

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

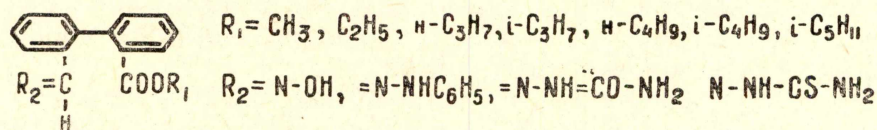
А. Г. ПЕЧЕНКИН, И. А. ХАЛФИНА, В. Е. ЧИСТЯКОВ

(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 эфирообразованию 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 эфирообразованию 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-дифенилкарбоновой кислоты | Продолжительность реакции, час | Выход эфиров, % | Эфиры 2'-формилдифенил-2-карбоновой кислоты | Продолжительность реакции, час | Выход эфиров, % |
|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------|---------------------------------------------|--------------------------------|-----------------|
| Метиловый                         | 4,5                            | 82              | метиловый                                   | 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 2<sup>1</sup>-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.

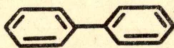
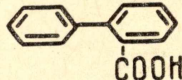
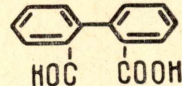
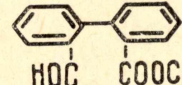
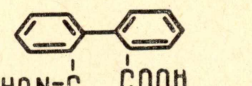
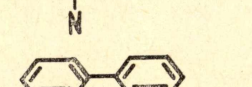
В табл. 2 показано уменьшение молекулярных экзальтаций полученных производных дифенила с усложнением их строения.

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  $\Delta R$  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 2,2<sup>1</sup> — друг к другу, происходит увеличение молекулярной депрессии. В соответствии с существующим взглядом такое явление объясняется пространственными препятствиями, имеющими место в синтезированных нами производных 2<sup>1</sup>-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 2<sup>1</sup>-формилдифенил-2-карбоновой кислоты.

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

Таблица 2

|   | Формула соединений                                                                   | ( $\text{см}^3$ ) |
|---|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 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  $\pi$ -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 2<sup>1</sup>-формилдифенил-2-карбоновой кислоты, при введении электроно-акцепторной, альдегидной группы, а также

азотсодержащих остатков в положение 2' в молекулу метилового эфира 2<sup>1</sup>-формилдифенил-2-карбоновой кислоты, частота колебания карбонила почти равна частоте колебания карбонила незамещенного соединения (табл. 3).

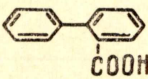
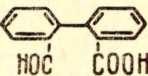
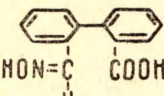
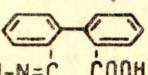
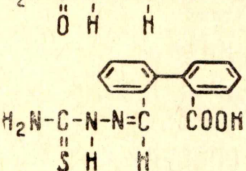
Введение азотсодержащих остатков в молекулы сложных алкиловых эфиров 2<sup>1</sup>-формилдифенил-2-карбоновой кислоты также не приводит к заметному снижению частоты карбонильного поглощения в ИК-спектрах, так как передача взаимного влияния затруднена из-за некомпланарности функциональных групп с ядром дифенила, а также самих фенильных ядер.

Следовательно, не плоское строение синтезированных производных 2<sup>1</sup>-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. Креман, М. Пестемер. Зависимость между физическими свойствами и химическим строением, 1939.

Таблица 3

|   | Форма соединения                                                                   | Частота C=O,<br>см <sup>-1</sup> |
|---|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| 1 |   | 1720                             |
| 2 |   | 1718                             |
| 3 |   | 1722                             |
| 4 |   | 1716                             |
| 5 |  | 1716                             |