

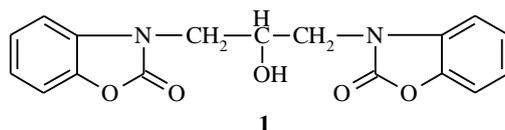
М. Г. Левкович, Н. А. Алиев,
Н. Д. Абдуллаев

О СТРУКТУРЕ 1,3-БИС(БЕНЗОКСАЗОЛОНИЛ-3)-2-ГИДРОКСИПРОПАНА

Исследован спектр ЯМР ^1H синтезированного 1,3-бис(бензоксазолонил-3)-2-гидроксипропана. Характер расщепления сигналов в спектре и компьютерное моделирование указывают на возможность свободного вращения вокруг всех нециклических связей соединения.

Ключевые слова: 1,3-бис(бензоксазолонил-3)-2-гидроксипропан, компьютеры моделирования.

Ранее мы сообщали о синтезе 1,3-бис(бензоксазолонил-3)-2-гидроксипропана (**1**) путем взаимодействия бензоксазолинона и его натриевой или калиевой соли с эпихлоргидрином. Строение соединения **1** согласуется с данными ИК и масс-спектрологии [1].



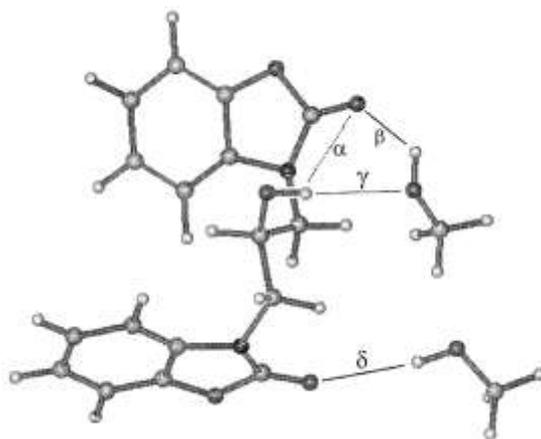
В настоящей работе приведены результаты исследования структуры спирта **1** методом спектроскопии ЯМР ^1H . Спектр ЯМР ^1H соединения **1** в CD_3OD представлен тремя группами сигналов. Метиновый протон проявляется в виде септета при 4.38 м. д. с относительным распределением интенсивностей компонент как 1:2:3:4:3:2:1. Два дублета дублетов при 3.96 и 3.90 м. д. относятся к метиленовым протонам и характеризуются геминальной константой 14.69 Гц и двумя вицинальными константами взаимодействия с метиновым протоном 4.02 и 8.06 Гц.

Хорошо разрешенный спектр типа ABCD от ароматической части молекулы расположен в области 7.05–7.25 м. д. Высокое разрешение сигналов ароматических протонов выявляет все константы их взаимодействия друг с другом с характерными величинами: *орто*- 7.69, *мета*- 1.40 и *пара*- 0.49 Гц. Вероятное отнесение сигналов ароматических протонов 7-Н 7.21, 5-Н 7.15, 6-Н 7.08 и 4-Н 7.18.

При компьютерном моделировании соединения барьеры свободного вращения как для центральной связи ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), так и для связи $-\text{CH}_2-\text{N}-$ составляли ~ 5 ккал/моль. Иначе говоря, при комнатной температуре возможно свободное вращение вокруг всех четырех нециклических простых С–С и С–N связей молекулы.

Вопрос о стабилизации некоторой избранной конфигурации за счет возможной внутримолекулярной водородной связи между центральной гидроксильной и одной из карбонильных групп был апробирован

средствами компьютерного моделирования в полуэмпирическом методе РМЗ. Для изолированной молекулы расстояние от гидроксильного протона до карбонильного кислорода вполне может быть стабилизировано при значениях 2.5–3.1 Å (в зависимости от конфигурации остальной части молекулы). Энергия внутримолекулярной водородной связи (связь α на рисунке) при этом ~ 6.8 ккал/моль. Однако моделирование соединения **1** совместно с двумя молекулами метанола, связанными с основной молекулой водородными связями, показало конкурентное межмолекулярное взаимодействие (связи β , γ и δ). Энергии этих водородных связей соответственно 9.9, 11.3 и 10.6 ккал/моль. При этом возникает некоторая циклическая структура, стабилизированная двумя водородными связями β и γ , конкурирующими с внутримолекулярной связью α , но с общей энергией в три раза большей.



Общий вид молекулы **1**

Таким образом, возможное преимущественное образование внутримолекулярной водородной связи α и ее воздействие на стереохимию молекулы **1** в растворе CD_3OD не находит подтверждения. Возникновение квазициклической структуры с двумя водородными связями как с одним, так и другим карбонилем поочередно равновероятно и такое взаимодействие несущественно тормозит вращение вокруг линейных связей молекулы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектр ЯМР 1H снят на спектрометре UNITYplus с рабочей частотой 400 МГц в CD_3OD (внутренний эталон ГМДС).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Р. Г. Афлятунова, Н. А. Алиев, Ч. Ш. Кадыров, Р. Разаков, *Узб. хим. журн.*, № 6, 24 (1975).

*Институт химии
растительных веществ
АН Республики Узбекистан,
Ташкент 700170*

Поступило в редакцию 22.06.99