

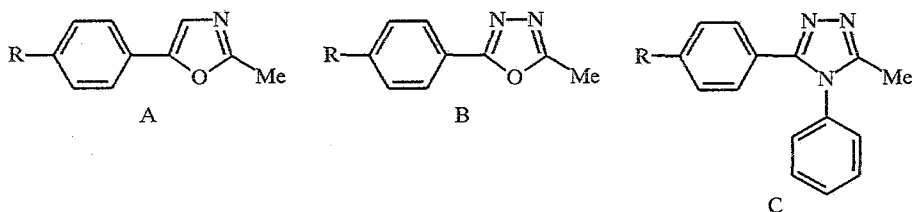
О. А. Пономарев, Ю. Н. Суров, Н. С. Пивненко,
Н. А. Попова, И. А. Федюняева

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РЯДАХ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСАЗОЛА, ОКСАДИАЗОЛА И ТРИАЗОЛА

Сопоставление данных спектров ПМР 5-фенил-2-метилзамещенных оксазола, 1,3,4-оксадиазола и 1,3,4-триазола со спектром толуола приводит к заключению, что электроноакцепторный характер гетероциклов убывает в ряду оксадиазол>оксазол>триазол. Проводимость электронных эффектов заместителей оксазольным циклом находится на уровне бензола, 1,3,4-оксадиазольный цикл осуществляет передачу несколько лучше, а 1,3,4-триазольный — слабее. Методом ИК спектроскопии исследовано образование Н-комплексов состава 1:1 в системе азол—фенол—четырёххлористый углерод. Относительная *n*-донорная способность гетероциклов уменьшается в ряду триазол>оксазол>оксадиазол. Эффективность передачи электронного воздействия заместителей в фенильном радикале на пиридиновый атом азота, являющийся центром комплексообразования, снижается в ряду оксазол>оксадиазол>триазол.

Одним из актуальных аспектов развития жидкостных лазеров на органических красителях является существенное улучшение параметров когерентного излучения в фиолетовой и УФ спектральной областях.

Структурно-химическое моделирование наиболее эффективных для данной области люминофоров, направленное на поиск новых молекул с улучшенными параметрами, требует знания закономерностей внутримолекулярных электронных взаимодействий в базовых молекулах. В связи с этим настоящая работа посвящена исследованию внутримолекулярных взаимодействий фрагментов в молекулах производных оксазола (А), 1,3,4-оксадиазола (В) и 1,3,4-триазола (С):

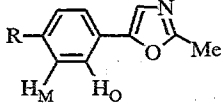
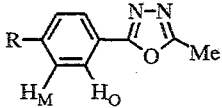
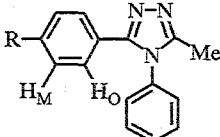


Для этого использованы химические сдвиги протонов указанных соединений (табл. 1, 3) и значения сдвигов частоты валентных колебаний гидроксильной группы фенола, образующего водородную связь с атомами азота (в состоянии sp^2 -гибридизации) гетероциклов (табл. 2).

Результаты измерений химических сдвигов протонов метильной и фенильной групп приведены в табл. 1. В 1,5-дифенил-2-метилтриазоле орто-протоны фенила экранированы меньше мета-протонов на 0,12 м. д. В 2-метил-5-фенилоксазоле эта разность составляет 0,24 м. д., в 2-метил-5-фенилоксадиазоле — 0,52 м. д., при этом сигнал орто-протонов наблюдается при 8,03 м. д., мета-протоны — при 7,5 м. д. Такое положение сигналов ароматических протонов отражает электроноакцепторную природу гетероциклов, благодаря которой уменьшается экранирование наиболее близких к ним протонов. Акцепторное влияние гетероциклов на бензольное кольцо растет в ряду триазол<оксазол<оксадиазол.

Таблица 1

Химические сдвиги протонов в спектрах ПМР исследованных соединений, δ , м. д.

R	 A			 B			 C		
	H _{CH3}	H _O	H _M	H _{CH3}	H _O	H _M	H _{CH3}	H _O	H _M
NO ₂	2,575	7,75	8,27	2,673	8,21	8,36	2,372	7,60	8,13
Cl	2,542	7,51	7,34				2,353	7,43	7,33
Br				2,637	7,88	7,61			
H	2,524	7,60	7,36	2,625	8,03	7,51	2,347	7,48	7,36
Me							2,340	7,31	7,11
OMe	2,509	7,54	6,93	2,606	7,93	6,96	2,330	7,35	6,78
NMe ₂	2,488	7,48	6,73	2,572	7,84	6,70			

Для выяснения вопроса взаимодействия гетероциклов и метильной группы сопоставим химические сдвиги метильной группы изучаемых соединений с химическими сдвигами для толуола (δ_{CH_3} 2,33 м. д.). Как следует из табл. 1, сигналы протонов метильной группы смещены в область слабых полей на 0,02...0,259 м. д. по сравнению с сигналами для модельного соединения, причем для 1,3,4-оксадиазола это проявляется в значительной степени. Гетероциклы по своему дезэкранирующему влиянию на протоны метильной группы располагаются в ряд, аналогичный по влиянию на фенил ($C < A < B$). Очевидно, что такое дезэкранирование протонов происходит как вследствие влияния пиридинового атома азота ($A < B$), так и типа гетероатома в положении 1 гетероцикла. Это влияние является преобладающим ($B > C$).

Рассматривая электронное взаимодействие исследуемых гетероциклов с метильной группой, протоны которой расположены ближе к гетероциклу, чем протоны бензольного кольца, следует учесть, что на экранирование

Таблица 2

Величины $\Delta\nu_{O-H}$ для комплексов исследованных азолов с фенолом

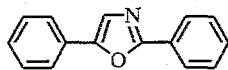
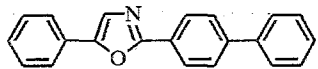
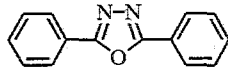
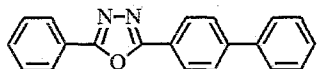
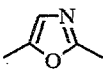
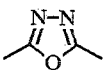
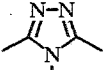
R	$\Delta\nu_{O-H}, \text{см}^{-1}$			Соединение	$\Delta\nu_{O-H}, \text{см}^{-1}$
	A	B	C		
NO ₂	375	307	430		410
Cl	410	320	445		
H	424	340	451		405
Ph	421	339	458		
Me			456		325
OMe	435	354	461		
NMe ₂	462	375			311

Таблица 3

Результаты корреляционного анализа спектральных величин δ_{CH_3} и $\Delta\nu_{\text{O-H}}$ с δ -константами заместителей

Показатели			
ρ	0,053	0,061	0,040
r	0,973	0,997	0,990
π'	0,25	0,29	0,18
m	-54	-44	-29
t	0,994	0,98	0,97

группы CH_3 определенное влияние может оказывать кольцевой ток, смещающий сигналы протонов, расположенных в плоскости гетероцикла, также в область слабых полей. Однако, так как в указанном ряду ароматичность циклов уменьшается, то, если бы влияние кольцевых токов на экранирование метильной группы было основным, гетероциклы расположились бы в обратном порядке. Следовательно, слабополюсное смещение метильного сигнала говорит об электроноакцепторном влиянии гетероциклов по сравнению с бензольным кольцом. Очевидно, дезэкранирование протонов происходит главным образом за счет индукционного эффекта гетероатомов и поэтому наблюдаемый порядок гетероциклов можно объяснить с позиции роста акцепторного влияния гетероциклов в указанном ряду.

Представляло интерес оценить передачу электронных эффектов заместителей через гетероцикл на группу CH_3 , используя ее химические сдвиги в качестве индикатора изменения электронной плотности на связанных с ней углеродных атомах гетероциклов. Для этого химические сдвиги группы CH_3 сопоставляли с σ -константами заместителей согласно уравнению $\delta = \rho\sigma + \delta_0$. Во всех рядах наблюдается рост экранирования протонов метильной группы с усилением электронодонорных свойств заместителей. В табл. 3 приведены результаты корреляционного анализа для исследуемых соединений. Сравнение полученных значений угловых коэффициентов (ρ) со значениями для толуола ($\rho = 0,213$) [1] позволило оценить трансмиссионный фактор исследуемых гетероциклов. Эти величины также представлены в табл. 3. Следует отметить, что проводимость электронных эффектов заместителей оксазольным циклом находится примерно на уровне бензольного кольца ($\pi' = 0,26$) [2]. Оксадиазол проводит влияние заместителей несколько лучше, а триазол — слабее. Последнее может быть связано с более существенным нарушением планарности изучаемых триазолов по сравнению с оксазолами и оксадиазолами за счет отталкивания расположенных рядом бензольных колец.

Представляло также интерес оценить относительную n -донорную способность соединений, проследить влияние на нее заместителей в фенильном радикале и выяснить эффективность передачи влияния заместителей на пиридиновый атом азота гетероциклов. Это позволило бы оценить внутримолекулярные взаимодействия в изучаемых системах.

Из литературы известно, что азолы, как и другие азотсодержащие гетероциклические основания, способны образовывать комплексы n - и π -типа, при этом их n -донорные свойства преобладают [3—7]. В процессе исследования различных азолов [4—6] было установлено, что центром

Н-комплексобразование является пиридиновый атом азота. Этот вывод подтвердили и данные квантово-химических расчетов азолов с применением индекса Фд [8—9]. У замещенных оксадиазолов и триазолов таких возможных донорных центров два. В цитируемых работах для производных 1,2,4-триазола показано, что центром основности является пиридиновый атом азота 4 гетероцикла.

Для решения поставленной задачи был привлечен метод ИК спектроскопии. Для уменьшения вероятности образования комплексов состава 1 : 2 [10] использовали слабый протонодонор — фенол; измерения проводили в условиях избытка основания. Для оценки относительной *n*-донорной способности исследуемых азолов измерены смещения частот валентных колебаний гидроксильной группы фенола $\Delta\nu_{\text{ОН}} = \nu_{\text{ОН}}^{\text{своб}} - \nu_{\text{ОН}}^{\text{комп}}$ при образовании Н-комплексов. В условиях эксперимента (система азол—фенол—четырёххлористый углерод) в ИК спектрах присутствует одна широкая полоса поглощения как для оксазолов, так и для оксадиазолов и триазолов, что говорит об образовании во всех случаях комплексов состава 1 : 1. Это следует и из близости величин полуширин полос поглощения, которая во всех случаях в среднем составляет 327 см^{-1} , что соответствует комплексу $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{N} \equiv$.

Проведенный сравнительный анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что относительная *n*-донорная способность гетероциклов падает в ряду триазол>оксазол>оксадиазол. Кроме того, замена атома N₁ на O₁ в гетероцикле приводит к существенному снижению *n*-донорной способности (триазол>оксадиазол); аналогичная закономерность проявляется при введении второго пиридинового атома азота (оксазол>оксадиазол). Таким образом, как и в случае данных спектров ПМР, определяющую роль играет гетероатом в положении 1. Наблюдаемые изменения *n*-донорной способности исследуемых гетероциклов вполне укладываются в известные ранее аналогичные закономерности (имид-азол>оксазол; имидазол>1,2,4-триазол) [4, 9, 11]. Сравнение результатов, полученных методами ИК и ПМР спектроскопии, позволяет сделать вывод, что в исследуемом ряду гетероциклов их *n*-донорная способность возрастает с усилением, наблюдаемого по данным ПМР, электронодонорного характера гетероцикла. Поскольку *n*-донорная способность в наших сходно построенных системах определяется в основном их электронным строением, то симбатность в изменении свойств позволяет сделать вывод о преимущественном влиянии электронной природы гетероцикла на величину $\delta_{\text{СНЗ}}$.

Как известно [4—7, 9, 11], бензаннелирование приводит к ослаблению *n*-донорных свойств гетероцикла и падению основности. В связи с этим представляло интерес проследить влияние увеличения протяженности π -системы молекулы на указанные свойства. С этой целью нами были исследованы 2,5-дифенил- и 2-фенил-5-бифенилзамещенные оксазола и оксадиазола. Полученные данные приведены в табл. 2. При этом наблюдается падение величин $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ с накоплением бензольных колец, что свидетельствует об ослаблении *n*-донорных свойств гетероциклов.

С точки зрения исследования внутримолекулярных электронных взаимодействий представляло интерес выяснить эффективность передачи электронного влияния заместителей в 5-фенильном радикале на пиридиновый атом азота гетероцикла. С этой целью нами был проведен корреляционный анализ полученных результатов, показавший хорошую (r от 0,97 до 0,99) корреляцию величин $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ с δ -константами Гаммета по уравнению $\Delta\nu_{\text{ОН}}^{\text{R}} = m\delta + \Delta\nu_{\text{ОН}}^{\text{H}}$. Полученные реакционные константы m приведены в табл. 3. При этом наблюдается падение проводимости в ряду оксазол>оксадиазол>триазол. Резкое падение при переходе от кислородсодержащих серий к азотсодержащей, вероятно, связано с большей апланарностью производных триазола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записаны на спектрометре Tesla B-487B (80 МГц) в дейтерохлороформе, внутренний стандарт ТМС. ИК спектры измеряли на ИК спектрофотометре Sperecord IR-75 в тройной системе основание—фенол—четырёххлористый углерод. Индивидуальность полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в бензоле (проявление в УФ свете).

Данные элементного анализа синтезированных соединений на С, Н и N соответствуют расчетным.

Синтез, очистка и спектральные характеристики функционально замещенных 2-метил-5-фенил-1,3,4-оксадиазола описаны в работе [12]. Замещенные 1,3,4-триазола получены по методике [13].

Общая методика получения функционально замещенных 2-метил-5-фенил-оксазола. Раствор 0,01 моль соответствующего гидрохлорида α -аминоарилметилкетона кипятят в 5-кратном по весу избытке уксусного ангидрида, выливают в воду, нейтрализуют 10% раствором соды, выпавший осадок отфильтровывают и промывают до нейтральной реакции. Очищают хроматографически на окиси алюминия (элюент гептан). Выход 60%. Температуры плавления синтезированных соединений соответствуют литературным данным [14, 15].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mareus S. H., Reynds W. F., Miller S. T. // J. Org. Chem. — 1996. — Vol. 31. — N 6. — P. 1872.
2. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. — Ростов-на-Дону: Изд-во Ростов. ун-та, 1966. — 470 с.
3. Садименко А. П., Гарновский А. Д., Шейнкер В. Н., Осипов О. А. // ХГС. — 1983. — № 3. — С. 1299.
4. Чернышев В. А., Шейнкер В. Н., Гарновский А. Д., Осипов О. А. // ЖОХ. — 1977. — Т. 47, вып. 3. — С. 637.
5. Шейнкер В. Н., Гарновский А. Д., Чернышев В. А., Осипов О. А. // ЖОХ. — 1984. — Т. 54, вып. 3. — С. 670.
6. Шейнкер В. Н., Гарновский А. Д., Чернышев В. А., Осипов О. А., Четверикова В. А. // ЖОХ. — 1984. — Т. 54, вып. 5. — С. 1176.
7. Шейнкер В. Н., Троилина В. С., Меринова Е. Г., Гарновский А. Д., Осипов О. А. // ЖОХ. — 1988. — Т. 58, вып. 1. — С. 194.
8. Гольдштейн И. П., Мисуркин И. А., Варенцова Н. В., Палаева И. Е., Щербакова Э. С., Гурьянова Е. Н. // ЖОХ. — 1981. — Т. 51, вып. 9. — С. 2087.
9. Хамаганова Л. Д., Федотов А. Н., Гольдштейн И. П., Домнина Е. С., Абрамова Н. Д. // Ж. физ. химии. — 1990. — Т. 64, вып. 2. — С. 575.
10. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. // Донорно-акцепторная связь. — М.: Химия, 1973. — С. 349.
11. Пожарский А. Ф. Теоретические основы химии гетероциклов. — М.: Химия, 1985. — 278 с.
12. Попова Н. А., Красовицкий Б. М., Пивненко Н. С., Суров Ю. Н. // ХГС. — 1997. — № 6. — С. 816.
13. Lange J., Tondys H. // Polish Journ. of Pharmacology and Pharmacy. — 1975. — Vol. 27, N 1. — P. 203.
14. Having H. A., Wildeman J., van Leusen A. M. // Tetrah. Lett. — 1976. — N 2. — P. 143.
15. Ibata Joshikazu, Sato Ryohi. // Chem. Lett. — 1978. — N 10. — P. 1129.

Харьковский государственный университет,
Харьков 310077

Поступило в редакцию 30.09.96

Институт монокристаллов НАН Украины,
Харьков 310001