

Р. Е. Грифонов, В. А. Островский

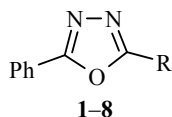
ОСНОВНОСТЬ 2-ФЕНИЛ-5-R-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

Исследована основность 2-фенил-5-R-1,3,4-оксадиазолов (R = H, Me, CH₂Ph, *t*-Bu, CH₂Cl, CCl₃, CF₃) в водных растворах серной кислоты. Данные соединения являются слабыми органическими основаниями (pK_{BH^+} –1.8 – –5.2). Значения pK_{BH^+} , определенные в шкалах функций кислотности H_0 и X , хорошо согласуются между собой. Заместитель в положении 5 оказывает существенное влияние на основность 1,3,4-оксадиазольного цикла.

Ключевые слова: 1,3,4-оксадиазолы, слабые основания, основность, УФ спектроскопия, функция кислотности, электронные константы заместителей.

Соединения ряда 1,3,4-оксадиазола широко используются в различных областях современной техники [1]. Учитывая уникальные спектрально-люминесцентные свойства арилзамещенных 1,3,4-оксадиазолов и их способность образовывать устойчивые молекулярные и координационные комплексы с различными субстратами, данные соединения можно рассматривать как перспективные компоненты новых материалов для передовых технологий, в том числе как компоненты активных сред лазеров [2]. Основность 1,3,4-оксадиазолов, отражающая их способность выступать в качестве доноров электронной плотности, исследована недостаточно. Ранее нами были определены константы основности серии 2-арил-5-фенил-1,3,4-оксадиазолов, а также количественно установлено влияние электронных свойств заместителя в бензольном кольце на pK_{BH^+} данных гетероциклов [3]. Для 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола были определены константы основности в S_0 и S_1 состояниях, а также исследовано влияние кислотности среды на его спектрально-люминесцентные свойства [4].

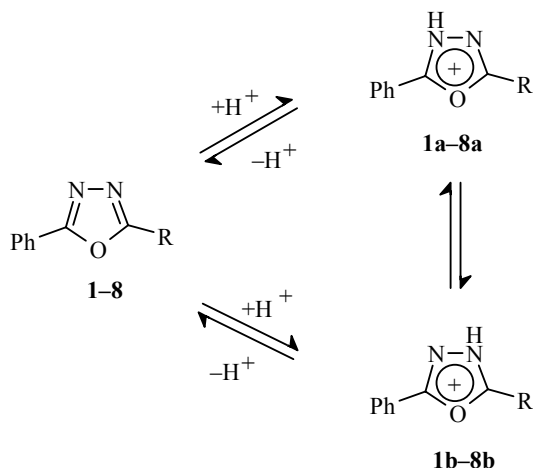
В настоящей работе спектрофотометрическим методом определены константы основности серии 2-фенил-5-R-1,3,4-оксадиазолов, содержащих в положении 5 гетероцикла заместители различной природы **1–7** и 2,2'-дифенил-5,5'-ди-1,3,4-оксадиазола (**8**).



1 R = H; **2** R = Me; **3** R = CH₂Ph; **4** R = *t*-Bu; **5** R = CH₂Cl; **6** R = CCl₃; **7** R = CF₃;
8 R = 2-фенил-1,3,4-оксадиазол-5-ил

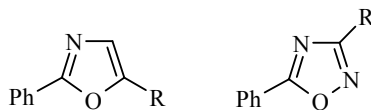
Значения pK_{BH^+} данных соединений рассчитаны методами Эйтса–Мак-Клелланда и Кокса–Эйтса с использованием функций кислотности H_0 и X соответственно. Рассмотрены зависимости показателей констант основности от констант заместителей.

Центрами основности соединений этого ряда являются пиридиновые атомы азота, в то время как протонирование по атому кислорода маловероятно [5]. Таким образом, при ионизации 2-фенил-5-R-1,3,4-оксадиазолов **1–8**, содержащих неэквивалентные заместители в положениях 2 и 5, возможно образование двух различных таутомерных форм сопряженной кислоты **1a–8a** и **1b–8b**.



Смещение равновесия в том или ином направлении будет определяться природой заместителя R. Очевидно, что в случае электроноакцепторных заместителей при протонировании будут образовываться преимущественно формы **1a–8a**.

При протонировании 2-фенил-5-R-1,3,4-оксадиазолов **1–8**, содержащих как донорный, так и акцепторный заместители, в электронных спектрах наблюдается батохромный сдвиг максимумов полос поглощения (табл. 1, рис. 1). Аналогичный характер спектральных изменений был отмечен ранее при протонировании 2-фенил-1,3-оксазолов и 5-фенил-1,2,4-оксадиазолов, центром основности которых является атом азота, находящийся рядом с фенильным заместителем [6, 7].



Данный факт может свидетельствовать о том, что для всех фенил-1,3,4-оксадиазолов **1–8** протонирование осуществляется по атому азот, находящемуся в соседнем к фенильному заместителю положении, оказывающему достаточно сильный электронодонорный эффект. Таким образом, можно полагать, что наиболее стабильными таутомерными формами являются формы **1a–8a**.

Т а б л и ц а 1

Спектральные характеристики оснований и сопряженных кислот фенил-1,3,4-оксадиазолов 1–8

Соединение	Основание			Сопряженная кислота		
	λ_{max} , нм	ε , л/(моль·см)	% мас. H ₂ SO ₄ (H ₀)	λ_{max} , нм	ε , л/(моль·см)	% мас. H ₂ SO ₄ (H ₀)
1	245	9920	25.7 (–1.5)	262	10 900	67.3 (–5.5)
2	250	17900	8.7 (–0.3)	259	16 600	56.9 (–4.1)
3	252	17400	15.8 (–0.8)	263	17 300	56.9 (–4.1)
4	250	18500	8.7 (–0.3)	261	17 600	56.9 (–4.1)
5	253	14550	20.2 (–1.1)	270	16 330	64.7 (–5.1)
6	234	11300	41.0 (–2.6)	256	10 400	79.15 (–7.3)
7	251	13000	41.0 (–2.6)	276	14 900	77.1 (–7.2)
8	301	35780	Этанол	311	30 900	67.3 (–5.5)

Для соединений **1–7** зависимости молярного показателя поглощения на аналитических длинах волн от кислотности среды имеют вид характерных для протолитических равновесий сигмоидных кривых (рис. 2). Расчет значений pK_{BH^+} оксадиазолов **1–7** проводился двумя альтернативными методами: Эйтса–МакКлелланда с использованием функции кислотности H_0 (1) и "избыточной кислотности" – Кокса–Эйтса – с использованием функции кислотности X (2) [8]. За показатель константы основности принимали отношение свободного члена (pK'_{BH^+}) к угловому коэффициенту (m или m^*) линейных зависимостей (1), (2) [9]. Результаты расчетов по вышеуказанным уравнениям приведены в табл. 2.

$$\lg I = -m \cdot H_0 + pK'_{\text{BH}^+}, \quad pK_{\text{BH}^+} = pK'_{\text{BH}^+} / m, \quad (1)$$

$$\lg I - \lg [H^+] = m^* \cdot X + pK'_{\text{BH}^+}, \quad pK_{\text{BH}^+} = pK'_{\text{BH}^+} / m^*, \quad (2)$$

где I – ионизационное отношение ($I = [\text{BH}^+]/[\text{B}]$).

Исследованные производные 1,3,4-оксадиазола протонируются аналогично стандартным основаниям Гаммета за исключением трифторметилпроизводного **7**, для которого сольватационные коэффициенты (m , m^*) в уравнениях (1), (2) заметно ниже единицы. Данный эффект может быть объяснен процессами частичной деструкции протонированной формы трифторметилоксадиазола **7a** в сильнокислотных средах, что согласуется с литературными данными – 1,3,4-оксадиазолы, содержащие электроноакцепторные заместители проявляют достаточно высокую лабильность [10].

Значения pK_{BH^+} , рассчитанные по уравнениям (1) и (2), хорошо согласуются между собой. Расхождения в данных значениях в случае хлоралкилоксадиазолов **5**, **6** не превышают 0.5 ед., а во всех остальных случаях – 0.2 ед. Значения сольватационных коэффициентов m и m^* так же близки между собой для всех соединений за исключением хлорметилоксадиазола **5**.

Как можно заметить из табл. 2, соединения **1–8** проявляют свойства слабых оснований. По своим основным свойствам 1,3,4-оксадиазолы заметно слабее 1,2,4-триазолов и 1,3-оксазолов и близки к тетразолам и 1,2,4-оксадиазолам [6, 7, 11, 12]. Константы основности 1,3,4-оксадиазолов и 1,3-оксазолов, содержащих аналогичные заместители в цикле, различаются на 2–3 лог. ед. [6]. Отметим, что при переходе от 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола ($pK_{\text{BH}^+} - 1.83$ [2, 3]) к монофенилоксадиазолам **1**, **2** (табл. 2), константа основности снижается приблизительно на 1.5 лог. ед. Таким образом, фенильный заместитель существенно повышает основность 1,3,4-оксадиазольного цикла, что согласуется с предположениями, сделанными выше на основании спектральных данных. Влияние стерического фактора при переходе от метил- (**2**) к *трет*-бутил-1,3,4-оксадиазолу (**4**) не наблюдается. Основность 2-трифторметил-5-фенил-1,3,4-оксадиазола (**7**)

Параметры уравнений (1), (2) для 2-фенил-5-R-1,3,4-оксадиазолов 1–8 в водных растворах серной кислоты

Соединение	$\lambda_{\text{анал,НМ}}$	Уравнение (1)) ^{*1}				Уравнение (2) ^{*1}			
		pK_{BH}^+	m	$r(n)$	pK_{BH}^+	pK_{BH}^+	m^*	$r(n)$	pK_{BH}^+
1	235	-2.97	0.90	0.97 (9)	-3.31±0.04	-2.82	0.88	0.99 (9)	-3.20±0.02
2	235	-1.88	0.97	0.98 (9)	-1.93±0.03	-1.55	0.81	0.99 (8)	-1.92±0.07
3	240	-2.51	1.07	0.99 (9)	-2.35±0.02	-2.50	1.16	0.98 (9)	-2.15±0.02
4	240	-1.66	0.85	0.97 (9)	-1.94±0.02	-1.56	0.77	0.98 (7)	-2.03±0.02
5	265	-3.00	0.97	0.99 (7)	-3.09±0.01	-3.38	1.28	0.98 (7)	-2.64±0.03
6	230	-5.46	0.92	0.99 (10)	-5.91±0.03	-4.98	0.89	0.99 (8)	-5.57±0.02
7	270	-3.58	0.65	0.97 (10)	-5.48±0.04	-3.65	0.66	0.99 (7)	-5.49±0.02
8	–	–	–	–	≈ -4.5 ^{*2}	–	–	–	–

^{*1} $r(n)$ – коэффициент линейной регрессии (количество точек).

^{*2} Ввиду крайне малой растворимости свободного основания в водных растворах серной кислоты данная величина получена экстраполяционным методом.

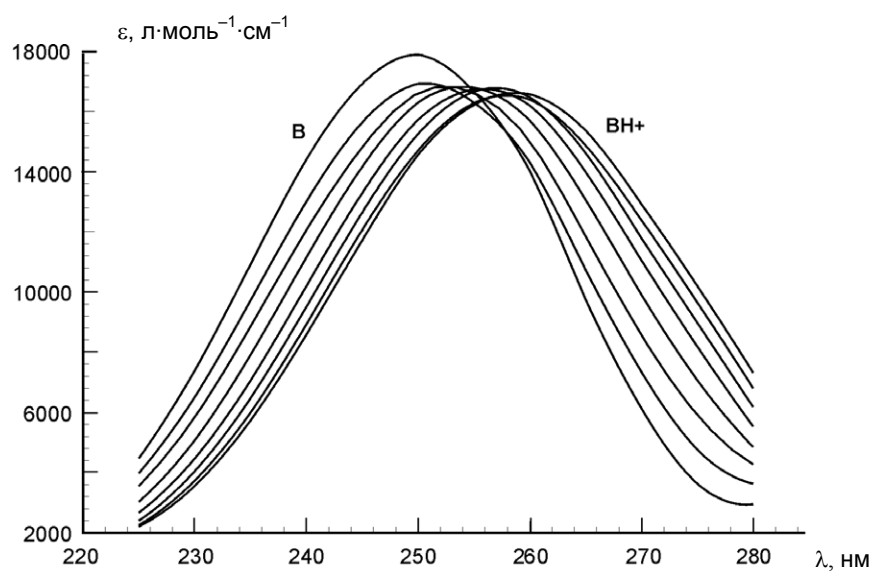


Рис. 1. УФ спектры поглощения 2-метил-5-фенил-1,3,4-оксадиазола (2) в водных растворах серной кислоты % мас. (H_0): 8.7 (-0.30); 20.1 (-1,1); 25.7 (-1.50); 30.7 (-1.84); 36.6 (-2.23); 41.0 (-2.59); 46.5 (3.10); 51.8 (-3.58)

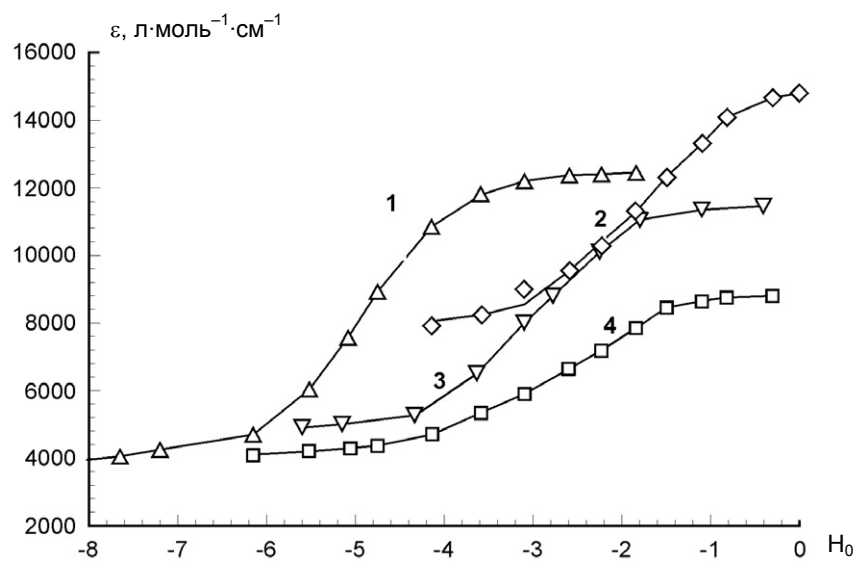


Рис. 2. Зависимости молярного показателя поглощения от кислотности среды для оксадиазолов 1, 4, 5, 7, $R(\lambda, \text{nm})$: 1 – 7 (270); 2 – 4 (240); 3 – 5 (240); 4 – 1 (235)

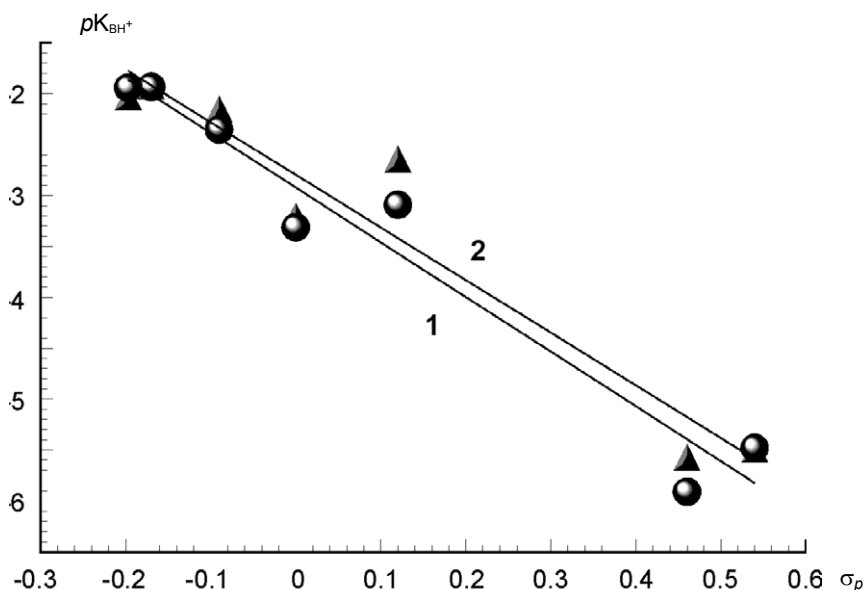


Рис. 3. Зависимости величин pK_{BH^+} оксадиазолов 1–7 от σ_p констант заместителей: 1 – величины pK_{BH^+} рассчитаны по уравнению (1), 2 – величины pK_{BH^+} рассчитаны по уравнению (2)

несколько выше, чем 2-трихлорметил-5-фенил-1,3,4-оксадиазола (6), хотя, исходя из электронных констант трифторметильного и трихлорметильного заместителей, следует ожидать обратного эффекта. Можно полагать, что в данном случае трифторметильный заместитель взаимодействует с гетероциклом по механизму гиперконъюгации [13].

Значения pK_{BH^+} оксадиазолов 1–7, вычисленные по уравнениям (1) и (2), удовлетворительно коррелируют с σ_p -константами заместителей Гаммета (уравнения (3), (4), соответственно, рис. 3).

$$pK_{BH^+} \text{ (по уравнению 1)} = -(5.38 \pm 0.54)\sigma_p - (2.92 \pm 0.16) \\ \text{при } r = 0.98; s = 0.40, n = 7, \quad (3)$$

$$pK_{BH^+} \text{ (по уравнению 2)} = -(5.17 \pm 0.62)\sigma_p - (2.80 \pm 0.18) \\ \text{при } r = 0.97, s = 0.45, n = 7 \quad (4)$$

Однако было обнаружено, что лучшая линейная корреляция наблюдается при использовании электрофильных констант заместителей σ_p^+ (уравнение 5). Последнее косвенно указывает на значительный вклад прямого полярного сопряжения в механизме передачи электронного влияния заместителя на центр основности [14].

$$pK_{BH^+} \text{ (по уравнению 1)} = -(3.94 \pm 0.21)\sigma_p^+ - (3.12 \pm 0.07) \\ \text{при } r = 0.99, s = 0.15, n = 5 \quad (5)$$

На основании корреляционных зависимостей (3), (5) и $\rho K_{\text{ВН}^+}$ бис-оксадиазола **8** (табл. 2) были рассчитаны значения электронных констант заместителя 2-фенил-1,3,4-оксадиазол-5-ильной группы, которые составили: σ_p 0.30; σ_p^+ 0.36. Эти значения показывают, что 1,3,4-оксадиазольный цикл является достаточно сильным электронным акцептором [14].

Значения углового коэффициента (ρ) корреляционной зависимости $\rho K_{\text{ВН}^+}$ от σ_p (3) для соединений **1–7**, содержащих заместитель непосредственно в 1,3,4-оксадиазольном цикле, и угловой коэффициент аналогичной зависимости для 2-арил-5-фенил-1,3,4-оксадиазолов, полученный ранее [3], были использованы для расчета трансмиссионного фактора фенильного заместителя (π'). В случае арил-1,3,4-оксадиазолов – π' 0.2. Отметим, что, согласно литературным данным, π' арильной группы обычно лежит в диапазоне 0.25–0.30 [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УФ спектры соединений **1–8** записаны на спектрофотометре Shimadzu UV-2401. Концентрацию водных растворов серной кислоты определяли потенциометрическим титрованием с точностью ± 0.2 мас.%. Значения функции кислотности взяты из публикации [15], величины σ_p и σ_p^+ – из публикаций [14, 16]. Ионизационные отношения рассчитывали согласно известным процедурам [8]. Соединения **1–8**, получали по описанным ранее методикам из соответствующих 5-замещенных тетразолов и ангидридов или хлорангидридов карбоновых кислот или циклизацией соответствующих гидразидов карбоновых кислот; их свойства соответствовали литературным данным [17–23].

Работа выполнена с использованием оборудования регионального ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях" при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 05-03-32366).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Hill, *1,3,4-Oxadiazoles*. In: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, R. C. Storr (Eds.), Pergamon, Oxford, 1996, Vol. 4, p. 267.
2. Г. В. Майер, *Фотофизические процессы и генерационная способность ароматических молекул*, Изд-во Томского ун-та, Томск, 1992.
3. Р. Е. Трифонов, С. Э. Иванова, В. А. Островский, Г. И. Колдобский, *ЖОрХ*, **30**, 1556 (1994).
4. R. E. Trifonov, N. I. Rtishchev, V. A. Ostrovskii, *Spectrochim. Acta, Pt A*, **52**, 1875 (1996).
5. R. Houriet, E. Roll, G. Bouchoux, Y. Hoppilliard, *Helv. Chim. Acta*, **68**, 2037 (1985).
6. Р. Е. Трифонов, В. А. Островский, *ЖОрХ*, **37**, 441 (2001).
7. R. E. Trifonov, A. P. Volovodenko, S. N. Vergizov, N. I. Shirinbekov, V. A. Gindin, A. O. Koren, V. A. Ostrovskii, *Helv. Chim. Acta*, **88**, 1790 (2005).
8. В. А. Островский, Г. И. Колдобский, *Слабые органические основания*, Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1990, 145.
9. Р. Е. Трифонов, Дис. канд. хим. наук, С.-Петербург, 1998.
10. J. Elguero, A. Fruchier, N. Jagerovich, A. Werner, *Org. Prep. Proc. Int.* **27**, 33 (1995).
11. J. Catalan, J. L. M. Abboud, J. Elguero, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **41**, 187 (1987).
12. Г. И. Колдобский, В. А. Островский, *Успехи химии*, **63**, 867 (1994).
13. L. M. Stock, M. R. Wasielewski, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **13**, 253 (1981).
14. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, *Корреляционный анализ в органической химии*, Изд-во

- Рост. ун-та, Ростов-на-Дону, 1966.
15. R. A. Cox, K. Yates, *Can. J. Chem.*, **61**, 2225 (1983).
 16. C. Hansch, A. Leo, *Exploring QSAR. – [Vol.2]: Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants*, Wiley, New York, 1995.
 17. R. Huisgen, J. Sauer, H. J. Sturm, J. H. Markgraf, *Chem. Ber.*, **93**, 2106 (1960).
 18. F. Povazanec, J. Kovac, J. Svoboda, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **45**, 1299 (1980).
 19. B. S. Jursic, Z. Zdravkovski, *Synth. Commun.*, **24**, 1575 (1994).
 20. M. P. Hutt, E. Elslager, L. M. Werbel, *J. Heterocycl. Chem.*, **7**, 511 (1970).
 21. И. С. Поддубный, Л. И. Беленький, М. И. Стручкова, М. М. Краюшкин, *ХГС*, 729 (1994).
 22. G. W. Weaver, *Science of Synthesis*, **13**, 219 (2004).
 23. Е. П. Несынов, А. П. Греков, *Успехи химии*, **33**, 1184 (1964).

Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет),
Санкт-Петербург 190013, Россия
e-mail: va_ostrovskii@mail.ru

Поступило в редакцию 20.12.2005