

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ

ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И УГЛЕКИСЛОТ

ИМ. Л. М. ЛИТВИНЕНКО

На правах рукописи

ВОТТО ВАЛЕНТИН ДЬЕДОННЕ

СИНТЕЗ И СПЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
СОЛЕЙ 1-N,N-ДИЭТИЛОКСАМОИЛОНА

02.00.04 - Физическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Донецк 1994

Диссертация



00778796 (1)

Работа выполнена в Институте физико-органической химии и углерода им. Л. М. Литвиненко Национальной Академии наук Украины (г. Донецк)

Научные руководители: доктор химических наук, профессор Титов Е. В.
кандидат химических наук Чотий К. Ю.

Официальные оппоненты: д. х. н., профессор Савелова В. А.
к. х. н., Попова Р. С.

Ведущая организация: Харьковский государственный университет

Звездата состоится "19" сентября 1994 г.
в _____ часов на заседании
специализированного совета К 016.21.01
в Институте физико-органической химии и углерода
им. Л. М. Литвиненко Национальной Академии наук Украины
по адресу: 340114, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 70

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физико-органической химии и углерода им. Л. М. Литвиненко Национальной Академии наук Украины

Автореферат разослан "16" августа 1994 г.

Ученый секретарь специализированного ученого совета К 016.21.01

канд. хим. наук, с. н. с.

А. Н. Шендрик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В современной физико-органической химии проблема влияния строения органических соединений на их реакционную способность является одной из важнейших. В этой проблеме особое место занимает исследование органических соединений нового строения, которые, взаимодействуя с растворителем, электролитически диссоциируют и образуют в растворе различные частицы - отдельные ионы, ионные пары и т.п. Органические электролиты являются интересными объектами исследования из-за специфической реакционной способности заряженных частиц в органических реакциях и как источники ионов с развитой молекулярной структурой, изучение строения и свойств которых является необходимым звеном в совершенствовании теории растворов электролитов и выяснении механизмов реакций с участием органических ионов.

Цель и основные задачи работы.

Настоящая работа посвящена изучению продуктов взаимодействия N,N-диэтилоксамоилхлорида с азотистыми гетероциклами и их N-оксидами, выяснению их строения и физико-химических свойств. Она является частью широких исследований связи между структурой и свойствами продуктов азотонных кислотно-основных взаимодействий, которые ведутся в отделе спектроскопии органических соединений ИФОРУ им. Л.М.Литвиненко НАН Украины.

Соли 1-N,N-диэтилоксамоилония, образования которых обнаружено при взаимодействии азотистых гетероциклов и их N-оксидов с N,N-диэтилоксамоилхлоридом в ходе настоящей работы, являются представителями класса солей N-ацилония, проявляющих высокую реакционную способность в различных процессах ацилирования. Образование солей N-ацилония отмечено также в целом ряде других химических процессов, в частности, каталитическом распаде пероксидов и некоторых реакциях поликонденсации. Поэтому всестороннее изучение строения и свойств солей 1-N,N-диэтилоксамоилония важно как с точки зрения углубления понимания причин и характера азотонных кислотно-основных взаимодействий органических соединений, так и с точки зрения возможности их практического использования.

Объекты исследования. Соли $R-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}^+\text{O}-\text{CO}-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}^-$, где $R = -\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, -\text{OCH}_3, -\text{CH}_3, -\text{H}, (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}^+\text{CO}-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}^-, \text{CH}_3-\text{N}^+\text{CO}-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}^-$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{ClO}_4, \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Используемые растворители: ацетонитрил, хлористый метилен, хлороформ, диметилсульфоксид.

Методы исследования. В работе были использованы следующие методы: инфракрасная спектроскопия (в том числе длинноволновая), протонный магнитный резонанс, калориметрия, расчеты колебательных спектров.

Научная новизна работы. Анализ литературных данных показывает, что до настоящего времени исследование продуктов взаимодействия N,N-диэтилоксиамонийхлорида с азотистыми гетероциклами и их N-оксидами не проводилось. Нами впервые синтезированы и изучены методами молекулярной спектроскопии ряд солей 1-N,N-диэтилоксиамония, содержащих в кольце различные заместители и сопутствующие анионы различной природы. Получены термодинамические характеристики процесса солеобразования. Установлено, что в растворах апротонных биполярных растворителей указанные соли существуют в виде равновесной смеси ионов и ионных пар. Рассчитаны константы электролитической диссоциации ионных пар, выяснена их структура в растворах апротонных растворителей. Проведена полная интерпретация колебательных спектров этих соединений. Получены величины барьеров амидного вращения в солях 1-N,N-диэтилоксиамония.

Практическое значение. В работе получены сведения о строении и физико-химических свойствах солей 1-N,N-диэтилоксиамония, которые могут быть использованы для направленного синтеза солей 1-N,N-диэтилоксиамония, расчета термодинамических и структурных характеристик, анализа протекания химических реакций с их участием.

Апробация работы. Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на XI Украинской школе-семинаре "Спектроскопия молекул та кристалів" (Харьков 1993г.).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы отражено в 2 научных статьях и тезисах доклада на конференции.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Материалы работы изложены на 129 страницах машинописного текста, иллюстрированы 18 рисунками, включают 25 таблиц. Список цитированных литературных источников составляет 160 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика проблемы, сформулирована цель, определены задачи исследования и выносимые на задату основные положения диссертации.

Первая глава посвящена обзору литературных данных. В ней об

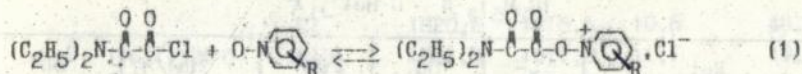
суждены вопросы, касающиеся использования методов молекулярной спектроскопии при изучении строения органических соединений. Дан анализ имеющихся в литературе сведений о заторможенном внутреннем вращении вокруг С-Н связи в амидах. Уделено внимание внутримолекулярной динамике органических электролитов.

Вторая глава содержит описание методик синтеза и очистки использованных в работе веществ. В ней указаны приемы и методики записи ИК- и ЯМР-спектров, измерения тепловых эффектов. Представлены примеры расчета спектроскопических характеристик.

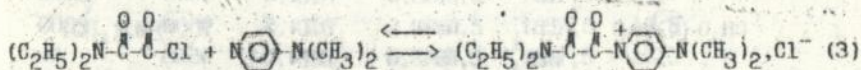
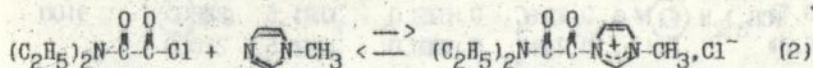
В третьей главе приведены и обсуждены результаты спектроскопического и калориметрического изучения солей 1-N,N-диэтилоксиаммония, расчетов их колебательных характеристик.

1. Спектроскопические характеристики и строение катионов 1-N,N-диэтилоксиаммония.

Взаимодействие N,N-диэтилоксиаммонийхлорида (ДЭОХ) с N-метил-имдазолом, 4-диметилампиридином и N-оксидами пиридина протекает в соответствии с уравнениями:



где R = 4-N(CH₃)₂, 4-OCH₃, 4-CH₃, H.



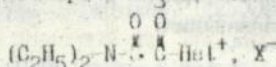
Солеобразный характер образующихся соединений находит свое отражение в спектрах (табл.1-3). Так, полосы поглощения валентных колебаний карбонильных групп ацилирующего агента, проявляющиеся при 1794,5 см⁻¹ и 1673,5 см⁻¹, в спектрах солей N-оксидов смещены в высокочастотную область. В них также отсутствует полоса поглощения валентных колебаний связи С-Cl. Это же относится и к интенсивной полосе валентных колебаний N-оксидной группы (ν_{N-O} = 1250 см⁻¹), свойственной всем N-оксидам. В то же время в спектрах солей регистрируется полоса валентных колебаний в интервале 1110-1222 см⁻¹, которую можно отнести к валентным колебаниям фрагмента С-О-N.

В спектрах эквимоллярных растворов N-метилимидазола с ДБКХ и 4-диметиламинопиридина (ДМАП) с ДБКХ полосы карбонильного поглощения ацилирующего агента смещаются в низкочастотную область, полоса поглощения валентных колебаний C-Cl отсутствует, появляются полосы поглощения при 1203 см^{-1} и 1282 см^{-1} , которых нет в спектрах исходных реагентов и которые относятся к колебаниям с участием связи C-N⁺ образующегося катиона.

Таким образом данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что N,N-диэтилсаксамилхлорид вступает в реакции с азотистыми гетероциклами с образованием соответствующих солей 1-N,N-диэтилсаксамилония.

Таблица 1

ИК-спектроскопические характеристики валентных скелетных колебаний кольца связей 1-N,N-диэтилсаксамил(окси)пиридина (растворы в CH_3CN , T=298 K)








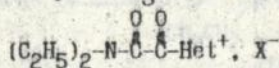
Het	X ⁻	ν_{Ba} , см ⁻¹	ν_{Bb} , см ⁻¹	ν_{Ba} , л/моль см ²	ν_{Bb} , л/моль см ²
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$ 	Cl ⁻	1642,0	1571,5	22800	8700
	ClO ₄ ⁻	1642,0	1571,5	22300	9100
	BPh ₄ ⁻	1642,0	1571,5	22000	
CH ₃ O 	Cl ⁻	1632,0	1574,0	9600	2100
	ClO ₄ ⁻	1631,5	1574,5	9800	2200
	BPh ₄ ⁻	1632,0	1574,0	9550	
CH ₃ 	Cl ⁻	1630,0	1578,0	2750	120
	ClO ₄ ⁻	1629,5	1577,5	3000	100
	BPh ₄ ⁻	1630,0	1578,0	2900	110
 -O	Cl ⁻	1613,5	1582,0	1190	50
	ClO ₄ ⁻	1614,0	1582,0	1220	40
	BPh ₄ ⁻	1613,5		1300	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$ 	Cl ⁻	1647,0	1578,0	26000	5300
	ClO ₄ ⁻	1647,0	1578,0	25500	5600
	BPh ₄ ⁻	1647,0	1578,0	25400	

Таблица 2

ИК-спектроскопические характеристики карбонильного поглощения ряда солей 1-N,N-диэтилоксиамиония (растворы в C_2N_2 , $T = 298 \text{ K}$)



Het	X^-	ν_{CO}^1 cm^{-1}	ν_{CO}^2 cm^{-1}	$\nu_{\text{CO}}^1 10^{-3}$, л/моль cm^2	$\nu_{\text{CO}}^2 10^{-3}$, л/моль cm^2
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}-\text{O}$	Cl^-	1810,5	1674,5	12,5	51,3
	ClO_4^-	1811,0	1674,5	11,9	50,9
	BPh_4^-	1811,5	1674,5	11,5	52,6
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}-\text{O}$	Cl^-	1816,5	1675,5	11,8	49,4
	ClO_4^-	1817,0	1675,5	11,3	49,9
	BPh_4^-	1816,5	1676,0	11,7	48,8
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}-\text{O}$	Cl^-	1820,5	1676,5	10,6	48,1
	ClO_4^-	1821,0	1677,0	11,1	49,3
	BPh_4^-	1820,5	1676,5	10,9	48,4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{O}$	Cl^-	1821,0	1679,0	11,7	46,4
	ClO_4^-	1821,0	1679,0	11,5	47,8
	BPh_4^-	1821,0	1679,0	11,2	46,3
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$	Cl^-	1767,5	1657,5	18,7	
	ClO_4^-	1767,5	1657,5	19,8	
	BPh_4^-	1767,5	1657,5	19,3	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	Cl^-	1771,0	1668,0	18,7	62,5
	ClO_4^-	1771,5	1668,5	19,1	61,8

В таблицах 1 и 2 представлены ИК-спектроскопические характеристики ряда солей 1-N,N-диэтилоксиамиония. Как видно из табл. 1, частоты валентных скелетных колебаний гетероцикла ν_{a} и ν_{b} проявляются в области $1613-1647 \text{ cm}^{-1}$ и $1574-1582 \text{ cm}^{-1}$, соответственно, что во всех случаях на $5-10 \text{ cm}^{-1}$ выше, чем в исходных N-оксидах пиридино..

Увеличение частот скелетных колебаний указывает на рост

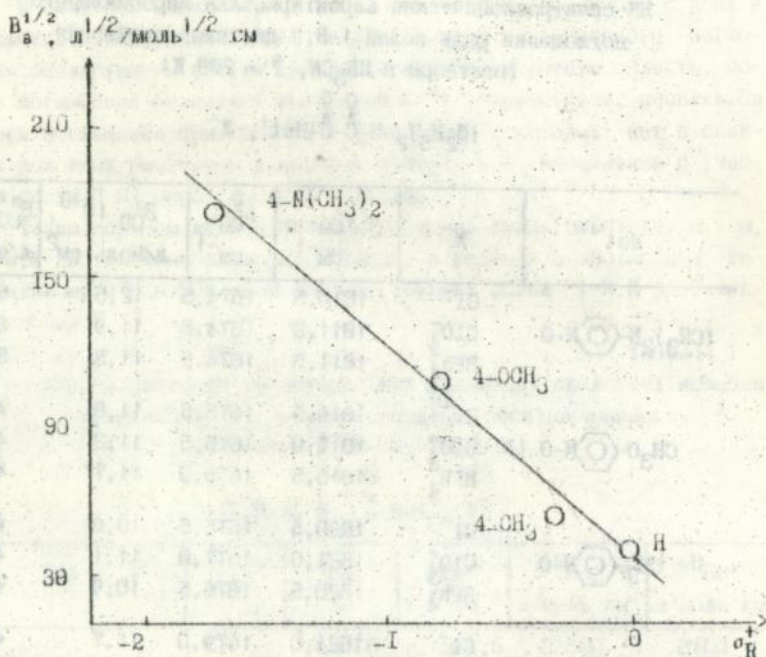


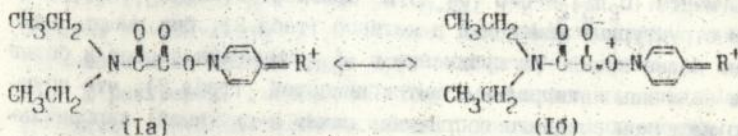
Рис. 1 Зависимость интегральной интенсивности валентных скелетных колебаний кольца V_a в хлоридах 1-N,N-диэтилоксамойлоксиридиния от σ_R^+ -констант заместителей.

эффективного положительного заряда в кольце гетероцикла, обусловленного, очевидно, усилением электроакценторных свойств 1-N,N-диэтилоксамойлокси-группы по сравнению с N-оксидной. Линейная зависимость на рис. 1 подтверждает это предположение; наилучшая корреляция величин V_a и σ -постоянных наблюдается при использовании величин $\sigma_R^+ = \sigma^+ - \sigma_I^-$. Соответствующее корреляционное уравнение имеет вид:

$$V_a^{1/2} = 33,72 - 85,85\sigma_R^+ \quad r = 0,995 \quad (4)$$

Отсюда следует, что донорные заместители в пара-положении 1-N,N-диэтилоксамойлоксиридиниевых катионов способствуют внутримолекулярному переносу электрона на 1-N,N-диэтилоксамойлокси-группу,

т.е. стабилизирует хиноидные структуры:



Однако, перенос заряда, т.е. вклад структур (Ia) и (Iб), незначителен, так как полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы фрагмента $\text{N}^+-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}^+$) регистрируются при очень больших частотах 1810-1821 cm^{-1} (табл. 2).

Слабое влияние на интегральные интенсивности $\nu_{\text{C}=\text{O}}^+$ донорно-акцепторных свойств заместителей (табл. 2) следует рассматривать как доказательство слабой "просачиваемости" эффектов сопряжения между кольцом и 1-N,N-диэтилоксамойлоксигруппой и ее непланарности плоскости кольца.

В солях 1-N,N-диэтилоксамойл-4-диметиламинопиридиния и 1-N,N-диэтилоксамойл-3-метилимидазолия, где карбонильная группа непосредственно связана с электроакцептором - заряженным гетероциклом, частоты $\nu_{\text{C}=\text{O}}^+$ имеют значения на 40-55 cm^{-1} ниже (табл.2), что свидетельствует об увеличении сопряжения между карбонильной группой и непосредственно связанным с ней заряженным гетероциклом. В пользу этого говорит и ощутимый по сравнению с N-оксидными солями рост величин интегральных интенсивностей рассматриваемых полос поглощения (табл.2). Однако, между величинами $\nu_{\text{C}=\text{O}}^+$ исследованных нами солей 1-N,N-диэтилоксамойлония и оснований образующих их гетероциклов различной природы наблюдается единая корреляционная линейная зависимость. Соответствующее уравнение имеет вид:

$$\nu_{\text{C}=\text{O}}^+ = 1829,3 - 6,76\nu_{\text{NH}^+}^+ \quad r = 0,974 \quad (5)$$

Это, на наш взгляд, является доказательством того факта, что как в случае солей 1-N,N-диэтилоксамойлоксипиридиния, так и в случае солей 1-N,N-диэтилоксамойл-4-диметиламинопиридиния и 1-N,N-диэтилоксамойл-3-метилимидазолия, основным эффектом, определяющим взаимодействие между N- и C-заместителями, является индукционный эффект.

ИК-спектроскопические характеристики карбонильного поглоще-

ния фрагмента $(C_2H_5)_2N-\overset{\ominus}{C}=O$ ($\nu_{C=O}^2$) в меньшей степени подвержены влиянию структурных изменений в катионе (табл.2). Они имеют значительно более низкие по сравнению с $\nu_{C=O}^1$ значения частот и более высокие величины интегральных интенсивностей (табл.2), что обусловлено наличием амидного сопряжения между π -системой карбонильной группы и неподеленной парой электронов атома азота.

В спектрах ЯМР сигналы кольцевых протонов катионов 1-N,N-диэтилоксамойлоксиридилия претерпевают сдвиг в сторону слабого поля по сравнению с их положением в исходных N-оксидах, то есть имеют место признаки воздействия положительного заряда. Значения химических сдвигов соответствующих протонов зависят от природы заместителя в пиридиновом кольце катиона (табл. 3). При этом наблюдается линейная зависимость между величинами химических сдвигов и σ^+ константами заместителей. Соответствующие корреляционные уравнения имеют вид:

$$\delta_{\alpha(C-H)} = 8,93 + 0,38\sigma^+ \quad r = 0,990 \quad (6)$$

$$\delta_{\beta(C-H)} = 7,92 + 0,63\sigma^+ \quad r = 0,999 \quad (7)$$

Как видно, электроноакценторные заместители уменьшают экранирование соответствующих ядер, причем наибольший эффект наблюдается для соседних с заместителем β -протонов пиридинового кольца.

Из таблицы 3 видно, что протоны 1-N,N-диэтилоксамойлоксиридилия в солях 1-N,N-диэтилоксамойлоксиридилия практически нечувствительны к природе заместителя в пиридиновом фрагменте катиона, что можно объяснить их удаленностью от заместителя.

Таблица 3.

Химические сдвиги протонов катионов 1-N,N-диэтилоксамойлоксиридилия (растворы в DMSO-d₆, T = 298K).

R	$\delta_{\alpha}(CH)$ м.д.	$\delta_{\beta}(CH)$ м.д.	δ_{CH_2} м.д.	δ_{CH_3} м.д.	δ_R м.д.
4-N(CH ₃) ₂	8.39	6.96	3.32 3.27	1.20 1.17	2.85
4-OCN ₃	8.74	7.50	3.32 3.27	1.20 1.17	4.03
4-CN ₃	8.84	7.74	3.32 3.27	1.20 1.17	2.43
H	8.91	7.92	3.32 3.27	1.20 1.17	-

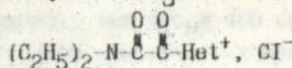
В длинноволновой ИК-области в спектрах 1-N,N-диэтилоксамойлоксиридиновых солей, суспендированных в н-гексане, регистрируются полосы поглощения, отсутствующие в спектрах исходных реагентов. Положи-

ние их в спектре и чувствительность к массе аниона (для хлоридов $\nu_{\pm} = 117-110 \text{ см}^{-1}$, для перхлоратов $\nu_{\pm} = 74-70 \text{ см}^{-1}$, для тетрафенилборатов $\nu_{\pm} = 53-48 \text{ см}^{-1}$) указывают, что происхождение этих полос связано с колебаниями ионов друг относительно друга.

В растворах хлороформа полосы межионных колебаний (ν_{\pm}) хлоридов 1-N,N-диэтилоксиаммония довольно интенсивны и широки

Таблица 4

ИК-спектроскопические характеристики межионных колебаний и энергии ионной связи хлоридов 1-N,N-диэтилоксиаммония (растворы в CHCl_3 , $T = 298 \text{ К}$).

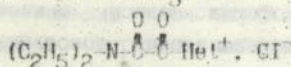


Het	$\nu_{\pm}, \text{см}^{-1}$	$k_{\pm}, \text{в/м}$	$V_{\pm}, \text{л/моль} \cdot \text{см}^2$	$E_{\pm}, \text{кДж/моль}$
1. $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}-\text{O}$	118	25.7	11800	288
2. $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}-\text{O}$	114	23.8	11500	285
3. $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}-\text{O}$	113	23.2	12000	290
4. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{O}$	110	21.8	12500	292
5. $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	117	25.1	12500	287
6. $\text{CH}_3-\text{N}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	119	25.0	12800	297

($\epsilon = 100-120 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$, $\Delta\nu_{\pm}^{1/2} = 50-70 \text{ см}^{-1}$). Для них выполняется закон Ламберта-Бера, что позволяет отнести это поглощение к одному сорту частиц - ионным парам. В табл. 4 приведены частоты, интегральные интенсивности и силовые постоянные (k) рассматриваемых колебаний.

В таблице 5 приведены межионные расстояния в ионных парах солей 1-N,N-диэтилоксиаммония, полученные из величин интегральных интенсивностей и вычисленные с их помощью дипольные моменты солей 1-N,N-диэтилоксиаммония, которые, как видно из таблицы 5, имеют типичные значения для ионных пар органических солей контактной структуры.

Поляризуемости катионов, межионные расстояния и дипольные моменты в хлоридах 1-N,N-диэтилоксиаммония
(Растворы в CHCl_3 , $T = 298 \text{ K}$)



Het	α_+ 10^{30} , м^3	r_+ 10^{10} , м	μ , Д.
1. $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{O}$	31.2	4.8	14.7
2. $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{O}$	28.6	4.8	14.7
3. $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{O}$	27.9	4.7	14.3
4. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}-\text{O}$	26.0	4.6	13.9
5. $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}$	32.1	4.8	14.2
6. $\text{CH}_3-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	25.5	4.5	13.6

В растворах хлороформа реакции (1-3) проходят со значительным выделением тепла. Тепловые эффекты в хлороформе составляют 94 кДж/моль для реакции N,N-диэтилоксиаммонхлорида с N-оксидом 4-диметиламинопиридина и 103 кДж/моль для реакции N,N-диэтилоксиаммонхлорида с 4-диметиламинопиридином.

2. Спектроскопическое проявление ионной ассоциации в растворах солей 1-N,N-диэтилоксиаммония.

В ходе изучения ИК-спектров ряда солей 1-N,N-диэтилоксиаммония нами было обнаружено, что частоты ряда фундаментальных колебаний катионов зависят от концентрации и природы аниона. Для интерпретации этих фактов необходимо иметь надежные отнесения колебательного спектра исследуемого катиона, что невозможно без информации о силовом поле N,N-диэтилоксиаммонхлорида. Поэтому для получения силового поля N,N-диэтилоксиаммонильной группы был проведен расчет колебательного спектра молекулы N,N-диэтилоксиаммонхлорида. Геометрические параметры для ДОКХ взяты из данных для молекулы оксалилхлорида и бутана. Нулевое приближение силового поля

составлено на основании данных для молекул бутадиена и хлоруксусной кислоты :

В экспериментальном спектре ДОКХ в области валентных колебаний связей С=О наблюдаются две очень интенсивные полосы поглощения при 1794 см^{-1} и 1673 см^{-1} . Как показывает расчет колебания связей С=О переопределяются. Однако из анализа форм колебаний следует, что высокочастотная полоса относится в основном к колебаниям карбонильной группы $\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{C}}$, а низкочастотная — к колебаниям имидной группы $\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{N}}$. Интенсивная широкая полоса при 680 см^{-1} относится к валентным колебаниям связи С—Сl. Внутрмолекулярные колебания связей С=О проявятся при 625 и 460 см^{-1} .

Полученные для ДОКХ силовые постоянные и отношение частот колебаний использованы для расчета колебательного спектра 1-N,N-диэтилоксамойлокси-4-диметиламинопиридиния хлорида. Геометрические параметры для катиона составлены из данных для ДМАП и ДОКХ. Силовые постоянные в нулевом приближении взяты из решений колебательных задач для этих же молекул. Силовые постоянные уточнялись при решении обратной спектральной задачи.

Расчет нормальных колебаний катиона позволил провести полную интерпретацию колебательных спектров солей 1-N,N-диэтилоксамойлокси-4-диметиламинопиридиния, что дало возможность рассмотреть эффекты ионной ассоциации в их ИК-спектрах. В спектрах хлорида, перхлората и тетрафенилбората 1-N,N-диэтилоксамойлокси-4-диметиламинопиридиния, суспендированных в нуйоле, полосы поглощения при 828 и 480 см^{-1} чувствительны к природе аниона в ионной паре (табл. 6).

Аналогичные эффекты наблюдаются и в ИК-спектрах растворов указанных солей в ацетонитриле. Влияние аниона на частоты полос

Таблица 6.

Частоты максимумов полос поглощения (см^{-1}) ряда солей 1-N,N-диэтилоксамойлокси-4-диметиламинопиридиния (суспензии в нуйоле, X⁻ — анион)

X ⁻ = Cl ⁻	X ⁻ = ClO ₄ ⁻	X ⁻ = BPh ₄ ⁻	Форма колебания
480	471	465	$\rho_{\text{CH}}(\text{Py}) \cdot \chi_{\text{CCC}}^{\text{CCC}}(\text{Py}) \cdot \chi_{\text{CCC}}^{\text{NCC}}(\text{Py})$
428	823	818	$\rho_{\text{CH}}(\text{Py})$

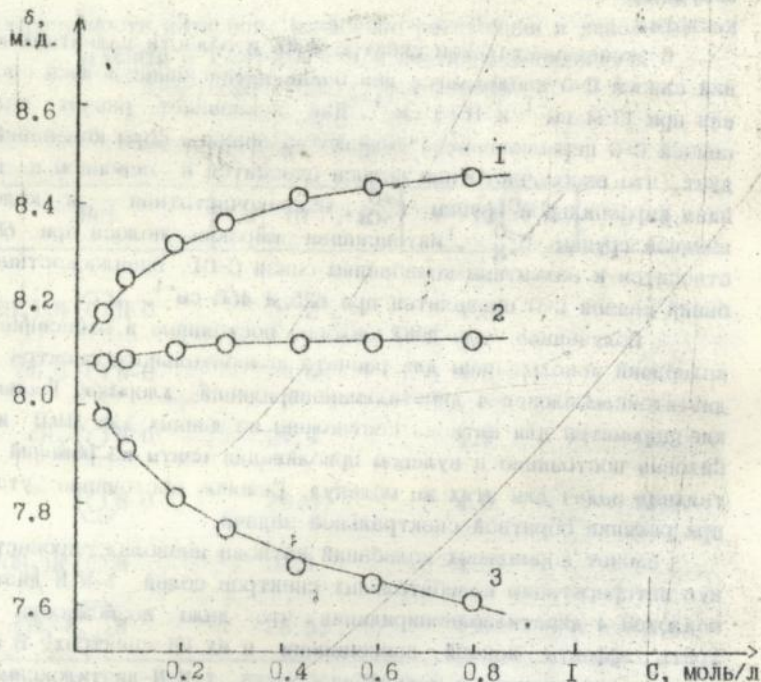


Рис. 2 Зависимость химических сдвигов α -протонов пиридиневого кольца хлорида (1), перхлората (2), тетрафенилбората (3) 1-N,N-диэтилоксамоллокси-4-диметиламинопиридиния от концентрации в ацетонитриле, 298 К.

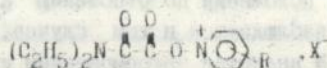
поглощения катиона, проявляющееся в сдвиге соответствующих полос поглощения, уменьшается с разбавлением, что является следствием увеличения доли свободных ионов. Из анализа форм этих колебаний (табл. 6) следует, что они исключают внеплоскостные колебания N-O и C-N связей кольца. Это дает основание утверждать, что анион в ионных парах солей 1-N,N-диэтилоксамоллокси-4-диметиламинопиридиния расположен на плоскости пиридиневого кольца и смещен в сторону четвертичного атома азота.

Методом ПМР спектроскопии изучена зависимость химических сдвигов протонов солей 1-N,N-диэтилоксамоллоксипиридиния от кон-

центрации в растворах ацетонитрила. С ростом концентрации соли (а значит с увеличением доли ионных пар) происходит сдвиг сигналов α -протонов пиридинового кольца в слабое поле для хлоридной и перхлоратной солей. Менее выражен концентрационный ход химических сдвигов в тех же условиях для β -протонов пиридинового кольца, химические сдвиги остальных протонов катиона практически нечувствительны к природе аниона. Противоположное по направлению изменение химических сдвигов для тетрафенилборатной соли обусловлено, очевидно, вкладом кольцевых токов ее фенильных колец. Причем известно, что данный эффект наблюдается только при контактной структуре ионных пар. Аналогичные зависимости наблюдались для всех изученных солей 1-N,N-диэтилсамоллоксипиридина. Чувстви-

Таблица 7.

Константы ассоциации, химические сдвиги ионов и ионных пар солей 1-N,N-диэтилсамоллоксипиридина (Растворы в CH_3CN , $T = 298$).



R	X ⁻	$\delta_{\alpha\text{CH}}$ М.д.	δ_{NH} М.д.	$\delta_{\beta\text{CH}}$ М.д.	$\delta_{\gamma\text{CH}}$ М.д.	K _a
4-N(CH ₃) ₂	Cl ⁻	8.08	8.70	6.87	7.17	48
	BPh ₄ ⁻	8.08	7.08	6.87	6.17	24
4-OCH ₃	Cl ⁻	8.51	9.31	7.53	7.72	160
	BPh ₄ ⁻	8.51	7.32	7.53	7.03 [†]	48
4-CH ₃	Cl ⁻	8.60	9.64	8.00	8.14	250
	BPh ₄ ⁻	8.60	7.40	8.00	7.70	64

тельность к ионной ассоциации α -протонов пиридинового кольца зависит от донорно-акцепторных свойств заместителя в гетероцикле, что, видимо, связано с локализацией положительного заряда в катионе. Донорные заместители способствуют его миграции вглубь гетероцикла и, как следствие, меняют свое положение соответствующий анион. Добавки фоновых электролитов с одинаковыми анионами вызывают сдвиг сигналов в слабое поле для хлоридной и перхлоратной, и в

сильное - для тетрафенилборатов, что является следствием сдвига равновесия в сторону ионных пар. При достаточно большом избытке фонового электролита (0.5 моль/л и более) химические сдвиги протонов солей не зависят от их концентрации, то есть равновесие диссоциации полностью сдвинуто в сторону ионных пар, а наблюдаемые химические сдвиги являются характеристикой соответствующих контактных ионных пар. На рисунке 2 представлен концентрационный ход сигналов α -протонов пиридинового кольца ряда солей 1-N,N-диэтилоксамоилокси-4-диметиламинопиридиния в растворах ацетонитрила. Из этих данных вычислены константы ассоциации соответствующих солей, представленные в табл.7.

3. Амидное вращение в ионах и ионных парах солей 1-N,N-диэтилоксамоилония.

В ЯМР-спектрах солей 1-N,N-диэтилоксамоилония сигналы протонов этильных групп расщеплены (табл. 3), что является следствием магнитной неэквивалентности протонов диэтильных групп, находящихся в цис и транс положении по отношению к карбонильной группе. Данное явление наблюдается в том случае, если вращение вокруг амидной связи C-N является заторможенным и скорость вращения мала (в шкале времени ЯМР). На рис.3. представлены сигналы метиленовых протонов оксамоильного фрагмента 1-N,N-диэтилоксамоилокси-4-метилпиридиний хлорида в ДМСО. При комнатной температуре в спектре наблюдаются два квартета, отвечающих метиленовым протонам, занимающим разное положение по отношению к карбонильной группе. С повышением температуры (а значит с увеличением скорости вращения) происходит уширение сигналов, а затем и их полное усреднение (рис.3).

Методом динамической ЯМР-спектроскопии нами измерены величины барьеров амидного вращения ΔG^\ddagger для ряда солей 1-N,N-диэтилоксамоилония. Полученные данные представлены в таблице 8.

Барьеры амидного вращения изученных солей существенно выше (на 15-20 кДж/моль), чем аналогичные величины для солей 1-N,N-диметилкарбамоилония. Последнее не может быть связано с различиями в степени разветвления углеводородного радикала для двух рассматриваемых рядов солей, т.к. известно, что диэтильные производные имеют меньшие барьеры по сравнению с их диметильными аналогами. Поэтому рост барьеров в солях 1-N,N-диэтилоксамоилония по сравнению с их 1-N,N-диметилкарбамоилониевыми аналогами следует, на наш взгляд, рассматривать как доказательство отсутствия замет-

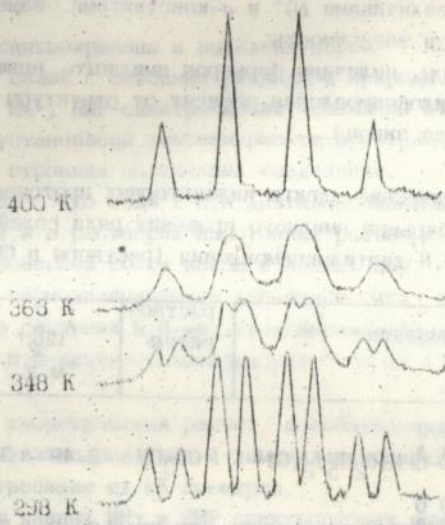


Рис. 3. Зависимости формы сигнала метиленовых протонов хлорида 1-N,N-диэтилоксимоксид-4-метилпиридиния от температуры. (растворы в DMSO-d_6 , $C = 0,05$ моль/л).

ного сопряжения между карбонильными группами в оксимидном фрагменте (из-за их неконпланарности), и индукционного влияния электроакцепторной группы $\text{C}=\text{O}$. Из данных табл. В следует, что природа аниона не оказывает существенного влияния на внутримолекулярную динамику катиона, т.к. барьеры амидного вращения хлорида, перхлората и тетрафторбората 1-N,N-диэтилоксимоксид-4-диметиламинопиридиния в пределах ошибок эксперимента равны между собой (табл. В). С другой стороны, структура катиона оказывает заметное влияние на величины ΔS^\ddagger . Повышение основности гетероцикла ведет к уменьшению эффективной электрострикательности атома углерода группы $\text{C}=\text{O}$ в результате чего индукционное влияние на амидный фрагмент падает. Поэтому барьеры амидного вращения N-оксидных солей заметаю выше, чем пиридиновых и имидазолиновых (табл. В.). Аналогично можно объяснить и изменение величин барьеров в ряду 1-N,N-диэтилоксимоксидпиридиновых солей (табл. В.) Видно, что

повышение основности вызывает падение величин барьеров амидного вращения. Между величинами ΔG^\ddagger и σ -константами заместителей наблюдается линейная зависимость.

Таким образом, величины барьеров амидного вращения в ряду солей 1-N,N-диэтилоксиаммония зависят от структуры катиона и не зависят от природы аниона.

Таблица 8.

Химические сдвиги индикаторных протонов и барьеры амидного вращения ряда солей 1-N,N-диэтилоксиаммония (растворы в CH_3CN)

Соединение	растворитель	$\delta_{\text{CH}_2^\ddagger}$ М.Д.	G^\ddagger , кДж/моль	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{Cl}^-$	CD_3CN	3.49	3.44	80.6
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{ClO}_4^-$	CD_3CN	3.49	3.44	79.7
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{BPh}_4^-$	CD_3CN	3.48	3.43	80.4
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{Cl}^-$	CD_3CN	3.55	3.45	74.7
$\text{CH}_3-\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{Cl}^-$	CD_3CN	3.58	3.45	76.2
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{Cl}^-$	DMCO-d_6	3.32	3.27	81.8
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{Cl}^-$	DMCO-d_6	3.32	3.27	83.5
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{Cl}^-$	DMCO-d_6	3.32	3.27	83.7
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}^+\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{Cl}^-$	DMCO-d_6	3.32	3.27	84.2

ВЫВОДИ

1. Впервые синтезированы и выделены серии 1-N,N-диэтилоксамоил-амонийных солей с анионами различной природы.
2. Методами ИК-, ПМР-спектроскопии выявлены структурные особенности и установлены закономерности пространственного и электронного строения полученных соединений.
3. Установлено, что соли 1-N,N-диэтилоксамоилиния являются электролитами и в растворах апротонных растворителей находятся в виде равновесной смеси ионов и ионных пар.
4. Получены термодинамические характеристики процесса сольвообразования в системах N,N-диэтилоксамоилхлорид-4-диметиламинопиридин и N,N-диэтилоксамоилхлорид-N-оксид 4-диметиламинопиридина.
5. Проведен теоретический расчет колебательных спектров солей 1-N,N-диэтилоксамоилокси-4-диметиламинопиридиния и сделано полное отнесение их ИК-спектров.
6. С помощью данных ИК- и ЯМР-спектроскопии выяснено, что в растворах ацетонитрила и хлороформа ионные пары солей 1-N,N-диэтилоксамоилиния имеют контактное строение. Сопутствующий анион в них расположен над плоскостью гетероциклического кольца вблизи четвертичного атома азота.
7. Показано, что величины барьеров амидного вращения в солях 1-N,N-диэтилоксамоилиния определяются структурой катиона и не зависят от структуры аниона и ионной ассоциации.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАНИХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦІЇ РАБОТ

1. Титов Е.В., Вотто В.Д., Кожвина Л.И., Чотий К.Ю. Интерпретация спектров солей 1-N,N-диэтилоксамоил-4-диметиламинопиридиний хлорида // Доп. в ГНТБ України 16.03.94, № 550 - Ук. 94.
2. Вотто В., Макарова Р.А., Алаев Ю.Н., Семенова Р.Г., Чотий К.Ю., Титов Е.В. О продуктах взаимодействия 1-N,N-диэтилоксамоилхлорида с азотистыми гетероциклами // Доп. в ГНТБ України 20.04.94, № 817 - Ук. 94.
3. Титов Е.В., Рыбаченко В.И., Вотто В.Д., Алаев Ю.Н., Чотий К.Ю. Строение и спектроскопические характеристики продуктов взаимодействия N,N-диэтилоксамоилхлорида с азотистыми гетероциклами // Тези доповідей XI Української школи-семінару "Спектроскопія молекул та кристалів", Харків, 10-16 травня 1993, с.106.

