

Д. СИМОВ, Б. ГАЛАБОВ, В. КАЛЧЕВА

**ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОГО ЭФФЕКТА ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ
НА ЧАСТОТУ КОЛЕБАНИЙ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ
В ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРАХ НЕКОТОРЫХ БЕНЗОКСАЗОЛОНОВ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 20 II 1969)

Использование колебательных спектров при исследовании гетероциклических молекул открывает большие возможности в изучении электронного состояния молекул, их пространственного строения и реакционной способности. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования влияния полярного эффекта заместителей ароматического ядра на частоту колебаний карбонильной группы некоторых бензоксазолонов. Их можно рассматривать в качестве представителей гетероциклических систем, состоящих из пятичленного цикла, прикрепленного к ароматическому ядру. Инфракрасные спектры подобных систем исследовались в ряде работ (1-4), причем дана характеристика частот, связанных с колебаниями циклов, и изучено влияние заместителей на частоты колебаний.

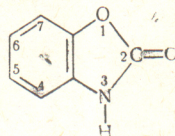
Наши исследования были затруднены слишком слабой растворимостью некоторых из этих соединений в обычных спектральных растворителях. Поэтому мы сняли спектры их насыщенных растворов в хлороформе в кювете толщиной 5 мм, что допустимо при исследовании в области поглощения карбонильной и аминогрупп.

Было исследовано влияние заместителей, занимающих 5 и 6 место в ароматическом ядре, на частоту колебания карбонильной группы.

Как известно, соответствующие константы Гамметта (σ) являются очень хорошей количественной характеристикой эффекта заместителей. Кроме того, установление корреляционного соотношения между смещением частот и соответствующими значениями констант σ раскрывает возможность для предсказания характеристических частот (с использованием полученной при данном типе соединений калибровочной зависимости).

Следует отметить, что в бензоксазонах линейной корреляции смещения частоты ($\Delta\nu$) с константами химической реакционной способности (σ) нельзя было ожидать из-за наличия двух трансмиссионных мостов, передающих полярный эффект заместителей на карбонильную группу. Однако при условном выборе иминогруппы в качестве стандарта и при корреляции с соответствующими константами σ_m и σ_p получается следующий результат (см. табл. 1 и рис. 1A). Видно, что частота колебаний изменяется симбатно с σ -константами, но зависимость не линейна. В то же время смещение частоты иминогруппы линейно связано с соответствующими значениями констант σ (рис. 1B, табл. 1), причем электроноакцепторные заместители вызывают понижение, а электронодонорные — повышение частоты колебаний. Было выведено следующее корреляционное уравнение зависимости между частотой валентного колебания иминогруппы и соответствующими значениями констант химической реакционной способности: $\nu - \nu_0 = -15,1\sigma$, где $\nu_0 = 3467 \text{ см}^{-1}$. Этот результат вполне логичен, принимая во внимание тот факт, что иминогруппа непосредственно связана с ароматическим ядром.

При выборе сложноэфирной группировки в качестве стандарта корреляция между σ и $\Delta\nu_{\text{C=O}}$ не удовлетворительная (рис. 1B). Из этого можно заключить, хотя и косвенно, что при передаче полярного эффекта заместителей на карбонильную группу определяющую роль играет атом азота. Количественное подтверждение этого было получено путем определения коэф-



коэффициентов регрессии (мета- и пара-) для бензоксазолонов с заместителями в пятом положении. Путем решения системы уравнений типа $\Delta\nu_i = \rho_m\sigma_{mi} + \rho_p\sigma_{pi}$ была выведена зависимость частоты колебаний карбонильной группы (ν) от σ -значений заместителей: $\nu - \nu_0 = 9\sigma_m + 6,1\sigma_p$, где $\nu_0 = 1785 \text{ см}^{-1}$. Соотношение между ρ_m и ρ_p показывает, что передача эффекта заместителей через иминогруппу приблизительно в 1,5 раза выше, чем в случае передачи эффекта через эфирную группировку.

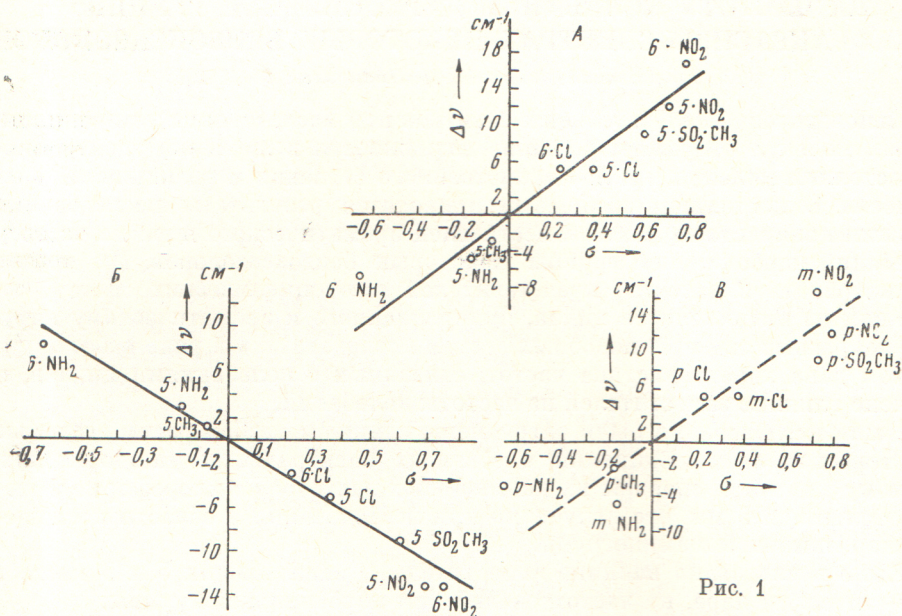
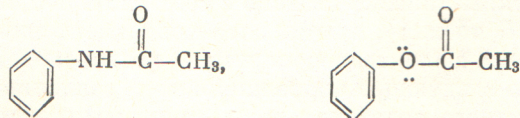


Рис. 1

В целях более детального изучения механизма передачи полярного эффекта заместителей на карбонильную группу были проведены аналогичные исследования (при тех же стандартных условиях) на модельных системах с теми же заместителями. Было изучено влияние заместителей на частоту C=O-группы у ацетанилидов и фенилацетатов, у которых эффект передается тем же путем, что и у бензоксазолонов. Подобные исследования на ацетанилидах и фенилацетатах

проводены Фридменом (7), но, к сожалению, определенные им конкретные значения частот мы не смогли применить, вследствие использования разных растворителей при снятии спектров. Подтвердилось предположение, что изменение частоты колебаний карбонильной группы у ацетанилидов линейно связано со значениями констант химической реакционной способности (табл. 2, рис. 1Г) и было выведено следующее корреляционное уравнение: $\nu - \nu_0 = 20,4\sigma$, где $\nu_0 = 1693 \text{ см}^{-1}$. У фенилацетатов подобная линейная зависимость не наблюдается. Фридмен на основании результатов,



проведены Фридменом (7), но, к сожалению, определенные им конкретные значения частот мы не смогли применить, вследствие использования разных растворителей при снятии спектров. Подтвердилось предположение, что изменение частоты колебаний карбонильной группы у ацетанилидов линейно связано со значениями констант химической реакционной способности (табл. 2, рис. 1Г) и было выведено следующее корреляционное уравнение: $\nu - \nu_0 = 20,4\sigma$, где $\nu_0 = 1693 \text{ см}^{-1}$. У фенилацетатов подобная линейная зависимость не наблюдается. Фридмен на основании результатов,

Таблица 1

Зависимость между смещением частот карбонильной и иминогрупп в замещенных бензоксазолонах (в CHCl_3) и значениями соответствующих σ -констант

Заместители	Карбонильная группа				Иминогруппа		
	ν , см^{-1}	$\Delta\nu$, см^{-1}	σ_m	σ_p	ν , см^{-1}	$\Delta\nu$, см^{-1}	σ
—H	1785	—	—	—	3467	—	—
5-Cl	1790	+5	+0,373	+0,227	3462	-5	+0,373
5-SO ₂ CH ₃	1794	+9	+0,60	+0,72	3458	-9	+0,621
5-NH ₂	1780	-5	-0,161	-0,660	3470	+3	-0,16
5-CH ₃	1782	-3	-0,069	-0,170	3468	+1	-0,069
5-NO ₂	1797	+13	+0,710	+0,778	3454	-13	+0,710
5-SO ₂ N(CH ₃) ₂	1794	+9	—	—	3458	-9	—
6-Cl	1790	+5	+0,373	+0,227	3464	-3	+0,227
6-NO ₂	180	+17	+0,710	+0,778	3454	-13	+0,778
6-NH ₂	177	-7	-0,161	-0,660	3475	+8	-0,660

Таблица 2

Зависимость между смещением частоты карбонильной группы и величинами σ -констант у ацетанилидов и фенилацетатов (в CHCl_3)

Заместители	ν , см^{-1}	$\Delta\nu$, см^{-1}	σ	Заместители	ν , см^{-1}	$\Delta\nu$, см^{-1}	σ
Ацетанилиды				Фенилацетаты			
—H	1693	—	—	—H	1764	—	—
<i>m</i> -Cl	1691,5	-1,5	-0,069	<i>m</i> -Cl	1768	+4	+0,373
<i>m</i> -Cl	1700	+7	+0,773	<i>m</i> -NO ₂	1773	+9	+0,710
<i>m</i> -NO ₂	1707	+14	+0,710	<i>n</i> -NO ₂	1768	+4	+0,778
<i>n</i> -NO ₂	1710	+17	+0,778	<i>m</i> -NHCOCH ₃	1764	0	+0,21
<i>m</i> -NH ₂	1690	-3	-0,161	<i>m</i> -CH ₃	1764	0	-0,069

Таблица 3

Зависимость между смещением частоты колебаний карбонильной группы в замещенных бензоксазолонах и ρ -электронным порядком связи (P)

Заместители	$\Delta\nu$, см^{-1}	P	$P - P_0$	Заместители	$\Delta\nu$, см^{-1}	P	$(P - P_0)$
—H	—	0,69904	—	5-NO ₂	+13	0,70112	+208
5-Cl	+5	0,69965	+61	5-SO ₂ N(CH ₃) ₂	+9	—	—
5-SO ₂ CH ₃	+9	0,70031	+127	6-Cl	+5	0,70046	+142
5-NH ₂	-5	0,69786	-118	6-NO ₂	+17	0,70329	+425
5-CH ₃	-3	0,68847	-57	6-NH ₂	-7	0,69595	-369

полученных при использовании пространственных моделей и результатов, полученных при изучении инфракрасных спектров, пришел к выводу, что причина этого различия между фенилацетатами и ацетанилидами связана с различием механизмов передачи полярного эффекта заместителей. У ацетанилидов самым вероятным является резонансный механизм, а у фенилацетатов решающую роль играет индукционный эффект. Причина этого — некопланарность молекул фенилацетатов. Наши результаты подтверждают эти выводы.

У бензоксазолонов, в связи с тем, что их молекулы компланарны, можно ожидать различия в механизме передачи эффектов по эфирному мосту по сравнению с фенилацетатами. Экспериментальные результаты, однако, показывают, что общие тенденции, установленные у ацетанилидов и фенилацетатов сохраняются.

Еще одним подтверждением изложенных соображений являются результаты, полученные О'Салливаном (3) при изучении влияния заместителей на частоты колебаний карбонильной группы у оксидолов.

Как можно было ожидать, установлена линейная зависимость между смещением частоты и σ -константами заместителей. Отсутствие линейной корреляционной зависимости у фенилацетатов не позволяет дать количественную оценку коэффициентов регрессии. Несмотря на это, из табл. 2 ясно,

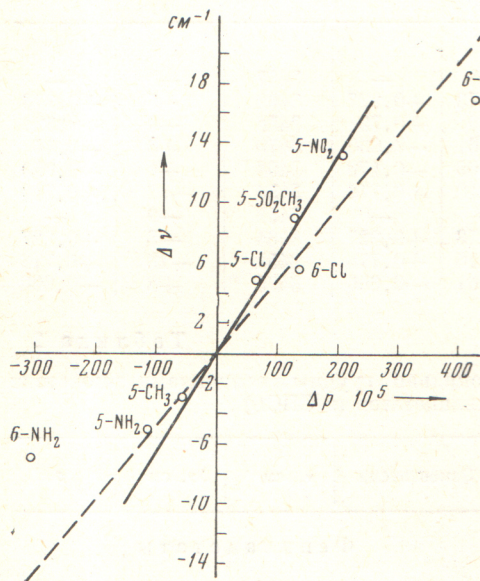


Рис. 2

что полярный эффект заместителей передается в значительно большей степени через атом азота, чем через кислородный атом. Это еще одно подтверждение результатов, полученных при исследовании бензоксазолонов. Эти факты объясняются тем, что электронная пара атома азота имеет большую склонность к делокализации в сравнении с электронными парами кислородного атома. В связи с этим она более чувствительна к частичному переносу заряда, индуцированного в ядре за счет заместителей, и, таким образом, играет более существенную роль при передаче эффекта на карбонильную группу. С помощью метода молекулярных орбит в приближении Хюккеля (ЛКАО МО) был вычислен π -электронный порядок С=О-группы в различных бензоксазолонах. Полученные результаты приводят-

ся в табл. 3. Установлена удовлетворительная зависимость между частотой карбонильной группы и π -электронными порядками (P) связи (рис. 2). При этом у бензоксазолонов с заместителем в положении 5 зависимость линейна со следующим корреляционным уравнением:

$$\nu - \nu_0 = 6,206 \cdot 10^3 (P - P_0), \quad \nu_0 = 1785 \text{ см}^{-1}, \quad P_0 = 0,69904.$$

У бензоксазолонов с заместителями в положении 6 наблюдаются симметричные отклонения от линейной зависимости. Для соотношений $\alpha_X = \alpha_C + h_X \beta_{CC}$ и $\beta_{CX} = k_{CX} \beta_{CC}$ был использован следующий набор параметров (8-10): $h_O = 2$, $k_{C-O} = 0,9$, $h_N = 1$, $k_{C-N} = 1$, $h'_O = 1,3$, $k_{C=O} = \sqrt{2}$; $h_C = 2$; $k_{C-Cl} = 0,4$; $h'_C = 0,3$; для нитрогруппы $-h'_N = 2,2$, $k_{C-N} = 1,2$, $h'_O = 1,4$; $k_{N-O} = 1,67$; для метилсульфогруппы $h_S = 0,9$; $k_{C-S} = 0,6$; $h'_C = 0,2$, $h'_O = 1,3$, $k_{S-O} = 1,2$; для метиловой группы в соответствии с индукционной моделью $h'_C = -0,2$.

Спектры сняты на двухлучевом спектрометре UR-10 Цейс (призма NaCl в области 700—2000 см^{-1} и призма LiF в области 2000—3700 см^{-1}). Бензоксазолоны синтезированы методами, описанными в (5, 6).

София
Болгария

Поступило
20 II 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 D. G. O'Sullivan, P. W. Sadler, J. Chem. Soc., 1956, 2202.
- 2 A. E. Kellie, D. G. O'Sullivan, P. W. Sadler, J. Chem. Soc., 1956, 3809.
- 3 D. G. O'Sullivan, P. W. Sadler, J. Chem. Soc., 1959, 876.
- 4 D. G. O'Sullivan, J. Chem. Soc., 1960, 3278.
- 5 H. Zinner et al., Chem. Ber., 92, 407 (1959); 93, 1331 (1960).
- 6 D. Simov, V. Kalceva, C. R. Acad. Bulg. sci., 17, 825, 913 (1964); 18, 449 (1965).
- 7 H. H. Friedman, J. Am. Chem. Soc., 82, 2454 (1960).
- 8 A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory, N. Y.—London, 1961.
- 9 B. Pullman, A. Pullman, Quantum Biochemistry, N. Y.—London, 1963.
- 10 K. Higasi, H. Baba, A. Rembaum, Quantum Organic Chemistry, N. Y.—London—Sidney, 1965.