

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УССР
ХАРЬКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

УДК 547.582.2:541.651

Р ГАСНТИ ЗІ.2І.І7

В.П.Черных, Ю.А.Голубенко, В.И.Кабачный, С.Г. Таран,
В.И.Макурина

ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЛИЛБЕНЗОАТОВ МЕТОДОМ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Дан. в Укр. Хіміч. Ж. 17.06.87

№1661-Ук87

1661-Ук87

ХАРЬКОВ 1987

В предыдущем сообщении [1] нами были описаны результаты исследования методом ИК спектроскопии протоноакцепторной способности аллилбензоатов и некоторых модельных соединений в процессе образования Н-связей с фенолом в растворах четыреххлористого углерода (CCl_4). Продолжая работу в этом направлении, с целью изучения термодинамических параметров аллилбензоатов и выявления механизмов передачи электронных влияний на реакционный центр, мы расширили ряд изучаемых соединений (таблица I) и в качестве протодоноров, помимо фенола, использовали пара-нитрофенол (ПНФ) и пентахлорфенол (ПХФ). Измерения проводили в CCl_4 и тетрачлорэтилене (ТХЭ).

В качестве меры силы оснований мы выбрали величины смещений частот валентных колебаний гидроксильных групп протодоноров ($\Delta \nu_{\text{OH}}$) в растворах CCl_4 и ТХЭ, происходящих при образовании межмолекулярной Н-связи с выбранным рядом соединений (таблица I).

Экспериментальная техника и методика измерений подробно описаны в сообщении [1] и не подвергались каким-либо изменениям. Концентрация эфира составляла 0,15–0,40 моль/л, фенола, ПНФ и ПХФ – 0,02; 0,001 и 0,005 моль/л, соответственно.

Выбор нами фенола, ПНФ и ПХФ в качестве стандартных протодоноров обусловлен различной их кислотностью ($\text{p}K_a = 9,95$; 7,14 и 4,0, соответственно [2]), и отсутствием заметной ассоциации при исследуемых концентрациях [3].

CCl_4 и ТХЭ очищались как описано в [4] и [5].

Измерения $\Delta \nu_{\text{OH}}$ фенолов, а также форма полос ν_{OH} и $\nu_{\text{OH}} \dots \text{O}$ описаны в [1].

Все полученные нами величины смещений частот валентных колебаний гидроксильных групп протодоноров ($\Delta \nu_{\text{OH}}$) в систе-

мах основания — Н-ионота — $\text{CCl}_4(\text{C}_2\text{Cl}_4)$ приведены в таблице I. Здесь же представлены рассчитанные по формуле, предложенной Иогансеном [6]

$$(\Delta H)^2 = 0,11 (\Delta \nu_{\text{OH}} - 40)$$

энергии Н-связей исследуемого ряда соединений.

Из приведенных в таблице I данных, следует, что изученные аллилбензоаты образуют с фенолом, ПНФ и ПХФ Н-связи средней силы с ΔH от 2,7 до 5,0 ккал/моль. Причём, все эфиры образуют с более кислыми протонодонорами — ПХФ и ПНФ — Н-связи значительно более прочные чем с фенолом ($\Delta \nu_{\text{OH}} = 9-15 \text{ см}^{-1}$ в CCl_4 и $5-28 \text{ см}^{-1}$ в C_2Cl_4 для ПХФ и $\Delta \nu_{\text{OH}} = 55-85 \text{ см}^{-1}$ в CCl_4 и $53-77 \text{ см}^{-1}$ в C_2Cl_4 для ПНФ). Как видно из величин $\Delta \nu_{\text{OH}}$ они не обнаруживают симбатности с величинами pK_a для соответствующих протонодоноров, что очевидно связано с влиянием стерических факторов в случае ПХФ на величину $\Delta \nu_{\text{OH}}$ при образовании Н-связи. Кроме того следует также отметить, что для аллилбензоатов, $\Delta \nu_{\text{OH}}$ которых померяны в CCl_4 и ТХЭ, величины ΔH выше в случае CCl_4 . Подобная закономерность уже отмечалась авторами [5] и получила подробное объяснение.

Далее из таблицы I видно, что влияние заместителей в бензольном ядре на протонакцепторную способность исследуемых аллилбензоатов соответствует их электронной природе: электронодонорные заместители ($-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) увеличивают, а электроноакцепторные ($-\text{OCH}_3$ -м, $-\text{Br}$, $-\text{NO}_2$) уменьшают $\Delta \nu_{\text{OH}}$. Таким образом, прочность Н-связей растёт в ряду заместителей:



Для количественной характеристики зависимости между химическим строением аллилбензоатов и их протонакцепторной способностью при образовании Н-связей мы провели корреляцион-

Таблица 2

Результаты корреляционного анализа величины $\Delta \nu_{\text{OH}}$ для аллиленовых эфиров по уравнениям Гаммета, Брауна и Тафта *

Соединение X	COCl_4				
	Уравнение $y = m_X \bar{\sigma}_X + y_0$	r	S'	S''	n
<u>Фенол</u> 9,95	$\Delta \nu_{\text{OH}} = -54,8 \bar{\sigma} + 153,3$	0,993	9,4	4,9	5
	$\Delta \nu_{\text{OH}} = -35,4 \bar{\sigma}^+ + 144,8$	0,965	11,7	9,8	5
	$\Delta \nu_{\text{OH}} = -64,2 \bar{\sigma}^0 + 159,5$	0,943	39,8	17,4	5
<u>ПНФ</u> 7,14	$\Delta \nu_{\text{OH}} = -73,5 \bar{\sigma} + 213,3$	0,985	24,3	12,7	5
	$\Delta \nu_{\text{OH}} = -47,7 \bar{\sigma}^+ + 207,8$	0,976	19,5	16,3	5
	$\Delta \nu_{\text{OH}} = -85,3 \bar{\sigma}^0 + 227,6$	0,928	63,5	27,7	5
<u>ПХЭ</u> 4,0	$\Delta \nu_{\text{OH}} = -58,6 \bar{\sigma} + 164,3$	0,995	12,3	6,5	5
	$\Delta \nu_{\text{OH}} = -37,9 \bar{\sigma}^+ + 155,2$	0,984	12,4	10,5	5
	$\Delta \nu_{\text{OH}} = -68,4 \bar{\sigma}^0 + 170,9$	0,945	44,8	19,2	5
O_2Cl_4					
<u>Фенол</u> 9,95	$\Delta \nu_{\text{OH}} = -48,6 \bar{\sigma} + 143,9$	0,999	2,5	1,3	5
	$\Delta \nu_{\text{OH}} = -31,0 \bar{\sigma}^+ + 136,4$	0,974	13,5	11,3	5
	$\Delta \nu_{\text{OH}} = -57,9 \bar{\sigma}^0 + 149,5$	0,967	28,2	12,2	5
<u>ПНФ</u> 7,14	$\Delta \nu_{\text{OH}} = -62,1 \bar{\sigma} + 208,5$	0,991	16,9	8,9	5
	$\Delta \nu_{\text{OH}} = -39,3 \bar{\sigma}^+ + 199,0$	0,953	21,9	18,3	5
	$\Delta \nu_{\text{OH}} = -73,6 \bar{\sigma}^0 + 215,6$	0,952	43,4	19,0	5
<u>ПХЭ</u> 4,0	$\Delta \nu_{\text{OH}} = -62,3 \bar{\sigma} + 157,5$	0,996	11,7	6,2	5
	$\Delta \nu_{\text{OH}} = -40,4 \bar{\sigma}^+ + 147,3$	0,986	12,5	10,4	5
	$\Delta \nu_{\text{OH}} = -72,9 \bar{\sigma}^0 + 164,5$	0,947	16,4	20,3	5

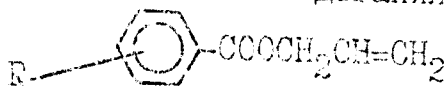
* y и y_0 - исследуемое свойство ($\Delta \nu_{\text{OH}}$) для замещенного и незамещенного соединений, соответственно; r - коэффициент корреляции; S' и S'' - средние квадратичные ошибки параметров m_X и y_0 , соответственно; n - количество точек.

1. Анализ величин $\Delta\nu_{OH}^H$ с помощью уравнения [7]

$$\Delta\nu_{OH}^A - \Delta\nu_{OH}^H = m\delta$$

Таблица I

Данные спектродетометрического исследования арилаллиловых эфиров общей формулы



№ п.п.	R	CCl ₄					
		Фенол		ПХО		ПНЭ	
		$\Delta\nu_{OH}^A$, см ⁻¹	ΔH , ккал/моль	$\Delta\nu_{OH}^A$, см ⁻¹	ΔH , ккал/моль	$\Delta\nu_{OH}^A$, см ⁻¹	ΔH , ккал/моль
1	4-H	161±3	3,5	162±4	3,7	221±4	4,5
2	4-CH ₃	160±4	3,6	170±3	3,8	224±4	4,5
3	4-NH ₂ *	139	4,0	203	4,2	268	5,0
4	4-N(CH ₃) ₂	202±4	4,2	217±4	4,4	287±4	5,2
5	3-OCH ₃	152±3	3,5	161±3	3,6	220±4	4,4
6	4-Br	139±3	3,3	148±3	3,4	194±4	4,1
7	4-NO ₂	114±3	2,8	122±2	3,0	170±4	3,8
C ₂ Cl ₄							
1	4-H	143±3	3,4	153±3	3,5	211±3	4,3
2	4-CH ₃	152±2	3,5	166±3	3,7	219±4	4,4
3	4-NH ₂ *	176	3,9	199	4,2	249	4,8
4	4-N(CH ₃) ₂	183±3	4,0	213±4	4,4	262±4	4,9
5	3-OCH ₃	143±3	3,4	159±3	3,6	215±4	4,4
6	4-Br	137±3	3,2	142±3	3,3	185±3	4,0
7	4-NO ₂	107±3	2,7	113±2	2,8	165±3	3,7

* Величины $\Delta\nu_{OH}^A$ для соединения № 3 рассчитаны по корреляционному уравнению $\Delta\nu_{OH}^A - \Delta\nu_{OH}^H = m\delta$

где $\Delta\nu_{OH}^H$ - смещение частоты валентных колебаний гидроксильной группы протодонора при образовании H-связи с соединением I.

$\Delta\nu_{OH}^*$ — по величии остальных соединений. (Таблица 2).

Как видно из таблиц 2, величины Π — отрицательны, то есть исследуемая реакция — электрофильного характера. Далее, как видно из этой же таблицы, абсолютные значения Π возрастают при увеличении кислотности протонодонора. Этот факт объясняется тем, что более сильные кислоты, образуя более прочную H -связь, в большей мере поляризуют карбонильную группу, увеличивая тем самым взаимодействие с ней заместителей. В то же время, абсолютные значения Π не обнаруживают зависимости со значениями pK_a кислот, что, как отмечалось выше, связано с влиянием стерических факторов в случае HXO на значения $\Delta\nu_{OH}^*$ при образовании H -связи. Кроме того при анализе данной реакционной серии вытекает, что наиболее высокие значения коэффициента корреляции r получены при использовании σ^- — констант заместителей Гаммета. Этот факт говорит о том, что при образовании H -связи эффект прямого полярного сопряжения электронодонорных заместителей с электроакцепторным реакционным центром в исследуемой реакционной серии в значительной степени не проявляется.

Проведенный корреляционный анализ позволил определить величины $\Delta\nu_{OH}^*$ для 4-аминоаллилбензоата, которые мы не могли измерить из-за поглощения $\nu_{NH_2}^s$ и $\nu_{NH_2}^{as}$ в области помехения водородносвязанной гидроксильной группы протонодоноров.

ЛИТЕРАТУРА

I. Исследование сравнительной основности ариллалиловых эфиров и некоторых модельных соединений марсада. М. А. Левченко, А. И. Левченко, Ю. А. Сукач, Б. Ф. Панько, В. И. Левченко — Журн. прикл. спектроскопии, 1977, т. 24, вып. 1, с. 98 — 100.

2. Гордон А., Форл Р. Спутник химика. - М.: Мир, 1976. - 70 с.
3. Исследование водородной связи 2,3,4,6-тетрахлорфенола с халконами методами ИК- и ЯМР-спектроскопии/ С.В.Цукерман, Л.А.Кутуля, Ю.Н.Суров, Н.С.Ливненко, В.Ф.Лаврушин - Журн. общ. химии, 1970, т. 40, вып. 6, с. 1337 - 1343.
4. Основность эпоксиалконов/ В.Д.Орлов, С.А.Коротков, Ю.А.Сукач, В.Ф.Лаврушин - Журн. общ. химии, 1973, т. 43, вып. 6, с. 1353 - 1356.
5. Протекторная способность замещённых 2-ацетилселенофенов и ацетофенонов на стадии образования водородных связей/ Ю.Н.Суров, Л.П.Пивоваревич, Л.А.Кутуля, Ю.А.Сукач, Н.Н.Магдесиева, С.В.Цукерман - Журн. общ. химии, 1976, т. 46, вып. II, с. 2437 - 2442.
6. Зависимость усиления и смещения инфракрасных полос (ν_{OH}) от энергии водородной связи/ А.В.Иогансен, Б.В.Рассадин - Журн. прикл. спектроскопии, 1969, т. II, вып. 5, с. 828 - 836.
7. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. - М.: Мир, 1977. - 86 с.