EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 30. KÖIDE
KEEMIA. 1981, NR. 2

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 30
ХИМИЯ. 1981, № 2

https://doi.org/10.3176/chem.1981.2.16

УДК 542.593 : 547.466.3+547.565.2 : 548.0 : 531.7

Х. ОЯ, Р. МЯСНИКОВА, П. КРИСТЬЯНСОН

ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ε-КАПРОЛАКТАМОВ

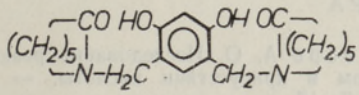
H. OJA, R. MJASNIKOVA, P. CHRISTJANSON. MÕNINGATE ASENDATUD ε-KAPROLAKTAAMIDE KRISTALLOGRAAFILISED PARAMEETRID

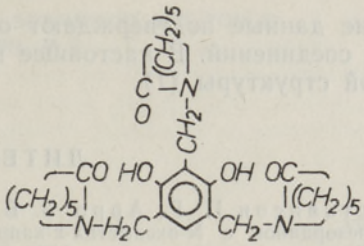
H. OJA, R. MYASNIKOVA, P. CHRISTJANSON. CHRISTALLOGRAPHIC PARAMETERS OF SOME SUBSTITUTED ε-CAPROLACTAMS

(Представил О. Эйзен)

Одной из побочных реакций, сопутствующих синтезу фенолформальдегидных клеевых смол на основе сланцевых двухатомных фенолов в присутствии N-оксиметил-ε-капролактама (МКЛ), является реакция амидометилирования фенолов, в результате которой образуются (в зависимости от условий реакции) моно-, ди- или тризамещенные резорцины с амидометильными группами (см. [1] и содержащиеся там ссылки). Изучение реакции резорцинов с МКЛ представляет и самостоятельный интерес как с точки зрения применения лактамов в реакции Манниха, так и изучения внутримолекулярной водородной связи в молекулах продуктов этой реакции.

Молекулярная структура двух продуктов реакции амидометилирования резорцина и МКЛ — N,N′-[(1,3-диоксифенил)-4,6-диметил]-ди-ε-капролактама (1) и N,N′,N″-[(1,3-диоксифенил)-2,4,6-триметил]-три-ε-капролактама (2) — была установлена методами физико-химического анализа, ^{1}H, ^{13}C ЯМР- и ИК-спектроскопии [2, 3]. В этих же работах было показано, что в разбавленных растворах для молекул названных веществ характерно образование хелатного мостика за счет внутримолекулярной водородной связи (Н-связи) C=O (лактам) ...H—O (резорцин). Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что в твердой фазе соединений (1) и (2) присутствуют только Н-связи C=O ...H—O [2, 3], однако по ИК-спектрам нельзя отнести их однозначно к внутри- или межмолекулярным. Для установления характера Н-связей в твердой фазе рассматриваемых веществ, в общей программе исследования продуктов реакции амидометилирования фенолов, нами проведено предварительное рентгеноструктурное исследование (1) и (2) с целью выбора объекта для полной расшифровки структуры. Приводим рентгенографические данные этих соединений:


(1)


(2)

N,N′-[(1,3-диоксифенил)-4,6-диметил]-ди-ε-капролактам
$a=7{,}54$ Å
$b=13{,}96$
$c=17{,}57$
$\alpha=\beta=\gamma=90°$
дифракционный класс: mmm $P2_12_12_1$
пространственная группа: $P2_12_12_1$
$V_{яч}=1849{,}4$ Å^3
$V_{мол}=330$ Å^3
$Z=4$
$k=0{,}71$
$d_{рентг}=1{,}294$ *г/см*^{3}
$d^{20}_{4\,изм}=1{,}285$ *г/см*^{3}

N,N′,N″-[(1,3-диоксифенил)-2,4,6-триметил]-три-ε-капролактам
$a=10{,}71$ Å
$b=14{,}27$
$c=16{,}13$
$\gamma=101°$
дифракционный класс: $2/m\,A$-$/a$
пространственная группа: $A2/a$ или Aa
$V_{яч}=2419{,}9$ Å^3
$V_{мол}=455$ Å^3
$Z=4$
$k=0{,}75$
$d_{рентг}=1{,}333$ *г/см*^{3}
$d^{2}_{4\,изм}=1{,}324$ *г/см*^{3}

где $V_{яч}$ — объем ячейки, $V_{мол}$ — собственный объем молекулы, при подсчете которого применялись межмолекулярные радиусы атомов $R_C=1{,}80$; $R_O=1{,}52$; $R_N=1{,}57$; $R_H=1{,}17$ Å [4]; Z — число молекул в элементарной ячейке; k — коэффициент упаковки ($k=Z\cdot V_{мол}/V_{яч}$); $d_{рентг}$ — рентгеновская плотность; $d^{20}_{4\,изм}$ — измеренная плотность.

Краткое описание эксперимента. Монокристаллы для рентгеновского исследования были получены выкристаллизацией из раствора соединения (1) в ацетоне и (2) в пиридине. Полученные таким способом монокристаллы этих соединений прозрачны, бесцветны, с нечетко выраженной огранкой, имеют форму призмы, вытянутой в случае соединения (1) в направлении кристаллографической оси [001], а в случае соединения (2) — вдоль [110]. Периоды решетки определены по рентгенограммам качания, снятым в камере РКОП (Cu-излучение). Относительная погрешность определения периодов составляет 0,5—1,0%, ошибка определения моноклинного угла — ±0,5°. Выбранные элементарные ячейки были проверены по алгоритму Делоне [5]. Дифракционные классы исследованных кристаллов определены по систематике погасаний на развертках слоевых линий, снятых в камере КФОР (Cu-излучение). Пространственная группа симметрии для (1) ($P2_12_12_1$) определяется однозначно, для (2) определенному дифракционному классу соответствуют две пространственные группы ($A2/a$ и Aa), обе допустимые теорией плотной упаковки молекулярных кристаллов [4]. Плотность кристаллов измерена методом гидростатического взвешивания в смеси тетрахлорметана и гептана.

Значительные различия в химической и структурной формулах (1) и (2) не позволяли ожидать, что кристаллы этих веществ будут иметь изоморфные структуры. Приведенные в этом сообщении рентгеногра-

фические данные подтверждают отсутствие изоструктурности исследованных соединений. В настоящее время ведется расшифровка кристаллической структуры (1).

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Оя Х. П., Кристьянсон П. Г., Вялимяе 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.
3. 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.
4. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М., 1972.
5. Делоне Б., Падуров Н., Александров А. Математические основы структурного анализа кристаллов. Л., М., 1934.

Таллинский политехнический институт

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступила в редакцию 17/X 1980