

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
2'-ФОРМИЛДИФЕНИЛ-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

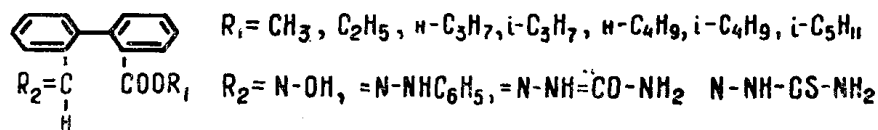
А. Г. ПЕЧЕНКИН, И. А. ХАЛФИНА, В. Е. ЧИСТЯКОВ

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

Известно, что реакции, протекающие в результате нуклеофильной атаки, направленной на карбональную или карбоксильную функциональные группы, протекают легко в случаях, когда нет экранирующих заместителей, затрудняющих доступ реагента к атому углерода.

Зависимость способности к эфиروобразованию от строения молекул изучена в ароматическом ряду достаточно подробно. Так, Майер установил на большом опытном материале, что один заместитель в О-положении к карбоксильной группе уже уменьшает скорость реакции.

В этом отношении производные дифенила совершенно не изучены. С целью изыскания фунгицидных средств мы синтезировали ряд сложных алкиловых эфиров и их азотсодержащих производных 2'-формилдифенил-2-карбоновой кислоты общей формулы:



Представлялось интересным выяснить, имеют ли место стерические препятствия в этом ряду синтезированных производных дифенила.

С этой целью мы сравнили способность к эфируобразованию 2-дифенилкарбоновой кислоты и 2'-формилдифенил-2-карбоновой кислоты.

Для сравнительной оценки выходов продуктов опыты проводились в одинаковых условиях. Результаты их приведены в табл. 1.

Таблица 1

Эфиры 2-дифенил-карбоновой кислоты	Продолжительность реакции, час	Выход эфиров, %	Эфиры 2-формилдифенил-2-карбоновой кислоты	Продолжительность реакции, час	Выход эфиров, %
Метилловый	4,5	82	метилловый	4,5	71
Этиловый	4,5	88	этиловый	4,5	67
Пропиловый	4,5	72	пропиловый	4,5	43
Бутиловый	4,5	70	бутиловый	4,5	43

Как видно из приведенной таблицы, большие выходы во всех случаях получены для 2-дифенилкарбоновой кислоты. Исходя из строения этих кислот, явление снижения выходов эфиров 2¹-формилдифенил-2-карбоновой кислоты по сравнению с 2-дифенилкарбоновой кислотой можно объяснить эффектом экранирования альдегидной группой карбоксила альдегидокислоты.

Стерические препятствия оказывают влияние не только на химические свойства соединений, но и на некоторые физические свойства.

Известно, что соединения, имеющие сопряженную систему, более поляризуемы, а потому имеют более высокие молекулярные рефракции, чем соединения, не имеющие сопряженной системы. В случае, когда сопряжение уменьшается из-за пространственных влияний, происходит уменьшение и молекулярной экзальтации [2]. Таким образом, нарушение сопряжения функциональной группы с ядром дифенила можно обнаружить по уменьшению молекулярных экзальтаций.

В табл. 2 показано уменьшение молекулярных экзальтаций полученных производных дифенила с усложнением их строения.

Как известно, дифенил относится к соединениям, для которых характерно отклонение от аддитивной рефракции, так как в молекуле его имеется значительное взаимное влияние связей — эффект сопряжения. По данным Р. Кремана [3], величина экзальтации для дифенила достигает $+0,51 \text{ см}^3$. При введении в молекулу дифенила полярной карбоксильной группы можно было ожидать увеличения экзальтации. В наших опытах действительно ΔR для 2-дифенилкарбоновой кислоты равно $+0,792 \text{ см}^3$. При введении в молекулу этой кислоты полярной альдегидной группы наблюдается уже не молекулярная экзальтация, а молекулярная депрессия. Причем при увеличении размеров функциональных групп, находящихся в положении 2,2¹ — друг к другу, происходит увеличение молекулярной депрессии. В соответствии с существующим взглядом такое явление объясняется пространственными препятствиями, имеющими место в синтезированных нами производных 2¹-формилдифенил-2-карбоновой кислоты и являющимися следствием неплоского строения этих молекул.

Одной из наиболее важных характеристик химических соединений является инфракрасный спектр. Нами были изучены ИК-спектры поглощения синтезированных сложных эфиров и их азотсодержащих производных 2¹-формилдифенил-2-карбоновой кислоты.

В результате проведенной интерпретации полученных спектров выявлены полосы поглощения в области $1720-1700 \text{ см}^{-1}$, которые следует

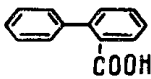
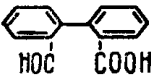
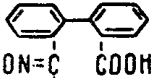
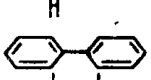
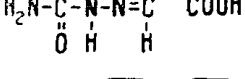
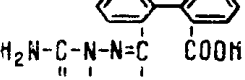
Таблица 2

	Формула соединений	(см^3)
1		+0,51
2		+0,792
3		-2,137
4		-3,330
5		-4,036
6		-6,831

относительно к колебаниям карбонильной группы эфиров, образованных ароматической карбоновой кислотой и жирными спиртами.

Известно, что при π -электронном взаимодействии карбонильной группы с заместителями происходит смещение частоты ее валентного колебания. При нарушении этого взаимодействия частота валентного колебания карбонильной группы не смещается или смещается незначительно. Как показало изучение ИК-спектров производных 2¹-формилдифенил-2-карбоновой кислоты, при введении электроно-акцепторной, альдегидной группы, а также азотсодержащих остатков

Таблица 3

	Форма соединения	Частота C=O, cm^{-1}
1		1720
2		1718
3		1722
4		1716
5		1716
		

азотсодержащих остатков в положение 2' в молекулу метилового эфира 2¹-формилдифенил-2-карбоновой кислоты, частота колебания карбонила почти равна частоте колебания карбонила незамещенного соединения (табл. 3).

Введение азотсодержащих остатков в молекулы сложных алкиловых эфиров 2¹-формилдифенил-2-карбоновой кислоты также не приводит к заметному снижению частоты карбонильного поглощения в ИК-спектрах, так как передача взаимного влияния затруднена из-за некомпланарности функциональных групп с ядром дифенила, а также самих фенильных ядер.

Следовательно, не плоское строение синтезированных производных 2¹-формилдифенил-2-карбоновой кислоты, следствием которого является уменьшение сопряжения, подтверждается результатами как ИК-спектроскопии, так и результатами рефрактометрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Майер. Ber., 41, 4595, АПП., 1908.
2. Пространственные эффекты в органической химии, 1960.
3. Р. Кремман, М. Пестемер. Зависимость между физическими свойствами и химическим строением, 1939.