

В. М. Шершуков, Р. А. Минакова, А. И. Бедрик, Ю. Н. Суров

**ИССЛЕДОВАНИЕ Н-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИМИДА С ФЕНОЛОМ
МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ**

Методом ИК спектроскопии исследована реакция Н-комплексобразования производных нафталимида с фенолом. Показано, что для большинства изучаемых соединений главным центром основности является карбонильная группа. В случае же аминзамещенных иминов нафталевой кислоты возможен перенос реакционного центра с карбонильной группы на атом азота заместителя, введенного в нафталиновый цикл. Однако в силу пространственных затруднений он реализуется только для амино- и метиламинозамещенных нафталимида.

Ключевые слова: имины нафталевой кислоты, Н-комплексобразование, протонодонор, реакционный центр, ИК спектроскопия.

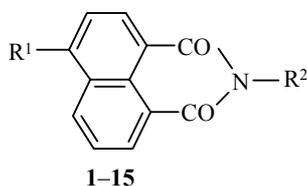
С целью изучения строения производных N-имида 4-аминозамещенной нафталевой кислоты были исследованы их спектрально-люминесцентные и электрохимические характеристики [1]. Анализ показал, что при значительных различиях в электронодонорных свойствах 4-аминосоставляющей флуоресценция этих соединений лежит в близких спектральных областях. Значения электрохимических характеристик (потенциалов окисления-восстановления) тоже оказались близкими [2]. Такое нивелирование свойств заместителей, по-видимому, объясняется разной степенью разуплощения молекул, обусловленного пространственными затруднениями, возникающими между атомами заместителей и атомами α -водорода нафталинового цикла. Поэтому сведения, полученные в результате исследований, вряд ли можно считать достаточными. Вместе с тем, обнаруженное нами отсутствие линейной корреляции между спектральными и электрохимическими характеристиками в ряду 4-аминозамещенных иминов нафталевой кислоты [3] свидетельствует о том, что различия в свойствах исследуемых соединений существуют и при соответствующих методах исследования могут быть обнаружены.

Поскольку результатом взаимного влияния всех возможных эффектов в молекуле является распределение электронной плотности (что, собственно, как суммарный результат и отражают наши исследования), мы сочли целесообразным изучить ее изменение на одном из фрагментов молекулы – карбонильной группе, в зависимости от природы заместителя в нафталиновом цикле, влияние которого передается, в основном, по механизму сопряжения. Относительную оценку электронной плотности на группе С=О можно получить, изучив ее протоноакцепторную способность. Удобным методом для этого служит ИК спектроскопия, позволяющая определить значения сдвигов частот валентных колебаний гидроксильных групп протонодонора ($\Delta\nu_{\text{ОН}}$), образующего Н-комплекс с изучаемым соединением [4]. Этот метод представляет интерес, так как проявляет высокую чувствительность к факторам молекулярного строения, что очень ценно

при изучении рядов соединений с варьируемыми параметрами структуры. Он достаточно надежный, поскольку $\Delta\nu_{\text{OH}}$ определяется с меньшей относительной погрешностью по сравнению с другими методами, а изменение сдвига ($\Delta\Delta\nu_{\text{OH}}$) достаточно велико и превосходит погрешность измерения.

Однако ввиду недостаточной растворимости многих из изучаемых соединений провести измерения в известной системе (протонодонор – основание – четыреххлористый углерод) не удалось. В связи с этим мы рассмотрели возможность исследования таких соединений в протонодоноре без растворителя, и поэтому важным фактором в наших исследованиях оказался выбор протонодонора. Это должен быть достаточно слабый протонодонор, способный растворять исследуемые основания. При этом мы исходили из работ по исследованию карбонильных соединений, согласно которым использование слабого протонодонора – фенола, позволяло решать вопросы тонкой структуры органических соединений, взаимного влияния центров основности и других вопросов, имеющих важное теоретическое значение [4, 5]. С целью выяснения такой возможности мы провели сравнительное изучение соединений этого ряда, легко растворимых в четыреххлористом углероде и в расплаве фенола. Для них была получена хорошая линейная зависимость между значениями $\Delta\nu_{\text{OH}}$ в растворе и в расплаве: $\Delta\nu_{\text{OH}}^{\text{P-P}} = \Delta\nu_{\text{OH}}^{\text{P-B}} \cdot 0.9 - 9.36$ (коэффициент корреляции 0.965); полученные результаты вполне сопоставимы с литературными данными.

Исходя из этого, были приготовлены образцы исследуемых соединений **1–15** путем растворения их в расплаве фенола (т. пл. 41 °С).



Нам удалось получить образцы состава 1:1 достаточно гомогенные и прозрачные в исследуемой области спектра, поэтому снятые спектрограммы позволили надежно определить значения $\Delta\nu_{\text{OH}}$ (таблица). Как видно из структуры, изучаемые соединения имеют несколько центров основности и поэтому вопрос о месте присоединения фенола требует обоснования. Для некоторых из них главным центром основности является карбонильная группа (соединения **1–3**), поскольку имидный атом азота, благодаря акцепторному влиянию двух карбонильных групп, практически лишен основных свойств. Чувствительность метода к структуре изучаемых соединений хорошо просматривается именно на этих соединениях, для которых вопрос реакционного центра не вызывает сомнения. Так, изменения в имидной части молекулы, в которой практически отсутствует сопряжение с группой C=O, четко отслеживается на сдвигах частот валентных колебаний гидроксильной группы фенола. То же самое можно сказать и о соединениях **6** и **15**, хотя в них, в отличие от предыдущих, присоединение протона происходит по атому азота аминогруппы. Известно, что амины являются более сильными основа-

ниями, чем карбонильные соединения, и при наличии азотсодержащих заместителей, удаленных от карбонильной группы, возможно взаимодействие и по атому азота заместителя. Однако в случае сопряжения аминосодержащих заместителей и карбонильных групп в составе одного соединения возможен перенос реакционного центра на атом кислорода карбонильной группы. Для выяснения такой возможности были проведены дополнительные исследования с учетом того обстоятельства, что при образовании Н-комплекса по карбонильной группе ее полоса поглощения должна смещаться в сторону низких частот. Если же комплексобразование проходит по атому заместителя, значение $\Delta\nu_{C=O}$ должно оставаться практически неизменным или даже слегка повышаться. Анализ полученных результатов (таблица) показывает, что у аминосодержащих соединений **5** и **8** $\Delta\nu_{C=O}$ в расплаве, по сравнению с $\Delta\nu_{C=O}$ в таблетке КВг, либо не изменяется, либо слегка возрастает. Это обусловливается некоторыми акцепторными свойствами, которые приобретает аминогруппа, присоединив молекулу фенола. Такая же картина наблюдается и для 4-метиламинозамещенного соединения **9**. Похоже, что структура метиламиногруппы, претерпевая частичную регибридизацию от sp^2 - до sp^3 -состояния [6], т. е. приобретая какое-то промежуточное строение между этими состояниями, оставалась способной к сопряжению с π -электронной системой нафталина и достаточно доступной для протодонора. Что же касается соединений **7** и **10**, то, вероятно, благодаря пространственным препятствиям, создаваемым двумя метильными группами, вероятность образования связи по атому азота резко падает и присоединение происходит по карбонильной группе, что проявляется в понижении ее частоты. Следует отметить, что имиды, содержащие в качестве заместителей циклоалифатические амины (соединения **11**, **12**), ведут себя аналогичным образом и оказываемое ими влияние на прочность водородной связи соответствует

Данные $\Delta\nu_{OH}$ и ИК спектров соединений 1–15

Соединение	R ¹	R ²	$\Delta\nu$, см ⁻¹	$\Delta\nu_{C=O}$, см ⁻¹	
				КВг	Расплав
1	H	H			1673, 1697
2	H	Ph	174	1692, 1656	1688, 1656
3	H	4-BuC ₆ H ₄	179	1698, 1663	1687, 1653
4	Cl	4-BuC ₆ H ₄	198	1706, 1663	1700, 1651
5	NH ₂	Ph	304	1650, 1693	1707, 1674
6	H	4-H ₂ NC ₆ H ₄	221	1678, 1696	1700, 1676
7	NMe ₂	Ph	264	1648, 1695	1690, 1644
8	NH ₂	4-BuC ₆ H ₄	308	1683, 1656	1684, 1658
9	MeNH	4-BuC ₆ H ₄	235	1656, 1683	1684, 1658
10	NMe ₂	4-BuC ₆ H ₄	228	1655, 1695	1688, 1654
11	Пиперидил	4-BuC ₆ H ₄	224	1656, 1702	1698, 1655
12	Морфолил	4-BuC ₆ H ₄	201	1658, 1697	1689, 1656
13	Морфолил	MeNH	234	1657, 1695	1700, 1675
14	Морфолил	NHCOMe	225	1685, 1705, 1745	1720, 1692, 1667
15	H	NH ₂	239	1660, 1705	1708, 1660

их электронному характеру. Так, например, самый малый сдвиг частоты валентных колебаний гидроксильной группы фенола, т. е. самая низкая

основность карбонильной группы, наблюдается у морфолинозамещенного имида **12** и самое слабое влияние этот заместитель оказывает на спектр поглощения [1]. Что же касается соединений, у которых дополнительные центры основности введены в имидную часть молекулы (соединения **13** и **14**), то, исходя из приведенного выше обоснования, можно сказать, что в соединении **13** протонирование происходит по атому азота аминогруппы, введенной в имидную часть молекулы, а в соединении **14** по атому кислорода ацетильной группы. Такой вывод хорошо согласуется и с положением полосы поглощения карбонильной группы.

Таким образом, обнаруженный нами факт переноса реакционного центра с атома азота заместителя у соединений **5**, **8** и **9** на карбонильную группу во всех остальных аминзамещенных имидах косвенно подтверждает сделанные ранее выводы о том, что только соединения **5**, **8** и **9** имеют плоское строение, тогда как все остальные замещенные имиды испытывают существенные стерические затруднения. Отклонение от корреляционной прямой, описывающей линейную зависимость между энергией перехода ($\lambda_{\max}^{\text{погл}}$) и разностью потенциалов окисления-восстановления, характерное именно для соединений **8** и **9**, свидетельствует о том, что наблюдаемый нами перенос реакционного центра в реакции Н-комплексобразования характерен и для реакций окисления-восстановления. Согласно литературным данным, наряду со стерическими эффектами, изменение механизма реакции является основной причиной нарушения линейной корреляции [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на спектрометре Specord IR-75 в расплаве фенола в области 3000–3700 см^{-1} .

Соединения **1–15** синтезированы по известным методикам работ [2, 8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. Я. Малкес, Р. А. Минакова, А. И. Бедрик, *Журн. прикл. спектроскопии*, **55**, 820 (1991).
2. А. И. Бедрик, Автореф. дис. канд. хим. наук, Харьков, 1997.
3. Р. А. Минакова, А. И. Бедрик, Л. Я. Малкес, Н. Н. Рожицкий, в кн. *XVII Украинская конференция по органической химии, Тез. докл.*, Харьков, 1995, 482.
4. Л. А. Кутуля, Л. П. Пивоваревич, Ю. Н. Суков, Л. М. Сатановский, С. В. Цукерман, *ЖОрХ*, **11**, 2094 (1975).
5. С. В. Цукерман, Л. А. Кутуля, Ю. Н. Суков, В. Ф. Лаврушин, *ХГС*, 204 (1968).
6. Н. Г. Корженевская, *Укр. хим. журн.*, **55**, 1311 (1989).
7. С. Г. Майрановский, Я. П. Страдынь, В. Д. Безуглый, *Полярграфия в органической химии*, Химия, Ленинград, 1976, 352.
8. Б. М. Красовицкий, Э. А. Шевченко, В. Б. Дистанов, *ЖОрХ*, **19**, 1305 (1983).

"Институт монокристаллов" НАН Украины,
Харьков 61001
e-mail: shershukov@isc.kharkov.com

Поступило в редакцию 20.06.2000
После переработки 26.08.2002