

С. Д. Бурлака, Г. Ф. Музыченко, В. Г. Глуховцев,
Г. И. Никишин, В. Г. Кульневич, К. С. Пущкарева,
М. А. Зими́на

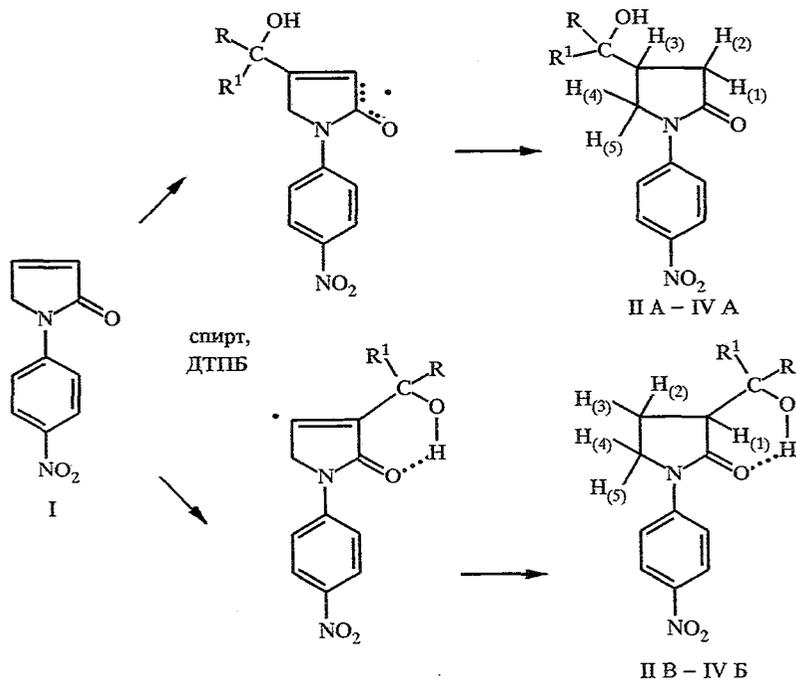
РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ СПИРТОВ
К 1-(4-НИТРОФЕНИЛ)-5Н-ПИРРОЛИН-2-ОНУ

Проведен квантово-химический расчет параметров молекулы 1-(4-нитрофе-
нил)-5Н-пирролин-2-она методом MNDO. Исследована реакция радикального при-
соединения алифатических, алициклических и ароматических спиртов к 1-(4-нитро-
фенил)-5Н-пирролин-2-ону с образованием 3- и 4-замещенных пирролидонов.

Поведение арилзамещенных пирролин-2-онов в реакциях радикального
типа ранее не изучалось. Наиболее детально исследовано радикальное
присоединение спиртов к функциональным производным непредельных
соединений [1, 2], а также аналогичные реакции с участием фуранонов [3].
В последнем случае получены 2- и 3-замещенные бутанолиды и высказано
мнение относительно направленности (по положениям 2 или 3)
присоединения α -оксиалкильных радикалов спиртов к 2(5Н)-фуранону.

В настоящей работе изучено поведение 1-(4-нитрофенил)-5Н-пирролин-
2-она (I) в реакции радикального присоединения алифатических,
алициклических и ароматических спиртов, проведен квантово-химический
расчет параметров молекулы I методом MNDO (табл. 1).

Полученные значения торсионных углов показывают, что пирролиновый
фрагмент молекулы не является плоским, а бензольное кольцо повернуто
относительно гетероцикла по связи C(7)—N(1) на угол 52°. Длины связей



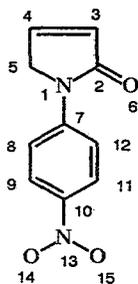
II R = Me, R¹ = H; III R = C₇H₁₅, R¹ = H; IV R + R¹ = (CH₂)₅

$C(7)-N(1)$ и $C(2)-N(1)$ имеют близкие значения, а атом азота $N(1)$ — высокий отрицательный заряд. Приведенные результаты свидетельствуют о незначительном сопряжении неподеленной пары электронов азота как с бензольным кольцом, так и с карбонильной группой. Наличие отрицательных зарядов на атомах углерода $C(3)$ и $C(4)$ в молекуле пирролинона I позволяет рассчитывать на участие двойной связи $C(3)=C(4)$ этого соединения в реакциях свободнорадикального присоединения со спиртами.

В качестве инициатора процесса использовали хорошо растворимый в спиртах ди-*трет*-бутилпероксид (ДТБП), однако из-за плохой растворимости в спиртах пирролинона I реакции проводили в большом избытке спирта (мольное соотношение I : ДТБП : спирт 1 : 0,2 : 15...20). Реакцию с высококипящими спиртами осуществляли при атмосферном давлении и температуре 150...155 °С с постепенным введением в избыток спирта (2/3) и пирролинона I оставшейся части спирта (1/3) и ДТБП. В случае присоединения спиртов с температурой кипения ниже 150 °С процесс проводили в автоклаве. Результатом взаимодействия пирролинона I со спиртами (этанолом, октанолом, циклогексанолом) являются смеси ранее не известных замещенных пирролидонов (схема), содержавшие в основном 4- и 3-оксиалкилпирролидоны (изомеры А и Б).

Т а б л и ц а 1

Данные квантово-химического расчета молекулы
1-(4-нитрофенил)-5Н-пирролин-2-она



Атом	Заряд	Связь	Длина, Å	Торсионный угол	ω , град.
N(1)	-0,428	N(1)—C(2)	1,43	C(9)—C(8)—C(7)—N(1)	-179,02
C(2)	0,383	C(2)—C(3)	1,50	C(8)—C(7)—N(1)—C(2)	52,11
C(3)	-0,105	C(3)—C(4)	1,35	C(8)—C(7)—N(1)—C(5)	-112,69
C(4)	-0,074	C(4)—C(5)	1,51	C(7)—N(1)—C(2)—C(3)	-169,68
C(5)	0,186	C(5)—N(1)	1,48	N(1)—C(2)—C(3)—C(4)	2,90
O(6)	-0,311	C(2)—O(6)	1,22	C(7)—N(1)—C(2)—O(6)	12,35
C(7)	0,160	C(7)—N(1)	1,42	C(9)—C(8)—C(7)—C(12)	-0,01
C(8); C(12)	-0,830	C(8)—C(7)	1,41	C(10)—C(9)—C(8)—C(7)	-0,57
		C(12)—C(7)	1,41	N(13)—C(10)—C(9)—C(8)	179,96
C(9); C(11)	0,024	C(9)—C(8)	1,40	O(15)—N(13)—C(10)—C(9)	0,48
		C(11)—C(12)	1,40	O(15)—N(13)—C(10)—C(11)	179,61
C(10)	-0,093	C(10)—C(9)	1,41		
		C(10)—C(11)	1,41		
N(13)	0,488	N(13)—C(10)	1,49		
O(14); O(15)	-0,343	O(14)—N(13)	1,21		
		O(15)—N(13)	1,21		

Хроматографически установлено, что в образующихся соединениях II—IV преобладают изомеры А (табл. 2).

Одной из причин невысоких выходов продуктов является вынужденная необходимость помещения сразу всего количества пирролинона I в реакционный сосуд в избытке спирта из-за его плохой растворимости, что и обуславливает интенсивное развитие побочных реакций.

Структура полученных веществ установлена с помощью спектров ПМР и ИК (табл. 2, 3). Анализ ИК спектров соединений II—IV, снятых в хлористом метиле (в разбавленных растворах), показал, что присоединение спиртов к молекуле пирролинона прошло по двум направлениям (схема) с образованием структур А и Б. Так, в ИК спектрах в области валентных колебаний группы OH для соединений III и IV наблюдаются как полосы несвязанной группы OH в области $3600...3590\text{ см}^{-1}$, так и валентные колебания группы OH, участвующей во внутримолекулярной водородной связи, в области $3570...3450\text{ см}^{-1}$. Наличие смеси изомеров подтверждается расщеплением валентных колебаний карбонильной группы в области $1715...1695\text{ см}^{-1}$, в которой более коротковолновую полосу можно отнести к валентным колебаниям свободной группы C=O, а более длинноволновую полосу $\nu_{C=O}$ — к структуре Б. В ИК спектрах всех соединений отмечены скелетные колебания бензольного кольца в области $1595...1590$ и $1500...1495\text{ см}^{-1}$, а также валентные колебания группы NO₂ (ν_{as} $1520...1515$, ν_s $1337...1332\text{ см}^{-1}$). Деформационные колебания NO₂ и неплоские деформационные колебания бензольного кольца налагаются и имеют интенсивное поглощение в области $847...843\text{ см}^{-1}$. Валентные колебания связей C_{sp3}—H расположены в области $3000...2800\text{ см}^{-1}$, а C_{sp2}—H — в области $3100...3000\text{ см}^{-1}$.

Сложность спектров ПМР исследованных продуктов в области 1...3 м. д. связана с присутствием в них смесей изомеров А и Б, асимметрических атомов углерода и неэквивалентных геминальных протонов в положении 4, а возможно, и 3.

Наличие в продуктах присоединения этанола и 1-октанола к пирролинону двух асимметрических атомов углерода обоих изомеров обуславливает существование в виде *эритро*- и *трео*-форм и усложняет интерпретацию спектров. Полученные данные приведены в табл. 3.

При анализе спектра смеси 4- и 3-(1-оксиэтил)пирролидона II оказалось возможным получить информацию о соотношении изомеров А и Б и их *эритро*- и *трео*-форм. В спектре этого продукта сигналы метильных групп (в табл. 3 не приведены) представляют собой четыре дублета с КССВ 7,0 Гц. В изомере Б сигналы группы СН₃ вследствие влияния карбонила должны находиться в более слабом поле, чем в изомере А. В этом случае дублеты с химическими сдвигами 1,38 и 1,35 м. д. с соотношениями интегральных интенсивностей 70 : 30, вероятно, можно отнести к *эритро*- и *трео*-формам изомера Б, а дублеты при 1,18 и 1,15 м. д. с соотношением 54 : 46 — к *эритро*- и *трео*-формам изомера А. Исходя из суммы интегральных интенсивностей двух пар дублетов можно сделать вывод, что изомера А содержится 80%, а изомера Б 20%. Это объясняется протеканием реакции через радикал, стабилизированный сопряжением в случае изомера А (схема), что исключено в случае образования изомера Б.

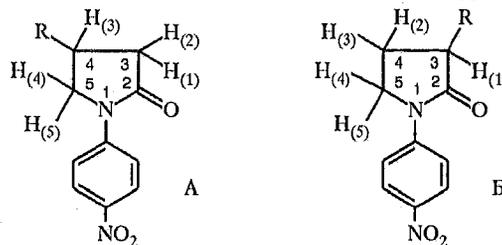
Определить соотношения изомеров для соединения III не удалось в связи со сложностью спектра. Спектр ПМР соединения IV в области 1,1...2,0 м. д. усложнен из-за наложения сигналов протонов циклогексанового кольца (в табл. 3 не приведены), а также протонов 2-Н и 3-Н структуры Б. В области 2,17 м. д. имеется два близко расположенных триплета, относящихся к протону 1-Н изомера Б. В эту же область попадает дублет протонов 1-Н и 2-Н структуры А. Сложный мультиплет в области 2,28 м. д. относится к протону 3-Н изомера А. Протоны 4-Н и 5-Н как для структуры А, так и Б неэквивалентны, что приводит к усложнению характера спектра. Для

Характеристики 4- и 3-оксиалкил(циклогексил)пирролидонов

Соединение	R	Брутто-формула	T _{пл.} °C	ИК спектр, см ⁻¹							Выход, %
				ν_{OH} своб.	ν_{OH} связ.	$\nu_{C=O}$ своб.	$\nu_{C=O}$ связ.	ν_{NO_2}	ν_{ap}	$\delta_{NO_2}, \delta_{ap}$	
II	CH ₃ CHOH	C ₁₂ H ₁₄ O ₄ N ₂	145	3590	3420	1715	1700	ν_{as} 1515 ν_s 1332	1590 1495	847	30,0
III	C ₇ H ₁₅ CHOH	C ₁₈ H ₂₆ O ₄ N ₂	155	3600	3450	1710	1695	ν_{as} 1515 ν_s 1337	1590 1495	843	27,5
IV	C ₅ H ₁₀ COH	C ₁₆ H ₂₀ O ₄ N ₂	101	3590	3570	1715	1705	ν_{as} 1520 ν_s 1333	1590 1500	845	25,0

Таблица 3

Данные спектров ПМР 4- и 3-замещенных пирролидонов



Соединение	R	Структура	δ , м. д.							J, Гц		
			H(1)	H(2)	H(3)	H(45)	OH	Ar	CHOH	H(13)	H(34)	H(45)
II	CH ₃ CHOH	A	2,19	2,19	2,29	2,51	3,46	7,71, 8,25	—	7,50	7,00	18,0
		B	2,19	1,50...2,00	1,50...2,00	2,84	3,61	7,71, 8,25	—			
III	C ₇ H ₁₅ CHOH	A	2,13	2,17	2,30	2,53	3,67	7,71, 8,25	3,54	7,40	7,00	17,0
		B	2,13	2,19	1,83	2,85	3,81	7,71, 8,25	3,54			
IV	C ₆ H ₁₀ COH	A	2,17	1,50...2,00	2,28	2,50	3,63	7,71, 8,25	3,50	7,50	7,00	18,0
		B	2,17	2,17	1,50...2,00	2,89	3,75	7,71, 8,25	3,50			

структуры Б они расположены в области 2,89 м. д. Взаимодействие протона 4-Н с протоном 5-Н проявляется в виде дублета с КССВ 18,0 Гц и, причем каждый сигнал этого дублета расщеплен на триплет под влиянием двух вицинальных протонов (2-Н, 3-Н, структура Б). Сигналы протонов 4-Н и 5-Н в структуре А (2,50 м. д.) также расщепляются за счет геминального взаимодействия на дублеты с КССВ 18,0 Гц. Каждый сигнал дублета в свою очередь расщеплен на дублет за счет вицинального взаимодействия с протоном 3-Н.

Сигналы протонов групп ОН имеют вид несколько уширенных синглетов, что может быть объяснено образованием водородных связей: внутримолекулярной для структуры Б и межмолекулярной (димерной) для структуры А. Более слабopольный сигнал протона группы ОН относится к структуре Б, а сильнопольный — к структуре А.

Сигналы протонов бензольного кольца для изомеров А и Б в виде дублетов находятся в области 7,71 и 8,25 м. д. КССВ 8,7 Гц. Из соотношения интегральных интенсивностей смесей изомеров соединения IV можно сделать вывод, что изомера А содержится 57%, а изомера Б 43%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты для растворов в хлороформе и хлористом метиле с концентрацией от 5 до 1% на приборе ИКС-29 фирмы ЛОМО. Толщина слоя от 0,1 до 1 мм. Спектры ПМР сняты на приборах Bruker AM-300 и Tesla BS-587A в $CDCl_3$ и $DMCO-D_6$, внутренний стандарт ТМС. Квантово-химический расчет проведен методом MNDO по программе MOPAC-6 с использованием IBM PC AT 486. Тонкослойная хроматография проведена на пластинках Silufol-254, элюент смесь ацетон— CCl_4 —петролейный эфир, 2 : 1 : 0,5. Проявитель 2,4-динитрофенилгидразин и пары иода.

Методика получения соединений III, IV. В двугорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником и термометром помещают 1,5 моль соответствующего спирта, 0,074 моль 1-(4-нитрофенил)-5Н-пирролин-2-она и нагревают при интенсивном перемешивании до 150 ± 3 °С, после чего равномерно в течение 6 ч добавляют по каплям 0,014 моль ДТБП в спирте (0,15 моль). Далее реакционную смесь нагревают в течение часа при этой же температуре. По окончании реакции отгоняют спирт, выпавшие кристаллы после охлаждения отфильтровывают, растворяют в эфире и осаждают гексаном. Характеристики полученных соединений III и IV приведены в табл. 2.

Получение соединения II. Синтез проводят в автоклаве, в который помещают 1,5 моль этанола, 0,014 моль ДТБП и 0,074 моль 1-(4-нитрофенил)-5Н-пирролин-2-она и выдерживают 6 ч при 155 °С и давлении 15 атм. Продукт II выделяют аналогично соединениям III и VI. Характеристики соединения II приведены в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никишин Г. И. Дис....д-ра хим. наук. — М., 1964. — 38 с.
2. Спектор С. С. Дис.... канд. хим. наук. — М., 1975. — 23 с.
3. Музыченко Г. Ф., Глуховцев В. Г., Бадовская Л. А., Кожина Н. Д., Игнатенко А. В., Никишин Г. И. // ЖОрХ. — 1981. — Т. 17. — С. 481.