

547.443: [541.6:543.422]

ГХТМ-17

Original Scientific Paper

**ИНФРАЦРВЕНИ СПЕКТРИ НА 1,6-ДИФЕНИЛ-1,3,4,6-
ХЕКСАНТЕТРОН И НА НЕГОВИОТ ДЕЛУМНО
ДЕУТЕРИРАН АНАЛОГ**

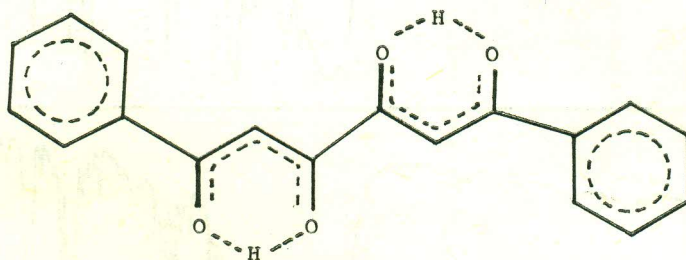
И. Јанев, Б. Шойџрајанов, Л. Јовевска и Ј. Јанчулев

Хемиски факултет, Универзитет „Кирил и Методиј“ Скопје

Примено на 5 септември 1976, во изменета форма на 7 ноември 1977

Снимени се, во областа $4000-300\text{ cm}^{-1}$, инфрацрвените спектри на 1,6-дифенил-1,3,4,6-хексантетрон и на неговиот делумно деутериран аналог и направен е обид за нивна емпириска асигнација. Особено внимание е обрнато на лентите што се осетливи на деутерирање. Вршено е споредување со објавените спектри на некои β -дикетони. Испитуваните образци се наоѓаа во кристална состојба.

Продолжувајќи ги нашите повеќегодишни испитувања од подрачјето на хемијата на тетракетони [1—5], решивме во оваа прилика поподробно да го разгледаме инфрацрвениот спектар на 1,6-дифенил-1,3,4,6-хексантетронот кој, како и другите слични тетракетони, во цврста состојба постои, најверојатно, во својата енолна форма (I) што овозможува образување на внатрешномолекуларни водородни врски кои, во принцип, би можело да бидат и со забележителна сила.



(I)

Токму заради оваа можност претставуваше интерес да се обидеме да ги лоцираме модовите што претставуваат движења предимно на хидроксилните протони на енолната форма на тетракетонот. За оваа цел изгледаше важно да се деутерира, колку што е тоа можно, тетракетонот и од поместувањето на лентите да се суди за нивната природа.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

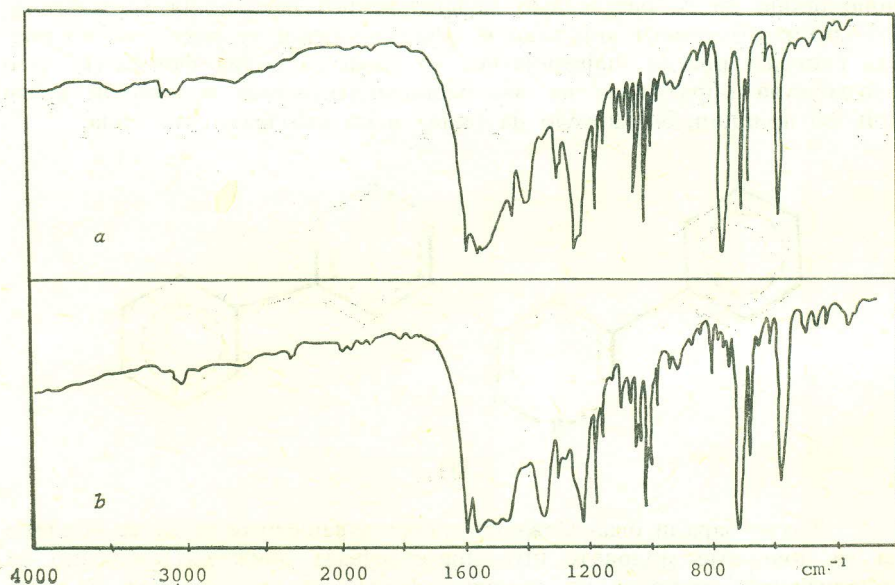
Протонираното соединение, 1,6-дифенил-1,3,4,6-хексантетрон е приготвено по начин што бил порано опишан [6]. Деутерирањето беше вршено на тој начин што тетракетонот беше растворуван во безводен диоксан, а потоа таложен со додавање на деутериум оксид. Процедурата беше повторена два пати.

Инфрацрвените спектри беа снимени на инфрацрвен спектрофотометар Perkin-Elmer Model 521 во подрачјето од 4000 до 300 cm^{-1} .

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Спектрите на протонираното соединение, како и на продуктот добиен по двократно деутерирање се покажани на Сл. 1.

Како што може да се види, деутерирањето предизвикува значителни промени. Неколку мошне интензивни ленти од спектарот на протонираното соединение (на пример оние на околу 1400, 1250 и 765 cm^{-1}) ги нема повеќе на истото место во спектарот на деутерираното, а изменет е изгледот на лентите и во сета област меѓу 1120—1000 cm^{-1} . Од друга страна, во спектарот на деутерираното соединение се појавуваат нови ленти со значителен интензитет на околу 1500, 1350, 1220 и 720 cm^{-1} , како и нешто помалку интензивни на околу 1285, 870, 788,



Сл. 1. Инфрацрвени спектри на 1,6-дифенил-1,3,4,6-хексантетрон (a) и на неговиот делумно деутериран аналог (b).

753 и 650 cm^{-1} и, евентуално, околу 575 cm^{-1} (во последниов случај се работи за одвај забележителен превој), додека пак, некои ленти остануваат, по фреквенција и интензитет, практички еднакви во обата спектри. Поради начинот на кој деутерирањето е вршено, не би се очекувала замена на протоните од фенилните групи, па вибрациите локализирани предимно во C_6H_5 групите секако би биле меѓу оние што не се осетливи на деутерирање. Ползувајќи ги објавените податоци за областите во кои се очекуваат вибрациите на моносупституирани бензени [7, 8] може со доста голема доза на сигурност да се асигнираат речиси сите ленти над 500 cm^{-1} што припаѓаат на овој вид вибрации. Фреквенциите на овие ленти, заедно со литературните податоци за подрачјата во кои одделните вибрации се очекуваат [7, 8], како и приближниот опис на вибрацијата и Whiffen-овата [9] ознака за неа се дадени во Табела I.

Лентите што не се внесени во оваа табела останува, тогаш, да бидат припишани на вибрации на остатокот на молекулата — вибрации на скелетот, како и оние локализирани предимно во двата хелатни прстени. Додека првите не би требало да покажуваат осетливост на деутерирање, помеѓу вторите би се очекувало да има и такви што би биле засегнати со замената на протоните со деутерони и такви што ваквата замена не би ги изменила многу. Осетливи на деутерирање, имено, би се очекувало да бидат вибрациите што се, во поголема или помала мерка, со ОН карактер (валентни и деформациони во и надвор од рамнината ОН вибрации), како и оние што би биле предимно вибрации на енолните СН групи. Познато, имено, е дека и овие протони се релативно подвижни и може да бидат заменувани, помеѓу другото, и со деутериумови атоми (таков, на пример, е случајот со испитуваните од нас хелати на дибензоилметан [10]). Дека ваков е случајот и кај нашиов тетракетон покажува исчезнувањето, при деутерирање, на лентата на околу 3130 cm^{-1} (што би била резултат на валентните СН вибрации на енолните СН групи) и појавувањето, во спектарот на деутерираниот аналог, на лента со фреквенција од околу 2320 cm^{-1} (факторот на поместување, т.е. односот на фреквенциите во протонираното и деутерирано соединение, изнесува 1,35 што е наполно во рамките на очекувањата). Неопходно, според тоа, е да се води сметка за тоа дека и нискофреквентните вибрации со деформационен —C—N карактер исто така би требало да бидат осетливи на деутерирање. Ова, очигледно, е еден од факторите што доведуваат до толку значителни измени при деутерирање, додека другиот (веројатно не помалку значаен) фактор би бил сврзан со природата на вибрациите кои, од една страна, никогаш не се чисти вибрации на определена функционална група (иако ова може да биде и доста добра апроксимација), а, од друга, може да имаат различна форма во протонираното и деутерирано соединение. Во вакви случаи емпириската асигнација, базирана на посматраните изотопски поместувања, е доста несигурна и само анализа на нормалните координати со употреба на достоверно силово поле може да даде достатно елементи за да може да се изврши недвосмислена асигнација.

ТАБЕЛА I

Фреквенции (cm^{-1}) на вибрациите на 1,6-дефинил-1,3,4,6-хексанпептон илшо се локализирали предимно во фенилните прстени

1,6-дифенил- 1,3,4,6-хексан- тетрон	Моносулституирани бензени		Al(DBM) ₃ [10]	Асигнација ^a
	Според [7]	Според [8]		
1614	1614—1575	1605 ± 7	1600	<i>k</i> ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$)
1596	1597—1562	1588 ± 9	1595	<i>l</i> ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$)
1495	1515—1470	1500 ± 5	1481	<i>m</i> ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$)
1450	1470—1440	1450 ± 10	1461	<i>n</i> ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$)
1350	1350—1300	1310 ± 7	1305	<i>o</i> ($\nu_{\text{C}-\text{C}}$)
1305	1331—1253	1285 ± 10	1293	<i>e</i> ($\delta_{\text{C}-\text{H}}$)
1175	1181—1170	1178 ± 3	1181	<i>a</i> ($\delta_{\text{C}-\text{H}}$)
1155 ^b	1160—1150	1156 ± 4	1157	<i>c</i> ($\delta_{\text{C}-\text{H}}$)
1085 ^b	1280—1100	1270—1060	1077	<i>q</i> (X-осетлива)
1065	1082—1065	1070 ± 10	1068	<i>d</i> ($\delta_{\text{C}-\text{H}}$)
1017	1032—1019	1030 ± 4	1026	<i>b</i> ($\delta_{\text{C}-\text{H}}$)
995	1010—980	1000 ± 4	1000	<i>p</i> (дишење на прстенот)
?	985—973		987	<i>j</i> ($\gamma_{\text{C}-\text{H}}$)
975	975—952	970 ± 10	973	<i>h</i> ($\gamma_{\text{C}-\text{H}}$)
935	938—882	904 ± 8	930	<i>i</i> ($\gamma_{\text{C}-\text{H}}$)
841	847—824	839—8	844	<i>g</i> ($\gamma_{\text{C}-\text{H}}$)
813	830—730	800 ± 650	813	<i>r</i> (X-осетлива)
752 ^c	797—728	750 ± 15	787	<i>f</i> ($\gamma_{\text{C}-\text{H}}$)
700 ^d	700—680	695 ± 5	687	<i>v</i> ($\phi_{\text{C}-\text{C}}$)
612	630—605	620 ± 3	616	<i>s</i> ($\alpha_{\text{C}-\text{C}-\text{C}}$)

a. Буквената ознака и описот на вибрациите се според Whiffen [9]. Ознаките при описот на вибрациите значат: ν — валентна вибрација; δ — деформација во рамнината (за C—H); γ — деформација надвор од рамнината (за C—H); α — деформација во рамнината на прстенот и ϕ — деформација надвор од рамнината на прстенот.

b. Асигнацијата во оваа област не е сосем сигурна, поради измените што се гледаат при деутерирање (в. во текстот).

c. Фреквенцијата е земена од спектарот на деутерираното соединение.

d. Или, евентуално, 680 cm^{-1} .

Поради тоа што ваквите пресметувања излегуваат од рамките на нашава работа, ние ќе се обидеме, колку што е тоа можно, да извршиме емпириска асигнација, свесни за сите неопределености што со себе таа ги носи.

Како што веќе беше речено, во областа над 1100 cm^{-1} (каде што би се очекувале вибрациите со повеќе или помалку изразит карактер на ОН или —CH деформации во рамнината) се забележуваат прилични промени, со тоа што факторите на поместување се доста необични. Така, на пример, по својот облик и интензитет лентата на околу 1350 cm^{-1} кај деутерираното соединение мошне многу потсекава на лентата на околу 1400 cm^{-1} кај протонираното, но факторот на поместување ($\approx 1,04$) е премал за да може оваа лента да потекнува од релативно чиста $\delta(\text{OH})$ вибрација како што би можело, евентуално, да се очекува по аналогича со некои β -дикетони испитувани од Bratož, Hadži и Rossmu [11] (соодветната вибрација била најдена, од овие автори, во подрачјето $1470\text{—}1400\text{ cm}^{-1}$). Појавата, меѓутоа, на лента и на околу 1280 cm^{-1} , а евентуално и под 1250 cm^{-1} во спектарот на деутератот, укажува од една страна на мешовитиот карактер на вибрацијата и, од друга, на нејзиниот веројатно поинаков облик кај деутерираното соединение. Bratož и соработниците [11], инаку, нашле кај β -дикетоните, најмалку три ленти над 1200 cm^{-1} што покажуваат извесна (поголема или помала) осетливост на деутерирање (на пример околу 1605 , 1470 и 1302 cm^{-1} кај дибензоилметан) и ги припишале, соодветно, на вибрации со $\nu(\text{C}=\text{O}+\text{OH})$, $\delta(\text{OH})$ и $\nu(\text{C}-\text{O})$ карактер (запазени се оригиналните ознаки од работта [11]). Кај дибензоилметанати, меѓутоа (в., напр., [10]) околу 1530 cm^{-1} постои лента со мешовит карактер [$\nu_{as}(\text{C}\text{—}\text{C}\text{—}\text{C}) + \delta(\text{C}\text{—}\text{C}\text{—}\text{H})$] чиј аналог кај тетракетонот исто така би бил осетлив на деутерирање. Тешко е, според тоа, да се реши дали лентата на околу 1500 cm^{-1} што се јавува кај деутерираното соединение потекнува од вибрација со $\delta(\text{OH})$ или со $\delta(\text{CH})$ карактер, при што малиот фактор на поместување ($\approx 1,05$ под услов аналогната лента кај протонираното соединение да лежи околу 1550 cm^{-1}) укажува недвосмислено на нејзиниот мешовит карактер.

Bratož и другите [11] на вибрација со деформационен —C—H карактер ја припишале, кај испитуваните од нив β -дикетони, лентата со фреквенција од околу 1200 cm^{-1} , вредност блиска до онаа од 1250 cm^{-1} во нашево соединение. Меѓутоа, и во овој случај е тешко да се најде каде би лежела соодветната лента кај деутерираното соединение (под услов формата на вибрацијата да е еднаква кај двата изотопомери), бидејќи во областа меѓу 950 и 900 cm^{-1} каде што, при нормални фактори на поместување ($1,3\text{—}1,4$), таа би се очекувала, нема никакви нови интензивни ленти. Така, се чини дека единствено анализата на нормалните координати може да доведе до посигурна асигнација на лентите во оваа област.

Ситуацијата во случајот на испитуваново соединение може да биде комплицирана со уште еден додатен фактор. Споредувањето на

спектрите на протонираното и деутерирано соединение, имено, покажува дека не е лесно да се реши дали валентната ОН вибрација се наоѓа околу 2650 cm^{-1} (како кај испитуваните во работата [11] β -дикетони) или, заради значително посилни водородни врски што, евентуално, би можело туку да постојат, таа е поместена значително пониско, придонесувајќи за проширување на лентите под 1600 cm^{-1} и стапувајќи во интеракции со вибрациите чии непертурбирани фреквенции би паѓале во ова област. Без податоци за јачината на водородните врски (на пример такви добиени со дифракциони методи) би било опасно да се прават претерано далекусежни заклучоци.

Ако не е сосем јасно кои се вибрациите што ги даваат лентите осетливи на деутерирање кај протонираното и деутерирано соединение во областа каде што би се очекувало да се појават деформационите ОН и —C—H вибрации во рамнината, ситуацијата во понискофреквенцната област, во која, сега, се очекуваат соодветните деформации надвор од рамнината е исто така нејасна, особено што се однесува до вистинската природа на вибрацијата на која се должи интензивната лента на околу 765 cm^{-1} во спектарот на протонираниот тетракетон. Дека оваа лента исчезнува при деутерирање е сосема јасно, но каде се наоѓа соодветната лента кај деутерираниот аналог е навистина тешко да се рече. Се забележува, навистина, извесно зголемување на интензитетот на лентата центрирана нешто над 700 cm^{-1} и, можеби, на релативно слабата лента што лежи нешто над 500 cm^{-1} , но во првиот случај факторот на поместување е многу мал ($\approx 1,09$), а во вториот премногу голем ($\approx 1,53$) за да може тие да одговараат на лентата од 765 cm^{-1} кај протонираното соединение. Од друга страна, во областа каде што нормално би се очекувала соодветната вибрација кај деутерираниот тетракетон (околу 580 cm^{-1}) лента има и кај протонираното соединение, иако таа е таму потенка и без превојот од нискофреквенцната страна присутен кај деутерираниот аналог. Така, очигледно, се работи за лента што потекнува од вибрација во кој учество земаат заменливите протони (од ОН или —C—H), но не е наполно сигурно дека вибрацијата е предимно, да речеме, γ (СН), како што, инаку, би можело да се заклучи по аналогија со дибензоилметанатите [10]. Ако е веројатно дека вибрацијата на која припаѓа лентата на околу 765 cm^{-1} вклучува движење на протонот од —C—H групата, лоцирањето на вибрацијата (или вибрациите) со γ (ОН) карактер е наполно проблематично. Наспроти на поранешните заклучоци [2], имено, лентата околу 910 cm^{-1} , која по својот облик и интензитет би можела без многу проблеми да се припише на овој вид вибрација, не покажува никакви промени при деутерирањето, иако околу 660 cm^{-1} во спектарот на деутерираниот аналог има нова лента што би можело да потекнува од γ (OD) вибрација. Од друга страна, и промените во областа над 1000 cm^{-1} би можело да бидат резултат на фактот дека вибрациите што ги даваат соодветните ленти имаат, барем во извесна мерка, γ (ОН) карактер.

Очигледно, и тука би било пожелно да постојат резултати од анализата на нормалните координати што би придонеле и за појасното

разбирање на природата на вибрациите на кои се должат дискутираните, а и другите ленти во спектарот.

Од друга страна и емпириската анализа на спектрите на цела низа различни тетракетони што ние ги имаме синтетизирано [12] би можело да помогне во расчистувањето барем на некои од постојните дилеми и ние планираме со оваа работа да се зафатиме во блиска иднина.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Jančulev, B. Podolešov, *Annuaire Fac. Phil. Univ. Skopje, Sect. Sci. Nat.* **11**, 47 (1958).
2. J. Jančulev, *Croat. Chim. Acta* **31**, 127 (1959).
3. J. Jančulev, B. Podolešov, *Bull. Soc. Chim. Beograd* **27**, 416 (1962).
4. Л. Јовевска, М. Јанчевска, Ј. Јанчулев, *III Советување на хемичариите и технолозиите на СРМ*, Скопје, 1973, стр. 10.
5. Л. Јовевска, И. Јанев, М. Јанчевска, Ј. Јанчулев, *IV Советување на хемичариите и технолозиите на Македонија*, Скопје, 1974, стр. 42.
6. D. F. Martin, M. Shamma, W. C. Fernelius, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 4891 (1958).
7. G. Varsanyi, *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*, Academic Press, New York, 1969.
8. Л. М. Сврдлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов, *Колемателните спектри мнооатомных молекул*, Наука, Москва, 1970.
9. D. N. Whiffen, *J. Chem. Soc.* **1957**, 1350.
10. B. Šoptrajanov, I. Petrov, A. Nikolovski, *Bull. Chem. Technol. Macedonia* **3**, 7 (1976).
11. S. Bratož, D. Hadži, G. Rossmu, *Trans. Faraday Soc.* **52**, 464 (1956).
12. И. Јанев, *Мајски зрска работил*, Хемиски факултет, Скопје, 1978.

SUMMARY

INFRARED SPECTRA OF 1,6-DIPHENYL-1,3,4,6-HEXANETETRONE AND ITS PARTLY DEUTERATED ANALOGUE

I. Janev, B. Šoptrajanov, L. Jovevska and J. Jančulev

Recorded, in the 4000–300 cm^{-1} region, are the infrared spectra of solid 1,6-diphenyl-1,3,4,6-hexanetetrone and its partly deuterated analogue and an attempt is made to interpret them empirically. Comparison is made with the spectra of some β -diketones. Particular attention is paid to the bands which are sensitive on deuteration.