

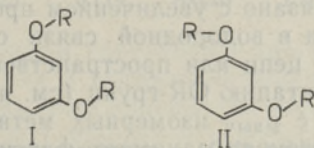
В. ГРАНЖАН, Ю. ЛИЛЛЕ, Л. БИТТЕР

О ПРОСТРАНСТВЕННОМ СТРОЕНИИ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ И ИХ ДИМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Изучение электронного и пространственного строения алкилрезорцинов и их диметилловых эфиров имеет определенное значение при объяснении особенностей реакционной способности и выяснении возможностей разделения изомерных алкилрезорцинов или их эфиров.

Настоящее сообщение посвящено изучению геометрического строения изомерных алкилрезорцинов и их диметилловых эфиров. С этой целью измерены дипольные моменты соединений в бензоле и диоксане при 25 °С, а также ИК-спектры в области $\nu(\text{OH})$ (в CCl_4). Синтез и проверка чистоты соединений описаны в [1-3]. Методы измерения дипольных моментов и съемки спектров описаны ранее [4, 5]. Векторные расчеты дипольных моментов молекул проведены по методу Эда и Ито [6], применение которого описано в [7].

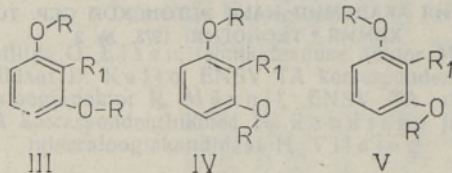
Ранее при изучении дипольных моментов резорцина и его диметиллового эфира сделан вывод о свободном вращении OR групп в молекулах этих соединений [8, 9]. Еще раз подчеркнем, что на основании исследованных лишь дипольных моментов чаще всего невозможно делать выбора между свободным вращением OR групп и равным содержанием плоских форм молекул I и II в растворе, поэтому для простоты формулировок



далее мы будем говорить о свободном вращении групп; равновероятной является возможность существования в растворе плоских заторможенных конформаций молекул в эквимольных соотношениях.

Результаты измерений приведены в табл. 1 и 2.

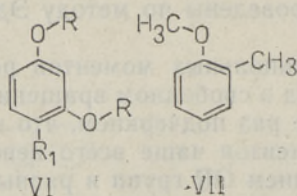
Как видно из табл. 1, дипольные моменты 4- и 5-метилрезорцинов, рассчитанные для случая свободного вращения OH-групп относительно связей C—O, хорошо согласуются с наблюдаемыми, близко к свободному вращению гидроксильных групп и в 2-метилрезорцине. Небольшое снижение величины $\mu_{\text{набл}}$ этого соединения по сравнению с величиной $\mu_{\text{набл}}$ для изомеров можно объяснить преобладанием в растворе конформеров типа IV и V ($R=\text{H}$, $R_1=\text{CH}_3$). Однако конформеры типа III ($R=\text{H}$, $R_1=\text{CH}_3$) нельзя полностью исключить из рассмотрения,



так как при предположении их отсутствия и наличия лишь эквимольной смеси конформеров IV и V $\mu_{\text{выч}} = 1,84 D$. Таким образом, в этом соединении можно констатировать небольшие затруднения, очевидно, электростатической природы для реализации плоской формы III.

Удлинение алкильной цепи обуславливает увеличение стерических препятствий свободному вращению OH-группы при вицинальном расположении OH- и алкильных групп. Это ведет к дальнейшему уменьшению доли конформера III при $R_1 = n$ -гексил по сравнению с $R_1 = \text{CH}_3$ для 2-алкилрезорцинов. Значительно меньшая величина $\mu_{\text{набл}}$ 4-гептилрезорцина по сравнению с $\mu_{\text{набл}}$ 4-метилрезорцина является следствием, как нам кажется, отсутствия свободного вращения 3-OH-группы и стабилизации ее в *транс*-положении относительно R_1 (структура VI, $R = \text{H}$). OH-группа в положении I вращается свободно или занимает любое из двух фиксированных положений в плоскости кольца.

Представляет интерес значительно большее влияние диоксана на дипольные моменты алкилрезорцинов при увеличении длины алкильной цепи. Для 2- и 4-замещенных это может быть обусловлено большей фиксацией OH-связей в плоскости молекулы таким образом, что моменты образующихся водородных связей $\text{O}-\text{H} \dots \text{O} <$, суммируясь



накладываются на момент молекулы резорцина. В 5-замещенном резорцине это может быть связано с увеличением протондонорной способности OH-групп резорцина в водородной связи с диоксаном при увеличении длины алкильной цепи или пространственным влиянием длинной алкильной цепи на ориентацию OR-групп (см. ниже).

Из сравнения $\mu_{\text{набл}}$ с $\mu_{\text{выч}}$ изомерных метиланизолов видно, что в 2-метиланизоле метоксигруппа занимает фиксированное *транс*-положение относительно CH_3 -группы (конформация VII), в остальных метиланизолах метоксигруппа в пространстве определенным образом не фиксирована.

То же самое можно сказать о двух метоксигруппах в диметилевоном эфире 5-метилрезорцина. Расчетный дипольный момент диметилевого эфира 2-метилрезорцина свидетельствует о существовании молекул этого соединения в растворе исключительно в форме V ($R = R_1 = \text{CH}_3$). В диметилевоном эфире 4-метилрезорцина, надо полагать, ситуация аналогична 4-гептилрезорцину, т. е. $\mu_{\text{выч}}$, приведенный для этого соединения в табл. 1, рассчитан для конформации VI ($R = R_1 = \text{CH}_3$).

Близость $\mu_{\text{набл}}$ диметилевого эфира 2-гексилрезорцина к $\mu_{\text{набл}}$ эфира 2-метилрезорцина свидетельствует об одинаковой конфигурации молекул этих веществ в растворе, увеличение μ при переходе к диметилевоному

Таблица 1

Результаты измерений дипольных моментов

Соединение	Растворитель	α	β	$P_{r\infty}$, см ³	$\mu_{набл}$ D	$\mu_{выч}$ D	Примечание
Резорцин	Б	5,88	0,366	112,81	1,99	2,10	Свободное вращение ОН-групп
	Д	8,62	0,278	145,19	2,35		
2-Метилрезорцин	Б	6,30	0,499	119,66	2,01	2,11	То же
	Д	7,42	0,201	137,11	2,22		
4-Метилрезорцин	Б	7,84	0,848	131,65	2,16	2,11	" "
	Д	9,05	0,737	147,60	2,33		
5-Метилрезорцин	Б	7,13	0,511	131,49	2,15	2,11	" "
	Д	8,75	0,396	151,54	2,37		
2-н-Гексилрезорцин	Б	5,78	0,458	137,12	1,93	—	
	Д	9,91	0,046	196,75	2,57		
4-н-Гептилрезорцин	Б	5,00	0,584	126,67	1,73	—	
	Д	10,85	0,082	213,16	2,68		
5-н-Гептилрезорцин	Б	7,88	0,554	169,90	2,26	—	
	Д	13,09	0,433	235,72	2,88		
2-Метиланизол	Б	2,04	0,310	62,41	1,06	1,04	Конформер VII
3-Метиланизол	Б	2,63	0,293	71,54	1,25	1,26	Свободное вращение ОСН ₃ -группы
4-Метиланизол	Б	2,69	0,311	71,89	1,26	1,20	То же
DM-эфир 2-метилрезорцина	Б	3,00	0,448	82,306	1,33	1,27	Конформер V
DM-эфир 4-метилрезорцина	Б	4,03	0,466	96,888	1,57	1,75	Конформер VI, R=R ₁ =CH ₃
DM-эфир 5-метилрезорцина	Б	3,94	0,435	96,51	1,57	1,70	Свободное вращение ОСН ₃ -групп
DM-эфир 2-н-гексилрезорцина	Б	3,09	0,580	103,52	1,27	1,27	Для DM-эфира 2-метилрезорцина
DM-эфир 2-н-гексил-5-н-гептилрезорцина	Б	4,78	0,752	156,59	1,59	1,68	Конформация V без метильной группы
DM-эфир 5-н-гептилрезорцина	Б	3,23	0,714	106,28	1,23	1,70	Для DM-эфира 5-метилрезорцина

Б — бензол, Д — диоксан.

Таблица 2

Спектральные характеристики ν (ОН) резорцинов в ССl₄

Соединение	ν_{max} , см ⁻¹	$\Delta\nu_{1/2}$, см ⁻¹	$A^* \cdot 10^{-4}$, л/моль · см ²
Фенол	3612	19	0,95
Резорцин	3612	19	0,89
2-Метилрезорцин	3616	21	0,95
4-Метилрезорцин	3614	22	0,90
5-Метилрезорцин	3612	20	1,08
2-Гексилрезорцин	3617	21	0,88
4-Гептилрезорцин	3617	21	0,88
5-Гептилрезорцин	3615	20	1,01

* На одну ОН-группу.

эфиру 2-гексил-5-гептилрезорцина объясняется компенсацией моментов алкильных групп (ориентация OCH_3 -групп соответствует конформации V, $\mu_{\text{выч}}$ для этой конформации равняется 1,68 D). Неясной остается малая величина $\mu_{\text{набл}}$ для диметилового эфира 5-гептилрезорцина, которая из общих соображений должна быть близка к μ диметилового эфира 5-метилрезорцина. Возможно, длинная алкильная цепь изгибается и начинает оказывать пространственное влияние на ориентацию метоксигрупп.

В табл. 2 представлены результаты исследований ИК-спектров алкилрезорцинов. В спектре 4-метилрезорцина наблюдается небольшое уширение полосы, обусловленное незначительным нарушением симметрии у ее низкочастотной стороны. Во всех остальных случаях полосы ν (ОН) симметричны и имеют близкие полуширины и интенсивности, которые для резорцинов почти равны удвоенной интенсивности той же полосы фенола. Достоин упоминания сдвиг максимума поглощения в высокочастотную область в ряду резорцин (5-метилрезорцин) — 4-метилрезорцин — 2-метилрезорцин, соответствующий уменьшению кислотности метилрезорцинов^[10]. Поскольку этот сдвиг пропорционален числу ОН-групп, находящихся в орто-положении к метильной группе, можно считать, что он обусловлен электронным и стерическим взаимодействием, которое имеет место при таком расположении этих групп.

Характеристики колебаний ν (ОН) гексил- и гептилрезорцинов очень близки соответствующим метилрезорцинам, можно отметить лишь небольшое повышение частоты, обусловленное, видимо, увеличенным индуктивным эффектом алкильных групп.

Выводы

1. В молекулах 5- и 4-метилрезорцинов гидроксильные группы вращаются свободно относительно связей С—О, а в 2-метилрезорцине наблюдается небольшое торможение свободного вращения. Удлинение алкильной цепи в случае 2- и 4-алкилрезорцинов ведет к увеличению стерических препятствий свободному вращению гидроксильных групп (группы), расположенных в орто-положении относительно цепи.

2. С удлинением алкильной цепи в алкилрезорцинах диоксанный эффект увеличивается.

3. Метоксильные группы в молекулах метокси-, 2,4- и 2,6-диметокситолуола, находящиеся в орто-положении к метильной группе, фиксированы в пространстве в транс-положении относительно метильной группы.

4. Интенсивность валентных колебаний ОН-группы в алкилрезорцинах, рассчитанная на одну группу, примерно равна этой величине в молекуле оксибензола. Увеличение количества ОН-групп, расположенных в орто-положении относительно алкильной цепи, или удлинение последней ведет к увеличению частоты этих колебаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лилле Ю., Биттер Л., Пейнар У., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, 365 (1969).
2. Лилле Ю. Э., Биттер Л. А., Кундель Х. А., В кн.: Республиканская научная конференция. «Синтез феноло-формальдегидных клеевых смол и старение клеевого соединения», Таллин, 1971.
3. Лилле Ю. Э., Биттер Л. А., Пейнар У. Л., Тр. Ин-та сланцев, вып. 18, Л., 1969, с. 127.
4. Луцкий А. Е., Гранжан В. А., Ж. структ. химии, 8, 490 (1967).

5. Гранжан В. А., Семенов С. В., Зайцев Н. М., ЖПС, 9, 407 (1968).
6. Eda V., Ito K., Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 524 (1956).
7. Гранжан В. А., Савенко Л. М., Лактионова С. К., ЖФХ, 44, 2445 (1970).
8. Гранжан В. А., Ж. структ. химии (в печати).
9. Гранжан В. А. и др., Ж. структ. химии, 9, 1107 (1968).
10. Лилле Ю. Э., Пейнар У. Л., Тальвик А. И., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Серия А, № 311, 1971.

Филиал Государственного института
азотной промышленности

Поступила в редакцию
13/X 1971

НИИ сланцев

V. GRANZAN, Ü. LILLE, L. BITTER

ALKÜÜLRESORTSIINIDE JA NENDE DIMETÜÜLEETRITE RUUMILISEST EHITUSEST

Mõõdeti rea alküülresortsiinide ja nende dimetüüleetrite dipoolmomendid bensooli- ja dioksaanilahuses ning infrapunased spektrid 3610 cm^{-1} läheduses. Mõõdetud dipoolmomente võrreldi arvutuslikega, mis olid arvutatud mitmesuguste konformerite sidemete momentide vektorsummana. Selgus, et alküülrühmad avaldavad olulist ruumilist mõju ortoasendeis olevaile hüdroksüül- ja metoksyüülrühmadele.

V. GRANZHAN, Ü. LILLE, L. BITTER

SPATIAL STRUCTURE OF ALKYL RESORCINOLS AND THEIR DIMETHYL ETHERS

Dipole moments for a number of alkyl resorcinols and their dimethyl ethers were measured in benzene and dioxane solutions and infrared spectra were examined within the region of 3610 cm^{-1} . The values of the determined dipole moments were compared with the calculated ones (the latter were expressed by the vector sum of bond moments). It was established that the alkyl chain had a significant spheric influence on the hydroxyl and methoxy groups located in ortho position with respect to the chain.