

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ 1,3-ОКСАЗАЦИКЛОАЛКАНОВ С МЕТАНОЛОМ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

А. А. ЛАПШОВА, Л. Е. САЛОВА, В. В. ЗОРИН, Т. Ф. АХУНОВ,
Р. А. КАРАХАНОВ, С. С. ЗЛОТСКИЙ и Д. Л. РАХМАНКУЛОВ

Уфимский нефтяной институт, Уфа

(Поступило в редакцию 30. сентября 1980 г.)

Определены энтальпии водородных связей и константы равновесия Н-комплексов метанола с 1,3-оксазациклоалканами и изучена связь строения с их основностью.

Кислотно-катализируемые превращения 1,3-дигетероциклоалканов, во многом зависят от их основности [1—3].

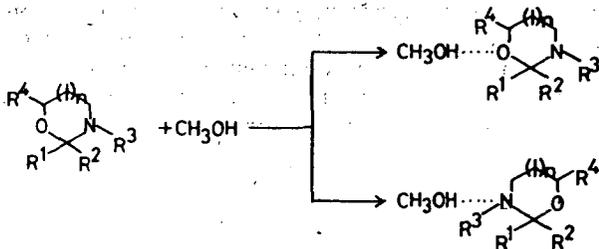
Для выяснения механизма этих превращений, а также характера распределения электронной плотности в молекуле 1,3-оксазациклоалкана может оказаться полезным изучение их комплексов с метанолом.

В настоящей работе определены энтальпии водородных связей и константы равновесия Н-комплексов метанола с 1,3-оксазациклоалканами и изучена связь строения с их основностью.

Для определения констант основности и энтальпии образования водородных связей 1,3-оксазациклоалканов (I—XI) в комплексах с метанолом использовался метод ИК-спектроскопии [4—6].

В ИК-спектрах разбавленных растворов метанола в CCl_4 $[\text{CH}_3\text{OH}] = 0,02$ моль/л наблюдается одиночная узкая полоса поглощения с максимумом при 3542 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям ОН-группы мономерных молекул метанола (ν_M).

При введении в систему 1,3-оксазациклоалкана в ИК-спектре появляются две новые полосы поглощения, смещенные в сторону низких частот, обусловленных колебаниями ОН-группы молекул метанола в комплексах с 1,3-оксазациклоалканами с водородной связью:



Для вычисления энтальпий водородных связей и констант равновесия K_B мы использовали зависимость между относительным сдвигом частоты $(\nu_M - \nu_K/\nu_M)$ и энтальпий образования водородной связи $-\Delta H = 18,5 (\nu_M - \nu_K/\nu_M)$ [5], а также связь сдвига полосы $(\nu_M - \nu_K)$ с величиной $\lg K_B$ [7], где ν_K — частота максимума полосы поглощения ОН-группы метанола, входящего в состав комплекса с Н-связью.

Полученные результаты (табл. I) свидетельствуют о том, что 1,3-оксазациклоалканы образуют Н-комплексы, причем водородная связь в них осуществляется как с неподеленными парами электронов атома азота так и атома кислорода. Сопоставление величин ΔH_0 и ΔH_N показывает, что энтальпия водородной связи в комплексе с атомом азота выше, чем с атомом кислорода.

Однако, константа равновесия K_B в случае Н-комплексов кислорода выше, чем у азота, что может быть связано с заметным проявлением энтропийного фактора. Последнее, очевидно, связано с тем, что атом азота более экранирован, чем атом кислорода и вследствие возникающих стерических препятствий концентрация Н-комплексов с атомом азота ниже.

Замена алкильного (I, II, IX) заместителя при атоме азота на фенильный (X) несколько понижает энтальпию водородной связи и константы основности K_0 и K_N в Н-комплексах кислорода и азота, что, очевидно, вызвано понижением электронной плотности на атомах кислорода и азота в результате ее смещения к фенильному заместителю.

Введение алкильного заместителя во второе положение незначительно изменяет энтальпию водородной связи и константы основности K_0 и K_N Н-комплексов с атомами азота и кислорода.

Введение фенильного заместителя во второе положение гетероцикла (VI) заметно уменьшает константу K_0 .

В случае 3-изобутил-2,2-циклопентаметилден-1,3-оксазациклопентана значения H_0 и H_N несколько выше, чем в случае производных альдегидов, что, очевидно, связано с повышением основности атома кислорода и азота.

Следует отметить, что в случае *N*-пропилпиперидина (XIV) энтальпия водородной связи несколько выше, чем в случае *N*-пропилморфолина (XII) и *N*-трет. бутил-1,3-оксазациклогексана (XI). По-видимому, при введении атома кислорода в цикл и по мере его приближения к атому азота, основность последнего уменьшается.

В случае соединения XIII, когда два атома азота находятся в положении 1 и 3 энтальпия водородной связи остается примерно на том же уровне, что и в 1,3-оксазациклогексане (XI).

Следует отметить, что энтальпия водородной связи метанола с атомом кислорода в 1,3-диоксациклопентане заметно меньше, чем в 1,3-оксазациклопентане. Последнее, очевидно, связано с уменьшением электронной плотности на кислороде при замене группы *N*-R на атом кислорода. В 1,4-диоксациклогексане атомы кислорода обладают большей основностью, чем в 1,3-диоксациклопентане и это может быть связано с взаимным уменьшением электронной плотности на атомах кислорода при передвижении их из положений 1 и 4 в положения 1 и 3.

Таблица I

Термодинамические параметры H-комплексов метанола с 1,3-оксазациклоалканами

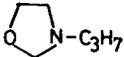
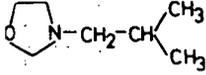
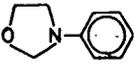
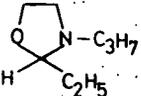
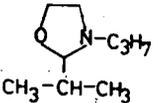
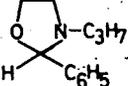
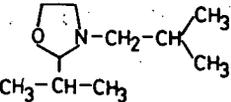
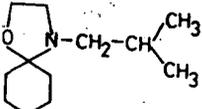
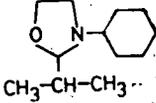
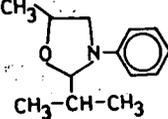
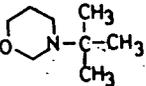
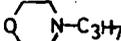
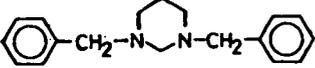
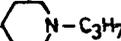
| № | Соединение | $\Delta\nu_0$, см ⁻¹ | $-\Delta H_0$, ккал/ моль | $-\Delta\nu_N$, см ⁻¹ | $-\Delta H_N$, ккал/ моль | $-K_0$, л/моль | $-K_N$, л/моль |
|-------|---|-------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|--------------------|--------------------|
| I. |  | 143,5 | 3,7 | 321 | 5,5 | 1,65 | 0,66 |
| II. |  | 136 | 3,6 | 266,5 | 5,0 | 1,9 | 0,61 |
| III. |  | 96 | 3,0 | 256 | 4,905 | 0,96 | 0,31 |
| IV. |  | 136 | 3,576 | 343,5 | 5,68 | 1,37 | 0,335 |
| V. |  | 136 | 3,575 | 295 | 5,265 | 1,48 | 1,00 |
| VI. |  | 121 | 3,37 | 250 | 5,13 | 0,97 | 0,49 |
| VII. |  | 125 | 3,427 | 292 | 5,24 | 1,65 | 0,59 |
| VIII. |  | 139 | 3,61 | 358 | 5,80 | 2,015 | 0,814 |
| IX. |  | 143 | 3,67 | 316 | 5,45 | 1,70 | 0,99 |
| X. |  | 113 | 3,26 | 236 | 4,71 | 1,53 | 0,62 |
| XI. |  | 146 | 3,704 | 346 | 5,702 | 0,17 | 2,56 |

Таблица I (продолжение)

| № | Соединение | $\Delta\nu_0$, см ⁻¹ | $-\Delta H_0$, ккал/ моль | $\Delta\nu_{N_1}$, см ⁻¹ | $-\Delta H_{N_1}$, ккал/ моль | K_0 , л/моль | K_{N_1} , л/моль |
|-------|---|-------------------------------------|----------------------------------|---|--------------------------------------|-------------------|-----------------------|
| XII. |  | 136 | 3,575 | 372 | 5,914 | 0,42 | 2,28 |
| XIII. |  | — | — | 343,5 | 5,68 | — | 4,14 |
| XIV. |  | — | — | 400 | 6,13 | — | 5,28 |
| XV. |  | 122 | 3,386 | — | — | 1,58 | — |
| XVI. |  | 90 | 2,91 | — | — | 0,72 | — |

Экспериментальная часть

Исходные 1,3-оксазациклопентаны были получены ацетализацией аминоалканов [8—10] с карбонилсодержащими соединениями по известной методике [11]. Чистоту реагентов контролировали хроматографически и ИК-спектрометрически. Концентрация метанола в CCl_4 была постоянной и составляла 0,02 моль/л, при этом самоассоциация молекул метанола отсутствовала.

Концентрация оснований—0,2 моль/л. Спектры записывались на приборе ИКС—14 с призмой LiF в области 2800—3800 см⁻¹ при постоянной толщине слоя 5 мм и температуре 25°C.

Литература

- [1] Кантор, Е. А.: Канд. диссерт. БГУ, Уфа, 1974.
- [2] Максимова, Н. Е.: Канд. диссерт. МИНХ и ГПИ, Москва, 1974.
- [3] Закощанский, В. М., Г. С. Идлис, С. К. Огородников, В. С. Федоров: Ж. орг. хим. **9**, 931 (1975).
- [4] Перельгин, И. С., Т. Ф. Ахунов: Опт. и спектр. **30**, 679 (1974).
- [5] Перельгин, И. С., Т. Ф. Ахунов: Ж. прикл. спектр. **18**, 696 (1973).
- [6] Латыпова, Ф. Н., Т. Ф. Ахунов, С. С. Злотский, Л. Е. Салова, Д. Л. Рахманкулов: Ж. прикл. хим. **50**, 223 (1977).
- [7] Gordy, W., S. C. Stanford: J. Chem. Phys. **9**, 215 (1940).
- [8] Notheisz, F., M. Bartók, V. Remport: Acta Phys. et Chem. Szeged, **18**, 89, 197 (1972).
- [9] Felföldi, K., Á. Molnár, M. Bartók: Acta Chim. Hung. **90**, 75 (1976).
- [10] Felföldi, K., Á. Molnár, M. Bartók: Acta Chim. Hung. **91**, 333 (1976).
- [11] Аньок, Й., М. Барток, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин: Изв. АН СССР, сер. хим. **1968**, 2352.

IR SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF COMPLEX FORMATION BETWEEN 1,3-OXAZACYCLOALKANES AND METHANOL

J. A. Lapshova, L. E. Salova, V. V. Zorin, T. F. Akhunov, R. A. Karakhanov, S. S. Zlotskii and D. L. Rakhmankulov

The enthalpy of the hydrogen-bond and the equilibrium constants of the complex-forming reactions between methanol and oxazacycloalkanes have been determined. A correlation has been found between the basicity and the structure.