

Х. ОЯ, В. АНДРИАНОВ, П. КРИСТЬЯНСОН,
 Ю. СТРУЧКОВ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА N,N'-(1,3-ДИОКСИФЕНИЛ)-4,6-ДИМЕТИЛ]-ДИ-ε-КАПРОЛАКТАМА

(Представил О. Эйзен)

Одной из побочных реакций, происходящих при синтезе фенолформальдегидных клеевых смол на базе сланцевых двухатомных фенолов в присутствии N-оксиметилкапролактама (МКЛ), является реакция амидометилирования фенолов, которая (в зависимости от ее условий) приводит к образованию моно-, ди- и трехзамещенных с амидометильными группами резорцинов (см. [1, 2] и содержащиеся в них ссылки). Два продукта реакции амидометилирования резорцина с МКЛ — N,N'-(1,3-диоксифенил)-4,6-диметил]-ди-ε-капролактама (ФДМК) и N,N',N''-(1,3-диоксифенил)-2,4,6-триметил]-три-ε-капролактама выделены в чистом виде и идентифицированы методами физико-химического анализа, ¹H-, ¹³C-ЯМР- и ИК-спектроскопии [3, 4]. В этих же работах было показано, что в разбавленных растворах в молекулах названных веществ образуются хелатные мостики за счет внутримолекулярных водородных связей С=О (лактамные фрагменты) ... Н—О (резорциновый фрагмент). Данные ИК-спектроскопии [3] свидетельствуют, что в твердой фазе ФДМК имеются только водородные связи вышеуказанного типа, однако, по ИК-спектрам нельзя однозначно отнести их к внутри- или межмолекулярным. С целью установления характера водородных связей в твердой фазе ФДМК нами проведено полное рентгеноструктурное исследование этого соединения, входящее в общую программу исследования продуктов реакции амидометилирования фенолов.

Экспериментальная часть. Монокристаллы ФДМК получены кристаллизацией из раствора этого вещества в пиридине. Они имеют призматическую форму, вытянуты в направлении [001]. Для рентгеновского исследования использовался монокристалл размерами 0,2×0,3×0,5 мм. Параметры элементарной ячейки, ранее определенные фотометодом [5], уточнены в ходе дифрактометрического эксперимента. Кристаллографические данные ФДМК (в скобках здесь и далее за цифровыми значениями указано стандартное отклонение):

| | |
|--|---|
| $a = 7,5970(5) \text{ \AA}$ | $M = 360,5$ |
| $b = 14,022(7)$ | $d_{\text{выч}} = 1,294 \text{ г/см}^3$ |
| $c = 17,643(9)$ | $d_{\text{изм}} = 1,285 \text{ г/см}^3$ |
| $V = 1879,5(5) \text{ \AA}^3$ | $Z = 4$ |
| брутто формула: | пространственная группа: |
| $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2$ | $P2_12_12_1$ |

Плотность кристаллов измерена методом гидростатического взвешивания в смеси тетрахлорметана и *n*-гептана. Собственный объем молекулы $V_{\text{мол}} = 330 \text{ \AA}^3$. При его подсчете применялись межмолеку-

Координаты ($\times 10^4$) и параметры анизотропных температурных факторов неводородных атомов базисной молекулы I

| Атом | x/a | y/b | z/c | B_{11} | B_{22} | B_{33} | B_{12} | B_{13} | B_{23} |
|--------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| O (1) | 468 (4) | -1277 (2) | 3819 (1) | 4,5 (1) | 4,0 (1) | 4,0 (1) | -0,9 (1) | 0,3 (1) | 0,4 (1) |
| O (2) | -610 (4) | -1280 (2) | 1125 (1) | 4,6 (1) | 4,2 (1) | 4,4 (1) | -1,4 (1) | -0,8 (1) | -0,4 (1) |
| O (3) | 1252 (4) | 2180 (2) | 1035 (2) | 4,4 (1) | 5,0 (1) | 6,9 (2) | 1,4 (1) | 0,2 (1) | -0,8 (1) |
| O (4) | 2458 (4) | 2174 (2) | 3652 (2) | 4,8 (2) | 4,7 (1) | 8,9 (2) | 1,7 (1) | -1,6 (1) | -0,5 (1) |
| N (1) | 2996 (4) | 892 (2) | 801 (1) | 2,7 (1) | 3,3 (1) | 4,0 (1) | 0,2 (1) | 0,5 (1) | 0,1 (1) |
| N (2) | 4166 (4) | 887 (2) | 3588 (1) | 2,6 (1) | 3,3 (1) | 4,3 (1) | 0,0 (1) | -0,5 (1) | -0,1 (1) |
| N (3) | 708 (4) | -929 (2) | 3104 (2) | 2,7 (1) | 3,4 (1) | 3,9 (1) | -0,2 (1) | 0,2 (1) | 0,1 (1) |
| C (1) | -106 (5) | -1331 (2) | 2476 (2) | 3,1 (1) | 3,4 (1) | 4,6 (2) | -0,7 (1) | -0,1 (1) | -0,3 (1) |
| C (2) | 168 (4) | -929 (2) | 1765 (2) | 2,7 (1) | 3,6 (1) | 3,8 (1) | -0,3 (1) | -0,3 (1) | -0,4 (1) |
| C (3) | 1259 (5) | -156 (2) | 1678 (2) | 3,3 (1) | 3,4 (1) | 3,6 (1) | -0,7 (1) | 0,0 (1) | 0,0 (1) |
| C (4) | 2056 (5) | 234 (2) | 2308 (2) | 3,4 (2) | 3,6 (1) | 3,8 (1) | -0,7 (1) | -0,1 (1) | 0,0 (1) |
| C (5) | 1801 (5) | -147 (2) | 3086 (2) | 3,0 (1) | 3,5 (1) | 3,7 (1) | -0,3 (1) | 0,0 (1) | 0,1 (1) |
| C (6) | 1524 (6) | 244 (3) | 883 (2) | 4,3 (2) | 4,4 (2) | 3,8 (2) | -1,0 (2) | -0,4 (1) | 0,2 (1) |
| C (7) | 2754 (5) | 1822 (2) | 875 (2) | 3,3 (2) | 3,6 (1) | 3,7 (1) | 0,9 (1) | 0,0 (1) | -0,1 (1) |
| C (8) | 4254 (7) | 2485 (3) | 780 (3) | 5,4 (2) | 4,4 (2) | 6,4 (2) | -0,9 (2) | 0,2 (2) | 1,4 (2) |
| C (9) | 5598 (8) | 2405 (4) | 1420 (3) | 5,0 (3) | 6,2 (2) | 8,6 (3) | -2,3 (2) | -1,1 (2) | 0,0 (2) |
| C (10) | 6878 (8) | 1600 (5) | 1291 (4) | 3,8 (2) | 10,6 (4) | 7,3 (3) | -1,8 (3) | -0,4 (2) | 1,9 (3) |
| C (11) | 6124 (7) | 606 (4) | 1244 (3) | 4,2 (2) | 7,8 (3) | 6,1 (2) | 2,4 (2) | 0,4 (2) | 1,0 (2) |
| C (12) | 4729 (6) | 467 (3) | 634 (2) | 4,6 (2) | 5,4 (2) | 5,2 (2) | 2,1 (2) | 1,1 (2) | 0,4 (2) |
| C (13) | 2657 (5) | 261 (3) | 3738 (2) | 3,7 (2) | 4,1 (1) | 4,0 (2) | -0,9 (1) | -0,3 (1) | 0,0 (1) |
| C (14) | 3945 (5) | 1830 (2) | 3607 (2) | 4,0 (2) | 3,4 (1) | 4,8 (2) | 0,4 (1) | -1,1 (1) | 0,1 (1) |
| C (15) | 5560 (7) | 2456 (3) | 3605 (3) | 6,2 (3) | 3,4 (1) | 6,3 (2) | -1,3 (2) | -1,3 (2) | 0,7 (1) |
| C (16) | 6680 (7) | 2327 (3) | 4313 (3) | 6,2 (3) | 4,2 (2) | 6,3 (2) | -1,4 (2) | -1,5 (2) | -0,3 (1) |
| C (17) | 7921 (6) | 1482 (4) | 4278 (3) | 3,7 (2) | 7,4 (2) | 6,2 (2) | -1,1 (2) | -1,1 (2) | 0,2 (2) |
| C (18) | 7057 (6) | 513 (3) | 4201 (3) | 3,3 (2) | 4,8 (2) | 6,5 (2) | 0,8 (1) | -1,0 (2) | -0,3 (2) |
| C (19) | 5883 (5) | 433 (3) | 3502 (2) | 3,4 (2) | 4,0 (1) | 5,1 (2) | 0,6 (1) | 0,0 (1) | -0,6 (1) |

Примечание. Температурный фактор в виде $T = \exp[-1/4(B_{11}t^2a^2 + \dots + 2B_{23}ktb^*c^*)]$.

Координаты ($\times 10^3$) и изотропные температурные факторы $B_j(\text{Å}^2)$ атомов водорода базисной молекулы I

| Атом | x/a | y/b | z/c | B_j |
|----------------|---------|---------|--------|-------|
| H(1) [O(1)] | -28(8) | -186(5) | 384(3) | 9(1) |
| H(2) [O(2)] | -141(6) | -170(3) | 124(2) | 4(1) |
| H(3) [C(2)] | -74(5) | -186(3) | 255(2) | 4(1) |
| H(4) [C(5)] | 278(5) | 85(3) | 225(2) | 4(1) |
| H(71) [C(7)] | 146(6) | -30(3) | 55(2) | 5(1) |
| H(72) [C(7)] | 55(5) | 58(2) | 76(2) | 3(1) |
| H(91) [C(9)] | 494(6) | 232(3) | 27(2) | 5(1) |
| H(92) [C(9)] | 373(7) | 312(4) | 75(3) | 7(1) |
| H(101) [C(10)] | 627(10) | 313(5) | 137(3) | 11(2) |
| H(102) [C(10)] | 472(8) | 229(3) | 199(3) | 8(1) |
| H(111) [C(11)] | 742(8) | 179(4) | 84(3) | 8(1) |
| H(112) [C(11)] | 779(10) | 168(5) | 172(4) | 11(2) |
| H(121) [C(12)] | 705(9) | 15(4) | 114(3) | 8(1) |
| H(122) [C(12)] | 556(7) | 35(3) | 178(3) | 7(1) |
| H(131) [C(13)] | 516(6) | 79(3) | 11(2) | 6(1) |
| H(132) [C(13)] | 456(7) | -26(4) | 53(3) | 7(1) |
| H(141) [C(14)] | 186(6) | 67(3) | 402(3) | 6(1) |
| H(142) [C(14)] | 313(6) | -35(3) | 409(2) | 5(1) |
| H(161) [C(16)] | 627(7) | 238(3) | 317(3) | 7(1) |
| H(162) [C(16)] | 494(7) | 314(3) | 356(3) | 7(1) |
| H(171) [C(17)] | 734(7) | 288(3) | 435(2) | 6(1) |
| H(172) [C(17)] | 573(9) | 221(4) | 482(4) | 10(2) |
| H(181) [C(18)] | 858(7) | 157(3) | 384(3) | 6(1) |
| H(182) [C(18)] | 849(6) | 151(3) | 479(3) | 6(1) |
| H(191) [C(19)] | 613(7) | 43(3) | 469(2) | 6(1) |
| H(192) [C(19)] | 807(7) | 4(3) | 416(3) | 7(1) |
| H(201) [C(20)] | 556(5) | -25(2) | 345(2) | 3(1) |
| H(202) [C(20)] | 649(5) | 64(3) | 309(3) | 5(1) |

Примечание. В прямых скобках указано, к какому атому присоединен данный атом H.

лярные радиусы атомов $R_C=1,80$, $R_O=1,52$, $R_N=1,57$ и $R_H=1,17$ Å [6], которыми мы пользовались и при анализе упаковки. Коэффициент упаковки молекул в кристалле k ($k=Z \times V_{\text{мол}}/V$) составляет 0,71. Число независимых атомов в ячейке $n=26$ (без атомов водорода).

Экспериментальный материал был получен на четырехкружном автоматическом дифрактометре «Хилгер-Уоттс» (λ Cu K_α , графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование). Поправка на поглощение ($\mu(\lambda \text{ Cu})=12,1 \text{ см}^{-1}$) не учитывалась. Были измерены интенсивности 1860 отражений в двух октантах hkl и $\bar{h}\bar{k}l$. После усреднения эквивалентных рефлексов и обработки первичных данных был сформирован массив из 1480 независимых отражений с $F^2 \geq 3\sigma(F^2)$.

Расшифровка и уточнение структуры (табл. 1, 2). Все структурные расчеты проведены на мини-ЭВМ «Эклипс S-200» по комплексу программ EXTL. Первоначальная модель структуры ($R=0,242$) найдена прямым методом по программе «MULTAN». Структура уточнена методом наименьших квадратов по полноматричной схеме. На первом этапе уточнялись координаты неводородных атомов с учетом анизотропии тепловых колебаний ($R=0,078$). Рассчитанный после этого разностный синтез электронной плотности выявил объективно все 28 независимых атомов водорода. Учет атомов H на заключительном

Длины связей и валентные углы

| Связь | А | Связь | А | Связь | А |
|---------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|
| C(1)—C(2) | 1,388(5) | N(1)—C(7) | 1,449(5) | N(2)—C(14) | 1,468(5) |
| C(2)—C(3) | 1,391(5) | N(1)—C(13) | 1,475(5) | N(2)—C(20) | 1,459(5) |
| C(3)—C(4) | 1,373(4) | N(1)—C(8) | 1,324(4) | N(2)—C(15) | 1,332(4) |
| C(4)—C(5) | 1,380(4) | C(8)—O(3) | 1,247(5) | C(15)—O(4) | 1,231(5) |
| C(5)—C(6) | 1,404(4) | C(8)—C(9) | 1,480(6) | C(15)—C(16) | 1,509(6) |
| C(6)—C(1) | 1,381(4) | C(9)—C(10) | 1,527(8) | C(16)—C(17) | 1,522(7) |
| C(1)—O(1) | 1,365(4) | C(10)—C(11) | 1,506(8) | C(17)—C(18) | 1,516(7) |
| C(3)—O(2) | 1,366(4) | C(11)—C(12) | 1,510(9) | C(18)—C(19) | 1,514(6) |
| C(4)—C(7) | 1,523(5) | C(12)—C(13) | 1,523(7) | C(19)—C(20) | 1,526(6) |
| C(6)—C(14) | 1,511(5) | | | | |
| Угол | Град | Угол | Град | Угол | Град |
| C(1)C(2)C(3) | 119,2(3) | N(1)C(7)C(4) | 115,2(3) | N(2)C(14)C(6) | 114,5(3) |
| C(2)C(3)C(4) | 120,8(3) | C(7)N(1)C(8) | 120,1(3) | C(14)N(2)C(15) | 119,4(3) |
| C(3)C(4)C(5) | 119,1(3) | C(7)N(1)C(13) | 117,1(3) | C(14)N(2)C(20) | 117,1(3) |
| C(4)C(5)C(6) | 121,7(3) | C(8)N(1)C(13) | 122,8(3) | C(15)N(2)C(20) | 123,2(3) |
| C(5)C(6)C(1) | 117,7(3) | N(1)C(8)O(3) | 118,6(3) | N(2)C(15)O(4) | 120,4(3) |
| C(6)C(1)C(2) | 121,4(3) | N(1)C(8)C(9) | 120,0(3) | N(2)C(15)C(16) | 118,3(3) |
| O(1)C(1)C(2) | 122,2(3) | O(3)C(8)C(9) | 121,4(3) | O(4)C(15)C(16) | 121,2(4) |
| O(1)C(1)C(6) | 116,4(3) | C(8)C(9)C(10) | 112,6(4) | C(15)C(16)C(17) | 112,6(4) |
| O(2)C(3)C(2) | 122,3(3) | C(9)C(10)C(11) | 112,0(5) | C(16)C(17)C(18) | 114,0(4) |
| O(2)C(3)C(4) | 116,9(3) | C(10)C(11)C(12) | 117,1(5) | C(17)C(18)C(19) | 115,8(4) |
| C(7)C(4)C(3) | 118,3(3) | C(11)C(12)C(13) | 114,9(4) | C(18)C(19)C(20) | 113,1(4) |
| C(7)C(4)C(5) | 122,6(3) | C(12)C(13)N(1) | 115,3(4) | C(19)C(20)N(2) | 114,0(3) |
| C(14)C(6)C(1) | 119,3(3) | | | | |
| C(14)C(6)C(5) | 123,1(3) | | | | |

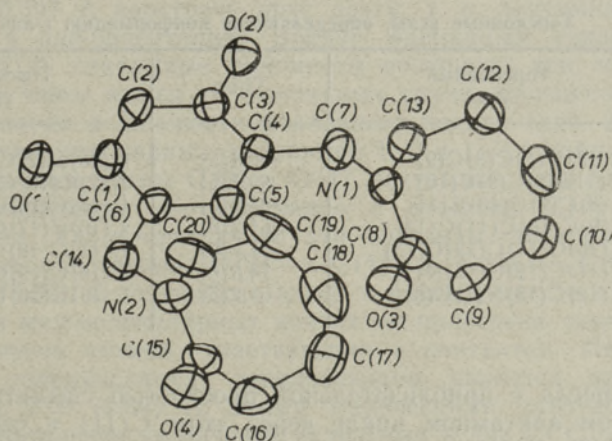


Рис. 1. Геометрия молекулы в кристалле, эллипсоиды тепловых колебаний с вероятностью $p=0,5$ неводородных атомов и их нумерация.

этапе уточнения (их координаты уточнялись в изотропном приближении) привел к окончательному R -фактору 0,043.

Геометрия молекулы (рис. 1, табл. 3). Резорциновый фрагмент молекулы плоский (плоскость 1, табл. 4). Длины связей С—С в фенильном кольце близки к стандартной величине 1,394 Å [7]. В плоскости фенильного кольца находятся и атомы О и Н гидроксильных групп, а также атомы углерода С(7) и С(14) метиленовых мостиков, соединяющих резорциновый и лактамные фрагменты молекулы.

Оба лактамных фрагмента молекулы ФДМК имеют конформацию

Характеристические средние плоскости, проведенные методом наименьших квадратов, и расстояния атомов от них

| Плоскость 1. $-0,7832X + 0,6073Y + 0,1336Z + 0,4811 = 0$ | | | | | | | |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Атомы | C(1) | C(2) | C(3) | C(4) | C(5) | C(6) | O(1) |
| Расстояния | 0,001(3) | -0,005(4) | 0,006(3) | -0,005(3) | 0,002(3) | 0,001(3) | 0,015(3) |
| Атомы | O(2) | H(1) | H(2) | C(7) | C(14) | O(3)II'' | O(4)II'' |
| Расстояния | 0,019(3) | -0,03(6) | 0,16(4) | -0,009(4) | 0,005(4) | -0,292(3) | -0,146(3) |
| Плоскость 2. $0,1989X - 0,0746Y + 0,9772Z - 1,7406 = 0$ | | | | | | | |
| Атомы | C(7) | C(8) | C(9) | C(13) | N(1) | O(3) | O(1)II |
| Расстояния | -0,013(4) | -0,007(3) | -0,014(5) | 0,018(4) | 0,000(3) | 0,011(3) | -0,165(2) |
| Атомы | H(1)II | | | | | | |
| Расстояния | -0,03(5) | | | | | | |
| Плоскость 3. $0,1096X + 0,0093Y + 0,9939Z - 6,6838 = 0$ | | | | | | | |
| Атомы | C(14) | C(15) | C(16) | C(20) | N(2) | O(4) | O(2)II |
| Расстояния | 0,096(4) | -0,007(4) | 0,133(5) | -0,047(4) | -0,033(3) | -0,046 | 0,211(2) |
| Атомы | H(2)II | | | | | | |
| Расстояния | 0,06(4) | | | | | | |
| Плоскость 4. $0,0420X - 0,0313Y + 0,9986Z - 6,4137 = 0$ | | | | | | | |
| Атомы | C(15) | C(16) | N(2) | O(4) | C(14) | C(20) | |
| Расстояния | -0,014(4) | 0,007(5) | 0,003(3) | 0,004(4) | 0,245(4) | -0,075(4) | |

Примечание. Плоскости проведены через первые атомы списка, отделенные от последующих двойной вертикальной линией.

Таблица 5

Торсионные углы, определяющие конформацию ϵ -лактамных циклов молекулы

| Торсионный угол | Град | Торсионный угол | Град |
|----------------------|----------|----------------------|----------|
| C(13)N(1)C(8)C(9) | -0,8(5) | C(20)N(2)C(15)C(16) | 5,4(5) |
| N(1)C(8)C(9)C(10) | 69,1(5) | N(2)C(15)C(16)C(17) | 64,5(5) |
| C(8)C(9)C(10)C(11) | -83,3(6) | C(15)C(16)C(17)C(18) | -82,9(6) |
| C(9)C(10)C(11)C(12) | 61,2(6) | C(16)C(17)C(18)C(19) | 62,0(5) |
| C(10)C(11)C(12)C(13) | -57,1(6) | C(17)C(18)C(19)C(20) | -57,6(5) |
| C(11)C(12)C(13)N(1) | 74,0(6) | C(18)C(19)C(20)N(2) | 78,2(5) |
| C(12)C(13)N(1)C(8) | -64,2(5) | C(19)C(20)N(2)C(15) | -71,6(5) |

кресла с приблизительной плоскостью симметрии, проходящей в первом лактамном цикле через атом C(11) и середину пептидной связи C(8)—N(1), а во втором — через атом C(18) и середину пептидной связи C(15)—N(2). Конформации этих циклов практически совпадают с конформацией молекулы ϵ -капролактама [8]. Одинаковая последовательность знаков торсионных углов в лактамных фрагментах (табл. 5) показывает, что оба цикла имеют одинаковую абсолютную конфигурацию. Геометрические характеристики амидных групп обоих лактамных колец молекулы близки к усредненным геометрическим параметрам *цис*-пептидной группы [9, 10]. Длина связей C—C в углеводородных частях этих циклов близка к среднему значению длины связи C(sp³)—C(sp³) 1,537 Å [7], а валентные углы C—C—C больше тетраэдрического угла, что характерно для обычных и средних циклических углеводородов [11, 12].

Пептидная группа одного лактамного фрагмента C(7)C(13)N(1)-C(8)O(3)C(9) плоская (плоскость 2, табл. 4), а второго — C(14)C(20)-N(2)C(15)O(4)C(16) — заметно неплоская (плоскость 3, табл. 4). Расстояния атомов C(14) и C(16) от плоскости 3 составляют 26 стандартных отклонений. Обращает внимание, что наилучшая плоскость второй пептидной группы проходит через атом C(15) и три связанных с ним атомов C(16), O(4) и N(2) (плоскость 4, табл. 4). От этой плоскости расстояния атомов C(14) и C(20), связанных с атомом N(2), составляют уже соответственно 66 и 18 стандартных отклонений. Это показывает, что наблюдаемое искажение рассматриваемой пептидной группы в основном обусловлено пирамидальной конфигурацией валентных связей атома N(2). Сказанное подтверждается также значениями торсионного угла ω и двух двугранных углов θ_C и θ_N , предложенных в [13] для описания неплоскостных деформаций пептидной группы: $\omega[C(20), N(2), C(15), C(16)] = 5,4(5)^\circ$, $\theta_C[C(16), O(4); C(15), N(2)] = -2,7(4)^\circ$, $\theta_N[C(20), C(14); N(2), C(15)] = -6,5(5)^\circ$. Символ [A, B, C, D] означает двугранный угол между плоскостями ABC и BCD, а [A, B; C, D] — двугранный угол между плоскостями DCA и DCB. «Чистое» вращение вокруг пептидной связи характеризуется углом скручивания τ , равным углу между биссектрисами линейных углов θ_C и θ_N . При этом имеет место соотношение $\tau = \omega - 1/2(\theta_C - \theta_N)$ [13]. В рассматриваемом случае $\tau = 3,5^\circ$. Соответствующие углы для пептидной группы первого лактамного фрагмента имеют следующие значения: $\omega[C(13), N(1), C(8), C(9)] = -0,8(5)^\circ$, $\theta_C[C(9), O(3); C(8), N(1)] = -0,9(5)^\circ$, $\theta_N[C(13), C(7); N(1), C(8)] = 0,1(3)^\circ$, что также показывает ее плоское строение.

Взаимная ориентация обоих лактамных фрагментов относительно резорцинового примерно одинакова. Поворотом вокруг одинарных связей C(4)—C(7) и C(6)—C(14) атомы N(1) и N(2) выведены по одну сторону от плоскости фенильного кольца (плоскость 1, табл. 4) соответственно на 0,353 и 0,397 Å навстречу друг другу, т. е. лактамные фрагменты находятся в *цис*-ориентации. Вокруг одинарных связей C(7)—N(1) и C(14)—N(2) лактамные фрагменты повернуты так, что плоскости, проведенные через атомы их пептидных групп, ориентированы почти перпендикулярно к плоскости фенильного кольца (рис. 2). Углы между соответствующими парами плоскостей 1, 2 и 1, 3 в табл. 4 равны 94,0° и 87,0°. При этом атомы O(3) и O(4) лактамных фрагментов приходят в соприкосновение соответственно с атомами C(4) и C(6) фенильного кольца. Характеризующие эти контакты внутримолекулярные межатомные расстояния O(3)—C(4) и O(4)—C(6) равняются 3,39 и 3,40 (3,32) Å (в скобках здесь и далее в тексте при рассмотрении внутри- и межмолекулярных контактов приведена сумма межмолекулярных радиусов атомов, участвующих в контакте). Лактамные кольца также соприкасаются, определяющим является контакт N(102)—N(161) 2,40 (2,34) Å. Этими стерическими затруднениями объясняется значительное увеличение валентных углов C—C—C при атомах C(7) и C(14) метиленовых мостиков, равных соответственно 115,2° и 114,5°, против идеального значения 109,5°.

Все координаты атомов H, не участвующих в водородной связи, близко совпадают с их теоретически рассчитанными значениями: все углы C—H в лактамных кольцах и в метиленовых мостиках близки к тетраэдрическим, а в резорциновом фрагменте — к 120°, длина связей C—H находится в пределах 0,90—1,21 Å, составляя в среднем 1,02 Å.

Водородная связь и упаковка молекул (рис. 2). Симметрическая связь молекул с исходной I(x, y, z) на рис. 2 и далее в тексте следующая: II(-x, 1/2+y, 1/2-z), III(1-x, 1/2+y, 1/2-z), IV(1+x, y, z), V(1/2+x,

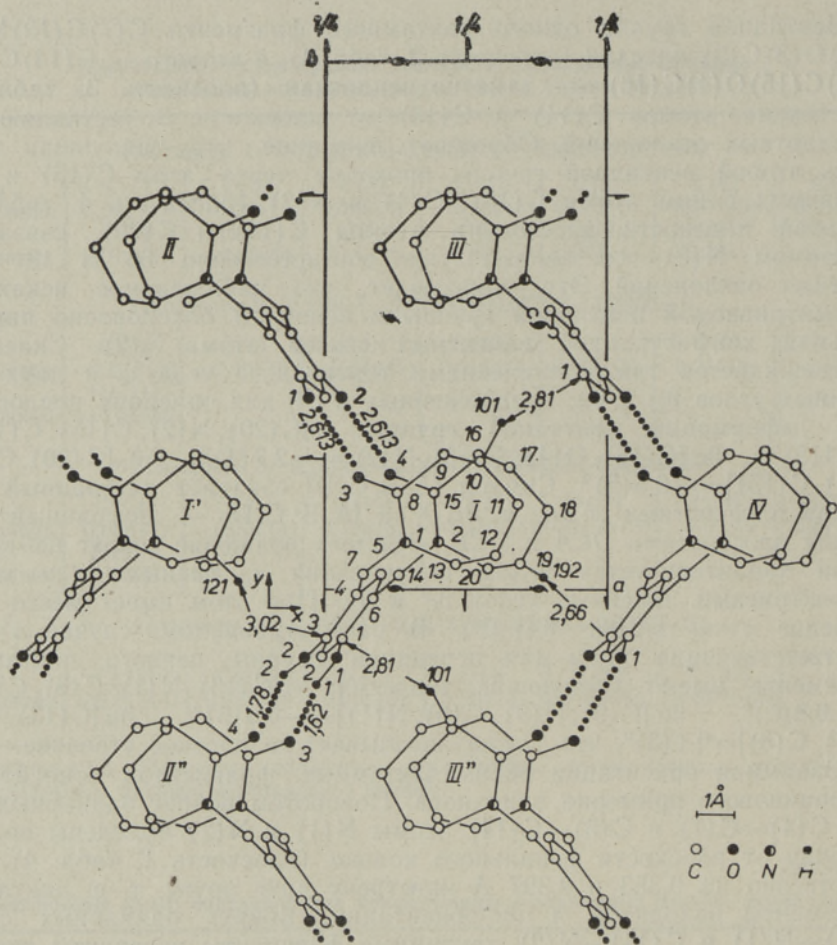


Рис. 2. Проекция слоя молекул в структуре ФДМК вдоль [001] на грань *ab* элементарной ячейки. Указаны только атомы водорода, участвующие в определяющих контактах.

$1/2-y, -z$), VI ($1/2+x, 1/2-y, 1-z$), VII ($1/2-x, -y, 1/2+z$), VIII ($3/2-x, -y, 1/2+z$), а один или два штриха при символе молекулы указывают на дополнительный перенос $-a$ или $-b$ соответственно. Основной мотив кристаллической структуры ФДМК — бесконечные цепи молекул, связанных водородными связями, нанизанные на эквивалентные винтовые оси 2_1 вдоль ребра b элементарной ячейки. В этих цепях каждая молекула связана с двумя соседними, выводимыми из исходной молекулы осью 2_1 , посредством двух межмолекулярных водородных связей O—H (резорциновый фрагмент)... O=C (лактамные фрагменты). Длина обоих водородных мостиков O...O 2,613(4) Å (табл. 6) близка к средней длине водородных связей C=O (амид)...H—O, равной 2,67 Å [14]. Используя символику для изображения способа ассоциации молекул в гомомолекулярных кристаллах с водородными связями, предложенную в [15], цепи молекул ФДМК в кристалле изображаются графом $C_2^4(2)$. Обе водородные связи нелинейны: углы O(1)—H(1)...O(3)II'' и O(2)—H(2)...O(4)II'' составляют соответственно 171(5)° и 160(4)°. Конфигурация обеих водородных связей позволяет однозначно связать их с одной из двух неподе-

Геометрические характеристики водородных мостиков

| Расстояние | А | Угол | Град |
|-------------------|----------|-----------------------|----------|
| O(1)—H(1) | 1,00(6) | O(1)H(1) ... O(3)II'' | 171(5) |
| O(1) ... O(3)II'' | 2,613(4) | C(1)O(1)H(1) | 113(4) |
| H(1) ... O(3)II'' | 1,62(6) | C(1)O(1) ... O(3)II'' | 117,8(2) |
| O(2)—H(2) | 0,88(4) | O(2)H(2) ... O(4)II'' | 160(4) |
| O(2) ... O(4)II'' | 2,613(4) | C(3)O(2)H(2) | 110(3) |
| H(2) ... O(4)II'' | 1,78(4) | C(3)O(2) ... O(4)II'' | 114,0(2) |
| | | C(8)O(3) ... O(1)II | 140,1(2) |
| | | C(8)O(3) ... H(1)II | 138(4) |
| | | C(15)O(4) ... O(2)II | 119,1(2) |
| | | C(15)O(4) ... H(2)II | 140(4) |

ленных пар электронов карбонильных групп пептидных единиц. Атомы H(1)II и H(2)II гидроксильных групп соседней по цепи молекулы II, с которой исходная I связана двумя водородными связями, близки к плоскостям соответствующих пептидных групп молекулы I (плоскости 2 и 3, табл. 4), а углы C(8)IO(3)I...H(1)II и C(15)IO(4)I...H(2)II, характеризующие ориентацию водородных связей относительно связи C=O, отличаются от тригональных не более чем на 20°.

При сдвиге на период a вдоль оси x цепи молекул объединяются в слои $2_1a[1]$ (рис. 2). В слое каждая молекула касается четырех соседей (II, III, III'', II''), связанных с ней близлежащими осями 2_1 , направленными вдоль оси b элементарной ячейки, и еще двух (I', IV), выводимых из нее трансляцией a . Первым касаниям соответствуют контакты (приводятся только симметрически независимые): O(3)I...O(1)II, O(4)I...O(2)II 2,613 (3,04) (водородные связи) и H(101)I—C(1)III 2,81 (2,97), а вторым — H(192)I—O(1)IV 2,66 (2,69) Å. Таким образом, координационное число молекул в слое равняется 6. Наложение слоев осуществляется осями 2_1 , перпендикулярными плоскости ab . При этом исходная молекула I приходит в соприкосновение с четырьмя молекулами соседнего слоя, две из которых принадлежат одной цепи, а две — двум соседним последней. Определяющими являются контакты: H(91)I—O(3)V 2,62 (2,69), H(182)I—H(172)VI 2,57 (2,34), O(1)I—H(131)VII 2,43 (2,69), H(192)I—H(131)VIII 2,46 (2,34) Å, причем наименьшее межмолекулярное расстояние, соответствующее некасающимся молекулам H(132)I—O(2)V'', составляет 5,66 (2,69) Å. Таким образом в кристалле осуществляется молекулярная координация 14, а координационное число цепей равняется 8. Развернутая запись молекулярного координационного числа [16] выглядит следующим образом: 14[(II II') (I'—VI'—VI VII—VIII—III IV III''—VIII''—V VII''—V')].

В такой форме развернутой записи молекулярного координационного числа, применяемой для структур, содержащих молекулярные цепи, символы молекул координационной сферы делятся на две группы. Первая группа — символы молекул, входящих в ту же цепь, что и исходная молекула, вторая — символы молекул, обозначающие молекулы соседних цепей.

Выводы

1) Методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая и молекулярная структура N,N'-(1,3-диоксифенил)-4,6-диметил]-ди-ε-капролактама. Установлено, что в кристалле этого соединения

молекулы связаны в бесконечные цепи за счет двух межмолекулярных водородных связей $C=O$ (лактамные фрагменты) ... $H-O$ (резорциновый фрагмент).

2) Лактамные фрагменты молекулы имеют конформацию кресла с одинаковой абсолютной конфигурацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липпмаа Х. В., Пехк Т. И., Кристьянсон П. Г. Определение состава хроматографических фракций поликонденсатов резорцина с N-оксиметилкапролактамом. — Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1976, № 405, с. 73—91.
2. Кристьянсон П. Г., Арро З. В., Суурпере А. О. Исследование реакции резорцинов с N-оксиметил-ε-капролактамом в присутствии кислоты. — Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978, № 459, с. 7—17.
3. Оя Х. П., Кристьянсон П. Г., Вялимяэ Т. К. Спектроскопическое исследование структуры N,N'-(1,3-диоксифенил)-4,6-диметил-ди-ε-капролактама. — Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1980, № 491, с. 13—22.
4. Оя Х. П., Липпмаа Х. В., Кристьянсон П. Г., Пехк Т. И. Спектроскопическое исследование структуры N,N',N''-(1,3-диоксифенил)-2,4,6-триметил-три-ε-капролактама. — Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1978, № 459, с. 19—28.
5. Оя Х., Мясникова Р., Кристьянсон П. Предварительное рентгеноструктурное исследование некоторых замещенных ε-капролактамов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, т. 30, № 2, с. 144—146.
6. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М., 1972.
7. Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions. — Chem. Soc., supplement 1956—1959.
8. Оя Х. П., Мясникова Р. М. Кристаллическая структура ε-капролактама. — ЖСХ, 1974, т. 15, № 4, с. 679—685.
9. Ramachandran, G. N., Venkatachalam, C. M. Stereochemical criteria for polypeptides and proteins. IV. Standard dimensions for the cis-peptide unit and conformation of cis-polypeptides. — Biopolymers, 1968, v. 6, N 9, p. 1255—1262.
10. Ramachandran, G. N., Sasisekharan, V. Conformation of polypeptides and proteins. — Adv. Protein Chem., 1968, v. 23, p. 283—438.
11. Dunitz, I. D. Conformations of medium rings. — Persp. Struct. Chem., 1968, v. 2, p. 1—70.
12. Dunitz, I. D. Conformations of medium rings. — Pure Appl. Chem., 1971, v. 25, p. 495—508.
13. Warshel, A., Levitt, M., Lifson, S. Consistent force field for calculation of vibrational spectra and conformations of some amides and lactam rings. — J. Mol. Spectroscopy, 1970, v. 33, N 1, p. 84—99.
14. Mitra, J. Ramakrishnan, C. Analysis of O—H ... O hydrogen bonds. — Int. J. Reptide Protein Res., 1977, v. 9, N 1, p. 27—48.
15. Kuleshova, L. N., Zorky, P. M. Graphical enumeration of hydrogen-bonded structures. — Acta Cryst., 1980, v. B36, N 9, p. 2113—2115.
16. Зефилов Ю. В., Зоркий П. М. Развернутая запись молекулярного координационного числа. — Вестник Моск. ун-та. Сер. Химия, 1979, т. 20, № 2, с. 104—106.

Таллинский политехнический институт

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова Академии наук СССР

Поступила в редакцию
6/X 1981

H. OJA, V. ANDRIANOV, P. CHRISTIANSON, J. STRUTŠKOV

**N,N'-(1,3-DIHDROKSUFENUÜL)-4,6-DIMETÜÜL]-DI- ϵ -KAPROLAKTAAMI
MOLEKULAARNE JA KRISTALLSTRUKTUUR**

Röntgenstruktuuranalüüsiga on määratud N,N'-(1,3-dihüdroksüfenüül)-4,6-dimetüül]-di- ϵ -kaprolaktaami kristallstruktuur (difraktomeeter, λ CuK $_{\alpha}$, 1480 refleksi, täpsustamine anisotroopses lähenduses vähimruutude meetodil, R=0,043): a=7,597, b=44,022, c=17,643 Å, Z=4, ruumigrupp P2 $_1$ 2 $_1$ 2 $_1$. Nimetatud aine kristallstruktuuri põhimotiiviks on molekulide ahelad, milles molekulid on omavahel seotud kahe vesiniksidemega O—H (resortsiiinfragment)...O=C (laktaamfragmentid) pikkusega 2,613 Å. Mõlemad molekuli ϵ -laktaamsed tsüklid omavad toolkonformatsiooni.

H. OJA, V. ANDRIANOV, P. CHRISTIANSON, Y. STRUTCHKOV

**MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURE OF N,N'-(1,3-DIHYDROXY-
PHENYL)-4,6-DIMETHYL]-DI- ϵ -CAPROLACTAM**

The crystal structure of N,N'-(1,3-dihydroxyphenyl)-4,6-dimethyl]-di- ϵ -caprolactam was determined by X-ray diffraction (diffractometer, λ CuK $_{\alpha}$, 1480 independent non-zero reflections, direct method, refinement by a full-matrix least squares method with anisotropic temperature factors, R=0.043): a=7.597, b=14.022, c=17.643 Å, Z=4, space group P2 $_1$ 2 $_1$ 2 $_1$. The structure consists of infinite chains of molecules linked by two hydrogen bonds O—H (resorcinol fragment) ...O=C (ϵ -lactam fragments) with a distance of 2.613 Å. Both ϵ -lactam rings have a chair conformation.