

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum  
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

---

Jan Lasovský; Eduard Ružička; Vilém Šimánek

Reaktivita a orientační vliv heteroatomů u látek fenoxazinového typu

*Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica*, Vol. 11 (1971), No. 1, 375--380

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119955>

**Terms of use:**

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1971

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

*Katedra organické, analytické a fyzikální chemie přírodovědecké fakulty  
Vedoucí katedry: Prof. RNDr. E. Ružička, CSc.*

## REAKTIVITA A ORIENTAČNÍ VLIV HETEROATOMŮ U LÁTEK FENOXAZINOVÉHO TYPU

JAN LASOVSKÝ, EDUARD RUŽIČKA, VILÉM ŠIMÁNEK

*(Došlo 8. 8. 1969)*

Orientační vliv heteroatomů v cyklu i substituentů je aktuálním problémem. Pomocí teorie rezonance se podařilo s větším, či menším úspěchem vysvětlit reaktivitu některých poloh polycyklických aromatických systémů [1]. Použití teorie molekulárních orbitů (LCAO) značně rozšířilo v tomto směru možnosti teoretické chemie. Úspěšné bylo srovnání kinetických a teoretických dat u benzenoidních uhlovodíků a jejich derivátů, zatím co reaktivita organických látek obsahujících heteroatomy je problémem současným [1, 2].

Úkolem této práce bylo vysvětlit pomocí kvantové chemie orientační vliv heteroatomů v cyklu a podat výklad reaktivity jednotlivých poloh fenoxazinu a benzo(a)-fenoxazinu.

Dnešní názory na mechanismus elektrofilní substituce v řadě aromatické, založené na předpokladu o existenci  $\sigma$  a  $\pi$  komplexů jsou popsány v řadě prací [1, 2, 3]. Kvantově mechanické řešení vztahu mezi strukturou a reaktivitou se děje na základě zpracování modelů aktivovaného komplexu. Rozumí se tím takové uspořádání reaktantů, které má největší možnou energii ze všech seskupení při přechodu od výchozích látek k produktům reakce. V základě existují dvě skupiny takových modelů, z nichž prvá se nazývá „aproximace izolované molekuly“ a druhá „aproximace lokalizační energie“ [1, 2]. V prvním případě jsou veličiny použité pro hodnocení reaktivity (indexy reaktivity) vypočítány pro původní  $\pi$  elektronový systém. V případě druhém je atom na kterém nastává substituce vyňat z konjugace [1, 2].

Teorie molekulárních orbitů (LCAO) se zabývá výpočtem pouze  $\pi$ -molekulárních orbitů. Znamená to, že pro aplikaci této teorie na kinetická data je nutné, aby  $\pi$  elektronová složka energie byla schopna vyjádřit rychlost reakce. Jinými slovy změny energie  $\sigma$  vazeb musí být konstantní v celé serii látek a musí platit Lefflerův isokinetický vztah (lineární závislost aktivační energie na aktivační entropii) [1, 2].

V této práci jsme použili pro odhad reaktivity několika indexů vypočítaných výlučně na základě aproximace izolované molekuly.

## INDEXY REAKTIVITY

V jistém slova smyslu lze za index reaktivity považovat prostou elektronovou hustotu, zvláště když si zachováme primitivní představu o coulombickém přitahování obou komponent reakce.

Japonští autoři Fukui a spol. navrhli formou teorie hraničního elektronu používat jako indexu reaktivity pro elektrofilní substituci elektronové hustoty posledního obsazeného molekulárního orbitu. Jde o jakousi představu valenčních elektronů molekuly [4].

Prakticky od stejných autorů pochází další významný index reaktivity, přibližná a přesná superdelokalizabilita [5]. Superdelokalizability pro elektrofilní, nukleofilní a radikálovou substituci jsou definovány následujícími rovnicemi [2, 5].

$$S_r^{\text{el.}} = 2 \sum_{\text{obs.}} \frac{c_{j,r}^2}{m_j}, \quad (1)$$

$$S_r^{\text{nuk.}} = -2 \sum_{\text{neob.}} \frac{c_{j,r}^2}{m_j}, \quad (2)$$

$$S_r^{\text{rad.}} = 1/2(S_r^{\text{el.}} + S_r^{\text{nuk.}}). \quad (3)$$

Symbolsy  $S_r^{\text{el.}}$ ,  $S_r^{\text{nuk.}}$ ,  $S_r^{\text{rad.}}$  představují superdelokalizability pro elektrofilní, nukleofilní a radikálovou reakci v  $r$ -té poloze,  $c_{j,r}$  jsou rozvojové koeficienty  $j$ -tého molekulárního orbitu u  $r$ -tého atomu a  $m_j$  hodnota energie  $j$ -tého molekulárního orbitu. V prvním případě (1) se součet provádí přes všechny obsazené molekulární orbitu, v případě druhém (2) přes neobsazené.

Přibližné superdelokalizability jsou definovány tím způsobem, že v předchozích rovnicích (1) a (2) se uvažuje pouze s jedním členem, který odpovídá příslušnému hraničnímu orbitu [1, 2].

Z dalších indexů reaktivity je nutné pro úplnost jmenovat index volné valence, autopolizabilitu a Brownův index, které stejně jako indexy reaktivity vycházející z lokalizační aproximace, nebyly v této práci použity [8].

## REAKTIVITA LÁTEK FENOXAZINOVÉHO TYPU

Výskyt heteroatomů způsobuje potíže, hlavně co se týká výběru parametrů, výběru vhodných indexů reaktivity a dá se říci, že mezi různými autory dosud není jednoty. Zdá se však, že nejhodnější bude použití přesné superdelokalizability, různých typů lokalizačních energií a elektronových hustot [1, 2, 6].

Pro charakterizaci heteroatomů jsme použili následujících průměrných hodnot parametrů:  $h_O = 2$ ,  $h_N = 1,5$ ,  $k_{C-O} = k_{C-N} = 0,8$  [1].

V tabulce I. jsou uvedeny výpočty elektronových hustot, hraničních elektronových hustot, přesných a přibližných superdelokalizabilit a elektronových hustot isoelektronických modelů [17] pro fenoxazin a benzo(a)fenoxazin, jejichž srovnání se nám jevílo jako nejzajímavější.

Z práce [7] byla přejata tabulka derivátů připravených elektrofilní substitucí fenoxazinu. Alkylace a acylace byla prováděna Friedel-Craftsovou reakcí. Při nitraci byl fenoxazin proti oxidaci chráněn acylací. Zdá se však, že tím orientační vliv heteroatomů v cyklu neutrpěl.

Ve všech případech nastává elektrofilní substituce u fenoxazinu v poloze 3 (7). O poznání méně ochotně v polohách 1 (9). Z uvedených indexů reaktivity je zřejmé, že pro hraniční elektronové hustoty, přibližné a přesné superdelokalizability je poloha 3 (7) prvořadou.

Zajímavé je, že uspokojivě lze vyložit reaktivitu jednotlivých poloh u fenoxazinu pomocí elektronových hustot isoelektronického modelu [17].

U benzo(a)fenoxazinu je všeobecně známo, že stoupá reaktivita polohy 5 vůči poloze 9 [7]. Srovnáním experimentálních výsledků s teoretickými je možné opět najít uspokojivou shodu, neboť s výjimkou elektronových hustot všechny indexy reaktivity ukazují na přednostní pořadí polohy 5.

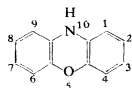
Rovněž zde je možné reaktivitu jednotlivých poloh vyložit pomocí elektronových hustot vypočítaných jednoduchou metodou na isoelektronickém modelu [17].

Z vlastností lichých alternujících uhlovodíků (isoelektronických modelů) vyplývá, že polohy, které mají největší elektronovou hustotu v případě aniontu, mají nejmenší elektronovou hustotu, jedná-li se o lichý alternující kationt. Je tedy snadné pochopit, proč při oxidaci fenoxazinu vzniká fenoxazon-3 a při oxidaci benzo(a)-fenoxazinu benzo(a)fenoxazon-5. Dá se tím do jisté míry potvrdit mechanismus reakce, tak jak byl původně podán. Dvouelektronovou oxidací vzniká přes radikál fenoxazoniová sůl, která reaguje s vodou jako s činidlem nukleofilním [7].

Úlohu nukleofilního činidla mohou přebírat i aminy sulfidy a fenoly. Existuje celá řada důkazů, které většinou odpovídají orientačnímu vlivu heteroatomů v cyklu a použitým modelům.

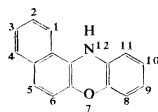
Tabulka 1

A, fenoxazin:



Poloha <i>r</i>	El. hustoty isoelektronického modelu (difenylnetylový aniont)	El. hustoty	Hraniční el. hustoty	Přibližná	Přesná
				superdelokalizability	
1 = 9	1,1	1,0476	0,0301	0,068	0,966
2 = 8	1	1,0242	0,0482	0,109	0,949
3 = 7	1,1	1,0314	0,0730	0,167	1,016
4 = 6	1	1,0404	0,0101	0,023	0,954

B. benzo(a)fenoxazin



Poloha <i>r</i>	El. hustoty isoelektronického modelu	El. hustoty	Hraniční el. hustoty	Přibližná	Přesná
				superdelokalizabilita	
1	1	1,0022	0,0859	0,480	1,134
2	1,0374	1,0580	0,0391	0,218	1,170
3	1	1,0322	0,0489	0,274	1,126
4	1,0374	1,0352	0,0769	0,430	1,172
5	1,1495	1,0636	0,1030	0,576	1,180
6	1	0,9978	0	0	1,086
8	1	1,0680	0,0078	0,044	0,960
9	1,0841	1,0246	0,0403	0,226	1,014
10	1	1,0254	0,0257	0,144	0,872
11	1,0841	1,0476	0,0208	0,116	1,016

Např. působením nadbytku hydrochloridu anilinu a chloridu železitého na fenoxazin lze připravit 3-fenyliminofenoxazin [7, 9, 10, 11]. U benzo(a)fenoxazinu nastává reakce v poloze 5 [12]. Arylaminace v poloze 5 probíhá i u benzo(a)fenoxazonu-9. Podobně reagují i sekundární alifatické aminy, aminoheterocyklické sloučeniny a aromatické diaminy [13, 14, 15, 7].

Ve všech případech, pro skeletové elektronové hustoty isoelektronických modelů, pro elektronové hustoty i pro přesné a přibližné superdelokalizability platí následující posloupnost: poloha 5 benzo(a)fenoxazinu > poloha 3 (7) fenoxazinu > poloha 9 benzo(a)fenoxazinu [16, 17]. Tato posloupnost je zachována i v jiných charakteristických projevech těchto látek. Splňují ji např. frekvence valenčních vibrací karbonylové skupiny a jejich integrované intenzity [16, 18].

Substituent v poloze 5 benzo(a)fenoxazinu je schopen nejvíce delokalizovat svůj náboj, zatím co v poloze 9 je tato možnost menší. Znamená to, že substituenty v poloze 5 nejvíce ovlivní jeho chování. Bylo skutečně dokázáno, že pro redoxní rovnováhy je reakční konstanta Hammettovy rovnice u 5 substituovaných derivátů 11 metyl benzo(a)fenoxazonu-9 větší, než u 7 substituovaných derivátů fenoxazonu-3 (0,26 > 0,189) [17].

Tabulka II

Deriváty připravené elektrofilní substitucí fenoxazinu (7)

<p>A. nitrace:</p> <p>3,7 dinitro-fenoxazin, 1,3,7 trinitro-fenoxazin, 1,3,7,9 tetrinitro-fenoxazin.</p>
<p>B. bromace:</p> <p>3 brom-fenoxazin, 3,7 dibrom-fenoxazin, 1,3,7,9 tetrabrom-fenoxazin.</p>
<p>C. alkylace a acylace:</p> <p>3 etyl-fenoxazin, 3 acetyl-fenoxazin, 3 propionyl-fenoxazin, 3 chloracetyl-fenoxazin.</p>

#### ZÁVĚR

Úkolem této práce bylo vysvětlit reaktivitu látek fenoxazinového typu pomocí teorie molekulárních orbitů (LCAO). Mezi teoretickými a experimentálními výsledky byla nalezena úplná shoda. Teoreticky nejreaktivnější polohy jsou skutečně prováděnými pro elektrofilní substituci i pro některé jiné typy reakcí.

#### LITERATURA

- [1] Streitwieser A.: Teória molekulových orbitov v organickej chémii. (slovenský preklad) Vydavateľstvo SAV, Bratislava, 1968.
- [2] Zahradník R.: Kvantová organická chemie. (skripta UK), Praha, 1963.
- [3] Streitwieser A.: Chem. Rev. **56**, 571 (1956).
- [4] Fukui K., Yonezawa T., Shingu H.: J. Chem. Phys. **20**, 722 (1952).
- [5] Fukui K., Yonezawa T., Nagata C.: J. Chem. Phys. **27**, 1 247 (1957).
- [6] Katritzsky A. R.: Fyzikéské metody chémie heterocyklických soedinenij. (ruský preklad), Moskva, 1966.
- [7] Stránský Z.: Kandidátská disertační práce. přírodovědecká fakulta UJEP Brno, 1966.
- [8] Wheland G. W.: J. Am. Chem. Soc. **64**, 900 (1942).
- [9] Kehrman F.: Liebig's Ann. **322**, 1 (1902).
- [10] Kehrman F., Boubis A.: Ber. **50**, 1 662 (1917).
- [11] Kehrman F., Sandor M.: Ber. **50**, 1 673 (1917).
- [12] Goldstein H., Ludwig Semellitch Z.: Helv. chim. Acta **2**, 655 (1919).

- [13] *Nietzki R., Bossi A.*: Ber. 25, 2 994 (1892).  
 [14] *Schlabz C.*: Chemiker Ztg. 15, 1 281 (1891).  
 [15] *Hirsch R., Kalekhoff F.*: Ber. 23, 2 992 (1890).  
 [16] *Šimánek V.*: Rigorosní práce, přírodovědecká fakulta UP, Olomouc, 1968.  
 [17] *Lasovský J.*: Rigorosní práce, přírodovědecká fakulta UP, Olomouc, 1968.  
 [18] *Šimánek V., Lasovský J., Stuška V., Hruban V. a Ružička E.*: Infračervená spektra fenoxazonů, předneseno na semináři o infračervené spektroskopii v analytické chemii, Valašské Meziříčí, 1968.

#### Резюме

### РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ОРИЕНТАЧНОЕ ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОАТОМОВ У СОЕДИНЕНИЙ ТИПА ФЕНОКСАЗИНА

Я. ЛАСОВСКИЙ, Е. РУЖИЧКА, В. ШИМАНЕК

В этой работе была исследована реакционная способность соединений типа феноксазина при помощи теории молекулярных орбит (ЛКАО).

Теоретические и экспериментальные результаты для электрофильного замещения и для некоторых других типов реакций одинаковы.

#### Zusammenfassung

### REAKTIVITÄT UND ORIENTIERUNGSEINFLUSS DER HETEROATOME BEI STOFFEN DES PHENOXAZINTYPUS

J. LASOVSKÝ, E. RUŽIČKA, V. ŠIMÁNEK

Es ist der Zweck dieses Beitrages eine Erläuterung der Reaktivität von Stoffen des Phenoxazintypus vermöge der Theorie von Molekularorbitalen (LCAO) zu unterbreiten. Die theoretischen und experimentellen Ergebnisse stehen dabei in absoluter Übereinstimmung. Die theoretisch reaktivsten Lagen sind für die elektrophilen Substitutionen und auch für andere Typen von Reaktionen wirklich erstrangig.