

Struktura hydroksyfenylo-imidazolinylonów i hydroksyfenylo- imidazolidynlodionów (hydantoin) w świetle badań



PL9801099

¹³C NMR.

Iwona Wawer, Agnieszka Majewska, Zbigniew Kęcki
Pracownia Oddziaływań Międzymolekularnych
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1,
02-093 Warszawa

Vera Koleva
Uniwersytet w Sofii, Wydział Chemii, Bułgaria

Imidazolinylonami i hydantoinami zainteresowano się ze względu na ich zbliżoną budowę do znanych herbicydów. Badania wykazały, że związki te posiadają właściwości chwastobójcze. Skuteczność, a zwłaszcza selektywność ich działania zależą od podstawników znajdujących się przy pierścieniu aromatycznym i heterocyklicznym. Bardzo istotna okazała się możliwość tworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego pomiędzy grupą karbonylową pierścienia heterocyklicznego a grupą hydroksylową pierścienia aromatycznego. Przeprowadzone obliczenia metodami mechaniki molekularnej, potwierdzone z kolei przez półempiryczną metodę AM1, wskazywały, że układ z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym jest korzystniejszy energetycznie. Do analizy struktury badanych związków posłużyliśmy się widmami ¹³C NMR w roztworze oraz w ciele stałym.

Widma ¹³C NMR w roztworze zarejestrowano przy częstotliwości 25 MHz na aparacie JEOL FX 90Q. Stosowano rozpuszczalniki: DMSO mieszanina DMSO/CDCl₃, gdyż badane związki nie rozpuszczały się w rozpuszczalnikach niepolarnych. Ten fakt utrudniał interpretację struktury, gdyż, w skutek oddziaływania z silnie polarnym rozpuszczalnikiem, wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe jest rozrywane.

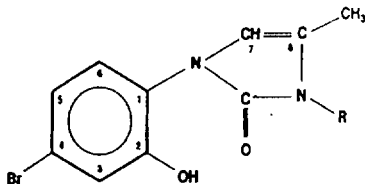
Widma ¹³C NMR w ciele stałym, zarejestrowano na przyrządzie BRUKER MSL 300, wykorzystując technikę CP MAS. Próbkę proszkową umieszczono w rotorze o średnicy 7 mm i wirowano pod kątem magicznym z szybkością 3 kHz. Wzorcem przesunięć chemicznych ¹³C CP MAS był sygnał węgla grupy C=O glicyny (176.3 ppm wzgl. TMS)

W tabelach 1 i 2 przedstawiono otrzymane przesunienia chemiczne ^{13}C badanych związków. Gwiazdką * oznaczono wyniki uzyskane z widm CP MAS.

tabela 1

przesunięcia chem. ^{13}C
hydroksyfenylo-imidazolinyonów

	R
1	CH ₃
2	C ₄ H ₉
3	C ₆ H ₅
4	CH ₂ C ₆ H ₅



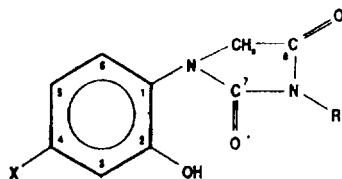
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C=O	-CH ₃	R
1	124.34 *123.4	152.14 *155.4	120.12 *120.7	119.46 *119.0	122.17 *120.7	127.70 *131.5	107.28 *106.9	120.06 *120.6	152.14 *152.8	9.70 *10.1	CH ₃ 26.98 *28.5
2	122.09	151.21	121.9	119.84	123.47	123.75	107.0	123.04	154.03	10.18	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ CH ₃ ... 27.46 CH ₂ ... 27.66 CH ₂ ... 16.04 CH ₂ ... 12.12
3	121.96	151.52	119.58	119.9	123.68	127.72	109.23	118.82	152.68	10.62	C ₆ H ₅ C ₁ ... 164.56 C ₂ ... 127.46 C ₃ ... 129.33 C ₄ ... 126.26
4	122.18	151.21	121.09	119.84	123.15	123.75	107.00	123.04	154.03	9.81	CH ₂ CH ₂ CH ₃ ... 46.25 Cl ... 138.37 C ₂ ... 127.16 C ₃ ... 128.65 C ₄ ... 127.87

*CP MAS

tabela 2

przesunięcia chem. ^{13}C
hydroksyfenylo-imidazolidynyldionów

X	R
H	CH ₃
Br	CH ₃
Cl	CH ₃
Br	C ₄ H ₉
H	NH ₂
Br	NH ₂



X	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	CH ₂	CO(7)	CO(8)	R
H	120.3 *123.7	152.7 *152.0	117.73 *114.3	128.8 *129.7	127.5 *127.6	120.6 *118.7	51.96 *50.13	155.37 *154.1	170.40 *173.5	CH ₃ ... 24.97 ... 25.78
Br	122.67 *122.1	153.98 *151.9	120.3 *122.1	121.36 *122.1	126.6 *122.1	129.22 *129.8	51.87 *49.7	155.88 *154.9	170.13 *173.3	CH ₃ ... 24.87 ... 25.9
Cl	123.9	153.97	117.36	133.5	129.1	119.58	51.74	155.9	170.13	CH ₃ ... 24.81
Br	123.15	153.38	120.87	121.26	123.03	128.41	51.55	156.09	170.07	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ ... 38.96; 30.12; 20.0; 13.60
H	128.58	153.2	116.07	128.57	128.35	119.2	50.33	155.18	168.28	NH ₂
Br	122.88	154.2	119.96	121.04	122.17	129.49	50.23	155.0	168.06	NH ₂

*CP MAS

Przesunięcie chem. grupy C=O (w pozycji α do azotu N-aryl) wynosi odpowiednio: 152.1-154.1 ppm dla imidazolinyonów i 155.0-156.1 ppm dla hydantoin. Bardzo zbliżone wartości przesunięć chem. tej grupy w roztworze i w ciele stałym wskazują na to, że w obu przypadkach grupa C=O jest zaangażowana w wiązanie wodorowe. Raczej należy przypuszczać, że jest to wiązanie wewnątrzcząsteczkowe.

Porównując wartości przesunięć chem. ^{13}C węgla karbonylowego (α -N-aryl) i węgla C-OH dla obydwu grup związków, stwierdzamy, że wpływ podstawników zarówno przy pierścieniu aromatycznym jak i heterocyklicznym na ekranowanie tych atomów węgla jest bardzo niewielki.

Dość znaczne różnice występują w przesunięciach chem. sygnałów węgla C2 i C6 imidazolinyonów w widmach roztwów i ciała stałego: 3.26 ppm dla C2 i 3.8 ppm dla C6. Sugeruje to, że w roztworze następuje szybki obrót pierścienia aromatycznego wokół wiązania Aryl-N, natomiast w ciele stałym struktura jest sztywna i rotacja zostaje zahamowana. Ten efekt może być wywołany zmianą hybrydyzacji wiązań atomu azotu z sp^3 na sp^2 (udział składowej Π w wiązaniu), oraz tworzeniem wiązania wodorowego przez grupę OH pierścienia aromatycznego z grupą C=O.

Zarejestrowano również widma IR badanych substancji w proszku KBr. Występuje w nich szerokie pasmo OH poniżej 3500 cm^{-1} . Świadczy to o istnieniu wiązania wodorowego w ciele stałym we wszystkich związkach. Jednak trudno jednoznacznie stwierdzić, czy mamy do czynienia z wiązaniem wewnątrz- czy międzymolekularnym. Ostateczną odpowiedź przyniesie struktura krystalograficzna.

Literatura : [1] W.Kołodziejki, I.Wawer, K.Woźniak, J.Klinowski;
J.Phys.Chem. 97, 12147(1993).

Widmo CP MAS hydroksyfenylo-imidazolinyonu (nr.1)

