

УДК 547.466.572.52

О НЕКОТОРЫХ ФАКТОРАХ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ПРОТОННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП

Э.А.Агаева, Г.М.Джафаров, Р.М.Салимов, Р.М.Агаева, С.Г.Мамедова, Д.А.Алиева

*Институт химических проблем им.М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана
AZ 1143, Баку, пр.Г.Джавида,29; e-mail:itpcht@itpcht.ab.az*

Исследованы корреляционные зависимости протонных химических сдвигов метильной и метиленовых групп от электроотрицательности присоединенных к ним заместителей. Получены линейные зависимости химических сдвигов CH_3 - и CH_2 - групп в соединениях CH_3X YCH_2Z с величинами E_x и $\sum E_{yz}$ соответственно. Показано, что химические сдвиги CH_3 и CH_2 - групп не могут быть описаны независимыми локальными вкладками и определяются, главным образом электроотрицательностью заместителей.

Ключевые слова: протонный химический сдвиг, электроотрицательность, линейная зависимость.

Как показывают исследования последних лет, органические соединения, обладающие практически ценными свойствами, как правило, представляют собой сложные молекулы, содержащие в своем составе метильные и метиленовые группы, присоединенные к различным функциональным группам и атомам. При этом эффективность биологически активных веществ и присадок к нефтепродуктам зависит не только от содержания в них различных элементов и функциональных групп, но и от их окружения и расположения в необходимом сочетании [1, 2]. В этом аспекте подробная информация об электронном окружении ядер, обладающих магнитными моментами, которые потенциально содержатся в их ЯМР-спектрах, может быть получена из корреляций между структурными и спектральными параметрами. Все это определяет интерес к работам, содержащим корреляционные данные, связывающие положение резонансных сигналов в ЯМР-спектрах органических соединений с параметрами, характеризующими электронную плотность их заместителей.

Для присутствующих в большинстве

органических соединений метильных и метиленовых групп области химических сдвигов заметно изменяются и перекрываются, если они присоединены к гетероатомам или функциональным группам. Это создает определенные трудности при их идентификации в составе сложных молекул, несмотря на то, что они обладают характерными и интенсивными сигналами.

В данной работе нами исследованы 1H ЯМР-спектры большого ряда органических соединений, содержащих в своем составе атомы серы, азота, кислорода, карбонильную группу, бензольное кольцо и изучены степени экранирования метильных и метиленовых протонов в зависимости от электроотрицательности присоединенных к ним заместителей.

При изучении корреляционных зависимостей использовались значения электроотрицательностей для большого круга заместителей, вычисленные с помощью уравнения Дейли–Шулер и для этильных производных с известным внутренним химическим сдвигом [3] и вычисленными нами с помощью корреляционных уравнений (таблица 1) [4].

Табл.1. Вычисленные величины электроотрицательностей для различных заместителей (X)

№	X	$E_x^{C_2H_5}$	$E_x^{CH_3}$	№	X	$E_x^{C_2H_5}$	$E_x^{CH_3}$
1	C	2.10	2.09	19	C_6H_5N	–	3.17
2	S	2.65	2.70	20	C_6H_5O	3.55	3.54

3	N	2.84	2.83	21	$C_6H_5CH_2N$	–	2.73
4	O	3.36	3.31	22	$C_6H_5C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \end{matrix}$	–	2.94
5	Si	2.04	–	23	$S \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \end{matrix}$	–	2.89
6	SiC	–	2.08	24	$C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$	3.62	–
7	SiO	3.57	–	25	$P \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown N \end{matrix}$	–	2.92
8	SC	2.16	2.18	26	FO_2S	2.96	–
9	NC	2.20	2.12	27	F	3.89	–
10	OC	2.22	2.22	28	Cl	3.10	–
11	C=O	2.65	2.70	29	Br	2.91	–
12	$C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown C \end{matrix}$	2.19	2.16	30	J	2.68	–
13	$C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown S \end{matrix}$	2.92	2.84	31	FC	2.68	–
14	$C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown N \end{matrix}$	3.20	3.04	32	ClC	–	2.20
15	$C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$	3.79	3.68	33	BrC	2.33	2.28
16	C_6H_5	2.76	2.81	34	JC	2.41	2.37
17	C_6H_5C	–	2.26	35	$C \equiv N$	2.50	2.47
18	C_6H_5S	–	2.88	36	$C-C \equiv N$	–	2.17

Рис. 1 иллюстрирует наличие линейной зависимости между химическими сдвигами метильных протонов и электроотрицательностью заместителя X в соединениях

типа CH_3XR с достаточно высокими параметрами корреляции ($r = 0.987$; $S = 0.08$), которая описывается уравнением:

$$E_X^{CH_3} = 1,63 + 0,521\delta_{CH_3} \quad r = 0,987, \quad S = 0,08 \quad (1)$$

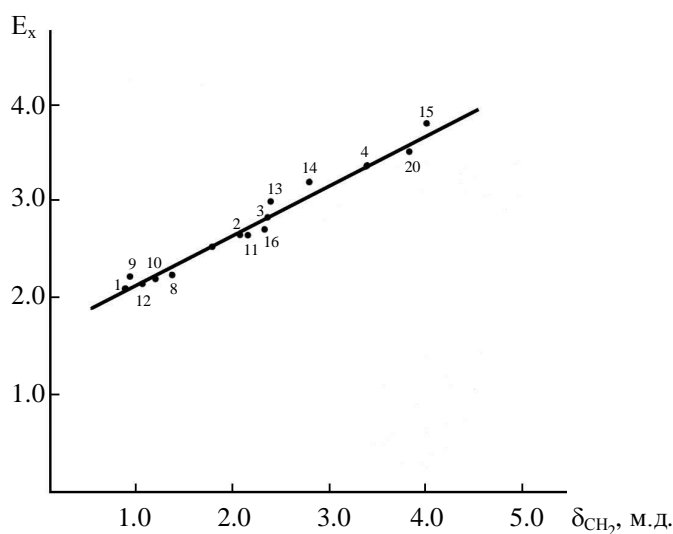


Рис.1. Зависимость величины химического сдвига метильных протонов в соединениях типа CH_3XR от электроотрицательности заместителя.

Что касается метиленовых групп (рис. 2), то здесь наблюдается лишь тен-

$$E_X^{CH_2} = 1,05 + 0,460\delta_{CH_2} \quad r = 0,430, \quad S = 0,32 \quad (2)$$

денция к линейной зависимости с очень низкими коэффициентами корреляции:

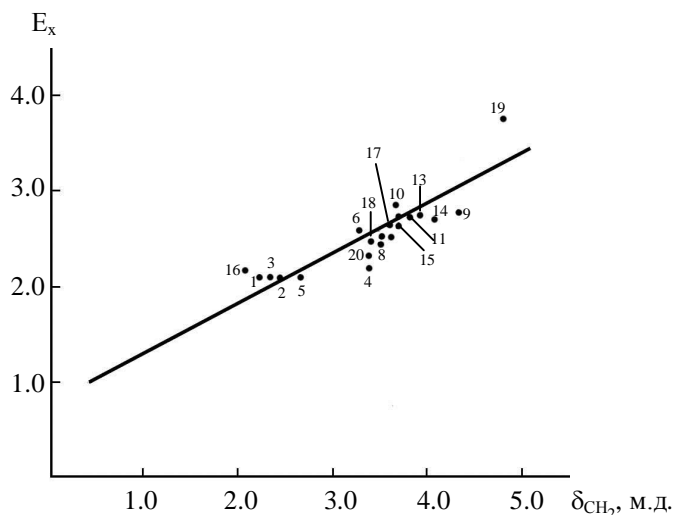


Рис.2. Корреляция химических сдвигов метиловых групп с электроотрицательностью заместителей Y, Z.

Отсюда следует, что зависимость между положением резонансных сигналов метиленовых протонов в соединениях типа Y-CH₂-Z и электроотрицательностью не может быть однозначно описана с учетом электроотрицательности каждого замести-

теля в отдельности, как это представлено на рис. 2.

Нами предложена более общая корреляция значений δ с суммой электроотрицательностей ΣE атомов, непосредственно связанных с атомом углерода метиленовой группы (рис. 3):

$$\Sigma E_{YZ}^{CH_2} = 2,93 + 0,712\delta_{CH_2} \quad r = 0,971, \quad S = 0,12 \quad (3)$$

Полученные из уравнений (1) и (3) соотношения:

$$\delta_{CH_2} = 1,923E_X^{CH_2} - 3,13 \quad (4) \quad \delta_{CH_2} = 1,404E_{y,z}^{CH_2} - 4,11 \quad (4)$$

адекватно характеризуют положение резонансных сигналов метильных и метиленовых протонов в соединениях с заместите-

лями, содержащими гетероатомы, кратные связи и функциональные группы (табл. 2).

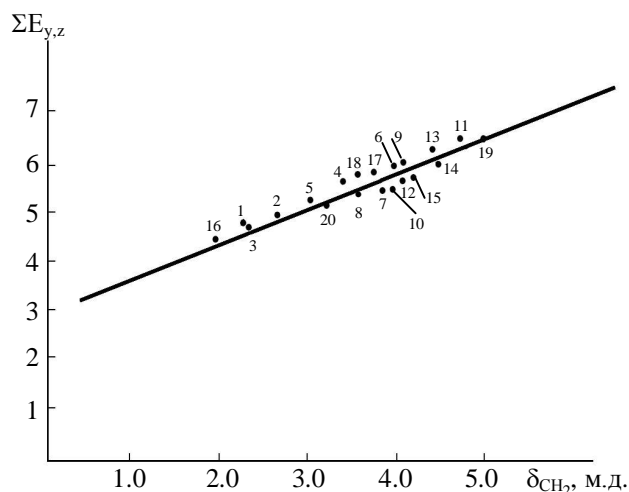


Рис.3. Зависимость величин химических сдвигов метильных протонов в соединениях типа Y-CH₂-Z от $\Sigma E_{y,z}$.

На экранирование ядер водорода, определяющее его химический сдвиг, влияют различные факторы, и, если рассматривать химический сдвиг как результат нескольких локальных вкладов, то любое отклонение от линейной зависимости между химическим сдвигом и электроотрицательностью заместителей относится к различным эффектам.

Наличие линейных зависимостей (2) и (3) свидетельствует о том, что экранирование водородных атомов исследованных нами групп осуществляется, главным образом за счет электроотрицательности заместителей, величина которой определяется не только их индуктивными свойствами, но и

содержит вклад электронных эффектов, создаваемых анизотропными, магнитоанізотропными связями и атомами, внутримолекулярными электрическими полями и другими эффектами. Более того, если к CH_3 - и CH_2 -группам заместители присоединены непосредственно через атомы, содержащие неподеленные электронные пары (S, N и O), то индуктивный вклад таких заместителей в величину электроотрицательности может значительно возрасти за счет участия р-электронов. Однако все вышесказанное имеет место тогда, когда функциональные группы или гетероатомы присоединены непосредственно к исследуемой метильной или метиленовой группе.

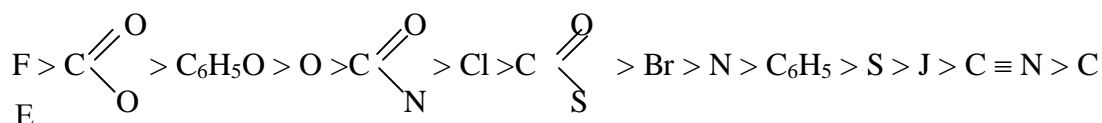
Табл. 2. Электроотрицательность заместителей и химические сдвиги метиленовых протонов в соединениях типа $\text{Y-CH}_2\text{-Z}$

№	Соединение	Заместитель		ΣE	δ_{CH_2} , м.д.	
		Z	Y		эксперим. значения	вычисл. значения
1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2\text{CH}_3$	C	S	4.75	2.39	2.55
2	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}$	C	C=O	4.75	2.47	2.55
3	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{H}$	C	C=O	4.75	2.42	2.55
4	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	N	C=O	5.49	3.20	3.59
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	C	C_6H_5	4.86	2.68	2.71
6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)$	N	C_6H_5	5.60	3.83	3.75
7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	S	C_6H_5	5.43	3.70	3.51
8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	S	C=O	5.32	3.40	3.36
9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	O	C_6H_5	6.12	4.50	4.48
10	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	C=O	C_6H_5	5.41	3.72	3.49
11	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_3$	C	C_6H_5	5.65	3.92	3.82
12	$(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2$	C_6H_4	C_6H_4	5.52	3.81	3.64
13	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	O	C=O	6.01	4.13	4.45
14	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	ClC	5.83	4.22	4.07
15	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}$	Cl	5.54	3.78	3.67
16	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	ClC	ClC	4.56	2.20	2.29

17	$C_6H_5CH_2C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown CH_2C_6H_5 \end{matrix}$	C_6H_5	$C=O$	5.40	3.74	3.47
18	$C_6H_5CH_2CH_2NHCOCH_3$	C_6H_5C	$C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown N \end{matrix}$	5.46	3.38	3.55
19	$C_6H_5CH_2OOCCH_3$	C_6H_5	$C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$	6.53	5.08	5.06
20	$C_6H_5N \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_2CH_2C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown CH_3 \end{matrix} \end{matrix}$	C_6H_5N	$CC=O$	5.36	3.35	3.41

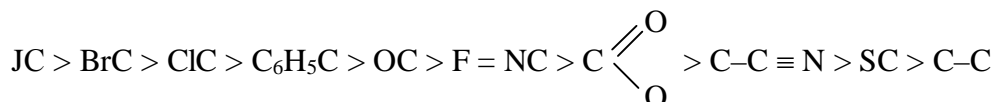
Действительно, из данных табл. 1 следует, что в этом случае величина электроотрицательности, в зависимости от

заместителя, варьируется в довольно широком интервале 3.89–2.10 и изменяется в следующем порядке:



Если же заместитель отделен от исследуемых CH_3 - и CH_2 -групп атомом углерода, интервал для величин E_x резко сужается (2.10–2.47), а сами значения электро-

отрицательности в зависимости от заместителя располагаются в несколько ином порядке:



Если исключить из этого ряда галогенсодержащие соединения, значения электроотрицательности для остальных заместителей укладываются в еще более узкий интервал 2.10–2.22. Отсюда следует, что влияние заместителей на положение резонансных сигналов CH_3 - и CH_2 -групп, когда они отделены от заместителя атомом углерода, невелики и осуществляются, в основном $C-C$ -связями по индукционному механизму. Исключение составляют дисперсионные эффекты за счет Ван-дер-Ваальсовых сил внутри молекулы, характерные для галогенсодержащих соединений: их влияние на величину электроотрицательности уменьшается, но остается еще вполне ощутимым.

К аналогичным выводом пришли авторы работы [4] при исследовании 1H ЯМР-спектров сульфидов $RSCH_2COOC_4H_9$, где было показано, что без учета дальнего экранирования и влияния анизотропии $C-C$ - и $C-H$ -связей основной вклад в величину химического сдвига метиленовых про-

тонов при атоме серы определяется, главным образом электроотрицательностью атома серы. Электронные эффекты заместителя R передаются через атом серы по донорно-акцепторному механизму и затухают с увеличением цепи связей, по которым эти эффекты передаются.

Из проведенного исследования следует, что химические сдвиги метиленовых протонов для изученных в данной работе заместителей не могут быть описаны независимыми локальными вкладами и определяются, главным образом электроотрицательностью заместителей. При этом величина электроотрицательности содержит не только вклад индуктивных эффектов, передаваемых через связи, но и включает в себя электронную составляющую компоненты восприимчивости анизотропных групп и атомов, эффектов внутримолекулярного электрического поля и анизотропию простых $C-H$ -связей, хотя эффект экранирования для последних намного меньше, чем для кратных связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фарзалиев В.М., Аббасова М.Т., Солтанова З.К. и др. Синтез α , ω -бис[(1,3-оксазациклоалкан-3-ил)метокси]алканов и исследование их антимикробных свойств. // Азерб. хим. жур. 2006. № 2. С. 26-30.
2. Фарзалиев В.М., Аббасова М.Т., Солтанова З.К. и др. Антимикробная активность 3-органилоксиметил-1,3-оксазациклоалканов // Elmi xəbərlər. Sumqayıt Dövlət Universiteti. 2007. С. 7. № 2. S. 41-48.
3. Эмсли Дж., Фаней Дж., Саткли Ф.Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир. 1969. С. 46-191.
4. Джафаров Г.М., Агаева Э.А., Салимов Р.М. и др. Протонные химические сдвиги метильных и метиленовых групп и электроотрицательность заместителей. // Elmi məcmuələr, Azərbaycan Hava Yolları, Milli Aviasiya Akademiyası. 2010. С.12. № 2. S. 44-50.

METİL VƏ METİLEN QRUPLARININ PROTON KİMYƏVİ SÜRÜŞMƏSİNƏ BƏZİ FAKTORLARIN TƏSİRİ

E.A.Ağayeva, Q.M.Cəfərov, R.M.Səlimov, R.M.Ağayeva, S.Q.Məmmədova, D.Ə.Əliyeva

Metil və metilen qruplarının ^1H proton kimyəvi sürüşmə qiymətlərinin həmin qruplara birləşmiş əvəzləyicilərin elektromənfiliyindən asılılığı tədqiq edilmişdir. $\text{CH}_3\text{-X}$, $\text{Y-CH}_2\text{-Z}$ tipli birləşmələrdə CH_3 və CH_2 qruplarının proton kimyəvi sürüşmə qiymətlərinin müvafiq olaraq E_x və $\sum E_{y,z}$ -dən xətti asılılığı əldə edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, bu qiymətlər ayrı-ayrı lokal təsirlərdən yox, əsasən həmin qrupdakı əvəzləyicilərin elektromənfiliyindən asılıdır.

Açar sözlər: proton kimyəvi sürüşmə, elektromənfilik, xətti asılılıq.

ON SOME FACTORS THAT DETERMINE PROTON CHEMICAL SHIFTS OF METHYL GROUPS

E.A.Agayeva, Q.M.Jafarov, R.M.Salimov, R.M.Agayeva, S.G.Mamedova, D.A.Aliyeva

The $^1\text{H-NMR}$ -spectrums of large number organic compounds have been studied, and the values of electronegativities (E) have been calculated for substitutes with the participation of atoms of sulfur, nitrogen, oxygen, halogens, carbonyl group, and benzyl ring. Linear dependences of the chemical shifts of CH_3 and CH_2 groups have been obtained in the compounds $\text{CH}_3\text{-X}$ and $\text{Y-CH}_2\text{-Z}$ with the values E_x and $\sum E_{y,z}$ respectively.

Keywords: protonic chemical shift, electronegativity, linear dependences.

Поступило в редакцию 03.05.2011