

УДК 541.61+541.1+537.27+541.67

**РАЗДЕЛЕНИЕ ПЕРЕДАЧИ ИНДУКТИВНОГО ЭФФЕКТА И ПОЛЯРНОГО СОПРЯЖЕНИЯ ЧЕРЕЗ БЕНЗОЛЬНОЕ И ФУРАНОВОЕ КОЛЬЦО ПО СПЕКТРАМ ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА****Р. А. Гавар, Я. П. Страдынь**

Институт органического синтеза Академии наук Латвийской ССР, Рига

Поступило 1 IX 1964

На основе предпосылки о независимости и аддитивности индуктивного эффекта и полярного сопряжения путем использования экспериментальных данных о химических сдвигах в спектрах протонного магнитного резонанса моно- и дизамещенных производных бензола и фурана вычислены коэффициенты передачи индуктивного эффекта и полярного сопряжения от какого-либо заместителя к протону в 2-, 3-, 4-положении цикла. Численные значения  $\rho^*$  и  $\rho^o$  сведены в таблицы. В ряду бензола значение передачи эффекта сопряжения уменьшается при переходе от *п*-, *о*- к *м*-положению; коэффициенты передачи индуктивного эффекта на протон в *м*- и *п*-положении ничтожны.

В ряду фурана значения коэффициента  $\rho^o$  для 2,5- и 2,4-положений цикла по величине близки к значениям соответствующих  $\rho^o$  в бензольном ряду. Значительная доля полярного сопряжения в фурановом цикле передается через гетероатом. Коэффициенты  $\rho^*$  в ряду фурана заметно больше, чем в бензольном ряду, вследствие меньшей экранизации протона от заместителя углеродными атомами цикла. Основная доля индуктивного эффекта от 2- к 5-положению фуранового цикла передается через пространство.

Попытки количественно разделить передачу индуктивного эффекта и эффекта полярного сопряжения через ароматический цикл на основе данных реакционной способности уже предпринимались рядом авторов<sup>1-3</sup>. Пальм и Туулметс<sup>4</sup> установили соблюдение следующего соотношения:

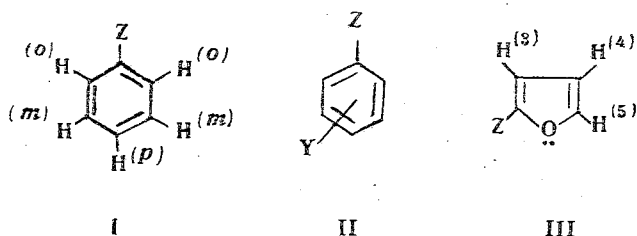
$$\sigma^o = z^* \sigma^* + z^o \sigma^o, \quad (1)$$

где  $z^*$  и  $z^o$  — проводимости *п*- и *м*-замещенных систем при передаче индуктивного эффекта и полярного сопряжения, соответственно, а значения различных  $\sigma$ -констант заместителей вычислены из реакционной способности разнообразных серий производных и сведены в таблицы<sup>4</sup>.

В настоящей статье обработаны значения химических сдвигов сигналов протонного магнитного резонанса (ПМР) для замещенных производных бензола и фурана с целью нахождения закономерностей, аналогичных описанным в работе<sup>4</sup>, и для оценки составляющих передачи различных эффектов через гетероциклическую систему по различным возможным путям — через сопряженную диеновую систему, через гетероатом-кислород и непосредственно через пространство.

Для смещений сигнала от ядер фтора в ряду монозамещенных производных бензола подобная обработка уже ранее делалась Тафтом<sup>5</sup>, но сдвиги сигналов ПМР, насколько нам известно, для подобных вычислений не использовались.

В поисках корреляции мы использовали значения химических сдвигов  $\delta$  сигналов неэквивалентных протонов в *o*-, *n*- и *m*-положениях по отношению к различным заместителям, взятые из работы<sup>6</sup>, где приведены спектры ПМР монозамещенных производных бензола (I). Поскольку спектры ПМР монозамещенных производных бензола сложны (тип  $AB_2C_3$  или  $AB_2X_2$ ) и определенные сигналы не всегда однозначно могут быть приписаны определенным протонам, мы обработали также данные о химических сдвигах  $S^7$ , вычисленных из спектров ПМР дизамещенных производных бензола (II), где доля влияния заместителей Z и Y в отдельности может быть оценена путем расчета по аддитивной схеме. Оказалось, что химические сдвиги  $\delta$  и S, а следовательно, и все вычисляемые отсюда параметры в пределах ошибки совпадают (табл. 1, графы А и В). Исходные данные для расчета передачи индуктивного эффекта и полярного сопряжения в ряду фурана взяты из работы<sup>8</sup>, в которой описаны спектры ПМР монозамещенных производных фурана (III). Экспериментальные данные в работах<sup>6-8</sup> относятся к среде циклогексана и бензола, где нет существенного межмолекулярного взаимодействия.



«Химические сдвиги» ПМР и  $\sigma^o$ -константы в изученных рядах приблизительно коррелируются между собой по уравнению:

$$\delta = \rho\sigma^o + C, \quad (2)$$

что уже отмечалось ранее<sup>6,7,9</sup>. Значения  $\rho$  и C для серий бензола и фурана представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Передача индуктивного эффекта и полярного сопряжения через бензольное кольцо, рассчитанная по спектрам ПМР

Графа А относится к зависимости химического сдвига  $\delta$  сигнала протона для монозамещенного производного по данным<sup>6</sup>.

Графа В относится к зависимости химического сдвига S сигнала протона для дизамещенного производного по<sup>7</sup>.

Коэффициент $\rho$		Коэффициент C		пара-				мета-				орто-	
				$\rho_p^c$		$\rho_p^*$		$\rho_m^c$		$\rho_m^*$		$\rho_o^c$	$\rho_o^*$
А	В	А	В	А	В	А	В	А	В	А	В	А	А
-0,80	-0,86	+0,15	+0,18	-0,42 $\pm 0,01$ (коэффициент корреляции 1,0)	-0,46	0 $\pm 0,02$	0	-0,18  (коэффициент корреляции 0,91)	-0,20	0 $\pm 0,02$	0	-0,58  (коэффициент корреляции 0,94)	-0,07 $\pm 0,02$

Таблица 2

Передача индуктивного эффекта и полярного сопряжения через фурановый цикл, рассчитанная по спектрам ПМР<sup>8</sup>

Коэффициенты		2,5-положение		2,4-положение		2,3-положение	
$\rho$	$\sigma$	$\rho_{2,5}^c$	$\rho_{2,5}^*$	$\rho_{2,4}^c$	$\rho_{2,4}^*$	$\rho_{2,3}^c$	$\rho_{2,3}^*$
$-1,1 \pm 0,2$	0,5	-0,48 (коэффициент корреляции 0,73)	+0,07	-0,20 (коэффициент корреляции 0,96)	+0,01	-1,57 (коэффициент корреляции 0,99)	+0,06

Аналогично уравнению (1), где значения  $\sigma$ -констант нормированы по отношению к  $\log \frac{K}{K_0}$  для констант диссоциации замещенных бензойных кислот, нами построено уравнение (3):

$$\delta = \rho^* \sigma^* + \rho^c \sigma^c, \quad (3)$$

где  $\rho^*$  характеризует передачу индуктивного эффекта, а  $\rho^c$  — передачу полярного сопряжения от какого-либо заместителя к соответственному протону цикла, рассчитанные по химическим сдвигам ПМР.

По уравнению (3) из экспериментальных данных вычислены значения  $\rho^*$  и  $\rho^c$  для изученных систем; средние значения  $\rho^*$  и  $\rho^c$  найдены методом наименьших квадратов, а ошибки  $\Delta \rho^*$  и  $\Delta \rho^c$  оценены путем подстановки в уравнение (3) соответствующих параметров для отдельных точек. Рассчитанные значения  $\rho^*$  и  $\rho^c$  сведены в табл. 1 и 2. Некоторые примеры корреляции представлены на рис. 1—6.

Рассчитанные из «химических сдвигов» ПМР значения передачи эффекта сопряжения  $\rho^c$  в ряду бензола уменьшаются при переходе от *o*- и *n*-положения к *m*-положению. Численные значения  $\rho_p^c$  и  $\rho_m^c$  по величине близки к рассчитанным в работе<sup>4</sup> «абсолютным проводимостям» полярного сопряжения  $z_p^c$  и  $z_m^c$ , а соотношение  $\frac{\rho_p^c}{\rho_m^c} \approx \frac{z_p^c}{z_m^c}$ . Следовательно, применение универсальных  $\sigma$ -констант позволяет дать правильную оценку доли полярного сопряжения по «химическим сдвигам» спектров ПМР производных бензола.

Рассчитанные<sup>4</sup> же из спектров ПМР величины передачи индуктивного влияния  $\rho^*$  в ряду бензола значительно меньше величин  $z^*$ ;  $\rho_p^*$  и  $\rho_m^*$  практически равны нулю, следовательно, перенос электронного влияния заместителя к протону в *n*- и *m*-положении в данных сериях целиком обусловлен передачей полярного сопряжения. При объяснении расхождений следует иметь в виду, что химический сдвиг  $\delta$  относится не к атому углерода, находящемуся в *m*- или *n*-положении от заместителя, а к присоединенному к нему атому водорода, который экранирован скелетом молекулы от передатчика, т. е. от заместителя. Вследствие экранирования в молекуле бензола между заместителем и протоном нет прямой передачи индуктивного эффекта через пространство, вносящей основную долю в общую передачу индуктивного эффекта, а доля передачи индуктивного эффекта по системе  $\sigma$ -связей бензола ничтожна и покрывается ошибкой определения.

Значения передачи индуктивного эффекта и полярного сопряжения, рассчитанные по сдвигу сигнала протонов, отличаются от данных<sup>5</sup>, рассчитанных по сдвигу сигнала ядер фтора. Смещение сигнала от атома F<sup>19</sup>, находящегося в *m*-положении к заместителю, всецело определяется

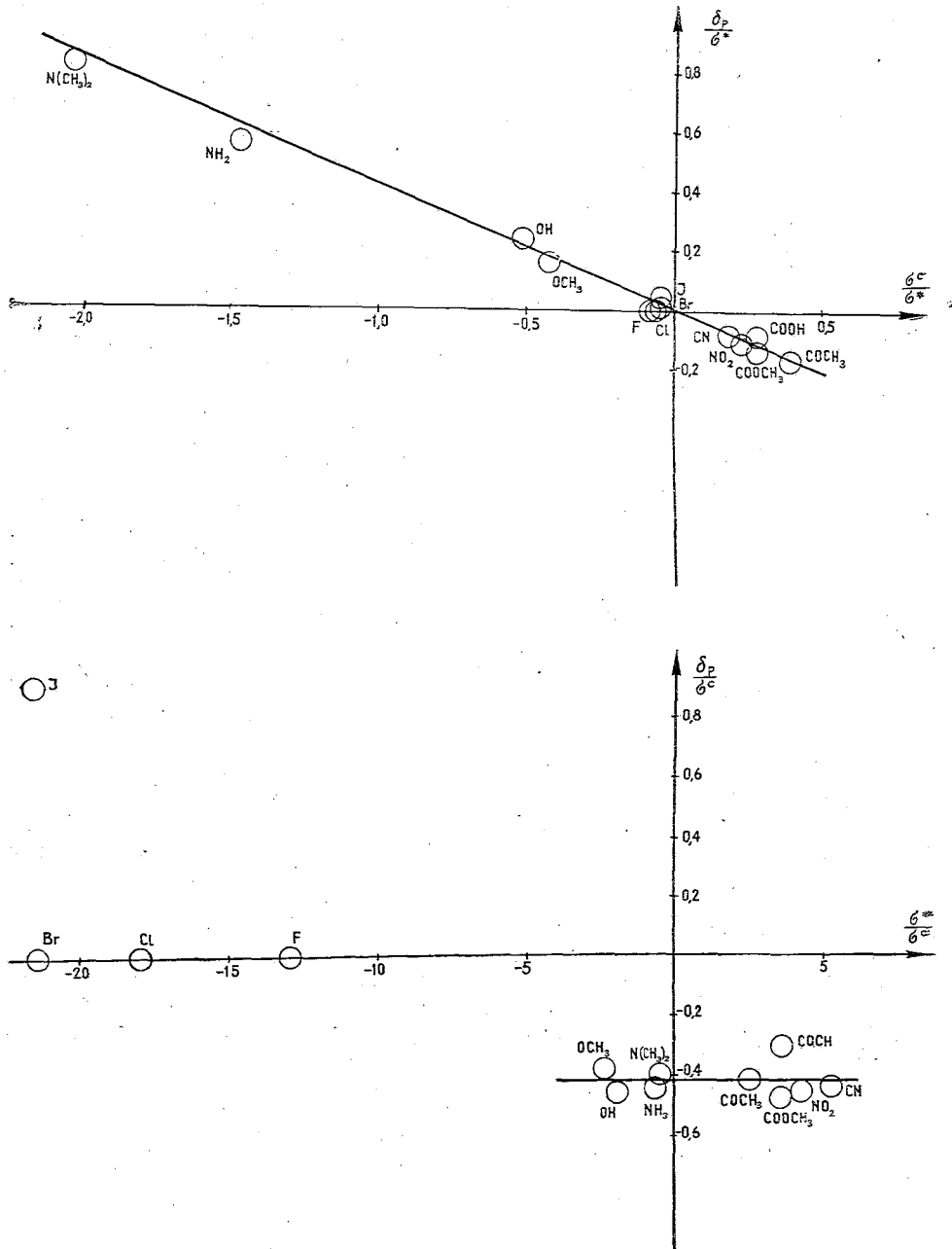


Рис. 1. Вычисление проводимости индуктивного эффекта  $\rho_p^*$  и полярного сопряжения  $\rho_p^c$  в *n*-положении бензольного цикла:

$$a) \frac{\delta_p}{\sigma^*} = \rho_p^* + \rho_p^c \frac{\sigma^c}{\sigma^*};$$

$$b) \frac{\delta_p}{\sigma^c} = \rho_p^c + \rho_p^* \frac{\sigma^*}{\sigma^c};$$

$$\rho_p^* = 0; \quad \rho_p^c = -0,42.$$

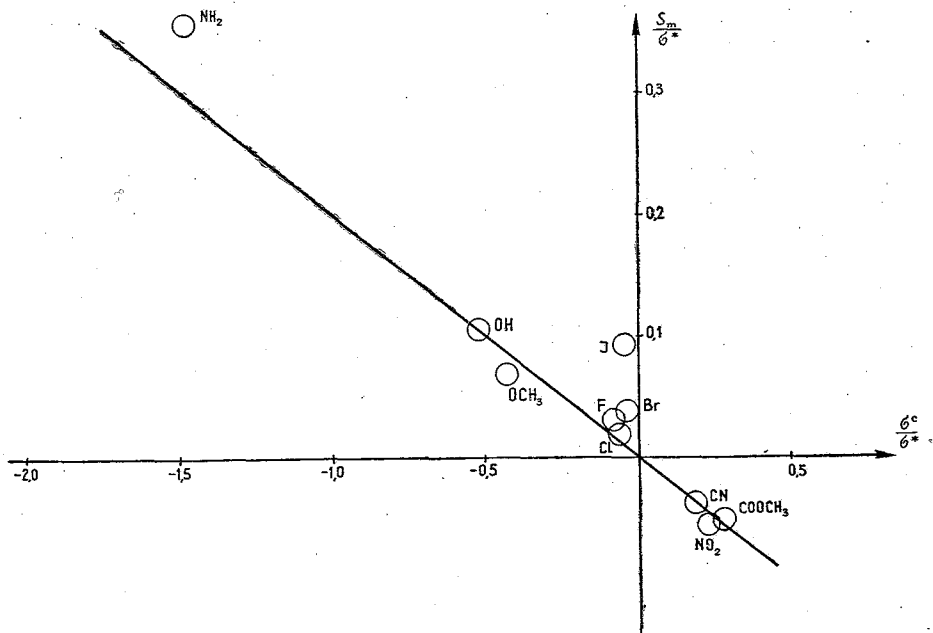


Рис. 2. Вычисление проводимости индуктивного эффекта  $\rho_m^*$  и полярного сопряжения  $\rho_m^c$  в *m*-положении бензольного цикла:

$$\frac{S_m^1}{\sigma^*} = \rho_m^* + \rho_m^c \frac{\sigma^c}{\sigma^*};$$

$$\rho_m^c = -0,2; \quad \rho_m^* = 0.$$

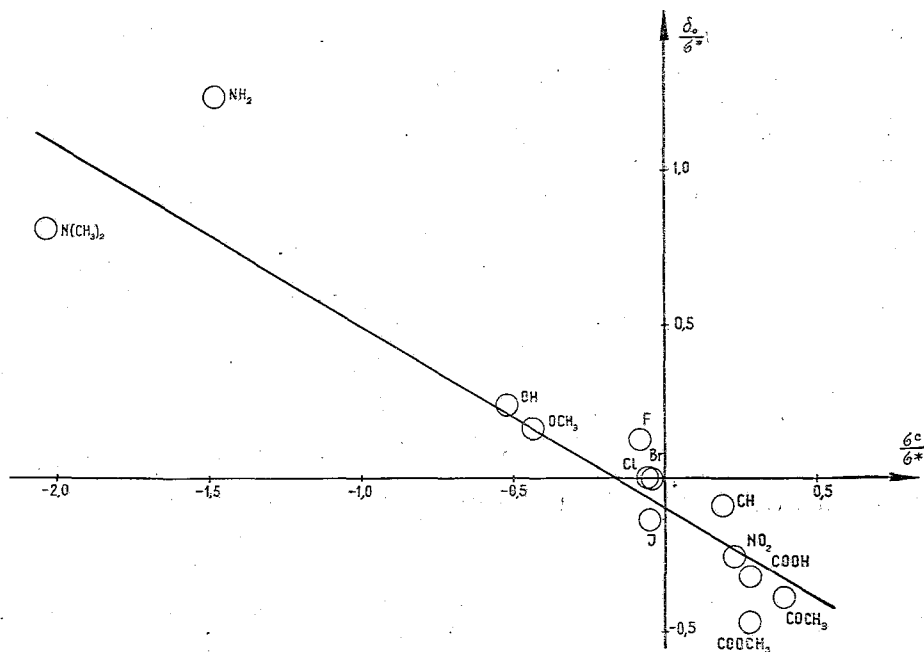


Рис. 3. Вычисление проводимости индуктивного эффекта  $\rho_o^*$  и полярного сопряжения  $\rho_o^c$  в *o*-положении бензольного цикла:

$$\frac{\delta_o}{\sigma^*} = \rho_o^* + \rho_o^c \frac{\sigma^c}{\sigma^*};$$

$$\rho_o^c = -0,58; \quad \rho_o^* = -0,07.$$

индуктивным эффектом заместителя, а смещение сигнала от атомов в *n*-положении и *o*-положении — линейной комбинацией индуктивного и мезомерного эффектов. В спектрах же ПМР смещение сигнала протона в *m*- и *n*-положениях почти целиком определяется эффектом полярного сопряжения, а лишь в *o*-положении заметно сказывается и индуктивный эффект; впрочем, в работе<sup>5</sup> для оценки индуктивного и мезомерного эффекта использованы  $\sigma$ -константы иного, не универсального типа.

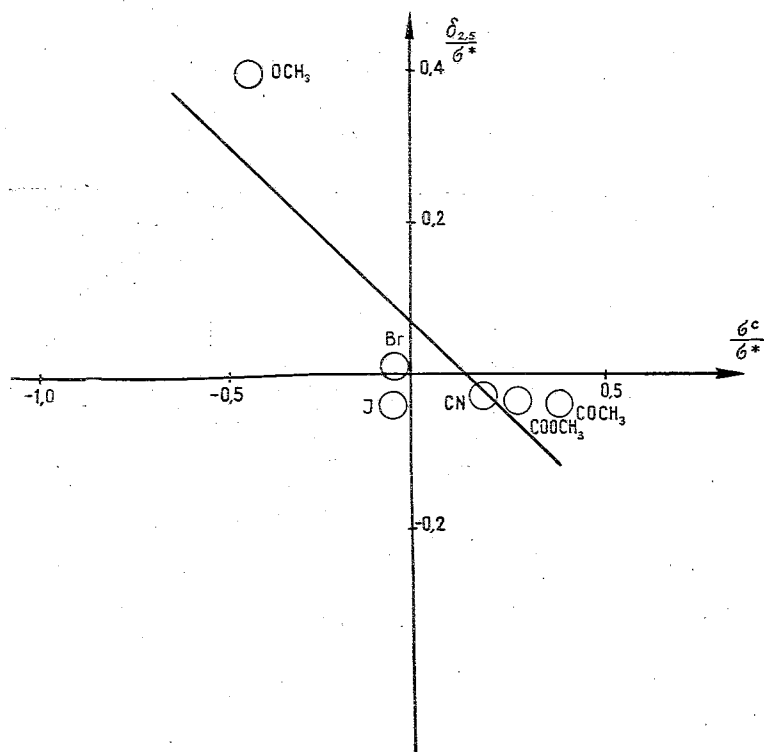


Рис. 4. Вычисление проводимости индуктивного эффекта  $\rho_{2,5}^*$  и полярного сопряжения  $\rho_{2,5}^c$  в 2,5-положении фуранового цикла:

$$\frac{\delta_{2,5}}{\sigma^*} = \rho_{2,5}^* + \rho_{2,5}^c \frac{\sigma^c}{\sigma^*};$$

$$\rho_{2,5}^c = -0,48; \quad \rho_{2,5}^* = +0,07.$$

В случае фуранового ряда экспериментальные значения химических сдвигов ПМР более скудны и не все представители серии хорошо следуют корреляции, особенно выпадают значения для электронодонорных заместителей ( $\text{OCH}_3$  и галогенов).

Значения коэффициента  $\rho^c$  для 2,5- и 2,4-положений фуранового цикла по величине близки к значениям коэффициентов  $\rho^c$  для *n*- и *m*-положений бензола соответственно, что хорошо согласуется с данными полярнографического изучения 5-замещенных производных 2-нитрофурана<sup>10, 11</sup>.

Коэффициент же передачи индуктивного эффекта  $\rho_{2,5}^*$  для 2,5-положения фурана значительно превышает коэффициент  $\rho_p^*$  в ряду бензола,

так как здесь протон менее экранирован от заместителя углеродными атомами цикла.

Если попытаться разделить передачу полярного сопряжения в 2,5-положении фуранового цикла  $\rho_{2,5}^c$  на составляющие: передачу по системе

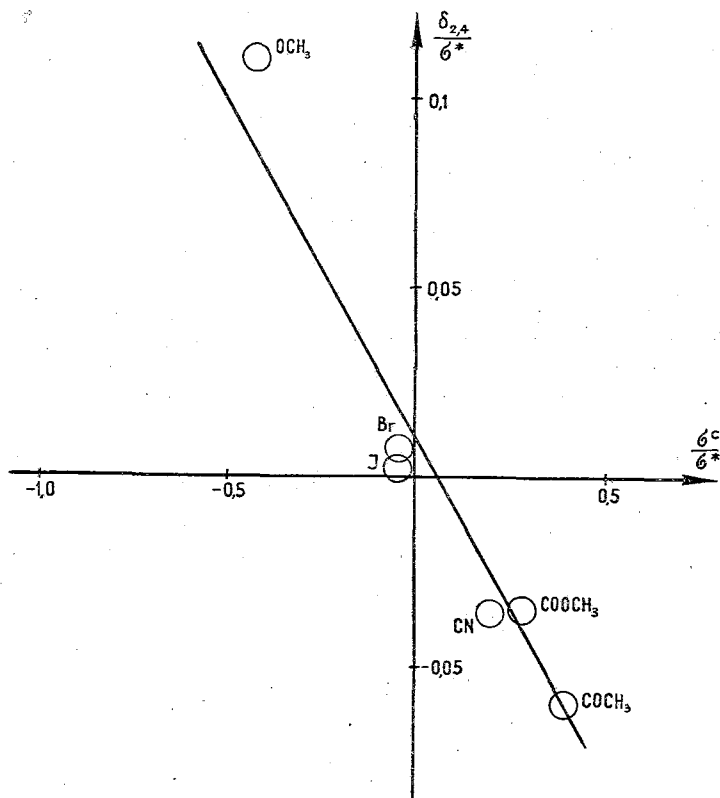


Рис. 5. Вычисление проводимости индуктивного эффекта  $\rho_{2,4}^*$  и полярного сопряжения  $\rho_{2,4}^c$  в 2,4-положении фуранового цикла:

$$\frac{\delta_{2,4}}{\sigma^*} = \rho_{2,4}^* + \rho_{2,4}^c \frac{\sigma^c}{\sigma^*};$$

$$\rho_{2,4}^c = -0,20; \quad \rho_{2,4}^* = +0,01.$$

диеновых связей  $\rho_{\text{диен}}^c$  и передачу через гетероатом-кислород  $\rho_{\text{гет}}^c$ , причем составляющую по системе двойных связей  $\rho_{\text{диен}}^c$  принять равной половине  $\rho_p^c$  бензола, — то получается:

$$\rho_{\text{гет}}^c = -0,48 - (-0,21) = -0,27,$$

т. е. полярное сопряжение в цикле фурана передается в значительной мере через гетероатом. Следует, однако, иметь в виду, что передачу полярного эффекта через систему диеновых связей  $\rho_{\text{диен}}^c$  нельзя однозначно приравнять к половине значения  $\rho_p^c$ , а необходимо учитывать эффективные заряды и истинные типы связей в молекуле фурана, рассчитанные методом молекулярных орбит<sup>12</sup>.

Если же разложить передачу индуктивного эффекта через цикл фурана  $z_{2,5}^*$  на составляющие — передачу через пространство и передачу

по системе связей<sup>13</sup>, то теоретический расчет при постановке новейших значений длин связей и величин углов фуранового цикла<sup>14</sup> дает:

$$\begin{aligned} z_{2,5}^* &= z_{\text{пр}}^* + z_{\text{св}}^* = q \sum_i \frac{1}{l_i^2} \Pi \cos \varphi_{ij} + \sum_i 0,36^{n_i} = \\ &= 0,6 \cdot \frac{1}{9,77} \cdot \cos 27^\circ 21' + 0,36^5 + 0,36^4 = \\ &= 0,054 + 0,006 + 0,017 = 0,077. \end{aligned}$$

Рассчитанное значение  $z_{2,5}^*$  и найденное нами из экспериментальных данных значение  $\rho_{2,5}^*$  близки, следовательно, основная доля индуктивного эффекта (70%) от 2- к 5-положению передается через пространство, более 20% — через атом кислорода и лишь незначительная доля — по системе связей цикла. Напротив, непосредственная передача индуктивного эффекта от 2- в 4-положение через пространство не осуществляется из-за экранирования протонов атомами углерода цикла и поэтому проявляется лишь составляющая передачи через цикл — величина, по своему численному значению весьма незначительная.

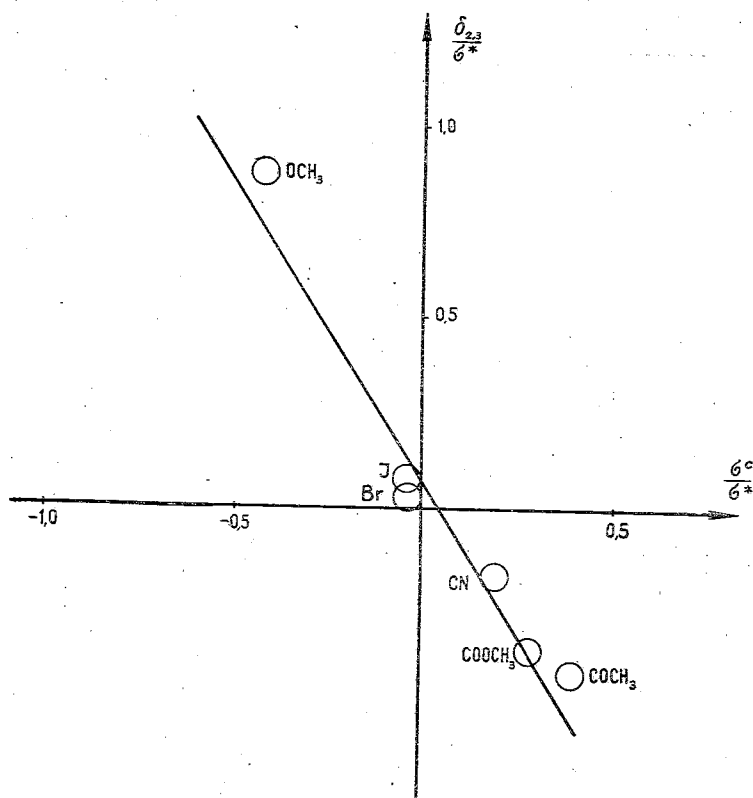


Рис. 6. Вычисление проводимости индуктивного эффекта  $\rho_{2,3}^*$  и полярного сопряжения  $\rho_{2,3}^c$  в 2,3-положении фуранового цикла:

$$\begin{aligned} \frac{\delta_{2,3}}{\sigma^*} &= \rho_{2,3}^* + \rho_{2,3}^c \frac{\sigma^c}{\sigma^*}; \\ \rho_{2,3}^c &= -1,57; \quad \rho_{2,3}^* = +0,06. \end{aligned}$$



Предварительные расчеты аналогичного характера для производных тиофена дают близкие к системе бензола и фурана значения  $\rho^*$  и  $\rho^o$  (данные будут опубликованы в другой работе).

Результаты работы показывают, что к использованию данных ПМР для количественного разделения передачи индуктивного эффекта и полярного сопряжения через циклические системы следует подходить с осторожностью, имея в виду, что значения  $\rho^o$  и  $\rho^*$  относятся к передаче влияния от заместителя к протону в определенном положении у цикла, а не к передаче к атому углерода, т. е. следует учесть возможное экранирование протона углеродными атомами цикла и затухание эффекта по связи С—Н. Передача индуктивного эффекта и эффекта полярного сопряжения, проявляющаяся в спектрах ПМР, не однозначна с проявлением названных эффектов в сериях кинетических измерений и измерений констант кислотно-основного равновесия, по отношению к которым нормированы универсальные  $\sigma$ -константы.

Выражаем глубокую благодарность В. А. Пальму за ценные советы и указания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. У. Тафт, Пространственные эффекты в органической химии, гл. 13, ИЛ, М., 1960.
2. R. W. Taft, Jr., J. Phys. Chem., 1961, 64, 1805.
3. Y. Yukawa, Y. Tsuno, Bull. Jap., 1959, 32, 965, 971.
4. В. А. Пальм, А. В. Туулметс. Реакционная способность органических соединений, Тарту, 1964, 1, № 1, 33.
5. R. W. Taft, Jr., J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 1045.
6. P. L. Corio, B. P. Dailey, J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 3043.
7. P. Diehl, Helv. Chim. Acta, 1961, 44, 829.
8. S. Gronowitz, G. Sörling, B. Gestblom, R. A. Hoffman, Arkiv för Kemi, 1962, 19, 483.
9. A. A. Bother-By, R. E. Glick, J. Chem. Phys., 1957, 26, 1651.
10. Я. П. Страдынь, С. А. Гиллер, Ю. К. Юрьев, ДАН, 1959, 129, 816.
11. J. Stradiņš, S. Hillers. Tetrah., Supplement (International Symposium on Nitrocompounds, Warsaw, 1963), 1964, 409.
12. D. S. Sappinfield, M. Креевоу, Tetrah., 1963, 19, Suppl. 2, 157.
13. В. А. Пальм, А. В. Туулметс, Реакционная способность органических соединений, Тарту, 1964, 1, № 2, 44.
14. B. Bak, D. Christensen, J. Mol. Spectr., 1962, 9, 124.

#### TRANSMISSION OF INDUCTIVE EFFECT AND POLAR RESONANCE THROUGH BENZENE AND FURAN RINGS IN PROTON MAGNETIC RESONANCE SPECTRA

R. A. Gavar, J. P. Stradiņš

Institute of Organic Synthesis, Academy of Sciences, Latvian SSR, Riga.

Received September 1, 1964

Based on the premise of the independence and additivity of inductive effect and polar resonance and using experimental data on chemical shifts in proton magnetic resonance spectra of mono- and di-substituted derivatives of benzene and furan the transmission coefficients of inductive effect and polar resonance from any substitute to the proton in 2-, 3-, 4-position of the cycle have been computed. Numerical values of  $\rho^*$  and  $\rho^o$  are summa-

rized in tables. In the benzene series the transmission values of the conjugation effect decrease with transition from *p*- to *o*- and *m*-position; transmission coefficients of the inductive effect to protons in the *m*- and *p*-position are negligible.

In the furan series the values of the coefficient for the 2,5- and 2,4-positions of the cycle approximate the values of the corresponding  $\rho^c$  in the benzene series. A considerable part of polar resonance in the furan cycle is transmitted through the heteroatom. Coefficients  $\rho^*$  in the furan series are markedly higher than those in the benzene series owing to lesser screening of the proton from the substituent by the carbon atoms of the cycle. The principal part of the inductive effect from the 2- to the 5-position of the furan cycle is transmitted through space.