

ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ И АКЦЕПТОРНЫЕ ФУНКЦИИ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ И МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XV.* ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ ГРУППЫ N—H ДИФТОРНИТРОАЦЕТАНИЛИДОВ

*В. Ю. Григорьев, В. П. Соловьев, М. В. Додонов, В. К. Брель,
И. В. Мартынов, О. А. Раевский*

Водородная связь типа $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ широко представлена в биоорганических молекулах, участвующих в важных для жизнедеятельности процессах. Наглядный тому пример — механизм удвоения молекул ДНК в процессе деления клетки [2]. Свойства таких H-комплексов определяются как электронодонорной и электроноакцепторной способностью групп $\text{C}=\text{O}$ и $\text{N}-\text{H}$, так и пространственной структурой всей молекулы, в состав которой входит амидный фрагмент $\text{C}(\text{O})-\text{NH}$. Поэтому изучение структуры и физико-химических свойств H-комплексов с участием амидного фрагмента представляется весьма важной задачей. В настоящей работе представлены результаты спектроскопического и калориметрического

ТАБЛИЦА 1

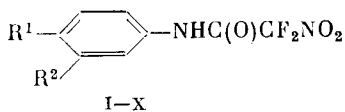
Частоты валентных колебаний (см^{-1}) $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{CO})$ (амид I) дифторнитроацетанилидов, дифениламина и $\nu(\text{OH})$ фенола^а в кристаллическом состоянии, в бензоле и в бензоле в присутствии гексаметилфосфортриамида

№ соединения	Кристаллическое состояние		Раствор в бензоле			Раствор в бензоле + ГМФТА	
	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu^{\text{своб.}}(\text{NH})$	$\nu^{\text{связ.}}(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu^{\text{связ.}}(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$
I	3357	1700	3410	3293	1733	3260	1720
II	3277	1693	3410	3290	1723	3257	1710
III	3330	1700	3410	3297	1733	3263	1717
IV	3280	1697	3403	3300	1730	3260	1717
V	3300	1707	3400	3293	1733	3263	1717
VI	3317	1696	3413	3295	1730	3265	1713
VII	3315	1695	3413	3285	1723	3257	1713
VIII	3363	1700	3413	3297	1733	3270	1717
IX	3327	1730	3403	3287	1737	3267	1720
X	3287	1700	3400	3283	1730	3253	1717

Примечание. а) В бензоле для фенола и дифениламина $\nu^{\text{своб.}}(\text{OH})$ 3560 и $\nu^{\text{своб.}}(\text{NH})$ 3413 см^{-1} ; в присутствии ГМФТА $\nu^{\text{связ.}}(\text{OH}) < 3200$ и $\nu^{\text{связ.}}(\text{NH})$ 3277 см^{-1} соответственно.

* Сообщение XIII см. [1].

изучения Н-связей в дифторнитроацетанилидах (I—X) и их комплексах с гексаметилфосфортриамидом (ГМФТА) в бензоле при 298 К.



$\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (I), CH_3 (II), F (III), C^+H_3 (IV), NO_2 (V); $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ (VI), OCH_3 (VII), F (VIII), NO_2 (IX); $\text{R}^1 = \text{Cl}$, $\text{R}^2 = \text{CF}_3$ (X).

В табл. 1 представлены данные по положению в ИК спектрах полос поглощения валентных колебаний $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{CO})$ соединений (I—X) в кристаллическом состоянии, в бензоле и в бензоле с добавлением ГМФТА.

В разбавленных растворах в бензоле полоса $\nu(\text{NH})$ соединений (I—X) находится в интервале $3400\text{—}3413\text{ см}^{-1}$ и соответствует валентным колебаниям свободной от ассоциации группы NH. В растворах в CCl_4 $\nu(\text{NH})$ лежит в области 3430 см^{-1} . В литературе приводятся сведения об интервалах проявления указанных колебаний при цис- и транс-расположении связей N—H и C=O фрагмента NH—C(O) в амидах [3]. Представляется, что вследствие близких интервалов проявления этих колебаний, возможного влияния заместителей при амидном фрагменте и используемых в каждом конкретном случае растворителей практическая ценность данных по интервалам проявления $\nu(\text{NH})$ цис- и транс-конформеров является весьма ограниченной. Можно полагать, что установленные факты о меньших значениях $\nu(\text{NH})$ для цис-конформера будут полезны при наличии в спектрах растворов в области $3380\text{—}3480\text{ см}^{-1}$ одновременно двух полос обоих конформеров. В случае же соединений (I—X) в спектрах наблюдается только по одной полосе в этой области. Исходя из этого можно предположить, что для изученных соединений в свободном состоянии, т. е. в отсутствие межмолекулярной ассоциации характерна стабилизация одного конформера. Учитывая наличие объемных заместителей как при азоте, так и при карбонильной группе, можно высказать также предположение о реализации в свободном состоянии для соединений (I—X) транс-ориентации фрагмента NH—C(O). Этот вывод согласуется с результатами исследований ИК и ЯМР спектров растворов структурно родственных соединений ацетанилидов и фенилкарбаматов [4, 5]. Кроме того, повышение концентрации веществ до ~ 0.03 моль/л и более в бензоле приводит к появлению полос в интервале $3283\text{—}3300\text{ см}^{-1}$. Согласно данным работы [3], полосы $\nu(\text{NH})$ амидных молекул в кристаллическом состоянии Н-связанных в циклические димерные ассоциаты проявляются в области $3140\text{—}3180\text{ см}^{-1}$, а Н-связанных в полимерные цепочки — в области $3270\text{—}3320\text{ см}^{-1}$. Поскольку для концентрированных растворов положение полос связанных групп NH входит в интервал, установленный для цепочечных Н-связей в кристаллах, а разность $\Delta\nu(\text{NH})$ для свободной и связанной групп NH составляет $103\text{—}120\text{ см}^{-1}$, что характерно для относительно слабых цепочечных комплексов, можно сделать вывод о реализации для соединений (I—X) и в концентрированных бензольных растворах транс-конфигурации амидного фрагмента.

Соединения (I—X) в кристаллическом состоянии по величинам $\nu(\text{NH})$ можно разбить на две группы: соединения с мета-заместителями в бензольном кольце (II, IV, V, X) [$\nu(\text{NH})$ $3277\text{—}3300\text{ см}^{-1}$] и соединения с пара-заместителями (I, VI—IX) [в эту группу попадает также соединение (III)] [$\nu(\text{NH})$ $3315\text{—}3363\text{ см}^{-1}$].

Для первой группы характерна незначительная разница частот между $\nu(\text{NH})$ в кристаллическом состоянии и $\nu(\text{NH})$ этих веществ в бензоле. Во второй группе при переходе к раствору разность частот существенна и имеет место ослабление Н-связи в ассоциатах дифторнитроацетанилидов [повышение частоты $\nu(\text{NH})$]. Судя по величинам $\nu(\text{NH})$ соединений (I—X), данным ИК спектроскопии [6] и рентгеноструктурного ана-

лиза [7-10] родственных соединений в обеих группах, вероятно, сохранилась транс-конфигурация амидного фрагмента. Можно полагать, что основные изменения в частотах колебаний ν (NH) дифторнитроацетанилидов (I—X) в кристаллическом состоянии связаны со структурными изменениями, создаваемыми группами при амидном фрагменте. Это может быть изменение угла поворота бензольного кольца в зависимости от заместителей. В пользу этого свидетельствуют разбивка соединений (I—X) на две группы по типу замещения (мета- и пара-замещенные) и данные работ [7, 11-13] по рентгеноструктурному анализу ацетанилидов, откуда следует наличие корреляции между углом поворота бензольного кольца относительно плоской амидной группы и длиной межмолекулярной водородной связи $N-H \cdots O=C$. Различия в частоте ν (NH) соединений (I—X) в кристаллическом состоянии могут быть обусловлены также стабилизацией различных ориентаций групп $C=O$ и CF_2NO_2 , способствующих образованию трехцентровых H-связей, установленных методом рентгеноструктурного анализа [12].

Дифторнитроацетанилиды (I—X) содержат как электронодонорные ($C=O$), так и электроноакцепторные ($N-H$) группировки. При добавлении фенола к этим соединениям в CCl_4 или бензоле видимых признаков комплексообразования [уменьшение интенсивности ν (OH), появление в более низкочастотной области полосы ν (OH) фенола] зафиксировать не удалось. Однако из этого нельзя сделать вывод об отсутствии электронодонорных свойств у карбонильной группы, а можно лишь констатировать, что величины равновесных констант (K) H-связи соединений (I—X) с фенолом незначительны и не превышают в указанных растворителях по нашим оценкам ~ 3 л/моль.

Анализ протонодонорных свойств соединений (I—X) проведен путем изучения их комплексообразования с ГМФТА, с которым они образуют H-комплексы состава 1 : 1. Константы равновесий, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса H-связи дифторнитроацетанилидов с ГМФТА в бензоле при 298 К представлены в табл. 2. Полученные результаты показывают, что дифторнитроацетанилиды (I—X) по своим протонодонорным свойствам (ср. энтальпии ΔH и константы K H-связи) превосходят дифениламин и находятся на одном уровне с фенолом.

Для протонодонорных соединений, у которых происходит вариация заместителей в бензольном кольце, например ацетанилидов [14], фено-

ТАБЛИЦА 2

Термодинамические характеристики образования H-комплексов состава 1 : 1 дифторнитроацетанилидов, фенола и дифениламина с гексаметилфосфортриамидом в бензоле при 298К

№ соединения	$\lg K$	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/моль · К)	$-\Delta G$, кДж/моль	K , л/моль
I	2.80 ± 0.05	30.0 ± 0.6	47.0 ± 2.2	16.0 ± 0.3	631 ± 73
II	2.89 ± 0.06	26.8 ± 0.5	34.6 ± 2.0	16.5 ± 0.3	776 ± 407
III	3.26 ± 0.02	27.8 ± 0.2	30.8 ± 0.7	18.6 ± 0.1	1820 ± 84
IV	3.42 ± 0.04	28.2 ± 0.2	29.1 ± 0.9	19.5 ± 0.2	2630 ± 242
V	3.65 ± 0.07	27.9 ± 0.4	23.7 ± 1.9	20.8 ± 0.4	4467 ± 720
VI	2.67 ± 0.07	29.5 ± 0.7	47.8 ± 2.7	15.2 ± 0.4	468 ± 75
VII	2.63 ± 0.05	30.5 ± 0.7	52.0 ± 2.6	15.0 ± 0.3	426 ± 49
VIII	2.93 ± 0.08	30.0 ± 0.8	44.5 ± 3.0	16.7 ± 0.4	851 ± 157
IX	3.59 ± 0.05	27.0 ± 0.2	21.8 ± 1.2	20.5 ± 0.3	3890 ± 448
X	3.46 ± 0.10	24.9 ± 0.6	17.3 ± 2.8	19.7 ± 0.6	2884 ± 664
XI ^a	2.80 ± 0.04	27.2 ± 0.4	37.6 ± 1.5	16.0 ± 0.2	631 ± 58
XII ^a	0.88 ± 0.03	22.4 ± 1.3	58.3 ± 4.4	5.0 ± 0.2	7.6 ± 0.5

Примечание. а) (XI) — фенол. (XII) — дифениламин.

лов [16, 18], характерной является корреляция между равновесной константой Н-связывания и константами Гаммета заместителей (σ), так называемый «компенсационный» эффект [17], а также симбатность в изменении констант равновесия K и энтальпии ΔH Н-связи. При изучении протонодонорной способности соединений (I—X) также обнаруживается хорошая корреляция между $\lg K$ (табл. 2) и величинами σ [18].

$$\lg K = (2.88 \pm 0.06) + (0.99 \pm 0.14) \sigma; \quad r 0.984, \quad SD 0.07, \quad \alpha 0.05, \quad n = 10$$

Здесь n — число точек, r — коэффициент корреляции, SD — стандартное отклонение, α — уровень значимости. Заметна корреляция между энтальпией ΔH и энтропией ΔS Н-связи ($r 0.900$). Из уравнения изотермы химической реакции

$$\lg K = -\Delta H/RT \ln 10 + \Delta S/R \ln 10 = -\Delta H (\text{кДж/моль})/5.7082 + \Delta S [\text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}]/19.145$$

и данных в табл. 2 следует, что изменение константы равновесия в ряду дифторнитроацетанилидов (I—X) при Н-связывании с ГМФТА обусловлено главным образом изменением энтропии и в незначительной степени — изменением энтальпии водородной связи.

ТАБЛИЦА 3
Свойства полученных дифторнитроацетанилидов

№ соединения	Выход, %	Т. пл., К	Спектр ПМР, δ , м. д.	Спектр ЯМР, ^{19}F , δ_{F} , м. д.
I	89	339—342	7.24 д; 7.36 м; 7.52 д; 8.46 с (NH)	—16.69
II	85	327—330	2.25 с (CH ₃); 7.00 (д) (Ph); 7.14—7.30 м (Ph); 8.42 с NH	—16.48
III	85	352—354	6.98 д. д. д; 7.25—7.44 м; 8.63 с (NH)	—16.75; —32.85 (C ₆ H ₄ F)
IV ^a	55	347—350	7.64 с; 7.51 м; 7.25 д	—5.20 (CF) ₃ ; —16.78
V ^a	61	377—379	7.35 т; 8.10 д. д. д; 8.20 д. д. д; 8.60 т	—16.40
VI	62	351—353	2.3 с (CH ₃); 6.9 д; 7.2 д	—16.60
VII	93	368—371	3.80 с (CH ₃ O); 6.88 д; 7.46 д; 8.40 с (NH)	—16.66
VIII	83	347—349	7.20 м; 8.10 м	—16.51
IX ^a	95	403—404	7.95 д; 8.25 д	—16.42
X ^a	93	379—380	7.35 д; 8.00 д. д; 8.30 д	13.78 (CF ₃); —16.51

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

№ соединения	Найдено, %				Формула	Вычислено, %			
	C	H	F	N		C	H	F	N
I	43.95	3.01	17.81	12.30	C ₉ H ₆ F ₂ N ₂ O ₃	44.46	2.80	17.58	12.96
II	47.02	3.41	16.68	12.04	C ₉ H ₆ F ₂ N ₂ O ₃	46.96	3.50	16.51	12.17
III	41.12	2.41	24.41	11.84	C ₈ H ₅ F ₃ N ₂ O ₃	41.04	2.15	24.34	11.96
IV ^a	37.96	1.61	33.48	9.79	C ₉ H ₅ F ₅ N ₂ O ₃	38.04	1.77	33.43	9.86
V ^a	36.85	2.20	14.79	16.00	C ₈ H ₅ F ₂ N ₃ O ₅	36.80	1.93	14.55	16.09
VI	47.01	3.40	16.48	12.30	C ₉ H ₆ F ₂ N ₂ O ₃	46.96	3.50	16.51	12.17
VII	43.75	3.15	15.71	11.29	C ₉ H ₅ F ₂ N ₂ O ₃	43.91	3.28	15.44	11.38
VIII	40.95	2.30	24.50	11.76	C ₈ H ₅ F ₃ N ₂ O ₃	41.04	2.15	24.34	11.96
IX ^a	36.82	2.01	14.86	15.95	C ₈ H ₅ F ₂ N ₃ O ₅	36.80	1.93	14.55	16.09
X ^a	33.96	1.20	29.80	8.45	C ₈ H ₄ ClF ₅ N ₂ O ₃	33.93	1.26	29.82	8.79

Примечание. а) Раствор в CD₂C(O)CD₂, в остальных случаях раствор в CCl₄.

ИК спектры регистрировали на спектрофотометрах Spesord 75-IR и Perkin—Elmer 283B с использованием кювет из CaF_2 толщиной 1 и 2.87 мм. Теплоты реакций измеряли на дифференциальных изотермических калориметрах LKB-2107/112 и ДАК-1-1А методом калориметрического титрования. Общая концентрация титруемого вещества (протонодонора) составляла ~ 0.02 моль/л, титранта (ГМФТА) ~ 0.30 моль/л. Титрование проводили до достижения двукратного превышения концентрации титранта над концентрацией титруемого вещества. Расчет энтальпий ΔH и констант равновесий $\lg K$ образования Н-комплексов по экспериментальным данным (теплоты Н-связи, общие концентрации и объемы растворов) проведен так же, как и в предыдущей работе [19]. Спектры ЯМР дифторнитроацетанилидов регистрировали при комнатной температуре на приборе Bruker СХР-200 с рабочей частотой 200 МГц (ПМР) и 188 МГц (^{19}F) в растворе в CDCl_3 или $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{CD}_3$, используя ТМС в качестве внутреннего, а CF_3COOH — в качестве внешнего стандартов. Применение двух растворителей обусловлено различием в растворимости веществ (I—X).

Растворители бензол (XЧ) и четыреххлористый углерод (ЧДА) очищали по стандартным методикам [18]. Квалификация и очистка фенола и дифениламина указаны в предыдущей работе [19]. Гексаметилфосфортриамид (Ч) выдерживали несколько суток над CaO , затем над молекулярными ситами 4Å , перегоняли в вакууме ~ 20 Па при ~ 330 К над свежим CaO , затем в тех же условиях перегоняли над CaH_2 . Контроль чистоты соединений осуществлялся методом ИК спектрофотометрии.

Дифторнитроацетанилиды. Выдерживая температуру ниже 303 К, к раствору 0.02 моля анилина в 20 мл абсолютного эфира добавляли по каплям 0.01 моля хлорангидрида дифторнитроуксусной кислоты, затем смесь перемешивали в течение 0.5 ч. После отфильтровывания осадка гидрохлорида анилина получали дифторнитроацетанилид, который очищали перекристаллизацией из смеси гептана и эфира (1 : 1). Выход, температура плавления, элементный анализ и спектры ЯМР соединений (I—X) представлены в табл. 3.

Выводы

В кристаллическом состоянии и в бензольных растворах дифторнитроацетанилиды в основном имеют транс-ориентацию амидной $\text{C}(\text{O})\text{NH}$ группы.

Высокие значения констант образования Н-комплексов состава 1 : 1 дифторнитроацетанилидов с гексаметилфосфортриамидом в бензоле обусловлены в большей степени влиянием энтропии, чем энтальпии Н-связи. Электроноакцепторная способность группы NH изученных дифторнитроацетанилидов высока для этого класса веществ и не меньше, чем электроноакцепторная способность группы OH фенола.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чапышева Н. В., Иванов А. Н., Соколов Б. В., Мартынов И. В., Раевский О. А. // ЖОХ. 1989. Т. 59. Вып. 3.
- [2] Полинг Л., Полинг П. Химия. М.: Мир, 1978. С. 457.
- [3] Bellamy L. J. The Infrared Spectra of Complex Molecules. London: Chapman & Hall, 1975. Vol. 1. 433 p.
- [4] Bekarek V., Jirkovsky J., Pragerova K., Socha J. // Coll. Czech. Chem. Commun. 1976. Vol. 41. N 2. P. 430—432.
- [5] Stewart W. E., Siddall T. H. // Chem. Rev. 1970. Vol. 70. N 5. P. 517—551.
- [6] Assignments for Vibrational Spectra of 700 Benzene Derivatives / Ed. G. Varsanyi. Budapest: Akademiai Kiado, 1973. 668 p.
- [7] Brown C. J. // Acta Cryst. 1966. Vol. 21. N 3. P. 442—445.
- [8] Ganis P., Avitabile G., Migdal S., Goodman M. // J. Am. Chem. Soc. 1971. Vol. 93. N 14. P. 3328—3331.