

УДК 543.422+547.741/748

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПИРРОЛОВ
И ДИПИРРИЛМЕТАНОВА. Ф. Миронов, Л. Д. Мирошниченко, Р. П. Евстигнеева,
Н. А. Преображенский

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступило 25 XI 1963

Исследованы ИК спектры 18 замещенных пирролов и 6 замещенных дипиррилметанов. Показано, что положение частоты валентных колебаний свободной группы NH $\nu_{\text{своб NH}}$ зависит от числа заместителей в ядре; на частоту влияет электроотрицательность заместителя, причем эффект заместителя, расположенного в α -положении, значительно более выражен по сравнению с влиянием заместителя в β -положении. Прочность водородной связи растет с увеличением электроотрицательности заместителя. При наличии двух электроотрицательных заместителей в α - и β -положениях их влияние взаимно ослабляется. Полосы поглощения $\nu_{\text{C=O}}$ (ацетила) у пирролсодержащих соединений расположены на 40—60 см^{-1} ниже, чем у ароматических кетонов, и сильно зависят от расположения и характера заместителя в пиррольном ядре.

В продолжение наших исследований по изучению способности пиррола и пирролсодержащих соединений к образованию водородной связи¹ были сняты ИК спектры ряда замещенных пирролов и дипиррилметанов. Особое внимание было уделено частотам валентных колебаний связей N—H и C=O, которые, как известно, надежно определяются и весьма чувствительны к изменениям структуры молекулы.

Взаимодействие электронов связи N—H с заместителями ядра (эффект сопряжения, эффект индукции) может в определенной степени ослабить эту связь, что выразится в понижении частоты валентных колебаний группы NH ($\nu_{\text{своб NH}}$) и в увеличении способности протона при атоме азота образовывать меж- и внутримолекулярную водородную связь. Ранее было показано², что увеличение числа алкильных заместителей ведет к снижению $\nu_{\text{своб NH}}$. Результаты наших определений приводят к заключению, что накопление любых заместителей в ядре влечет за собой понижение частоты $\nu_{\text{своб NH}}$. В качестве примера можно рассмотреть переход от пирролов с двумя заместителями (I, $\nu_{\text{своб NH}}$ 3489 см^{-1} ; II, $\nu_{\text{своб NH}}$ 3479 см^{-1}) к трехзамещенным пирролам (III, $\nu_{\text{своб NH}}$ 3468 см^{-1} ; IX, $\nu_{\text{своб NH}}$ 3466 см^{-1} ; XV, $\nu_{\text{своб NH}}$ 3460 см^{-1}) и к тетразамещенным (IV, $\nu_{\text{своб NH}}$ 3445 см^{-1} ; VIII, $\nu_{\text{своб NH}}$ 3434 см^{-1} ; X, $\nu_{\text{своб NH}}$ 3448 см^{-1} ; XI, $\nu_{\text{своб NH}}$ 3417 см^{-1}). Более низкое значение $\nu_{\text{своб NH}}$ для пиррола II по сравнению с соединением I объясняется большей электроотрицательностью карбэтоксильной группы.

Из рассмотрения ИК спектров пирролов III, IX и XV заметно более сильное влияние α -заместителя по сравнению с β -заместителем. Менее сильная по своему электроноакцепторному действию карбэтоксильная группа, находящаяся в α -положении, вызывает даже большее снижение $\nu_{\text{своб NH}}$, чем ацетильная группа, более электроотрицательная, но находящаяся в β -положении. В тетразамещенных пирролах при общей тенденции к снижению величины $\nu_{\text{своб NH}}$ интересно отметить влияние различных заместителей, расположенных в α -положении. Наиболее сильное

влияние на частоту $\nu_{\text{своб. NH}}$ оказывает карбоксильная группа (XI, $\nu_{\text{своб. NH}}$ 3417 см^{-1}), затем идет формильная группа (VIII, $\nu_{\text{своб. NH}}$ 3434 см^{-1} ; XIV, $\nu_{\text{своб. NH}}$ 3436 см^{-1}) и, наконец, сложноэфирная (IV, $\nu_{\text{своб. NH}}$ 3445 см^{-1} ; V, $\nu_{\text{своб. NH}}$ 3445 см^{-1} ; X, $\nu_{\text{своб. NH}}$ 3448 см^{-1}). Таким образом, по силе влияния на $\nu_{\text{своб. NH}}$ заместители в α -положении можно расположить в следующий ряд: $\text{COOH} > \text{CHO} > \text{COOR}$ (где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$).

Анализируя подобным образом влияние заместителей, находящихся в β -положении, с одной стороны, для пирролов XVI ($\nu_{\text{своб. NH}}$ 3438 см^{-1}), IV ($\nu_{\text{своб. NH}}$ 3445 см^{-1}) и XVII ($\nu_{\text{своб. NH}}$ 3456 см^{-1}), а с другой стороны, для пирролов VIII ($\nu_{\text{своб. NH}}$ 3434 см^{-1}) и XIV ($\nu_{\text{своб. NH}}$ 3436 см^{-1}), можно также заметить, хотя и несколько ослабленное, влияние электроотрицательности заместителей на величину $\nu_{\text{своб. NH}}$: $\text{CHO} > \text{COCH}_3 > \text{COOC}_2\text{H}_5 > \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$.

Эта последовательность совпадает с данными о том, что степень сопряжения группы $\text{C}=\text{O}$ с циклом уменьшается для приведенных заместителей в том же порядке³.

У несимметричных дипиррилметанов должны присутствовать две полосы $\nu_{\text{своб. NH}}$, соответствующие двум пиррольным компонентам. Из пяти исследованных нами диацетилзамещенных дипиррилметанов (ИК спектр XXI не был снят ввиду его плохой растворимости в хлороформе) только у дипиррилметана XXII удалось обнаружить обе полосы. Частота 3408 см^{-1} была отнесена к $\nu_{\text{своб. NH}}$ кольца А, имеющего формильную группу, а частота 3425 см^{-1} — к кольцу Б. У четырех других дипиррилметанов эти полосы, по-видимому, расположены настолько близко, что разрешить их не удалось. Характер влияния заместителей на $\nu_{\text{своб. NH}}$ аналогичен разобранным ранее пирролам. При этом следует отметить, что частоты $\nu_{\text{своб. NH}}$ для соответствующих метанов снижены по сравнению с пирролами на 7—9 см^{-1} .

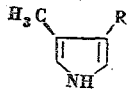
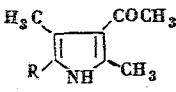
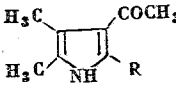
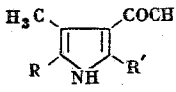
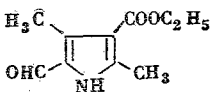
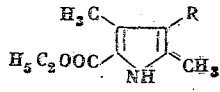
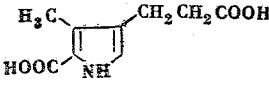

Положение второго пика NH, отвечающего валентным колебаниям группы NH, вступившей в водородную связь $\nu_{\text{ассоц. NH}}$, проявляет менее четкую закономерность от характера заместителя, чем $\nu_{\text{своб. NH}}$. Это связано с тем, что величина $\nu_{\text{ассоц. NH}}$ определяется, с одной стороны, электрооттягивающим эффектом заместителя в ядре, ослабляющим связь $\text{N}-\text{H}$, а с другой стороны, прочностью водородной связи, зависящей также от пространственных факторов. Для характеристики влияния заместителей на водородную связь целесообразнее использовать величину смещения $\Delta\nu = \nu_{\text{своб. NH}} - \nu_{\text{ассоц. NH}}$, которая, как известно, находится в прямой зависимости от прочности водородной связи⁴. Из приведенной таблицы видно, что наибольшим эффектом обладает формильная группа [$\Delta\nu$ у пирролов VIII и XIV равны 177 и 179 см^{-1}]. Остальные заместители располагаются за формильной группой в следующем порядке: $\text{CHO} > \text{COOH} > \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Следует отметить, что по литературным данным⁵ карбоксильная группа расположена по силе индуктивного эффекта после карбэтоксильной группы. В нашем случае по влиянию на величины $\Delta\nu$ и $\nu_{\text{своб. NH}}$, как было отмечено выше, она стоит раньше. Очевидно, помимо индуктивного эффекта здесь действуют иные факторы.

Если имеются две электроотрицательные группы соответственно в α - и β -положениях, то их влияние на величину $\Delta\nu$ взаимно подавляется, что следует из сравнения пирролов IX ($\Delta\nu$ 156 см^{-1}) и X ($\Delta\nu$ 136 см^{-1}), а также пирролов III ($\Delta\nu$ 153 см^{-1}) и IV ($\Delta\nu$ 140 см^{-1}).

Из общей закономерности выпадает пиррол V, у которого $\Delta\nu$ (165 см^{-1}) резко отличается от $\Delta\nu$ (140 см^{-1}) аналога IV. Это можно объяснить участием в межмолекулярном взаимодействии бензольного ядра сложноэфирной группы⁶.

Частоты валентных колебаний групп N—H и

Общая формула	Соединение	R	R'
	I II	CH ₂ CH ₂ COOH COOCH ₂ CH ₃	
	III IV V VI VII VIII	H COOC ₂ H ₅ COOCH ₂ C ₆ H ₅ COOH COONa CHO	
	IX X XI	H COOC ₂ H ₅ COOH	
	XII XIII	CH ₂ Cl COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅ CH ₂ Cl
	XIV		
	XV XVI XVII	H CHO CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	
	XVIII		
	XIX XX XXI XXII	H COOC ₂ H ₅ COOH CHO	

* ИК спектры сняты на двухлучевом спектрофотометре UR-10. В твердом состоянии I и XVII измерены в вазелиновом масле. Для измерения в растворах использовал

C=O и колебания пиррольного ядра*

Таблица

νN—H					νC=O				Колебания ядра	
в твердом состоянии		в растворе		Δν	COOR COOH	CHO	COCH ₃		I	II
I	II	νсвоб NH	νассоц NH				I	II		
3418 3295	—	3489 3479	3350 3338	139 141	1712 1682				1554 1564	1505 1525
3240 3310 3190 3276 3375 3250	— — — — 3240 —	3468 3445 3445 3435 — 3434	3315 3305 3280 3275 — 3257	153 140 165 160 — 177	1683 1684 1666 1570		1619 1650 1630 1648 1615 1625		1590 1555 1561 1555 — 1557	1520 1515 1509 1513 1508 1523
3235 3312 3275	— — 3150	3466 3448 3417	3310 3312 3255	156 136 162	1708 1683		1626 1668 1591		1565 1533 1565	1517 1503 1510
3240 3270	3140 —	3442 —	— —	— —	1707 1667		1664 1645		1575 1558	1507 —
3230	3120	3436	3257	179	1690	1630			1562	1513
3290 3305 3300	3150 — —	3460 3438 3456	3330 3290 3320	130 148 136	1667 1680 1737 1663	1665			1579 1579 1577	1527 1530 1508
3390	—	3458	3360	98	1723 1667				1580	1522
3210— 3180 3320	3100 3150	3459 3438	3340 3360	119 78	1709		1633 1639	1615 1609— 1598	1563 1565	1520 1512
3373 3313	3142 3158	— 3425 3408	— 3365 3270	— 60 128	1707	1672	1642 1642	1614 1596	1562 1564	1517 1517

нии все соединения, кроме I и XVII, снимались в виде таблеток с КВг. Спектры пиррола хлороформ с концентрацией веществ 1—2%.

Окончание таблицы

ν_{N-H}					$\nu_{C=O}$				Колебания ядра		
в твердом состоянии		в растворе			$\Delta\nu$	COOR COOH	CHO	COCH ₃		I	II
I	II	$\nu_{свобNH}$	$\nu_{ассоцNH}$	I				II			
3324	3250	3445	3320	125	1690		1648	1662	1574	1500	
3325	3270	3449	3325	124	1714		1640	1658	1574	1496	

Для подтверждения того, что рассматриваемый эффект снижения $\nu_{C=O}$ связан с наличием полярной формы, нами была исследована натриевая соль 2,4-диметил-3-ацетил-5-пирролкарбоновой кислоты (VII). В соответствии с ожиданием было обнаружено низкое значение $\nu_{C=O}$ (1615 см^{-1}), еще меньшее, чем у исходной кислоты (VI, $\nu_{C=O} 1648 \text{ см}^{-1}$). Ацетилпирролы X ($\nu_{C=O} 1668 \text{ см}^{-1}$), XII ($\nu_{C=O} 1664 \text{ см}^{-1}$), IV ($\nu_{C=O} 1650 \text{ см}^{-1}$) и XIII ($\nu_{C=O} 1645 \text{ см}^{-1}$), замещенные карбэтоксигруппой, имеют более высокие значения $\nu_{C=O}$. На примере четырех последних соединений можно отметить зависимость частот $\nu_{C=O}$ от взаимного расположения заместителей в ядре. При соседнем расположении ацетильной и карбэтоксильной групп пирролов X и XII значения $\nu_{C=O}$ выше, чем когда они разделены одним атомом углерода в пирролах IV и XIII. Данная зависимость подтверждается и в ряду дипиррилметанов. Частоты колебаний ацетильных групп кольца Б метанов XIX—XXIV лежат в небольшом интервале: $1648\text{—}1633 \text{ см}^{-1}$ (см. табл. $\nu_{C=O, COCH_3}$ I). В то же время значения $\nu_{C=O}$ ацетильной группы кольца А ($\nu_{C=O, COCH_3}$ II) сильно зависят от структуры молекулы. При соседнем расположении ацетильной и карбэтоксильной групп наблюдаются, как и в случае пирролов X и XII, высокие значения $\nu_{C=O}$ (XXIII, $\nu_{C=O} 1662 \text{ см}^{-1}$; XXIV, $\nu_{C=O} 1658 \text{ см}^{-1}$). Если же две электроотрицательные группы расположены напротив друг друга, как у пирролов IV и XIII, то наблюдается низкое значение (XX, $\nu_{C=O}$ дублет $1609\text{—}1598 \text{ см}^{-1}$). Подобные значения $\nu_{C=O}$ (ацетила) обнаружены, как и в случае соответствующих пирролов, у дипиррилметанов, замещенных в кольце А карбоксильной или формильной группами (XXI, $\nu_{C=O} 1614 \text{ см}^{-1}$; XXII, $\nu_{C=O} 1596 \text{ см}^{-1}$), а также со свободным α -положением (XIX, $\nu_{C=O} 1615 \text{ см}^{-1}$). Можно отметить, что значения $\nu_{C=O}$ (ацетила) в целом у дипиррилметанов ниже, чем у аналогичных им пирролов.

Соединение V ($\nu_{C=O} 1630 \text{ см}^{-1}$) с карбобензоксильной группировкой имеет более низкое значение $\nu_{C=O}$ (ацетила), чем пиррол IV с карбэтоксильной группой, что находится в соответствии со сделанным выше

предположением об участии бензольного ядра в межмолекулярном взаимодействии.

Частоты валентных колебаний $C=O$ формильной группы обнаруживают меньшую, чем $\nu_{C=O}$ (ацетила), зависимость от структуры. Однако они на $20-30\text{ см}^{-1}$ расположены ниже, чем у обычных ароматических альдегидов.

Валентные колебания $C=O$ сложноэфирной группировки также снижены по сравнению с эфирами ароматических карбоновых кислот⁹ (1720 см^{-1}) и находятся в области $1714-1663\text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения $\nu_{C=O}$ карбоксильных групп лежат еще ниже, чем у соответствующих ароматических эфиров.

У всех исследованных соединений в области $1600-1500\text{ см}^{-1}$ были обнаружены две полосы, которые отнесены к колебаниям пиррольного ядра. Первая полоса расположена в пределах $1580-1560\text{ см}^{-1}$ и вторая — $1530-1500\text{ см}^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Мирошниченко, Р. П. Евстигнеева, Н. А. Преображенский, ЖОХ, 1963, 33, 2885.
2. R. J. Abraham, E. Bullock, S. S. Mitra, *Canad. J. Chem.*, 1959, 37, 11.
3. M. Scrocco, L. Caglioti, *Atti accad. naz. Lincei Rend. cl. sci. fis. mat. e nat.*, 1958, 24, 316.
4. G. B. Sutherland, *Frans. Farad. Soc.*, 1940, 38, 889.
5. M. J. S. Dewar, P. J. Grisdale, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 3548.
6. N. Fuson, P. Pineau, M. J. Josein, *Hydrogen Bonding*, 1957, 169.
7. В. Вест, Применение спектроскопии в химии, ИЛ, М., 1959.
8. U. Eisner, R. L. Erskin, *J. Chem. Soc.*, 1958, 971.
9. G. M. Barrow, *J. Phys. Chem.*, 1953, 21, 2008.
10. J. F. Grove, H. A. Willis, *J. Chem. Soc.*, 1951, 512.

INFRARED SPECTRA OF PYRROLES AND DIPYRRYLMETHANES

A. F. Mironov, L. D. Miroshnichenko, R. P. Evstigneeva, N. A. Preobrazhensky

M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technology, Moscow

Received November 25, 1963

The IR spectra of 18 substituted pyrroles and 6 substituted dipyrrolyl-methanes have been studied. It has been shown that the position of valence oscillation frequency of the free NH-group ν_{freeNH} depends on the number of substituents in the ring; frequency is influenced by the electronegativity of the substituent the effect of the substituent in α -position being considerably more pronounced than that of the substituent in β -position. The strength of the hydrogen bond grows with the increase in electronegativity of the substituent. In presence of two electronegative substituents in the α - and β -position their effect is mutually weakened. Absorption bands $\nu_{C=O}$ (of acetyl) in pyrrole-containing compounds are situated by $40-60\text{ cm}^{-1}$ lower than in aromatic ketones and depend in a high degree on the position and character of the substituent in the pyrrole ring.