

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 538.958:541.65

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ Н-КОМПЛЕКСОВ
ПРОИЗВОДНЫХ ДИОКСОЛАНА С МЕТАНОЛОМ В РАСТВОРАХ В CCl₄

Н.У. Муллоев, Дж. Юсупова, Б.И. Махсудов

Таджикский национальный университет, Душанбе, Республика Таджикистан
E-mail: voruch@eml.ru*Статья поступила 15 сентября 2016 г.*

Исследовано влияние образования Н-комплексов некоторых производных диоксолана с метиловым спиртом на параметры полосы валентных колебаний группы ОН. Наблюдаемые изменения спектральных и энергетических характеристик комплексов связаны с индукционным влиянием введенных структурных фрагментов на равновесную электронную конфигурацию группы СОС в положении 1 протоноакцептора. На основании полученных результатов делается заключение, что исследованные соединения являются слабыми акцепторами протона.

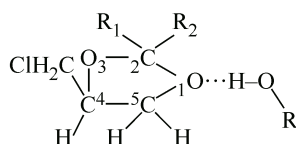
DOI: 10.15372/JSC20170434

Ключевые слова: гетероциклические соединения, протоноакцепторная способность, производные диоксоланов, индукционное влияние, стерический фактор.

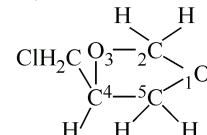
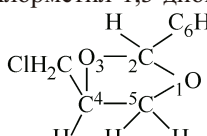
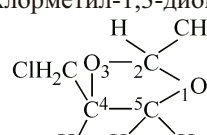
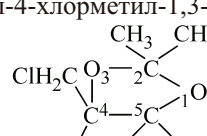
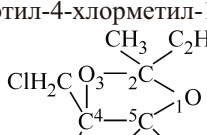
ИК-спектроскопические исследования гетероциклических соединений пиррольного ряда показали, что амфотерные и спектральные свойства гетероциклов чувствительны к изменению их электронного и геометрического строения [1, 2]. Присоединение к исходному соединению структурных фрагментов разной природы приводит к изменению донорно-акцепторных и спектральных свойств исследуемых объектов. Такие исследования проводились в работе [3] для ряда диоксоланов. Целью данной работы является изучение влияния Н-комплексов производных диоксолана в растворах с метиловым спиртом на параметры полосы валентных колебаний группы ОН метанола. В качестве акцепторов протона использовали 4-хлорметил-1,3-диоксолан как исходное соединение и его 2-замещенные [4] (см. таблицу).

ИК спектры исследуемых объектов записаны на инфракрасных спектрофотометрах SPECORD-75 IR и IRAffinity-1 с преобразованием Фурье в интервале частот от 3200 до 3700 см⁻¹. В качестве неполярного растворителя использовали четыреххлористый углерод. Концентрация спирта в CCl₄ составляла 0,05—0,08 моль/л, концентрация диоксоланов для каждого вещества варьировалась в пределах 1,3—3,6 моль/л.

При добавлении акцепторов протона в разбавленный раствор метилового спирта в CCl₄ (с частотой его валентного колебания ОН $\nu_0 = 3640$ см⁻¹) полоса поглощения его группы ОН смещается в сторону низких частот, демонстрируя все спектральные признаки образования комплексов посредством водородной связи между ОН-группой метилового спирта и кислородом производных диоксоланов:



Спектральные характеристики и энергия образования Н-комплексов производных диоксоланов в растворах с метиловым спиртом в среде CCl_4

№	Соединение	$\nu_{\text{к}}$, см^{-1}	$\Delta\nu_{\text{к}}$, см^{-1}	$\Delta\nu$, см^{-1}	$A_{\text{к}} \times 10^4$, $\text{л/моль} \cdot \text{см}^2$	ΔH по $\Delta\nu$, кДж/моль	ΔH по $\Delta A^{1/2}$, кДж/моль
I	4-Хлорметил-1,3-диоксолан 	3492	148	—	3,0	18,5	14,5
II	2-Фенил-4-хлорметил-1,3-диоксолан 	3472	168	20	3,6	19,4	16,7
III	2-Метил-4-хлорметил-1,3-диоксолан 	3452	188	40	3,7	20,4	16,8
IV	2,2-Диметил-4-хлорметил-1,3-диоксолан 	3444	196	48	4,4	20,7	19,2
V	2-Метил-2-этил-4-хлорметил-1,3-диоксолан 	3432	208	60	5,2	21,3	21,4

$\nu_{\text{к}}$ — частота колебания ОН в Н-комплексе, $\Delta\nu_{\text{к}} = \nu_0 - \nu_{\text{к}}$, $\Delta\nu = \nu_{\text{к}} - 148 \text{ см}^{-1}$. $A_{\text{к}}$ — интегральная интенсивность полосы ОН в Н-комплексе в единицах $10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{см}^2$. $\Delta A = A_{\text{к}} - A_0$. Индекс 0 относится к полосе метанола в CCl_4 . ΔH — энтальпия водородной связи.

Поскольку в области поглощения комплексов отсутствуют дополнительные максимумы, можно утверждать, что из-за наличия в молекулах акцептора стерических факторов (наличие радикала CH_2Cl вблизи атома кислорода в положении 3) Н-связь образуется в основном посредством атома кислорода, находящегося в положении 1.

В таблице приведены спектральные и энергетические характеристики Н-комплексов исследованных гетероциклических соединений ряда диоксоланов в растворах с метиловым спиртом в среде CCl_4 . Энергия образования ассоциатов вычислена по сдвигу полосы поглощения метанола и по изменению интегральной интенсивности полосы с помощью корреляционных соотношений [5, 6]. Видно, что при переходе от 4-хлорметил-1,3-диоксолана (I) как исходного соединения к другим соединениям его ряда (соединениям II—V) наблюдается понижение частоты колебаний группы ОН метилового спирта. Эти изменения связаны с тем, что введенные структурные фрагменты оказывают индукционное влияние на равновесную электронную конфигурацию группировки СОС в положении 1. Наибольшее влияние оказывают группы CH_3 и C_2H_5 (соединения III—V), меньшее — π -электроны бензольного кольца соединения II.

На основании полученных результатов можно утверждать, что исследованные диоксоланы являются слабыми акцепторами протона, причем более слабыми, чем N-содержащие гетероциклические соединения аналогичного строения [2]. По величине сдвига полосы ОН ν_k и изменению ее интегральной интенсивности ΔA можно заключить, что протоноакцепторная способность (ПАС) увеличивается в ряду: ПАС(I) < ПАС(II) < ПАС(III) < ПАС(IV) < ПАС(V).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нарзиев Б.Н., Муллоев Н. // Журн. структур. химии. – 1999. – **40**, № 3. – С. 585 – 589.
2. Муллоев Н.У., Файзиева М., Исломов З.З., Юсупова Дж. // Журн. структур. химии. – 2016. – **57**, № 5. – С. 1075 – 1078.
3. Муллоев Н.У., Нарзиев Б.Н., Каримов М.Б., Юсупова Дж., Расулов С.А. // Изв. АН республики Таджикистан. Сер. физ.-мат., хим., геолог. и техн. наук. – 2014. – **154**, № 1. – С. 70 – 75.
4. Кимсанов Б.Х., Рахмонкулов Д.Л., Чаньшиев Р.Р., Хайдаров К.Л., Расулов С.А. Биологические активные производные глицерина. – М.: Химия, 2003.
5. Коробков В.С. // Журн. приклад. спектр. – 1973. – **19**, № 6. – С. 1125 – 1127.
6. Перелыгин И.С. // Журн. приклад. спектр. – 1979. – **25**, № 4. – С. 718 – 721.