

А. ААРНА, П. КРИСТЬЯНСОН, Х. ОЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАПРОЛАКТАМА С ФЕНОЛАМИ

В химическом строении амидов кислот важное значение имеет то, находятся ли атомы О или Н в *цис*- или *транс*-конфигурациях. По инфракрасным спектрам обнаружено, что N-монозамещенные амиды общего строения R—CO—NH—R' имеют *транс*-конфигурацию [1, 2]. Исследования ядерного магнитного резонанса подтвердили эти результаты и в то же время показали, что *транс*-конфигурация находится в равновесии с малым количеством *цис*-конфигурации [3, 4].

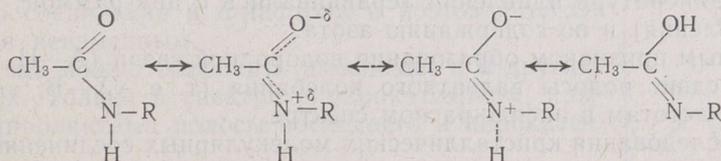
Образование *транс*-изомера у амидов энергетически более выгодно, однако, если в амиде возникают большие пространственные препятствия, то образуется и *цис*-изомер. Ясно, что эти препятствия существуют больше всего у лактамов с малым циклом.

Установлено, что лактамы и N-метиллактамы, у которых в цикле не более 11 атомов, имеют *цис*-конфигурацию [5-8] и что с увеличением цикла *цис*-изомер превращается в *транс*-изомер.

Исследование [9] химического строения имидов показывает, что циклические имиды имеют *цис-цис*-конфигурацию, а полуциклические и алифатические — *цис-транс*-конфигурацию.

Цис-транс-изомерия при ассоциации амидов определяет тип ассоциата. N-монозамещенные амиды образуют полимерные ассоциаты с различным числом молекул в цепи [10, 11], а незамещенные амиды [12] и лактамы [6, 7, 10, 13, 14] — более устойчивые и прочные циклические димеры. У ацетамида и диацетамида в этом отношении имеется возможность выбора между двумя видами ассоциатов, но как показывают исследования [9, 12], они предпочитают более устойчивый димер. Приводится также димеризация некоторых *цис*-лактамов и в кристаллах [15].

Кроме *цис-транс*-изомерии в амидах имеется keto-енольная таутомерия:



Принципиально возможно, что атомы кислорода и азота отдают свои свободные электроны для образования водородной связи с электроноакцепторными группами. Установлено, что более основные свойства имеет кислород и координация происходит главным образом через атом кислорода [16-21]. Методом ядерного магнитного резонанса

показано, что, хотя в амидах протонизация [22] и координация [23] происходят в основном у атома кислорода, в незначительной мере эти явления наблюдаются также и у атома азота [22, 23].

В предыдущем сообщении [24] методом диаграмм температуры плавления было показано, что капролактамы образуют с фенолами устойчивые и прочные кристаллические молекулярные соединения.

Экспериментальная часть

Для получения некоторых кристаллических молекулярных соединений использовался метод выкристаллизации их из растворов. Показатели молекулярных соединений, полученных этим методом, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Молекулярные соединения капролактама с фенолами,
полученные выкристаллизацией из растворов

Фенольный компонент	Растворитель	Молярное соотношение фенола и капролактама	Температура плавления, °С	Содержание азота, %	
				найденное	теоретическое
Резорцин	Вода или бензол	1 : 2	78,5—78,8	8,25—8,30	8,32
5-Метилрезорцин	То же	1 : 2	81,6—81,8	7,87—8,03	7,98
Гидрохинон	Этиловый спирт	1 : 2	116,7	8,37	8,32
Пирокатехин	Вода или бензол	1 : 1	56,0—56,1	6,27	6,27
<i>α</i> -Нафтол	Тетрахлорметан	1 : 1	69,5	5,40	5,44

Несмотря на хорошую растворимость компонентов в растворителе, молекулярное соединение выкристаллизуется с большим выходом. Например, в опытах с резорцином молярное соотношение резорцина с капролактамом варьировало от 1 : 1 до 1 : 4. При соотношении 1 : 1 кристаллическое соединение не было получено, что объясняется лучшей растворимостью капролактама в воде по сравнению с резорцином. При соотношениях от 1 : 2 до 1 : 4 выкристаллизуется всегда молекулярное соединение в соотношении компонентов 1 : 2. Этим методом кристаллического молекулярного соединения с оксibenзолом получить не удалось. Составы молекулярных соединений оказались устойчивыми и при многократной перекристаллизации. Молекулярные соединения определялись по температуре плавления (сравнивались с диаграммой температуры плавления) и по содержанию азота.

Основным признаком образования водородной связи (A—H...X—B) является сдвиг полосы валентного колебания (т. е. $\nu_{X—B}$, $\nu_{A—H}$) к меньшим частотам в инфракрасном спектре.

Для исследования кристаллических молекулярных соединений применялись смеси капролактама с фенолами, полученные по методике, использованной в [24], а также молекулярные соединения, выкристаллизованные из растворов. Для образцов в виде взвеси в вазелиновом масле снимались спектры на спектрометре ИКС-14. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Сдвиг полосы валентного колебания карбонильной группы в системах капролактама с фенолами

Фенол	Процент капролактама в смеси с фенолом	Частота ν_{CO} , cm^{-1}	$\Delta\nu_{CO}$ от ν_{CO} кристаллического капролактама ($1668\text{ }cm^{-1}$)	
			Сплавленная смесь	Выкристаллизованное молекулярное соединение
Оксибензол	80,2	1667	- 1	-
	66,7	1657	-11	-
α -Нафтол	50,0	1657	-11	-
	75,2	1668	0	-
	50,0	1648	-20	-(19-21)
<i>n</i> -трет-Бутилфенол	25,0	1650	-18	-
	80,2	1666	- 2	-
	66,7	1666	- 2	-
	50,1	1657	-11	-
2,4,6-Триметилфенол	25,1	1655	-13	-
	49,9	1660	- 8	-
2,3,5-Триметилфенол	50,0	1656	-12	-
	75,2	1663	- 5	-
Пирокатехин	50,0	1642	-26	-29
	25,0	1633	-35	-
	80,1	1667	- 1	-
Резорцин	66,6	1645	-23	-(21-23)
	80,0	1671	+ 3	-
5-Метилрезорцин	66,8	1650	-18	-(18-20)
	55,3	1648	-20	-
	79,9	1667	- 1	-
Гидрохинон	66,8	1639	-29	-28
	50,2	1642	-26	-
	24,9	1642	-26	-

На рис. 1 и 2 приведены спектры для систем α -нафтол — капролактама и гидрохинон — капролактама. Из диаграммы температуры плавления для системы α -нафтол — капролактама [24] видно, что при молярном соотношении компонентов $\approx 1:3$ из системы выкристаллизуется молекулярное соединение и свободный капролактама и поэтому в спектре образуется плечо рядом с ν_{CO} капролактама. При молярном соотношении 1:1 из системы выкристаллизуется только молекулярное соединение, и в спектре образуется ν_{CO} капролактама этого соединения. При меньших молярных соотношениях из системы выкристаллизуется не капролактама, а только смеси молекулярного соединения и α -нафтола и поэтому $\Delta\nu_{CO}$ остается неизменным.

Так же можно объяснить изменения и в других спектрах. Только в спектре с пирокатехином при 25% капролактама полосы последнего и пирокате-

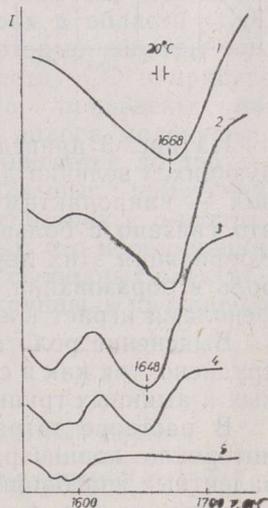
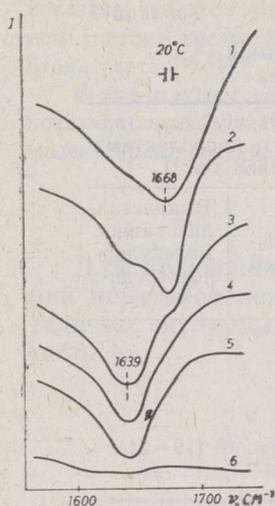


Рис. 1. Инфракрасный спектр системы α -нафтол — капролактама. Мол. % капролактама в смеси с α -нафтолом: 1 — 100; 2 — 75,2; 3 — 50; 4 — 25; 5 — 0.



хина сливаются, и $\Delta\nu\text{CO}$ не характеризует молекулярное соединение. На всех спектрах полоса νCO сдвинулась к меньшим частотам, что указывает на образование кристаллических молекулярных соединений капролактама с фенолами за счет свободных электронов атома кислорода.

По диаграмме температуры плавления можно рассчитать разницу между температурой плавления молекулярного соединения и полусуммой температур эвтектик. Полученная величина характеризует прочность соединения на диаграмме температуры плавления. Этот расчет можно сделать только для конгруэнтно плавящихся соединений с

Рис. 2. Инфракрасный спектр системы гидрохинон — капролактама.

Мол. % капролактама в смеси с гидрохиноном: 1 — 100; 2 — 79,9; 3 — 66,8; 4 — 50,2; 5 — 24,9; 6 — 0.

рациональными и сингулярными максимумами на диаграмме плавления, где получено одно молекулярное соединение. На диаграмме с двумя молекулярными соединениями другая эвтектика не образуется из-за другого соединения на этом месте, только для диаграммы *n*-трет-бутилфенол — капролактама она была приблизительно найдена (см. рисунок в [24]).

Сдвиг полосы валентного колебания, в данном случае $\Delta\nu\text{CO}$, является другой величиной, связанной с прочностью водородной связи.

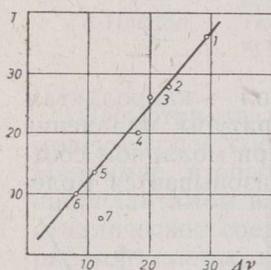
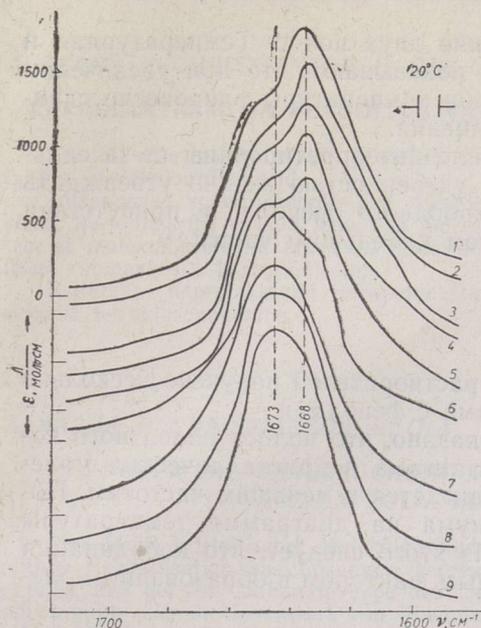


Рис. 3. Зависимость между сдвигом полосы валентного колебания карбонильной группы капролактама и максимумом диаграммы температуры плавления в молекулярных соединениях фенол — капролактама: 1 — гидрохинон, 2 — резорцин, 3 — α -нафтол, 4 — 5-метилрезорцин, 5 — *n*-трет-бутилфенол, 6 — 2,4,6-триметилфенол, 7 — 2,3,5-триметилфенол.

На рис. 3 приведена зависимость этих примерно линейно коррелирующихся величин друг от друга. Только для системы 2,3,5-триметилфенол — капролактама наблюдается отклонение от этой закономерности, что связано с большой разницей температур плавления компонентов. Корреляция этих двух величин между собой показывает, что основную роль в образовании водородной связи капролактама с исследованными фенолами играет координация через атом кислорода.

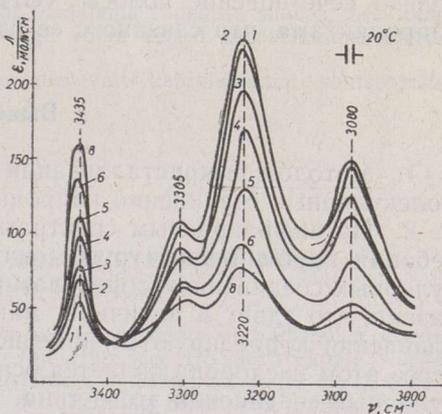
Выяснение роли азота в образовании молекулярного соединения затруднено, так как в спектрах полосы свободных и связанных гидроксильных и аминных групп в области $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ сливаются.

В растворе тетрахлорметана исследовался спектр капролактама в интервале концентраций $0,25 \cdot 10^{-3}\text{--}80 \cdot 10^{-3}$ моль/л в области полос валентных колебаний карбонильной и аминной групп. Эти спектры, приведенные на рис. 4 и 5, типичны для димерной ассоциации. В интервале



4

концентраций $80 \cdot 10^{-3} - 0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л соотношение молярных экстинкционных коэффициентов свободной νNH (3435 см^{-1}) и связанных νNH ($3305, 3220, 3080 \text{ см}^{-1}$) увеличивается примерно в 10 раз.



5

Рис. 4 и 5. Инфракрасный спектр капролактама.

Концентрация капролактама в тетрагидрофурани, моль/л 10^{-3} : 1 — 80; 2 — 40; 3 — 20; 4 — 10; 5 — 5; 6 — 2; 7 — 1; 8 — 0,5; 9 — 0,25.

В этом же интервале концентрация νCO капролактама состоит из двух дискретных полос, соответственно принадлежащих капролактаму в димере (1668 см^{-1}) и мономере (1673 см^{-1}). Как видно из спектров, даже при малых концентрациях в растворе существуют ассоциаты, что также характерно для димерной ассоциации.

Исследовался спектр капролактама ($0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в тетрагидрофурани в присутствии разных количеств фенолов (оксибензол, α -нафтол) при различных температурах в области νCO , νNH и νOH . Некоторые спектры капролактама в области νCO в присутствии оксибензола приведены на рис. 6. Видно, что полоса молекулярного соединения сдвигается до $1657-1661 \text{ см}^{-1}$. Аналогичные изменения наблюдаются и в спектрах с α -нафтолом. Это доказывает, что координация происходит за счет свободных электронов карбонильной группы, в противном

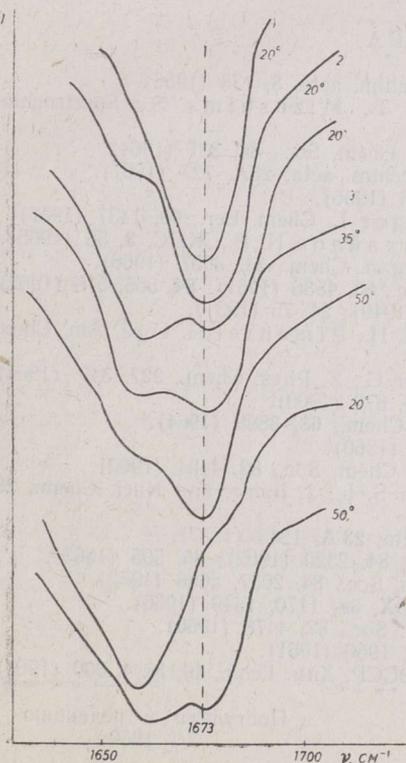


Рис. 6. Инфракрасный спектр.

Молярное соотношение капролактама ($0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и фенола в тетрагидрофурани: 1 — 1:0; 2 — 1:2; 3 — 1:10; 4 — 1:20.

случае трудно объяснить существование двух полос. Температурная и концентрационная зависимости полос показывают, что при увеличении количества фенола или при уменьшении температуры равновесие сдвигается в сторону молекулярного соединения.

Спектры в области νOH и νNH мало интерпретированы из-за сильного перекрытия отдельных полос. С уверенностью можно утверждать только исчезновение полосы νOH свободного фенола в присутствии капролактама, что связано с ее сдвигом к меньшим частотам.

Выводы

1. Методом выкристаллизации из растворителей получено несколько молекулярных соединений капролактама с фенолами.

2. По инфракрасным спектрам доказано, что полоса валентного колебания карбонильной группы капролактама в кристаллических молекулярных соединениях с фенолами сдвигается к меньшим частотам. Показано, что сдвиг и величина максимума на диаграмме температуры плавления коррелируются линейно. Из этого следует, что координация через атом кислорода является основным фактором в образовании молекулярных соединений этого типа.

3. Приводится концентрационная зависимость полос валентного колебания карбонильной и аминной групп капролактама в растворе тетрахлорметана.

4. Исследована полоса валентного колебания карбонильной группы капролактама в растворе тетрахлорметана в присутствии оксибензола и α -нафтола. Наблюдается ее расщепление на полосы свободной и связанной карбонильных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Russell R. A., Thompson H. W., Spectrochim. acta, 8, 138 (1956).
2. Suzuki J., Tsuboi M., Shimanouchi T., Mizushima S., Spectrochim. acta, 16, 471 (1960).
3. La Planche L. A., Rogers M. T., J. Am. Chem. Soc., 86, 337 (1964).
4. Barker R. H., Boudreaux G. J., Spectrochim. acta, 23A, 727 (1967).
5. Huisgen R., Walz H., Chem. Ber., 89, 2616 (1956).
6. Huisgen R., Brade H., Walz H., Glogger I., Chem. Ber., 90, 1437 (1957).
7. Шаблыгин М. В., Широкин Д. Н., Михайлов Н. В., ЖПС, 3, 56 (1965).
8. Moriarty R. M., Kliegman J. M., J. Organ. Chem., 31, 3007 (1966).
9. Lee C. M., Kumler W. D., J. Am. Chem. Soc., 83, 4586 (1961); 84, 565, 575 (1962).
10. Tsuboi M., Bull. Chem. Soc. Japan, 22, 215 (1949); 24, 75 (1951).
11. Klemperer W., Cronyn M. W., Maki A. H., Pimentel G. C., J. Am. Chem. Soc., 76, 5846 (1954).
12. Fruwert J., Dombrowski D., Geiseler G., Z. Phys. Chem., 227, 349 (1964).
13. Lord R. C., Porro T. J., Z. Electrochem., 64, 672 (1960).
14. Franzen J. S., Franzen B. C., J. Phys. Chem., 68, 3898 (1964).
15. Aihara A., Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1188 (1960).
16. Schmulbach C. D., Drago R. S., J. Am. Chem. Soc., 82, 4484 (1960).
17. Paul R. C., Greenathan B. R., Chadha S. L., J. Inorg. and Nucl. Chem., 28, 1225 (1966).
18. Paul R. C., Chadha S. L., Spectrochim. acta, 23 A, 1243 (1967).
19. Carlson L., Drago R. S., J. Am. Chem. Soc., 84, 2320 (1962); 85, 505 (1963).
20. Joesten M. D., Drago R. S., J. Am. Chem. Soc., 84, 2037, 2696 (1962).
21. Чесноков В. Ф., Боховкин И. М., ЖОХ, 36, 1170, 1549 (1966).
22. Fraenkel G., Franconi C., J. Am. Chem. Soc., 82, 4478 (1960).
23. Drago R. S., Bafus D., J. Phys. Chem., 45, 1966 (1961).
24. Аарна А., Кристьянсон П., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 16, № 4, 300 (1967).

A. AARNA, P. CHRISTJANSON, H. OJA

KAPROLAKTAAMI JA FENOOLIDE VAHELISTEST MOLEKULAARÜHENDITEST

Kristallimise teel valmistati lahustest rida kaprolaktaami ja fenoolide vahelisi kristallilisi molekulaarühendeid.

Infrapunase spektroskoopia abil näidati, et kaprolaktaami karbonüülühma valentsvõnke neeldumisriba nihkub fenoolide juuresolekul madalama sageduse suunas. See tõestab, et molekulaarühendi moodustamisest fenoolidega võtab kahest kaprolaktaami aluselise rühmast osa karbonüülühm.

Esitatakse kaprolaktaami infrapunane spekter olenevalt kaprolaktaami kontsentratsioonist tetraklorometaanis.

A. AARNA, P. CHRISTJANSON, H. OJA

ÜBER DIE UNTERSUCHUNG DER MOLEKÜLVBINDUNGEN AUS CAPROLACTAM UND PHENOLEN

Eine Reihe kristallischer Molekülverbindungen aus Caprolactam und Phenolen wurde mittels Kristallisation aus Lösungen hergestellt. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie wurde gezeigt, daß bei der Carbonylgruppe des Caprolactams das Absorptionsband der Valenzschwingung sich in Gegenwart von Phenolen in der Richtung niedrigerer Frequenz verschiebt. Das beweist, daß von den zwei alkalischen Gruppen des Caprolactams die Carbonylgruppe an der Bildung der Molekülverbindungen mit Phenolen teilnimmt.

Man bringt die IR-Spektren des Caprolactams abhängig von der Konzentration in Tetrachloromethan.