	
		мономер	димер	мономер	полимер
α -Пирролидон	5	1350	1380	—	—
α -Пиперидон	6	1385	1415	—	—
ϵ -Капролактам	7	1390	1418	—	—
ξ -Энантолактам	8	1395	1413	—	—
η -Каприлолактам	9	1400	1418	1510	1550
Каприноолактам — додеколактам	10—13	—	—	1510	1550

Из таблицы видно, что при уменьшении размера цикла понижаются частоты колебаний, характеризующие *цикло*-форму. Это может быть связано с увеличением напряженности в цикле. Так, известно, что частота валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ -связи повышена в случае увеличения напряженности при уменьшении размера цикла лактамов и лактонов [4]. Соответствующие частотные сдвиги полос поглощения амидов I и II, обусловленные влиянием водородной связи, различны. Следует отметить, что в случае рассматриваемого ряда лактамов исключается совпадение частот для амидов I и II, так как уменьшение концентрации в растворах неполярных растворителей не приводит к раздвоению полос поглощения с частотой 1650 — 1695 см^{-1} . В действительности разбавление приводит к обычному высокочастотному сдвигу полосы, который связан с образованием мономерных, неассоциированных молекул и определяется только колебаниями группы $\text{C}=\text{O}$. Сравнивая поведение полос поглощения амида II и валентных $\text{N}-\text{H}$ -колебаний в области 3 мк , легко заметить симметричность изменения их интенсивностей для разных состояний лактамов.

Приведенная интерпретация позволяет объяснить наблюдаемые изменения частот полосы амида II для ряда лактамов и уверенно устанавливать реализующийся тип изомерии.

* Отнесение полосы 1418 см^{-1} к колебаниям амидной группировки подтверждается имеющимися данными о спектрах ϵ -капролактама [6]. Замещение водорода у атома на дейтерий приводит к смещению полосы в низкочастотную область. Это свидетельствует о принадлежности полосы поглощения с частотой 1418 см^{-1} к колебаниям амидной группировки.

Выводы

Исследованы ИК-спектры 5—13-членных циклических амидов (лактамов) в области 3 и 7 мк. Сопоставление спектров разного состояния вещества (кристалл — расплав, растворы разных концентраций) позволило высказать предположение об отнесении поглощения в области 1400 см^{-1} к полосе амид II при *цикло*-расположении амидной группировки. Показано, что уменьшение размера цикла приводит к низкочастотному сдвигу полос амид II.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
27 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Ogata, Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 843, 1959; **34**, 245, 1961; N. Ogata, J. Polymer Sci., **A1**, 3151, 1963; R. Huisgen, H. Braden, H. Wall, Chem. Ber., **90**, 1437, 1957.
2. М. В. Шаблыгин, Д. Н. Шигорин, Н. В. Михайлов, Ж. прикл. спектроскопии, **3**, 56, 1965.
3. R. Huisgen, H. Wall, Chem. Ber., **89**, 2616, 1956.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, 270, 304, 310.
5. F. Miyazawa, J. Molec. Spectr., **4**, 155, 1960; Ю. Н. Чиргадзе, Инфракрасные спектры и структура полипептидов и белков, изд-во «Наука», 1965.
6. A. Koshimoto, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 55, 1965.

УДК 678.01:54

ПОЛУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ РЕАКЦИЕЙ АСИММЕТРИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ В ЦЕПЯХ

*Н. А. Платэ, С. Л. Давыдова, Е. Д. Алиева,
В. А. Каргин*

Известно, что гидрирование низкомолекулярных соединений, в том числе карбонилсодержащих, в присутствии асимметризующих агентов приводит к образованию веществ, обладающих оптической активностью [1]. По-видимому, использование в этой реакции макромолекулярных карбонилсодержащих соединений должно приводить к асимметрической индукции в полимерных цепях.

Удобным объектом для этой цели оказались полимерные β -кетоэфиры, полученные нами сложноэфирной поликонденсацией диэфиров дикарбоновых кислот [2]. При этом можно было воспользоваться восстановлением кетогруппы в присутствии асимметризующих агентов, применявшимся в реакциях асимметрического синтеза для низкомолекулярных органических соединений (производные глюкозы [3], хинина [4], амино- и оксикислоты и их производные [5—7]).

Для целей асимметрической модификации в реакции гидрирования поли- β -кетоэфиров (метилового и этилового) (получены в соответствии с [2], коэффициент полимеризации 7—10, определенный криоскопически в бензоле) были выбраны следующие условия реакции. Гидрирование растворов полимеров в метаноле проводили в автоклаве в присутствии свежеприготовленного скелетного никеля, предварительно обработанного раствором оптически активного модифицирующего агента (амино- или оксикислотой) (см. таблицу) в количестве 0,1 моля модификатора на 1 моль гидрируемого вещества. После окончания модификации катализатор промывали водой и метанолом и переносили в автоклав. Выделенную из автоклава после гидрирования реакционную смесь отфильтровывали от катализатора, отгоняли растворитель в вакууме и тщательно промывали эфирные растворы продуктов гидрирования. Контроль за качеством отмычки от модификатора осуществляли поляриметрически по отсутствию оптической активности в промывных водах и с помощью пингидринной реакции. Элементарный анализ продуктов асимметрического гидрирования поли- β -кетоэфиров подтверждает принимаемое строение (I).

Из данных таблицы видно, что условия гидрирования, так же как и условия модификации и природа модификатора, влияют на выход поли-