

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 538.958:541.65

ПРОТОНОАКЦЕПТОРНЫЕ СПОСОБНОСТИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ПО ПОЛОСАМ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ГРУПП N—H АССОЦИИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ

Н. У. Муллоев, М. Файзиева, З. З. Исломов, Дж. Юсупова

Таджикский национальный университет, Душанбе, Республика Таджикистан

E-mail: voruch@eml.ru

Статья поступила 28 сентября 2015 г.

Исследованы протонноакцепторные свойства некоторых гетероциклических соединений пиррольного ряда по данным о самоассоциации молекул. Показано, что при переходе от пиррола к другим соединениям этого ряда наблюдается изменение частоты колебаний группы N—H ассоциированных молекул ν_{ac} . Это изменение частоты связано с индукционным влиянием введенных структурных фрагментов на равновесную электронную конфигурацию группы N—H.

DOI: 10.15372/JSC20160524

Ключевые слова: гетероциклические соединения, производные пиррола, амфотерные свойства, протонноакцепторная способность, гетероатом, самоассоциация, индукционное влияние.

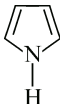
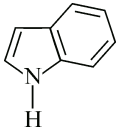
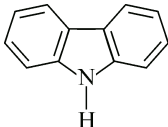
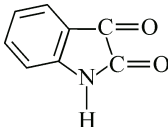
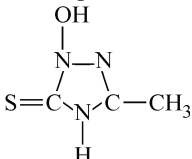
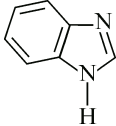
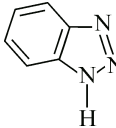
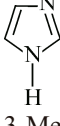
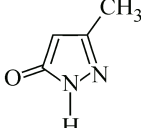
Гетероциклические соединения, содержащие пиррольную группу N—H, обладают амфотерными свойствами, т.е. протонодонорной и протонноакцепторной способностью. Способность этой группы образовывать межмолекулярные водородные связи была подробно изучена методом ИК спектроскопии в работах [1—3]. В [4] исследованы протонодонорные свойства некоторых гетероциклических соединений пиррольного ряда. Показано, что присоединение к исходному пятичленному кольцу пиррола новых структурных элементов приводит к возрастанию протонодонорной способности (ПДС) группы N—H. Установлено, что исследованные гетероциклические соединения относятся к числу слабых доноров протона (слабых кислот).

Спектроскопическое исследование протонноакцепторной способности (ПАС) соединений в растворах обычно проводят по полосам поглощения валентных (или деформационных) колебаний группы A—H протонодонорных растворителей. Дополнительную и важную информацию об этих свойствах дают также полосы $\nu(N—H)$ и $\delta(N—H)$ самого протонноакцептора — в случае соединений с амфотерными свойствами. Протонноакцепторная способность этих соединений проявляется, прежде всего, при самоассоциации молекул в конденсированном состоянии веществ.

В настоящей работе исследованы протонноакцепторные свойства некоторых гетероциклических соединений пиррольного ряда по данным о самоассоциации молекул. Частоту валентных колебаний групп N—H ассоциированных молекул ν_{ac} измеряли для всех исследованных соединений в твердом кристаллическом состоянии в виде таблеток из КВг или суспензий в вазелиновом масле [5].

В таблице приведены спектральные и энергетические характеристики ассоциатов исследованных родственных гетероциклических соединений пиррольного ряда. Энергии образования

Частоты колебаний ν_{ac} (см^{-1})
и энергия образования ассоциатов ΔH (кДж/моль)
родственных гетероциклических соединений

№	Соединение	ν_{ac} , см^{-1}	$\Delta\nu_{ac} = \nu_{\text{пирр}} - \nu_{ac}$	ΔH
I	Пиррол 	3403	—	—
II	Индол 	3405	-2	8,55
III	Карбазол 	3414	-11	9,46
IV	Изатин 	3195	197	17,05
V	2-Метил-4-гидро- 1,3,4-триазол-тион- 	2995	397	25,6
VI	Бензимидазол 	2950	445	27,3
VII	1,2,3-Бензотриазол 	2942	453	27,5
VIII	Имидазол 	2878	517	29,6
IX	3-Метил-5-пиазолон 	2725	667	33,9

ассоциатов вычислены по сдвигу полос поглощения с помощью корреляционных соотношений [6].

Из таблицы видно, что при переходе от пиррола к другим соединениям его ряда (соединениям II—IX) наблюдается изменение частоты колебаний N—H группы ассоциированных молекул ν_{ac} . Эти изменения связаны с тем, что введение структурных фрагментов оказывает индукционное влияние на равновесную электронную конфигурацию группы N—H [7]. В результате электронное облако групп N—H смещается в сторону введенных атомов или радикалов; в частности, общая электронная пара связи N—H еще больше смещается к гетероатому, вследствие чего несколько изменяется силовая константа связи N—H и, следовательно, частота колебаний. Это приводит к изменению протоноакцепторных свойств исследованных соединений.

Полученные результаты показывают, что присоединение к пиррольному циклу структурных фрагментов или других гетероатомов приводит к возрастанию протоноакцепторной способности групп N—H (увеличение величины $\Delta\nu_{ac} = \nu_{пирр} - \nu_{ac}$ и ΔH). Эти соединения имеют более четко выраженные акцепторные свойства и относятся к числу сильных акцепторов протона (особенно соединения, содержащие два-три гетероатома).

На основании полученных результатов можно заключить, что ПАС увеличивается в ряду: ПАС(III) < ПАС(II) < ПАС(I) < ПАС(IV) < ПАС(V) > ПАС(VI) < ПАС(VII) < ПАС(VIII) < ПАС(IX). При этом предполагается, что группы N—H участвуют в одной H-связи типа N—H...N, хотя возможно образование ассоциатов более высокого порядка, например типа N—H...N≡ или N—H...O—C. В соединениях VI—VIII наиболее вероятным является образование H-связи N—H...N≡ по атому азота, расположенному в положении 3 кольца. Такая связь является более прочной по сравнению со связью N—H...N с гетероатомом пиррольной группы, поскольку ПАС этого более открытого гетероатома N в положении 3 больше, чем ПАС атома N в положении 1 [8].

На основании экспериментальных спектроскопических исследований родственных гетероциклических соединений, содержащих одну группу N—H, можно заключить, что они обладают протоноакцепторными способностями по гетероатому азота группы N—H и относятся к числу средних или сильных оснований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иогансен А.В., Куркчи Г.А., Фурман В.М. // Журн. прикл. спектроскоп. – 1974. – **21**, № 6. – С. 1036 – 1041.
2. Куркчи Г.А. // Журн. прикл. спектроскоп. – 1967. – **5**, № 6. – С. 829 – 832.
3. Куркчи Г.А., Иогансен А.В. // Журн. физ. химии. – 1991. – **65**, № 8. – С. 1240 – 1248.
4. Нарзиев Б.Н., Муллоев Н. // Журн. структур. химии. – 1999. – **40**, № 3. – С. 585 – 589.
5. Прикладная инфракрасная спектроскопия / Ред. Д. Кенделла. – М.: Мир., 1970.
6. Коробков В.С. // Журн. прикл. спектроскоп. – 1973. – **19**, № 6. – С. 1125 – 1127.
7. Нарзиев Б.Н. Водородные связи и строение растворов гетероциклических соединений по данным ИК спектроскопии. Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – Душанбе, 1994.
8. Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений – М.: Высшая школа, 1978.