

MINISTERUL EDUCATIEI SI INVATAMINTULUI
INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA" TIMISOARA
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICA

BARRY, MAMADOU FOULA

SINTEZA SI CARACTERIZAREA UNOR AZOLI SUBSTITUITI

TEZA DE DOCTORAT

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

INSTITUTUL POLITEHNIC TIMIȘOARA	
BIBLIOTECA CENTRALĂ	
Voluntul Nr.	_____
Dulap	51 - 16

CONDUCATOR STIINTIFIC,
GEORGE OSTROGOVICH
Prof.Consult.emerit Dr. doc.
m.c. al Academiei R.S.R.

Cuprins

1. <u>Introducere</u>	1
2. <u>Chimia 2-aminobenzazolilor și a azometinelor</u>	3
2.1. Chimia 2-aminobenzazolilor	3
2.1.1. Structura și reactivitatea benzazolilor	3
2.1.2. Sinteza 2-aminobenzazolilor	4
2.1.2.1. Sinteza 2-aminobenzoxazolilor	5
2.1.2.2. Sinteza 2-aminobenzotiazolilor	7
2.1.2.3. Sinteza 2-aminobenzimidazolilor	9
2.1.3. Proprietăți fizice ale 2-aminobenzazolilor	10
2.1.3.1. Proprietăți fizice ale 2-aminobenzoxazolilor	10
2.1.3.2. Proprietăți fizice ale 2-aminobenzotiazolilor	11
2.1.3.3. Proprietăți fizice ale 2-aminobenzimidazolilor	11
2.1.4. Proprietăți spectroscopice ale 2-aminobenzazolilor	13
2.1.4.1. Spectre de infraroșu	13
2.1.4.2. Spectre de ultraviolet ale 2-aminobenzazolilor	16
2.1.4.3. Spectre de ¹ RMN ale 2-aminobenzazolilor	18
2.1.5. Proprietăți chimice ale 2-aminobenzazolilor	22
2.1.5.1. Proprietăți chimice ale 2-aminobenzimidazolilor	22
2.1.5.2. Proprietăți chimice ale 2-aminobenzotiazolilor	26
2.1.5.3. Proprietăți chimice ale 2-aminobenzoxazolilor	29
2.2. Chimia azometinelor	30
2.2.1. Structura azometinelor	30
2.2.2. Sinteza azometinelor	31
2.2.3. Proprietăți chimice ale azometinelor	33
3. <u>Contribuții originale</u>	35
3.1. Sinteza iminelor heterociclice	35
3.1.1. Sinteza și caracterizarea unor imine ale 2-amino- -benzimidazolilor 5(6)-substituiți	35
3.1.2. Sinteza și caracterizarea unor imine ale 2-amino- -benzotiazolilor, -3-amino-1,2,4-triazolilor, 2- -aminobenzoxazolului și -tiazolilor	43
3.2. Studiul protonării și comportării la hidroliză a iminelor heterociclice	56
3.2.1. Determinarea constantelor de aciditate ale unor imine heterociclice din clasa benziliden-amino- benzotiazolilor, -benzoxazolului, -benzimidazolilor, -tiazolului și -3-amino-1,2,4-triazolului	56
3.2.2. Cinetica și mecanismul reacțiilor de hidroliză al iminelor heterociclice din clasa benziliden-	

-aminobenzotiazolilor, -benzoxazolului, -benzimidazolilor, -tiazolului și -3-amino-1,2,4,-triazolului	67
3.2.2.1. Produse de reacție	80
3.2.2.2. Determinarea și calculul constantelor de viteză	71
3.2.2.3. Influența efectelor electronice și a bazicității asupra procesului de hidroliză al iminelor heterociclice	84
3.2.2.4. Influența polarității solventului asupra reacției de hidroliză a iminelor heterociclice	99
3.2.2.5. Influența temperaturii hidrolizei iminelor heterociclice	102
3.2.2.6. Concluzii	104
3.3. Calcule de orbitali moleculari prin metoda parametrizării specifice (MOSP)	104
3.3.1. Principiul metodei de calcul de orbitali moleculari prin parametrizare specifică (MOSP)	105
3.3.2. Date primare de calcul	115
3.3.3. Rezultate și discuții	117
3.3.4. Corelări dintre rezultatele calculelor de orbitali mo- leculari și caracteristicile fizico-chimice ale iminelor heterociclice	149
4. <u>Partea experimentală</u>	165
4.1. Sinteza iminelor heterociclice	165
4.1.1. Sinteza și caracterizarea unor imine ale 2-aminobenzimida- zolilor 5(6)-substituiți	165
4.1.2. Sinteza și caracterizarea unor imine ale 2-aminobenzotia- zolilor, -benzoxazolului, -tiazolului și 3-amino-1,2,4- -triazolului	167
4.2. Studiul protonării și comportării la hidroliză a iminelor heterociclice	170
4.2.1. Determinarea constantelor de aciditate ale unor imine he- terociclice din clasa benziliden-amino-benzotiazolilor, benzoxazolilor, benzimidazolilor, tiazolilor și 3-amino- 1,2,4-triazolului	170
4.2.2. Cinetica și mecanismul reacțiilor de hidroliză ale imi- nelor heterociclice din clasa benzilidenaminobenzotiazolo- lilor, -benzoxazolilor, -benzimidazolilor, tiazolului, 3-amino-1,2,4-triazolului	175
5. <u>Concluzii</u>	183
6. <u>Bibliografie</u>	187
7. <u>Anexa</u>	197

1. Introducere

Dezvoltarea spectaculoasă pe care a cunoscut-o chimia compușilor heterociclici mai ales în a doua jumătate a secolului XX este justificată atât prin interesul de natură teoretică stîrnit de acești compuși, cît și mai ales prin multiplele aplicații practice care l-au dobîndit numeroșii lor reprezentanți.

Derivații heterociclici sînt utilizați drept intermediari în sinteza organică fină, precum și compuși cu acțiune fito-farmacologică (antidăunători, medicamente, stimulatori de creștere etc.), coloranți și chiar polimeri cu aplicații speciale. Dintre compușii heterociclici, un loc important l-au dobîndit sistemele amino-heterociclice.

Iminele aminelor heterociclice sînt mai puțin cunoscute decît cele aromatice obișnuite, care au fost mult studiate datorită proprietăților de cristale lichide și folosirii lor în displeurile optoelectronice.

Iminele heterociclice din clasa azometinelor sînt substanțe cu utilizări ca sensibilizatori sau desensibilizatori fotografici completînd paleta destul de vastă de sensibilizatori din clasa coloranților cianinici.

În prezenta teză au fost sintetizate o serie de imine heterociclice și caracterizate prin proprietățile lor fizice și spectroscopice. Au fost urmărite reacțiile de protonare și hidroliză ca două procese esențiale pentru eventualele lor utilizări ca reactivi fotografici.

Cercetările experimentale au fost completate cu calcule de orbitali moleculari prin metoda Hückel cu parametrizare specifică. Pe această cale au fost explicate proprietățile fizice și chimice observate.

2. Chimia 2-aminobenzazolilor și a azometinelor

2.1. Chimia 2-aminobenzazolilor

2.1.1. Structura și reactivitatea benzazolilor

Determinarea structurii și reactivității benzazolilor a fost abordată sistematic pe baza unor studii spectroscopice /1-3/ urmărindu-se stabilirea regioselectivității în cazul reacțiilor cu agenți electrofili /4/. În seria heteroaromatică, deficiența metodelor de calcul mecano - cuantice pentru prevederea deplasărilor chimice în ^{13}C -RMN i-a condus pe Jeanine și colaboratorii săi /1/ să utilizeze o ecuație triparametrică propusă de Smith și Proulx :

$$^{13}\text{C} = aF + bR + cQ + d$$

În această ecuație se consideră că variația deplasării chimice sub influența unui substituent este funcție de un efect de câmp (F), un efect de rezonanță (R) și de efectele sterice incluse în termenul Q .

În cazul benzoxazolilor și benzotiazolilor s-au studiat compuși divers substituiți în poziția 2 și respectiv la nucleul benzoic.



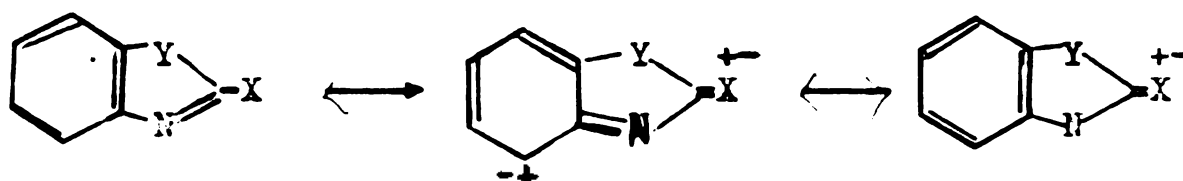
$$\text{În acest caz } Q = \frac{P}{I^3 \cdot r}$$

unde : P = polarizabilitatea legăturii C-X

I = potențialul de ionizare a X

r = distanța C-X

În urma studiului lor, autorii au arătat că în afara poziției 2, pozițiile 4 și 6 sînt cele mai influențate de natura substituentului prin efectul de rezonanță. Acest fapt se înțelege numai pe baza următoarelor formule structurale cu preponderență a formulelor cano-nice dipolare /1/.



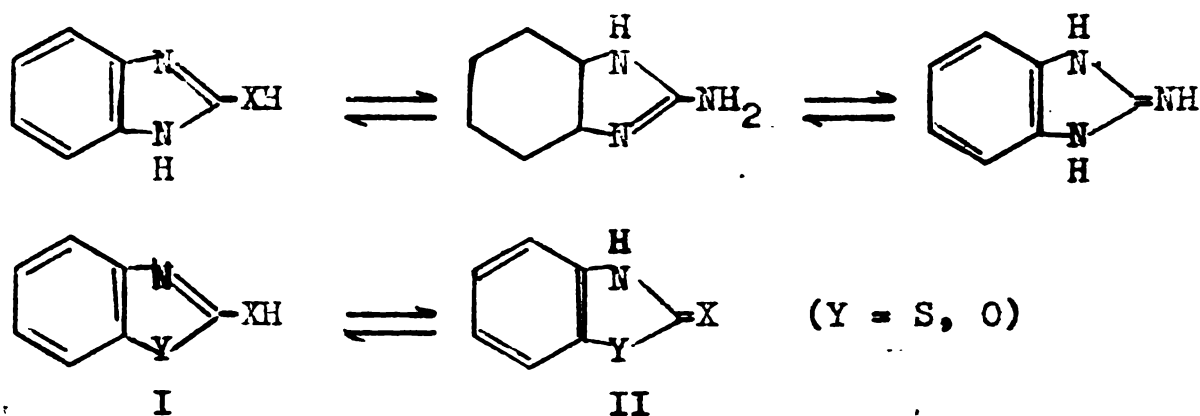
Deplasarea chimică la nivelul atomului de C-6 este singura care

depinde de cei trei factori (F, R, Q) de aceea poziția 6 este cea mai reactivă în cazul reacțiilor de substituție electrofilă. Pozițiile 4, 5 și 7 au coeficient de regresie mai puțin dependent de natura heteroatomului Y (S, O). Pentru benzoxazoli și benzotiazoli poziția 6 are același semn dar o valoare mai mare la benzoxazoli decât la benzotiazoli, ceea ce arată o interacție mult mai importantă cu substituenții din poziția 2 la benzoxazoli. Prin faptul că C₅ și C₆ sînt dependenți de Q se confirmă că acesta nu măsoară numai efectele sterice.

Reacția de nitrare a benzimidazolului conduce numai la formarea derivațiilor 5(6)-substituiți /4/.

Bromurarea 2-metilbenzimidazolului în acid acetic a fost urmărită și s-a observat formarea produsului 4-bromurat. O investigație recentă confirmă formarea și a derivațiilor 5(6)-bromurați /4/.

Pe baza acestor studii reiese evident că sistemele benzazolice posedă un centru electrofil (poziția 2) și un centru nucleofil pozițiile 5(6) sau 4. Fenomenul de tautomerie prototropică se observă atît la benzimidazoli nesubstituiți la atomi de azot, cît și la benzoxazoli și benzotiazoli, avînd în poziția 2 o grupare capabilă de a ceda un proton /1/ (SH, NH₂, OH etc.).

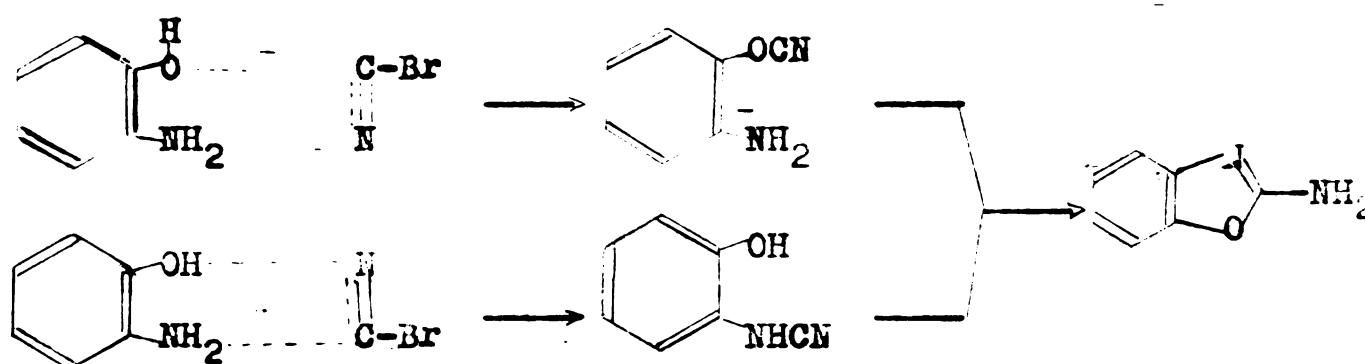


Preponderența formelor I și II depinde de starea de agregare după cum a observat J. Sam și colaboratorii studiind structura 2-aminobenzoxazolilor pe baza metodelor spectroscopice IR și UV /2/. În soluție predomină forma I și în starea solidă forma II, iar alți autori /1/ au observat că atunci cînd X este un atom de sulf sau de oxigen, atunci echilibrul este puternic deplasat spre forma II.

2.1.2. Sinteza 2-aminobenzazolilor

2.1.2.1. Sinteza 2-aminobenzoxazoliilor

o-Aminofenolii pot să se ciclizeze în prezența unor derivați ai acidului carbonic spre formarea unor cicluri 2-aminobenzoxazolice /5-11/. Fenolii substituiți în orto printr-o grupare cian se ciclizează cu amoniac /12/ pe când cei avînd o grupare funcțională tioureică în orto conduc la 2-aminobenzoxazoli prin simpla ridicare a temperaturii /5, 8, 13/. Agentul de ciclizare cel mai des utilizat este bromcianul. Pentru acest caz s-a efectuat o serie de studii cinetice după care s-a elucidat mecanismul ciclizării /14/ care pledează pentru o stare de tranziție ciclică, generînd intermediari de adicție la ambele grupări nucleofile a aminofenolului.



Se poate lucra în mediu etanolic, în mediu metanolic apos sau în soluții eterice de bromcian. Indicăm în tabelul nr. 1 de mai jos cîțiva produși sintetizați pe calea bromcianului.

Tabelul nr. 1 : 2-aminobenzoxazoli sintetizați pe calea bromcianului /7, 15, 16/

R	Randament (%)	Punct de topire (°C)	Literatura
H	25	130 - 1	/7/
5-Cl	88	182 - 3	/15/
6-Cl	83	184	/16/
5-NO ₂	-	294	/7/
5-OH	-	183 - 4	/7/
5-COOH	60	273	/15/
5-COOBu	74	186	/15/

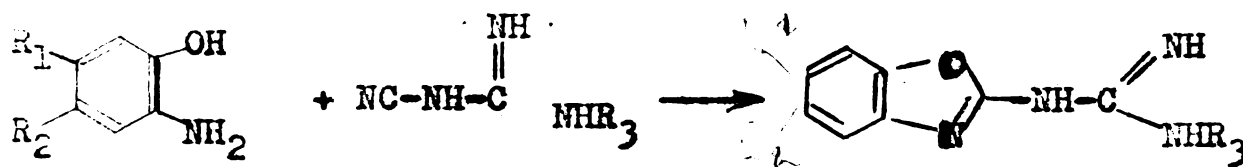
În literatură se recomandă ca benzoxazoli sintetizați în metanol apos să fie în general recristalizați din benzen sau din acetonă-apă (Tabelul nr. 2).

Tabelul nr. 2 : Benzoxazoli recristalizați din benzen sau din acetonă - apă /1/

R	Solvent de recristalizare	Punct de topire (°C)
5-F	benzen	148 - 9
5-Br	acetonă - apă	177 - 8
5-I	acetonă-apă	196 - 7
5-Me	benzen	141 - 2
5-MeO	benzen	166 - 7
7-Cl	acetonă - apă	218 - 9
4-Cl	acetonă - apă	200 - 1
5-Cl, 7-SO ₃ H	apă	300

În cadrul derivaților având mai multe grupări hidroxi și amino în orto se pot obține compuși benzo-bis-oxazolilor care sînt folosiți în fabricarea hîrtiei fotosensibile /17/

Ciclizarea aminofenolilor în prezența cianamidei, a cianguanidinei se realizează foarte ușor în mediu etanolic acidulat /16/.



Tabelul nr. 3. : Guanidinobenzoxazoli /12/

R ₁	R ₂	R ₃	Punct de topire (°C)	
			*)	**)
H	MeO	H	214	220
Cl	H	H	202	265 ^{a)}
Cl	Cl	H	250	-
H	H	iPr	-	171 ^{b)}
H	MeO	iPr	216	204
Cl	H	iPr	184	255 ^{a)}

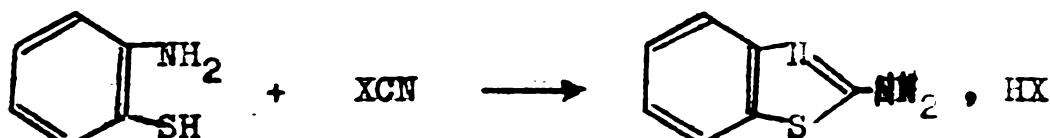
*) clorhidrat
 **) picrat

a) cu descompunere
 b) amina liberă

Compușii 2-guanidino-benzoxazolici citați mai sus au un efect tran-
chilizant pronunțat.

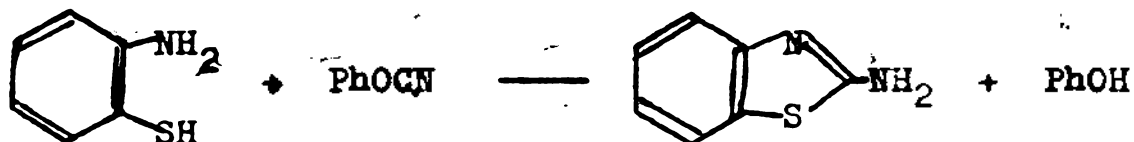
2.1.2.2. Sinteza 2-aminobenztiazolilor

o-Aminotiofenolii se ciclizează cu halogen-cian /8, 18/ cu
randament bun :

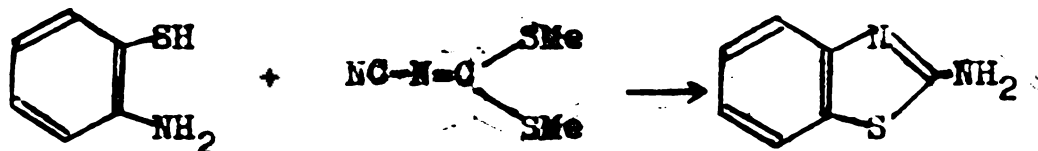


Mecanismul de reacție este același ca și în cazul o-aminofenolilor
menționați anterior.

În cazul utilizării clorcianului, bromcianului, produșii
obținuți prezintă următoarele puncte de topire : 236 - 240 (clor-
hidrat) /18/, respectiv 129 - 130°C (bromhidrat /7/. În locul ha-
logencianilor se pot utiliza drept agenți de ciclizare și cianai
de aril, cât și cianamidele. Astfel, 2-aminobenztiazolul se poate
sintetiza cu randament de 70 % din 2-aminotiofenoli și cianat de
fenil /10/.



Ciclizarea cu N-cian-imino-ditiocarbamați /19/ conduce la 2-amino-
benztiazoli cu randamente bune.



o-Cloraminele aromatice se ciclizează cu sulfocianură de
metale alcaline prin fierbere în solvenți organici timp de circa
30 minute. Prezența acizilor organici reduce considerabil timpul
de reacție /20/.

Sulfocianurarea aminelor aromatice conduce la o-aminotio-
cianați care se ciclizează spontan dând 2-aminobenztiazoli cu ran-
damente foarte bune. Agentul de rodanare cel mai des utilizat este
soluția acetică a acidului tiocianic obținută prin dizolvarea tio-
cianatului de amoniu în acid acetic glacial.

2-Aminobenztiazolii substituiți în poziția 6 se obțin din

aniline p-substituite și sulfocian. Ciclizarea aminotiocianatului se realizează în prezența bromului în acid acetic /21/.

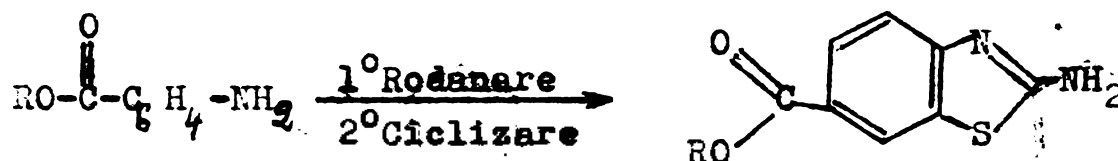
Aminele para-substituite printr-o grupare etanol-amino-N, N-dialchilată dau în general randamente mici /22/ (tabelul nr. 4).

Tabelul nr. 4. : 6-N,N-dialchiletoci-2-aminobenzotiazoli sintetizați prin tiocianatarea aminei corespunzătoare

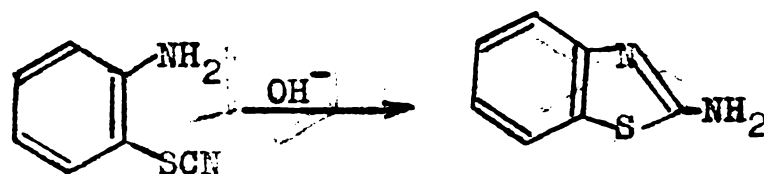
R ₁	R ₂	X	Randament (%)	* Punct de topire (°C)
Me	Me	2	4	248
PhCH ₂	PhCH ₂	2	1	212-214
Et	Et	3	23	216

* ca picrat

Ciclizarea p-aminobenzoaților prezintă randamente foarte bune de până la 95 % /23/.



o-Aminotiocianații se ciclizează la temperatura camerei cu randamente bune /24/ în prezența bazelor : (Tabelul nr. 5)



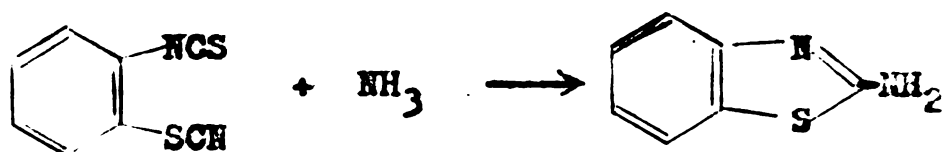
o-Nitrocianații pot fi utilizați prin reducerea lor în aniline corespunzătoare cu randamente bune, de 80 % /26, 27/. Agenți de reducere pot fi clorura stanoasă în mediu de acid clorhidric /26, 27/. Se poate folosi și staniu în acid clorhidric /28/ sau fier și acid acetic /29/. Reducerea se efectuează la cald (60-70°) timp de 2 - 20 ore (în funcție de substituenți).

O sinteză a 2-aminobenzotiazolilor se poate efectua pornind de la tiocianați având în orto o grupare izocianat /30/.

Tabelul nr. 5. 2-Aminebenziazoli sintetizați pornind de la o-aminotiocianați

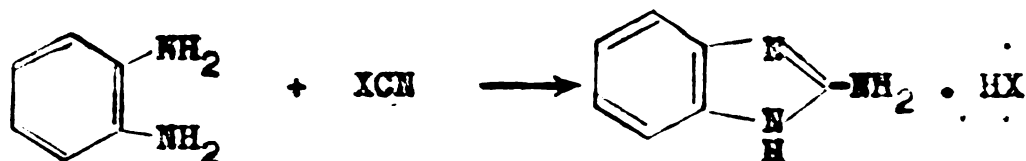
R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Punct de topire (°C)	Literatură
H	H	-COOEt	H	241	24
H	H	-OEt	H	161 - 2	24
H	H	Cl	H	198	24
Me	H	Cl	H	206	24
Me	H	H	H	136	24
CH ₃	H	Me	H	225	24, 25
H	H	SCN	H	198	24
Me	H	SCN	Me	231	24
H	Me	SCN	H	210	25
H	H	Me	H	144	25

Reacția de ciclizare are loc în prezența amoniacului :

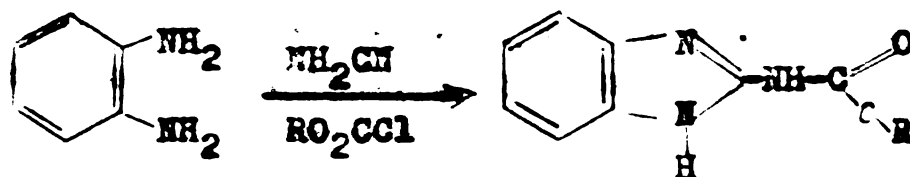


2.1.2.3. Sinteza 2-aminobenzimidazoliilor

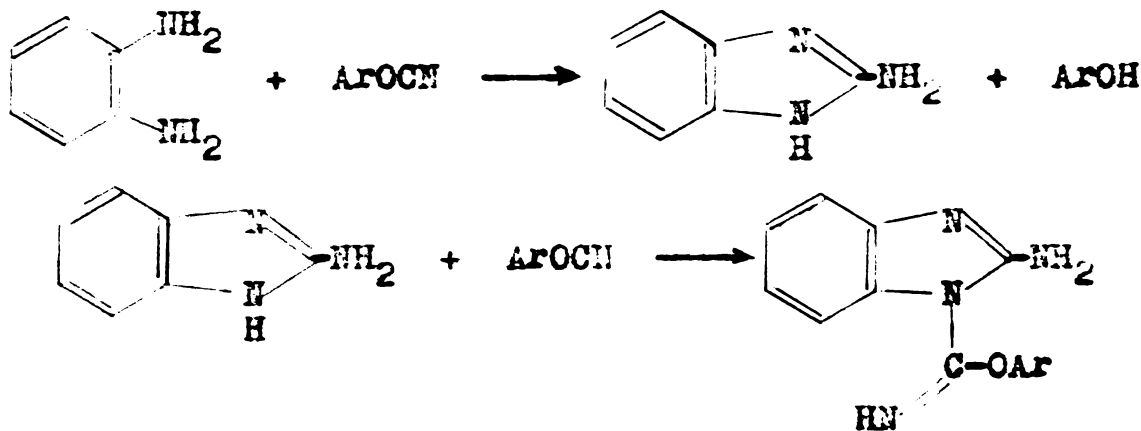
o-Fenilendiaminele se ciclizează în prezența halogencianilor, cianamidelor sau arilecianaților formându-se benzimidazoli /31/.



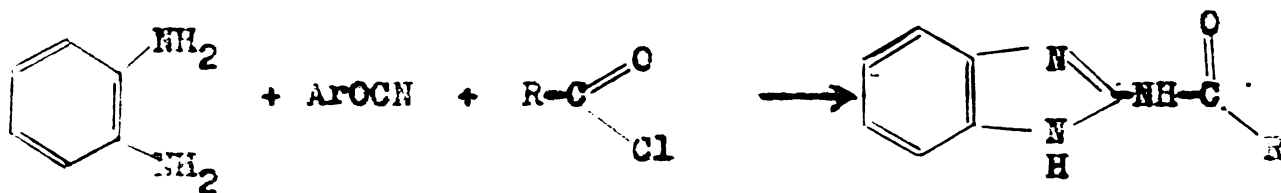
În cazul bromcianului se formează bromhidratul 2-aminobenzimidazolu-
lui, conform reacției de mai sus. Benzimidazoli cu acțiune antihel-
mintică se pot prepara pe această cale utilizând cianamida ca agent
de ciclizare, urmată de o acilare /32, 33/.



Reacția de ciclizare se efectuează în prezența cloroformiaților la temperatura de refluxare a solventului (amestec ternar : apă - etanol - acetonă) /32/. În locul cianamidei se pot folosi și sărurile sale /34/. Astfel, ortofenilen-diamina se ciclizează în prezența cloroformiatului și cianamidei de bariu cu randament de circa 64 % /34/. Reacția de ciclizare a o-fenilendiaminelor în prezența arilcianaților este binecunoscută /10/, având loc în două etape, 2-aminobenzimidazolul format neputând fi izolat ca atare, ci doar produsul său de acilare cu o a doua moleculă de arilcianat formându-se 1-a-iriloxi-iminocarbonil-2-aminobenzimidazol :



Arilcianații pot adăuga clorura de acil dând iminocloruri care pot cicliza cu orto-fenilendiamina formând 2-acilaminobenzimidazol :

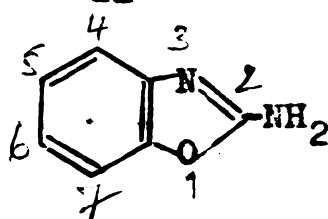


2.1.3. Proprietăți fizice ale 2-aminobenzazolilor

2.1.3.1. Proprietăți fizice ale 2-aminobenzoxazolilor

2-aminobenzoxazolul ca atare are un aspect de cristale albe (foițe) având punctul de topire la 129 - 131°C /7, 8c/. Substanța este insolubilă în apă, alcool și eter, insolubilă în soluția rece de hidroxid de sodiu în care se descompune prin ridicarea temperaturii /8c/. În tabelul nr. 6 de mai jos, prezentăm doar câțiva 2-aminobenzoxazoli /35/ caracterizați prin punctul lor de topire :

Tabelul nr. 6. :



R ^{a)}	Aspect	Punct. de topire (°C)
H	Pulbere cristalină incoloră	129 - 131
5-SO ₂ NH ₂	Pulbere cristalină galben-portocalie	229 - 234
5,7-di-NO ₂	Pulbere cristalină galben-bej	285 - 290

a) vezi și tabelele nr. 1 și 2

2.1.3.2. Proprietăți fizice ale 2-aminobenzotiazolilor

2-Aminobenzotiazolul ca atare se prezintă sub formă de cristale albe sau de foițe când se recrystalizează din apă /8d/. Substanța este solubilă în alcool, eter, cloroform și în acizi concentrați, formând săruri. 2-Aminobenzotiazolul este greu solubil în apă. Punctul de topire este cuprins între 129 - 132°C /7, 26, 34-39/. Clorhidratul 2-aminobenzotiazolului se topește între 233 - 240°C /40/ sau la 243°C /41/. Recrystalizarea produsului are loc în etanol, cloroform sau acid acetic /41-43/. Producții recrystalizate în acid acetic se prezintă sub formă de prisme albe /39/. Indicăm în tabelul nr. 7 de mai jos unele puncte de topire ai 2-aminobenzotiazolilor :

Tabelul nr. 7. : Puncte de topire ale unor 2-aminobenzotiazolilor /39/

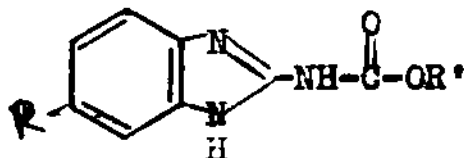
Nr. crt.	R	Punct de topire (°C)
1.	6-Cl	199 - 201
2.	6-Me	142
3.	4-Me	145
4.	6-EtO	163 - 4

2.1.3.3. Proprietăți fizice ale 2-aminobenzimidazolilor

2-Aminobenzimidazolul este o substanță cristalină albă, care se topește la 223 - 4°C /12/. Solubilitatea ei în alcool, acetonă,

apă, alcalii și acizii diluați este relativ ridicată. Substanța este greu solubilă în eter și în benzen /8a/. Haeymaekers, A.H.M. și colaboratorii au caracterizat un număr considerabil de 2-aminobenzimidazoli divers substituiți, prin punctul lor de topire /44/ (Tabelul nr. 8).

Tabelul nr. 8. : Punctul de topire ale unor derivați 2-aminobenzimidazolilor substituiți



R	R'	Punct de topire (°C)
CH ₃	CH ₃	peste 300
CH ₃ CH ₂	CH ₃	279,5
CH ₃ CH ₂ CH ₂	CH ₃	273
CH ₃ -(CH ₂) ₃	CH ₃	265
(CH ₃) ₃ -C	CH ₃	245
C ₆ H ₅ -	CH ₃	288,5

Dintre derivații 2-aminobenzimidazolici 5(6)-substituiți descriși în literatură menționăm câțiva în tabelul nr. 9, caracterizați prin punctul lor de topire.

Tabelul nr. 9. : Punctul de topire al unor 2-aminobenzimidazoli 5(6)-substituiți (/35/

R	Aspect	Punct de topire (°C)
6-CH ₃	Pulbere cristalină brun-deschis	193 - 195
6-OCH ₃	Pulbere cristalină galben închis	196 - 198
6-Cl	Pulbere cristalină alb - gălbui	165 - 166
6-NO ₂	Pulbere cristalină galbenă	115 - 118

2.1.4. Proprietăți spectroscopice ale 2-aminobenzazolilor

2.1.4.1. Spectre de infraroșu

2.1.4.1.1. Spectre de infraroșu ale sistemelor 2-amino-benzimidazolice

În lucrări de specialitate sînt des menționate benzile caracteristice ale sistemului benzimidazolic și cele ale grupării amino. Atribuirea benzilor $\nu_{C=N}$ față de cele $\nu_{C=C}$ este destul de greu de făcut, deoarece benzile corespunzătoare ale acestor vibrații apar în domenii foarte apropiate ($1650 - 1500 \text{ cm}^{-1}$) /4, 45/. În tabelul nr. 10 sînt indicate benzile caracteristice ale sistemului benzimidazolic și atribuirea lor.

Tabelul nr. 10. Benzi caracteristice ale sistemului benzimidazolic /45/

Domeniu	Atribuire
2400 - 3200	ν_{NH} legătură de hidrogen intramoleculară
3390 - 3460	ν_{NH} liber
1650 - 1500	$\nu_{C=C}$ și $\nu_{C=N}$
1400 - 1450	Vibrația de deformare în plan a scheletului
1000 - 960	Benzi de schelet (respirație) a inelului benzenic
880 - 760	Benzi de schelet (respirație) a inelului heterociclic

În tabelul nr. 11 se menționează benzile caracteristice ale sistemului heterociclic /35, 46/. În cazul acestor compuși s-au identificat de asemenea benzile de vibrație de valență simetrice și antisimetrice ale grupeii amino-. S-a observat că aceste benzi sînt influențate la modul substituiri nucleului benzimidazolic. Se observă de asemenea o corelare de tip Bellamy /46/ între aceste vibrații (Tabelul nr. 12).

$$\bar{\nu}_{NH_2}^{as} = 0,50 \bar{\nu}_{NH_2}^s + 1793 \quad r = 0,997$$

Tabelul nr. 11. Benzi caracteristice ale sistemului benzimidazolic

Substituenți	Benzi ale sistemului benzimidazolic						
- H	1560	1470	1380	1300	1000	900	790
- CH ₃	1550	1460	1380	1300	1100	920	-
- OCH ₃	1560	1460	1420	1300	1100	910	720
- Cl	1560	1455	1390	1350	1100	910	800
- NO ₂	1560	1460	1380	1280	1100	940	740

Tabelul nr. 12. Vibrații ale grupeii amino și substituenților

Substituent	NH ₂				Alte benzi			
	as	s	as	s	as	s	as	s
H	3367	3125	1165	485				
CH ₃	3300	3010	1630	495	$\nu_{CH_3}^{as}$	3000	$\nu_{CH_3}^s$	2900
CH ₃ O	3300	3015	1650	-	$\nu_{CH_3}^{as}$	3000	$\nu_{CH_3}^s$	2900
Cl	3300	3014	1650	470				
NO ₂	3455	3325	1620	-	$\nu_{NO_2}^{as}$	1500	$\nu_{NO_2}^s$	1330

2.1.4.1.2. Spectre de infraroșu ale sistemelor 2-aminobenzotiazolice

În cazul 2-aminobenzotiazolilor se poate remarcă că în domeniul 1650 - 1300 apar cel puțin 4 benzi. Aici se găsesc benzi de deformare în plan a sistemului tiazolic și cele de deformare în plan a grupării amino. Introducerea unor substituenți alchilici încarcă cu benzi domeniul 3000 - 2700 și cel de la 1650 - 1300 (tabelul nr. 13).

Tabelul nr. 13. Benzi caracteristice ale sistemelor 2-amino-benzotiazolici /39/

Substituenți	H	6-Cl	6-Me	6-EtO	4-Me
Atribuirea					
ν_{NH_2}	3400	3450	3420	3300	3410
	3280	3330	3400	3210	3340
$\nu_{\text{CH arom.}}$	3050	3130	3250	-	3070
	-	-	3120	2910	2970
	-	-	3010	-	2920
δ_{NH_2}	1650	1640	1640	1560	1630
SK arom.	1530	1540	1540	1490	1540
	1440	-	1460	1460	1450
	-	-	-	1400	1260
	1310	1320	1330	1380	-
$\delta_{\text{CH arom.}}$	1280	1280	1270	1310	1210
				1200	1200
	1110	1110	1090	1040	1050
	920	-	900	990	930
$\nu_{\text{CH arom.}}$	880	860	820	880	800
	740	810	800	850	-
	720	760	-	780	-

2.1.4.1.3. Spectre de infraroșu ale sistemelor 2-amino-benzoxazolice

2-Aminobenzoxazolul prezintă benzi la 3330 și la 3250 cm^{-1} corespunzătoare vibrațiilor de valență antisimetrice și simetrice ale grupării amino. Mai apare o bandă la 1675 care este considerată ca banda de deformare în plan a grupării amino-. În domeniul 1570 - 1320 apar patru benzi caracteristice ale scheletului benzoxazolic. La 1180 cm^{-1} apare banda corespunzătoare vibrației de valență C-N.

Tabelul nr. 14. Benzi de vibrație ale unor 2-aminobenz-oxazoli /35/

R	Benzi de schelet				δ_{CH}	δ_{CN}	schelet	δ_{CH}
H	1570	1440	1380	1320	1200	1180	990	720
5-SO ₂ NH ₂	1570	1450	1380	1320	-	1180	960	720
5,7 di-NO ₂	1570	1440	1380	1330	1220	1180	1120	730
5-SO ₃ H	1610	1440	1380	1330	1220	1180	990	720

Benzi caracteristice a grupării amino apar între 3400 - 3250 cm⁻¹.

2.1.4.2. Spectre de ultraviolet ale 2-aminobenzazolilor

2.1.4.2.1. Spectre de ultraviolet ale 2-aminobenzimidazolilor

În literatura de specialitate sînt discutate pe larg spectrele de ultraviolet ale sistemelor benzimidazolilor /45/, referitor la spectrele sistemelor 2-aminobenzimidazolice sînt doar puține date. Totuși din compararea spectrelor ultraviolete ale 2-aminobenzimidazolilor cu cel al benzimidazolului se constată că se observă aceleași caracteristici (Tabelul nr. 15). Astfel, benzimidazolul prezintă trei benzi între 243 - 280 nm care au fost atribuite în felul următor /45/ : banda de la lungimea de undă mai mică corespunde tranzițiilor în sistemul imidazolic, iar benzile de la lungimea de undă mai mare, tranzițiilor în nucleul benzenic. Așa cum se observă și din tabelul nr. 15, acidularea mediului, respectiv alcalinizarea acestuia duce la deplasări hipsocrome foarte mici.

Se remarcă, de asemenea că în aceste condiții apar și efecte hiper- și hipsocrome relativ reduse. Din spectrele U.V. ale 2-aminobenzimidazolilor -5(6)- substituți (tabelul nr. 16) rezultă că introducerea unei grupe anume în poziția 2 a sistemului benzimidazolic are efecte relativ scăzute asupra spectrului. Apare o bandă în funcție de natura substituenților la 232 - 250 nm. Intensitatea ei este comparabilă cu cea din spectrul benzimidazolului. Doar în cazul 5(6)- nitro-2-aminobenzimidazolului apare un

efect hipocrom destul de important ($\log \epsilon = 4,13$).

Tabelul nr. 15. Spectre de U.V. ale 2-aminobenzimidazolilor
5(6)-substituiți /46/

R	Mediu	$\lambda_1(\lg \epsilon)$	$\lambda_2(\lg \epsilon)$	$\lambda_3(\lg \epsilon)$
H	MeOH	242(3,78)	283(3,85)	
	+HCl		275(3,86)	280(3,84)
	+NaOH	242(3,91)	282(3,93)	
CH ₃	MeOH	245(3,76)	288(3,86)	
	+HCl		281(3,90)	287(3,86)
	+NaOH	245(3,83)	290(3,88)	
CH ₃ O	MeOH	243(3,73)	295(3,88)	
	+HCl		291(3,91)	
	+NaOH	245(3,81)	291(3,92)	
Cl	MeOH	250(3,80)	292(3,92)	
	+HCl		279(3,93)	
	+NaOH	251(3,84)	293(3,94)	
NO ₂	MeOH	232(4,13)	258(4,04)	
	+HCl	235(4,134)	307(3,88)	

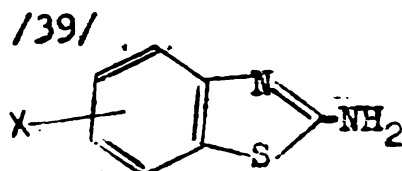
Introducerea în poziția 1 a unei grupări iminofenoxi-carbonil ($\text{phO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$) nu duce la modificarea spectrului de U.V. față de sistemul nesubstituit /46/. Se constată doar o ușoară deplasare batocromă a maximumului de absorbție de la lungimea de undă mai mică, corespunzătoare sistemului imidazolic. Efectele modificării pH-ului soluțiilor asupra spectrelor de U.V. ale 2-aminobenzimidazolilor sînt de asemenea reduse.

2.1.4.2.2. Spectrele de U.V. ale 2-aminobenzotiazolilor

Spectrele de U.V. ale 2-aminobenzotiazolilor (Tabelul nr. 16) sînt asemănătoare cu cele ale 2-aminobenzimidazolilor prin faptul că apar în general două benzi, una în jur de 260 - 270 nm și alta în jur de 220 - 230 nm. Ambele benzi sînt de intensitate ridicată ($\log \epsilon > 4,0$).

485.938
351 G

Tabelul nr. 16. Spectre de U.V. ale 2-aminebenztiazolilor



R ^{a)}	λ_1 (lg ϵ)	λ_2 (lg ϵ)	λ_3 (lg ϵ)
H	293	261	222
6-Cl	-	267(4,16)	224(4,55)
6-EtO	-	267(4,12)	221(4,51)
4-Me	-	265(4,07)	226(4,50)
6-Me	-	264	233

a) Spectrele sînt efectuate în MeOH

2.1.4.2.3. Spectrele de U.V. ale 2-aminobenzoxazolilor

Se constată din exemplele de spectre U.V. ale unor 2-aminobenzoxazoli (Tabelul nr. 17) că ei sînt similari cu cei din 2-aminobenzimidazoli și din 2-aminobenzotiazoli. În spectrele 2-aminobenzoxazolilor apar două maxime de absorbție, una în jur de 240 nm și alta în jur de 275 nm. Extincția primei benzi este în general mai ridicată decît cea a celei de-a doua cu excepția compusului substituit în 5 printr-o grupare sulfonică (HSO_3^-) care însă, precum rezultă și din examinarea spectrului de RMN are o structură amfionică (Tabelul nr. 17).

2.1.4.3. Spectre de ^1H -RMN ale 2-aminobenzazolilor

2.1.4.3.1. Spectre de ^1H -RMN ale 2-aminobenzimidazolilor

Spectrele de ^1H -RMN ale sistemelor benzimidazolice sînt pe larg descrise în literatura de specialitate. Astfel, benzimidazolul ca atare prezintă cei patru protoni din nucleul benzenic al benzimidazolului ca multiplet de tip AA'BB' în locul sistemului ABCD de așteptat, ceea ce se explică prin echivalența magnetică a protonilor din pozițiile 4 și 7, respectiv 5 și 6 /45/.

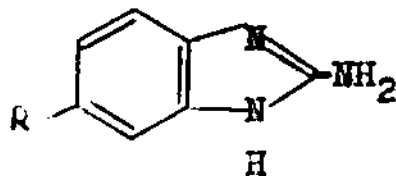
Tabelul nr. 17. Spectre de U.V. ale 2-aminobenzoxazoliilor
/35/

Compus R	Solvent	λ_1 (lg ϵ)	λ_2 (lg ϵ)
H	MeOH	240(4,04)	280(3,76)
	+HCl	228(4,04)	271(3,76)
	+NaOH	240(4,28)	278(3,93)
5- H_2NO_2 S	MeOH	250(4,04)	289(3,78)
	+HCl		278(3,75)
	+NaOH	247(4,29)	285(4,06)
5- HO_3S	MeOH	246(3,95)	285(3,64)
	+HCl		276(3,64)
	+NaOH	246(4,18)	283(3,92)
5,7-dinitro	MeOH	236(4,11)	262(3,89)
	+HCl	235	260(3,86)
	+NaOH		270(3,98)

Introducerea grupării aminice primare în poziția 2 a sistemului benzimidazolic nu perturbă echivalența magnetică a protonilor aromatici din nucleul benzenic și în consecință aceștia apar tot ca multiplet AA'BB'.

Gruparea aminică și iminică apare împreună cu cea a sistemului imidazolic ca singlet larg la 5,7 - 6,5 ppm. Substituirea sistemului benzenic conduce la apariția celor trei protoni aromatici sub forma unui multiplet de tip ABC.

Tabelul nr. 18. Spectre de ^1H -RMN ale 2-aminobensimidazolilor 5(6)-substituiți



$R^{a)}$	Semnal (ppm)	Cuplaj	Integrală	Atribuire
H	7,7	d	2 H	$H_4 + H_7$
	7,26	d	2 H	$H_5 + H_6$
6-Me	6,6 - 6,90	m	3 H	3 H arom
	6,25 ^{b)}	s	3 H	$\text{NH}_2 + \text{NH}$
	2,2	s	3 H	CH_3
6-MeO	6,40 - 7,30	m	3 H	3 H arom
	5,99 ^{b)}	s	3 H	$\text{NH}_2 + \text{NH}$
	3,7	s	3 H	CH_3
6-Cl	6,8 - 7,20	m	3 H	3 H arom
	5,75 ^{b)}	s	3 H	$\text{NH}_2 + \text{NH}$
6-NO ₂	7,1 - 8,4	m	3 H	3 H arom
	6,5 ^{b)}	s	1 H	NH
	5,88 ^{b)}	s	2 H	NH_2

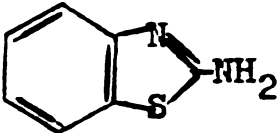
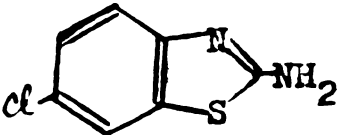
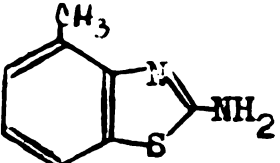
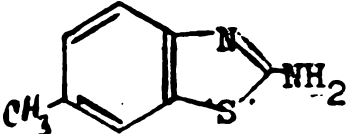
a) în acetonă - d_6 /45, 46/

b) semnale care dispar prin tratare cu D_2O

2.1.4.3.2. Spectre de $^1\text{H-RMN}$ ale 2-aminobenzotiazolilor

Este de așteptat ca spectrele de $^1\text{H-RMN}$ ale 2-aminobenzotiazolilor să fie destul de complicate în domeniul protonilor aromatici puternic cuplați cât și a semnalului grupării aminice primare, care fiind legată de un atom de carbon purtător a doi atomi mai electronegativi este mai dezecranată decât gruparea aminică primară obișnuită. În tabelul nr. 19 sînt redată deplasările chimice ale protonilor unor 2-aminobenzotiazoli.

Tabelul nr. 19. Spectre de $^1\text{H-RMN}$ ale unor 2-aminobenzotiazoli /39/

Compus	Semnale	δ (ppm)
 a)		7,3(NH ₂); 7,66(H ₄); 7,17(H ₅); 7,04(H ₆); 7,48(H ₇)
 b)	δ_{NH_2} + multiplet ABC:	7,6 ; 7,5; 7,4; 7,2
	δ_{NH_2} + multiplet ABC:	7,4 ; 7,0 ; 6,8 ; 6,7
	δ_{CH_3} 2,4 ; δ_{NH_2} 5,6 ; multiplet ABC :	7,1 ; 7,4

a)
b)

2.1.4.3.3. Spectre de $^1\text{H-RMN}$ ale 2-aminobenzoxazolilor

Efectul puternic atrăgător de electroni deplasează semnalul grupării aminice primare spre cîmpuri mai joase. Acest efect se manifestă mai pregnant dacă pe nucleoul benzenic sînt greași substituenți atrăgători de electroni (compusul 4 din Tabelul nr. 20). Pentru compusul 3 (R = NO₂S-) spectrul RMN poate fi înțeles doar dacă

se admite o structură amfionică a acestui derivat.

Tabelul nr. 20. Spectre de $^1\text{H-RMN}$ ale 2-aminobenzoxazolilor /35/

Cumpus R	δ ppm
-H	6,05(NH ₂) 7,7 - 7,22 m ABC
5-H ₂ NO ₂ S-	6,47 - 6,3 l(NH ₂) 6,75 - 7,02 l(NH ₂) 7,67 - 7,22 m ABC
5-HO ₃ S	5,87 - 6,5 l(NH ₂ + NH) 7,5 - 7,75 m ABC
5,7 dinitro	7,6 - 7,7 l(NH ₂) 8,1 - 8,55

2.1.5. Proprietăți chimice ale 2-aminobenzazolilor

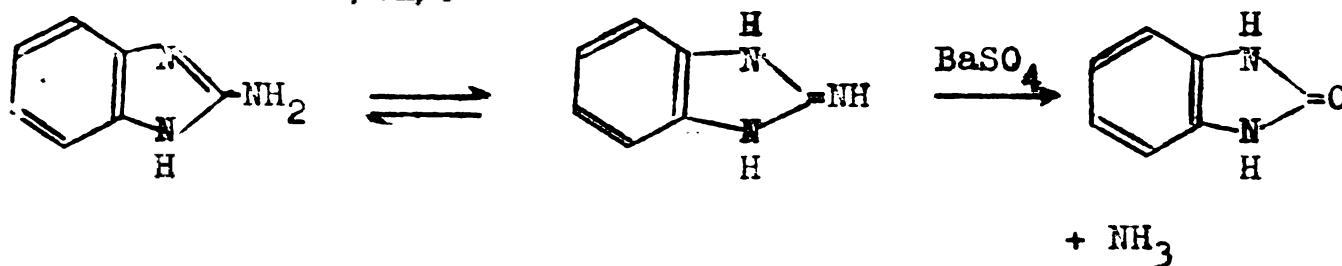
2.1.5.1. Proprietăți chimice ale 2-aminobenzimidazolilor

2.1.5.1.1. Bazicitatea

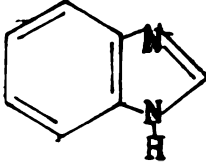
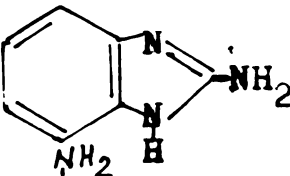
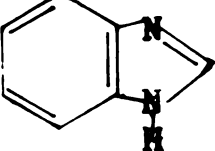
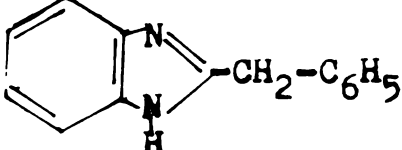
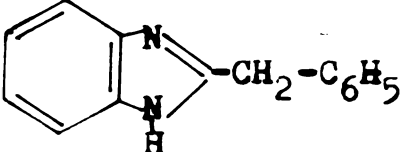
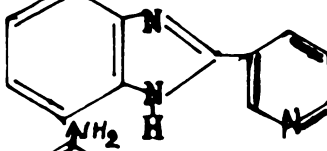
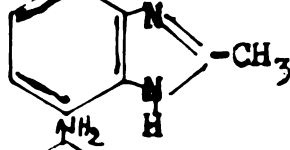
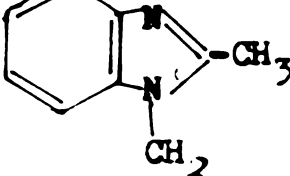
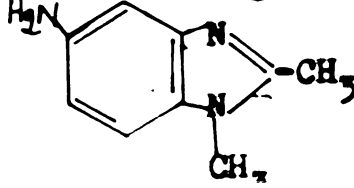
Benzimidazolul ca atare este mai bazic decât benziazolul sau benzoxazolul. Acest caracter mai bazic se datorează conjugării mai avansate la benzimidazol decât la celelalte sisteme. Deci introducerea în poziția 2 a unei grupări cu caracter donor de electron mărește bazicitatea sistemului mai ales când substituentul din 2 poate realiza o conjugare mai avansată cu acești atomi de azot. Astfel 2-aminobenzimidazolilor substituiți în poziția 2 s-a efectuat determinarea constantelor de disociere pe calea spectrofotometrică - U.V. /47/. S-a observat că există o influență a substituenților asupra constantelor de disociere (Tabelul nr. 21) sub forma unei corelări lineare de tip Hammet.

2.1.5.1.2. Hidroliza

În prezența unei soluții de barită apoase la temperatura de 180 - 190°C, 2-aminobenzimidazolul hidrolizează formând benzimidazol-2-onă, o uree ciclică /8a/.



Tabelul nr. 21. Constante de aciditate și de bazicitate ale unor sisteme benzimidazolice

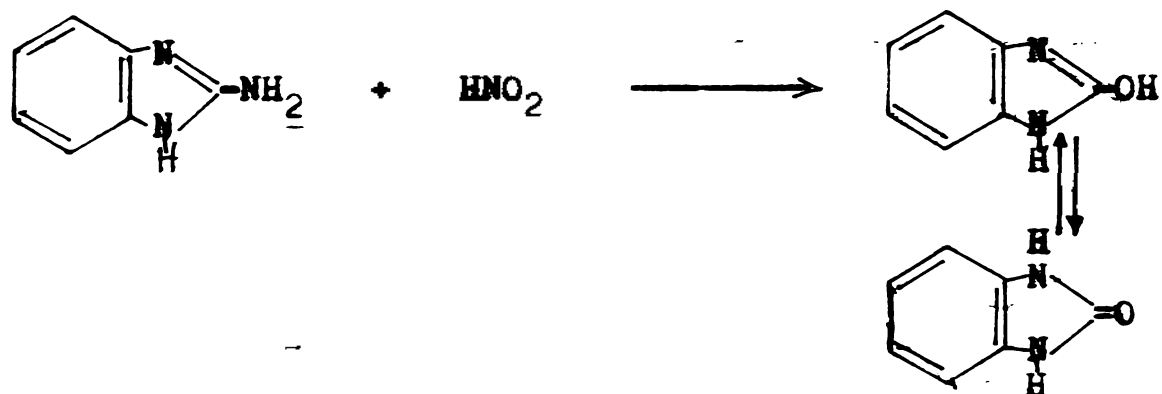
Compusul	Constante de	
	bazicitatea ^{b)} pK_b	aciditate pK_a
	-	5,53 ^{a)} , b)
	-	7,51 ^{a)}
	8,7	-
	8,6	-
	7,6	-
	12,0	-
	8,1	-
	-	6,66 ^{b)}
	-	7,00 ^{b)}

a) /48/

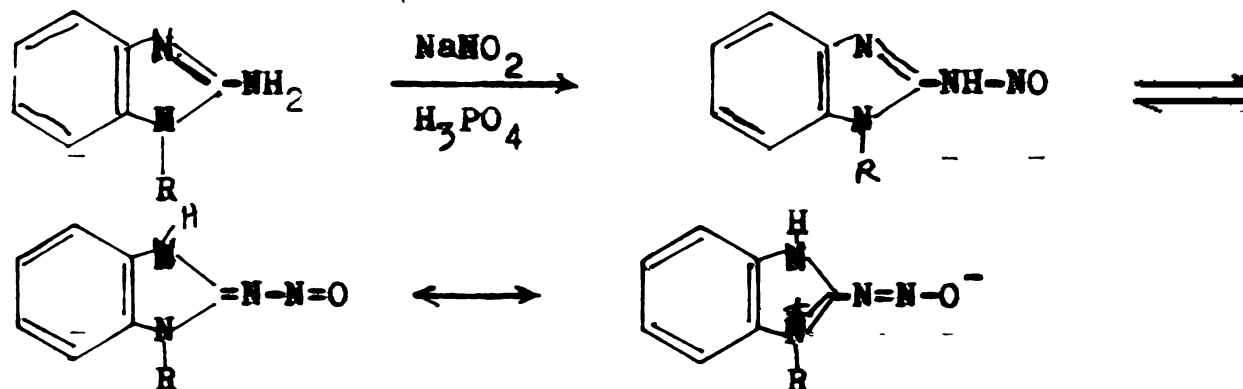
b) /49/

2.1.5.1.3. Diazotarea

Datele de literatură cu privire la diazotarea 2-aminobenzimidazolilor sînt destul de contradictorii. Astfel în /8b/ se susține că 2-aminobenzimidazolul reacționează similar aminelor alifatiche primare.

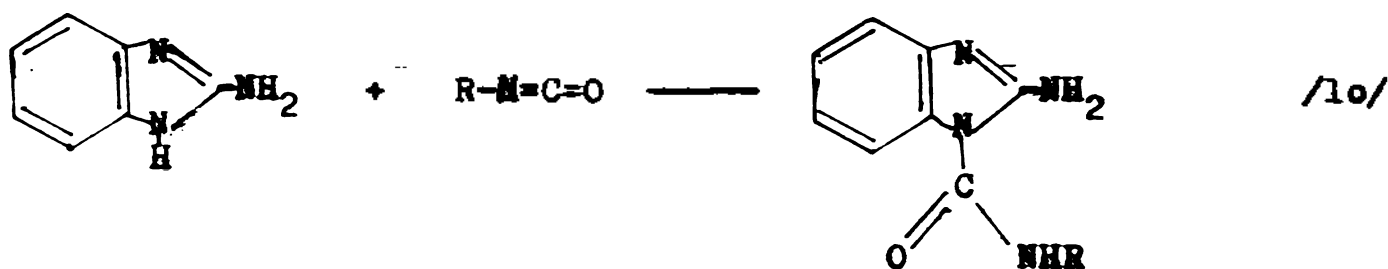


De^mpotrivă, în /50/ se arată că 2-aminobenzimidazolul formează N-nitrozoderivați stabiliizați prin conjugare :

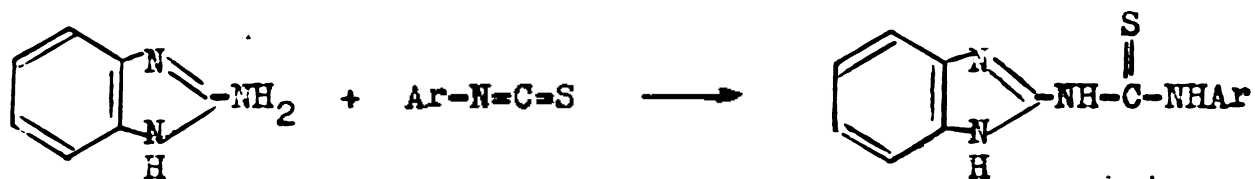


2.1.5.1.4. Acilarea

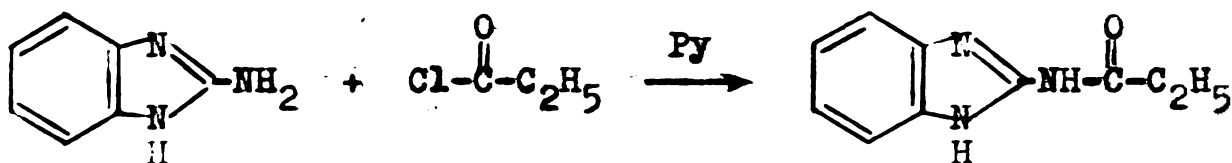
Ca agenți de acilare pot fi utilizați derivații acizilor carboxilici (cloruri acide, anhidride), ai acidului carbonic (cloroformiați, cloruri de carbamoil, cianați de aril, izocianați de alchil și de aril, halogen-cianați). Față de acești agenți electrofili reactivitatea grupei aminice endo- și respectiv exociclice se diferențiază net. Astfel, cu majoritatea acestor compuși, la temperatură joasă se obțin derivați endoacilați ce par favorizați cinetic. Astfel, spre exemplu :



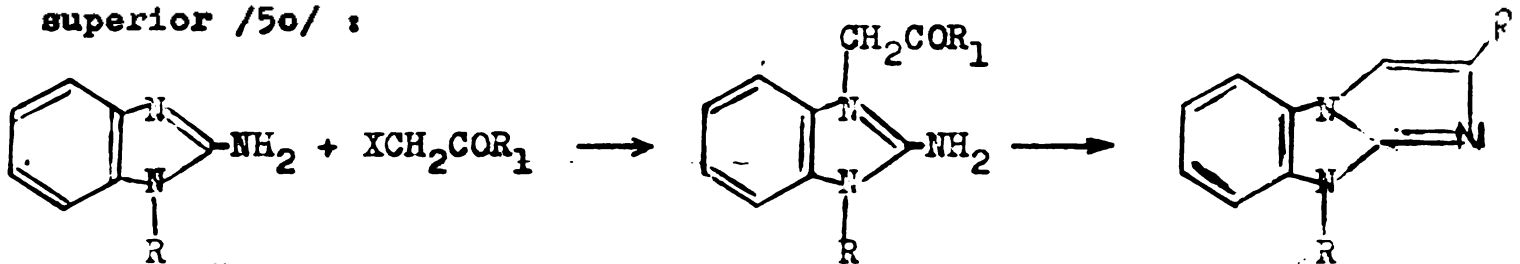
La temperaturi mai ridicate acești derivați se transformă în compuși exociclici mai stabili termodinamic printr-un mecanism intermolecular. Dacă se utilizează izotiocianați se obțin doar produși exotio-ureici /51/ :



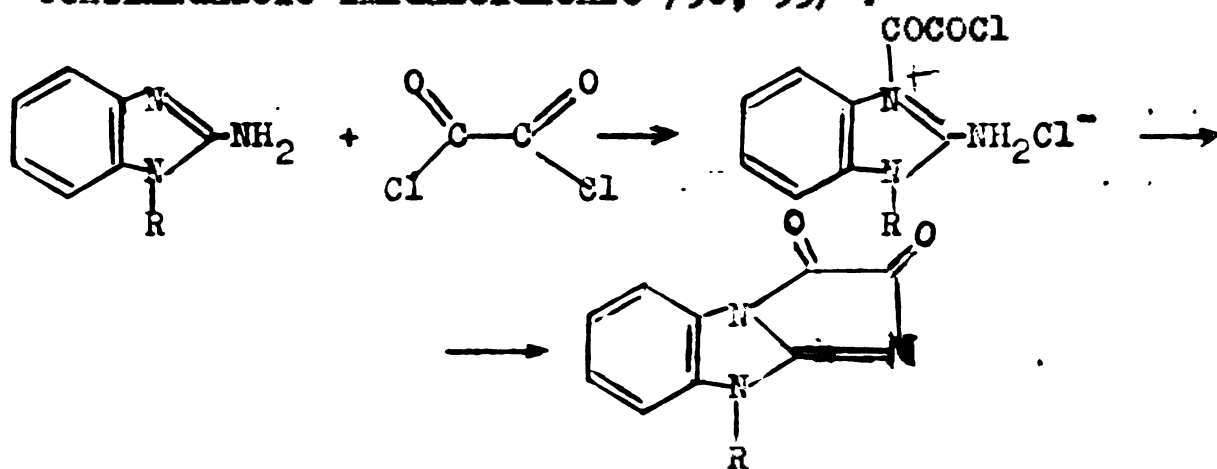
În prezența clorurii de acil reacția decurge la atomul de azot exociclic când reacția este efectuată în piridină /52/ :



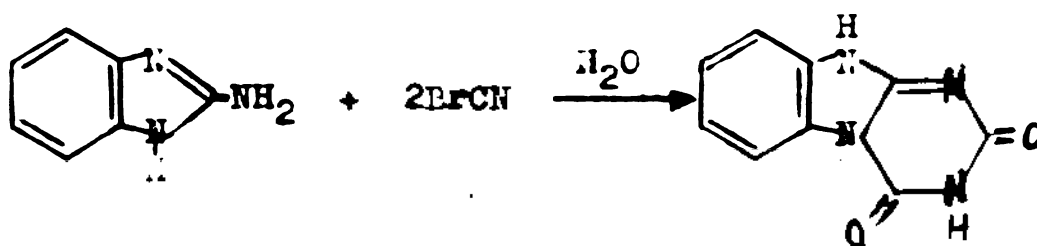
Uneori reacțiile de acilare pot să conducă și la sisteme condensate superior /50/ :



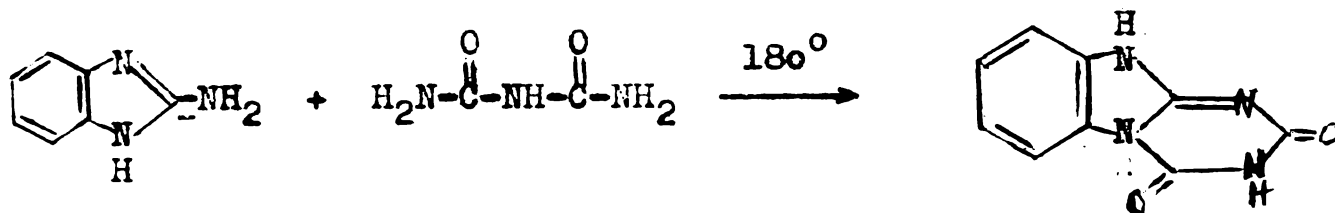
Similar, utilizând diclorura acidului oxalic se obține un sistem benzimidazolo-imidazolidonic /50, 53/ :



În prezența bromcianului, 2-aminobenzimidazoli se ciclizează în mediu apos basic /8a/ :

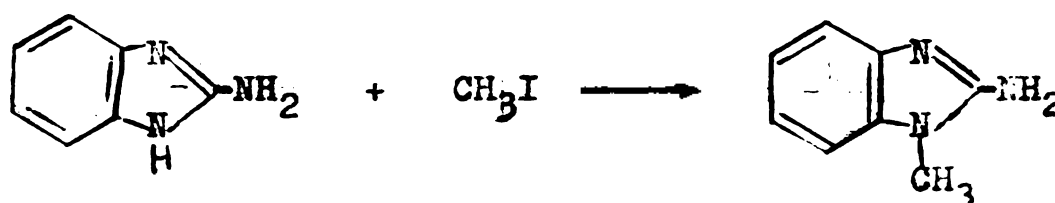


Reacția de ciclizare are loc la temperatura de 180° /8a/ conducând la o biuree :



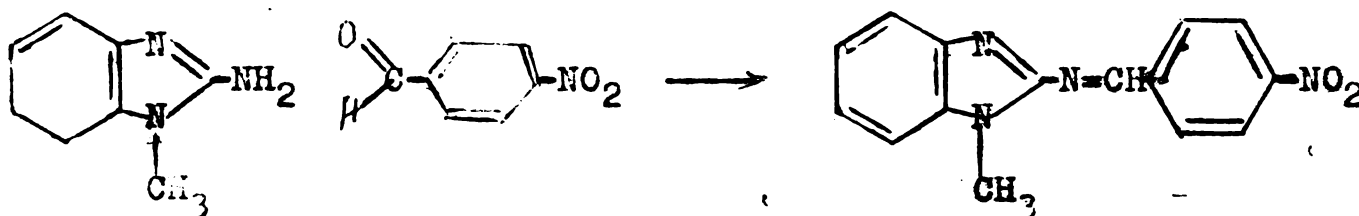
2.1.5.1.5. Alchilări

2-Aminobenzimidazolul reacționează în poziția 1, dând produși N-alchil derivați /54/ :



2.1.5.1.6. Condensări cu aldehide

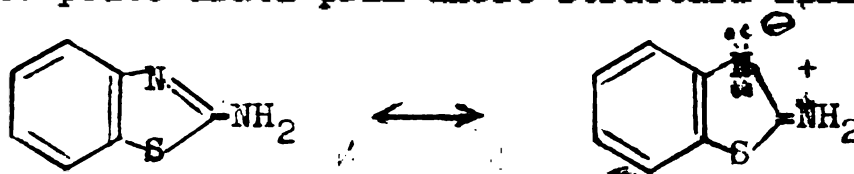
Prin refluxarea în etanol, 1-metil-2-aminobenzimidazolul se condensează cu paranitrobenzaldehida dând o azometină cristalină galbenă numită para-nitro-benziliden -1-metil-2-aminobenzimidazol /56/.



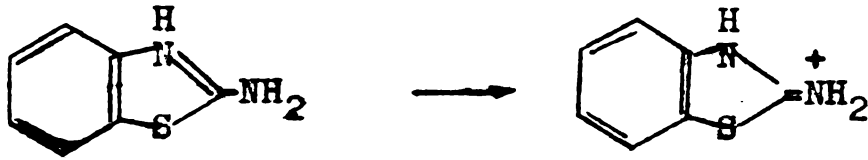
2.1.5.2. Proprietăți chimice ale 2-aminobenzotiazolilor

2.1.5.2.1. Caracterul acido-bazic

Majoritatea reacțiilor chimice ale 2-aminobenzotiazolilor substituiți în poziția 6 sînt cele care se referă la caracterul bazic a grupării amino. Efectul ~~paternic~~ atrăgător de electroni a nucleului benzotiazolic pe gruparea amino reduce considerabil densitatea de sarcină la azotul aminic făcîndu-l mai puțin bazic. Acest fapt se poate arăta prin unele structuri lîmite /57/ :

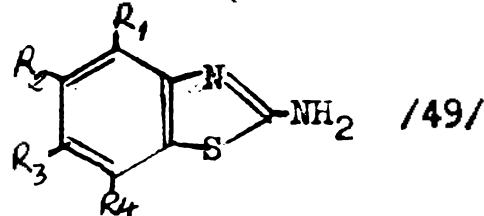


Prin protonarea în mediu acid se formează un cation stabilizat prin conjugare iar atacul nucleofil are loc în 2.



Bazicitatea unor 2-aminobenzotiazoli substituiți s-a determinat experimental prin metoda titrării potențimetrice /49/ (Tabelul nr. 22

Tabelul nr. 22. Bazicitatea unor 2-aminobenzotiazoli



R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	pKa
H	H	H	H	4,3 - 4,48
H	OCH ₃	H	H	4,29
H	H	OCH ₃	H	4,50
CH ₃	H	H	H	4,7
H	CH ₃	H	H	4,6
H	H	CH ₃	H	4,6
H	H	H	CH ₃	4,25 - 4,3

În același timp gruparea aminică a 2-aminobenzotiazolilor prezintă și un caracter slab acid, care se poate manifesta numai față de baze puternice, cum ar fi de exemplu față de sodiu.

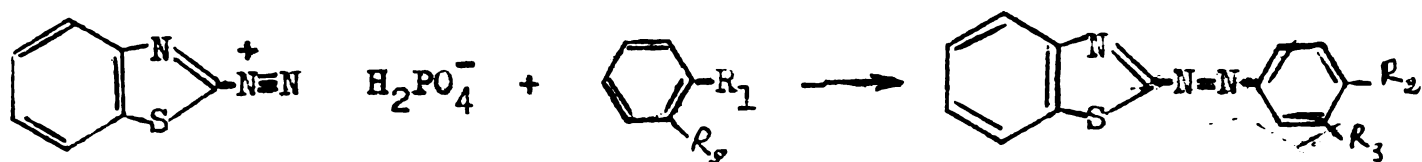


Anionul format se stabilizează prin conjugare :

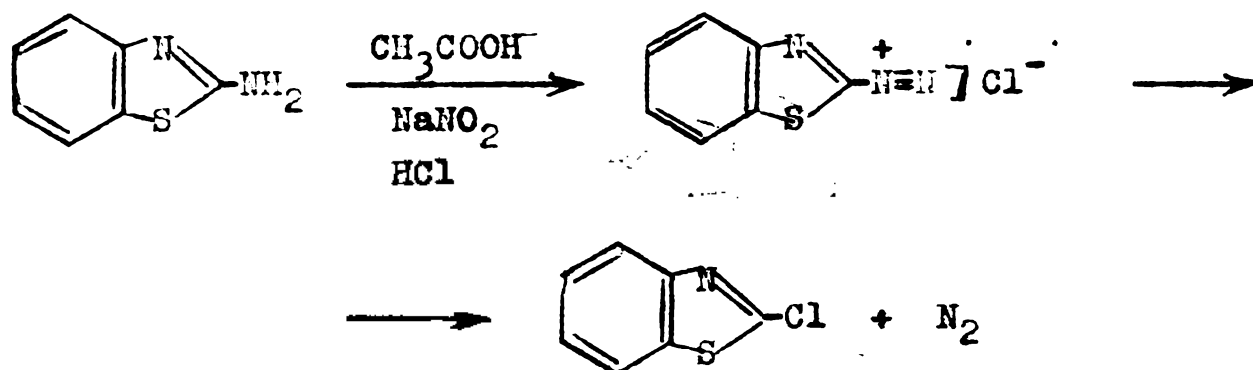


2.1.5.2.2. Diazotarea

Datorită bazicității reduse în comparație cu aminele aromatice, diazotarea decurge greu, dar se poate efectua în prezența acidului fosforic sau acidului sulfuric /58/. Interesul reacției rezidă în posibilitatea cuplării cu o componentă potrivită în vederea obținerii unor azo-coloranți :

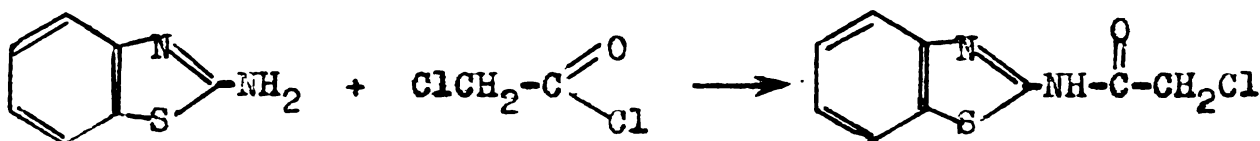
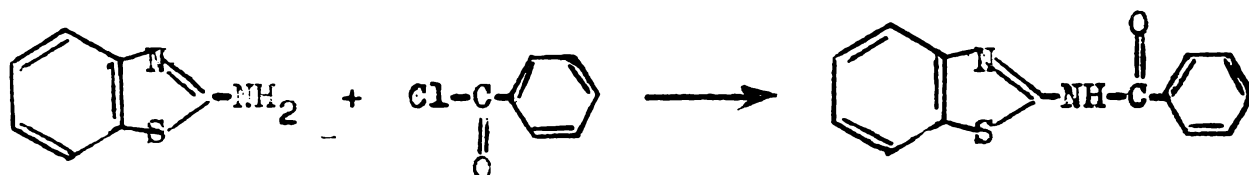


Sarea de diazoniu este instabilă și reacționează cu nucleofili, eliminând azotul /59/ :

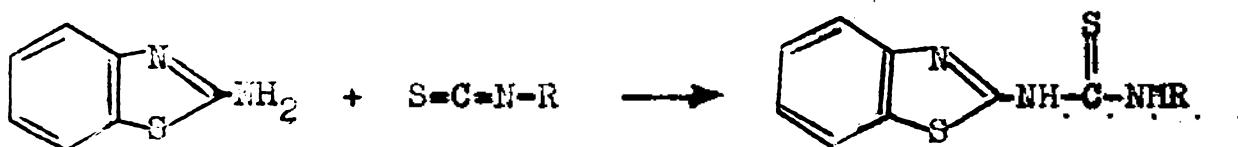
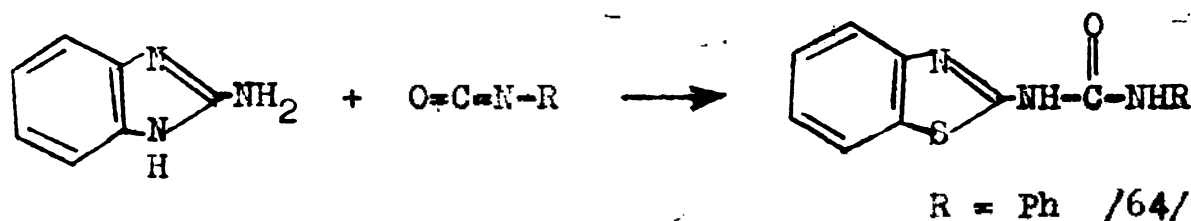


2.1.5.2.3. Acilarea

În prezența clorurii de acil, 2-aminobenzotiazolul se poate acila formând 2-acilaminobenzotiazolul /60, 61/ :



În mod similar reacționează derivații acidului carbonic (izocianati și izotiocianati) dând astfel ureei respectiv tioureei /62-64/ :

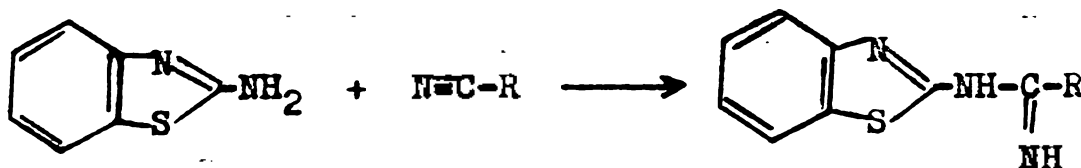


/62, 63/

2.1.6.2.4. Reacția cu nitrili

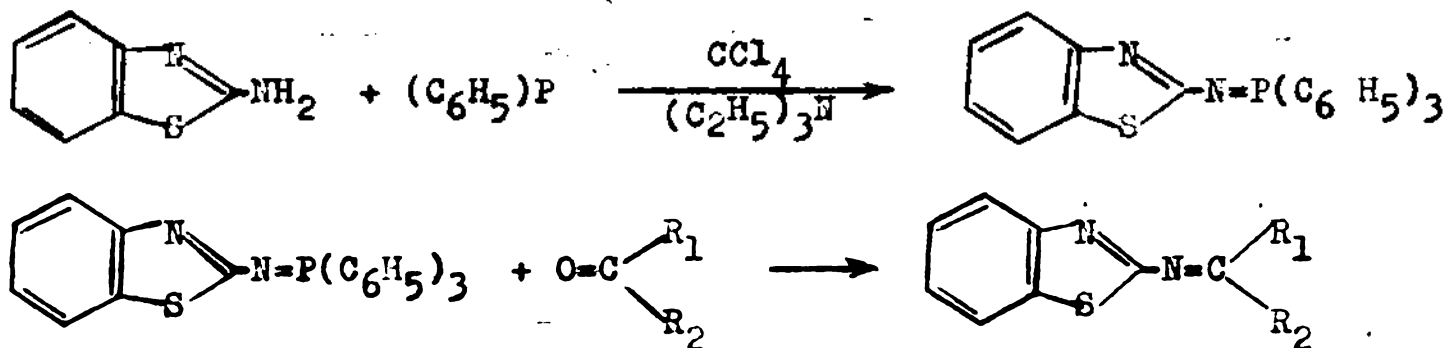
2-Aminobenzotiazolul se adăunează la nitrili, obținându-se

amidine : /65/



2.1.5.2.5. Condensări cu compuși carbonilici

Reacția poate avea loc pe calea iminofosforanilor /66, 67/ sau prin condensare directă /67, 68/. În primul caz iminofosforanul este obținut pornind de la 2-aminobenziazol în prezența pentafenilfosforului. Iminofosforanul astfel obținut reacționează cu compuși carbonilici dând un imino-derivat /67/ :



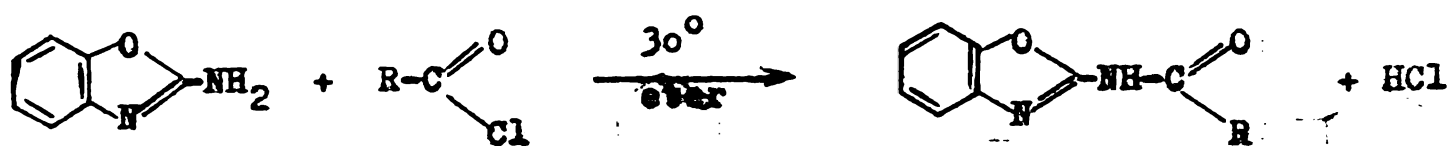
2.1.5.3. Proprietăți chimice ale 2-aminobenzoxazoliilor

2.1.5.3.1. Bazicitatea

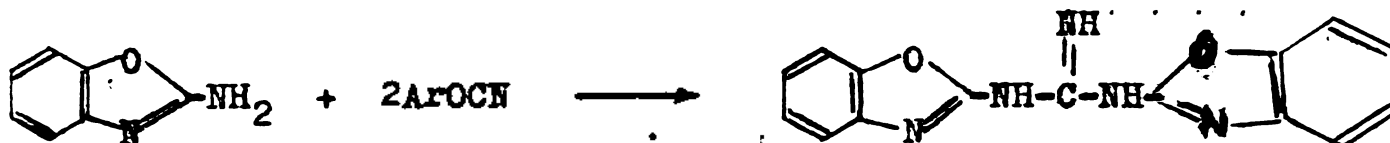
Benzoxazolul cu un $\text{PKa} = -0,5$ /48/ este cel mai puțin bazic față de benziazoli ($\text{PKa} = 1,2$) /48/ și față de benzimidazoli ($\text{PKa} = 5,53$) /48/. Este deci de așteptat ca 2-aminobenzoxazolul $\text{PKa} = 3,70$ /48/ să fie ceva mai puțin bazic decât omologii săi benzazolic studiați anterior. În prezența bazelor ciclul heterociclic se deschide, ceea ce arată ușurința cu care se realizează atacul nucleofil la atomul de carbon C-2 foarte pozitivat. Reactivii electrofili reacționează în poziția 6 a sistemului benzoxazolic /1/. În majoritatea cazurilor, reacțiile cele mai interesante ale 2-aminobenzoxazoliilor sînt cele care se referă la gruparea amino.

2.1.5.3.2. Acilarea

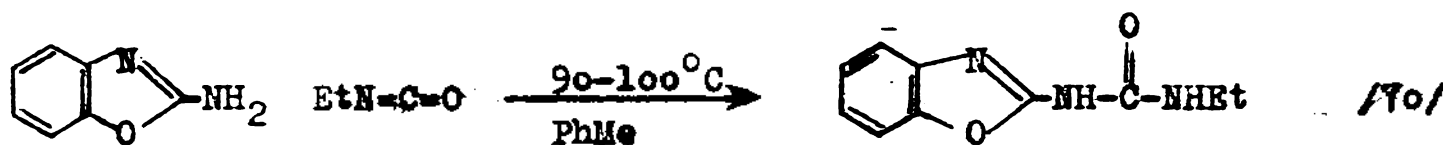
Reacțiile de acilare conduc la formarea unor amide /69/ :



De asemenea este interesant de semnalat reacția dintre 2-aminobenzoxazolul și arilcianații, care dă o guanamidină /10/ :

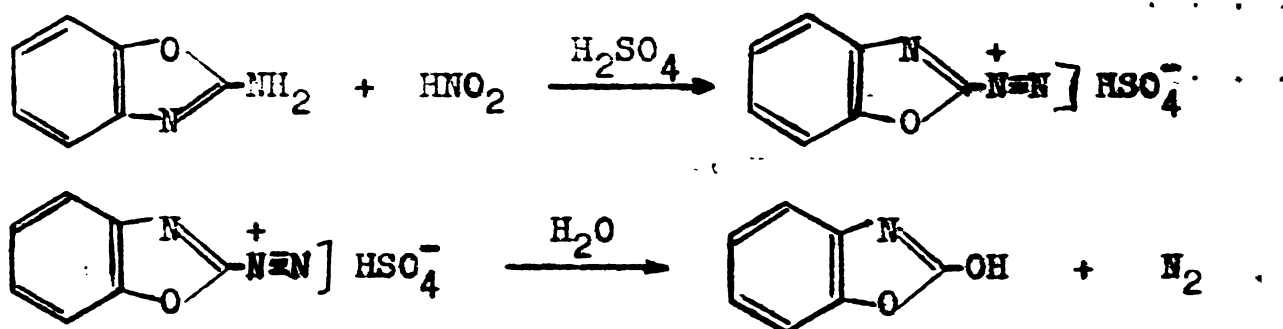


Izocianații formează urzei conform cu reacția următoare.:



2.1.5.3.3. Diazotarea

Sarea de diazoniu a 2-aminobenzoxazolului este foarte instabilă. Prin descompunerea ei se obține un 2-hidroxi derivat al benzoxazolului /71/



2.2. Chimia azometinelor

2.2.1. Structura azometinelor

Azometinele sînt compuși care conțin în scheletul lor de bază o legătură dublă $-\text{CH}=\text{N}-$. În majoritatea cazurilor, puntea azometinică unește două nuclee arilice divers substituie. În funcție de natura substituenților se observă o delocalizare din ce în ce mai avansată a electronilor π ai dublei legături care în general sînt ceva mai mult atrași către atomul de azot decît cel de carbon. Concomitent cu localizarea electronilor π între acești doi atomi se pune problema planarității sistemelor azometinice /72-74/.

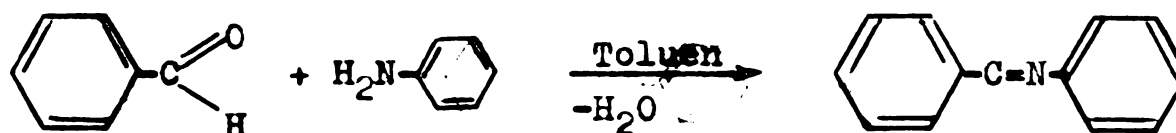
Substituenții din nucleeele aromatice grefate la sistemul azometinic joacă un rol important în repartizarea densităților de sarcină la nivelul punții azometinice :



Substituenții R' donori de electroni favorizează polarizarea legăturii C=N iar cei atrăgători o defavorizează. Un efect contrar îl va prezenta în mod evident substituenții R.

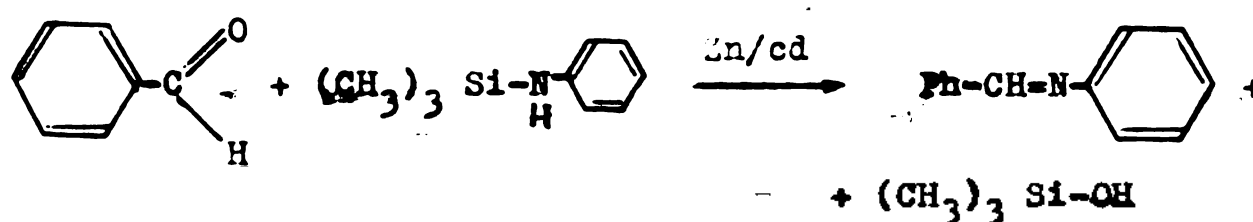
2.2.2: Sinteza azometinelor

Condensarea aminelor primare aromatice cu aldehide aromatice este de mult cunoscută din cauza unor aplicații în industria cristalelor lichide, în industria coloranților și a medicamentelor. Sintezele care implică aminele heteroaromatice sînt mai puțin cunoscute și de aceea ne vom referi la metode de sinteză ale benzilidenanilinelor pentru a aborda sinteza ariliminilor heteroaromatice. Reacția de sinteză are loc prin refluxarea unui amestec de reactanți în solvenți organici (etanol, toluen, benzen, dioxan etc.). În toate cazurile, îndepărtarea apei este importantă pentru stabilitatea produselor de condensare.

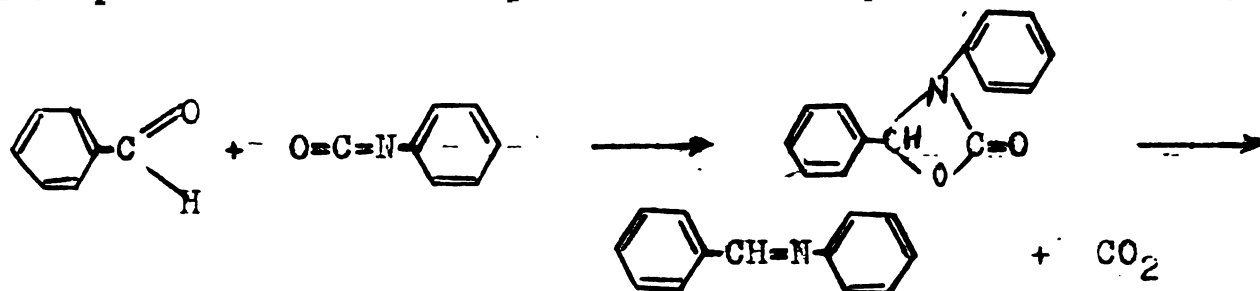


Reacția de condensare poate fi catalizată prin acizi, ca de exemplu acidul acetic /75, 76/, sau prin acidul toluensulfonic în cazul iminelor heteroaromatice /56, 64-66/.

Aldehidele aromatice reacționează cu silazani și cu sililamine în prezența ZnCl₂ sau Zn/cd pentru a da imine. Reactanții sînt încălziți timp de 40 ore la 165°, randamentele fiind de 80 % /77/ :



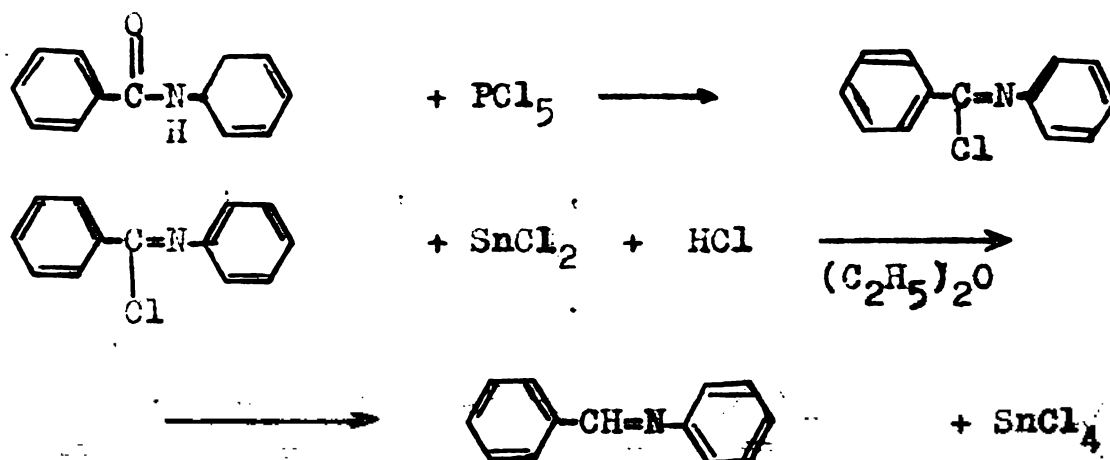
Izocianatii reacționează cu compușii carbonilici în solvenți, sau la simpla încălzire a componentelor se obțin azometine /78/ :



De asemenea o reacție similară are loc cu sulfinațderivații, conducând la imine, urmată de degajarea dioxidului de sulf /79, 80/ :

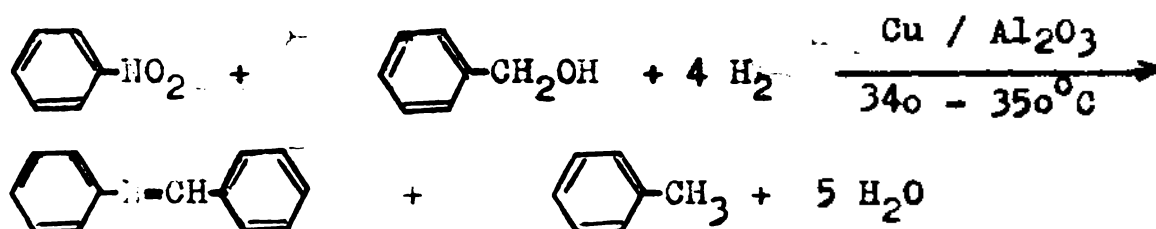


Amidele pot fi clorurate pentru a forma compuși iminici /81/ :



Parahidroxibenzaldehida poate să se ciclizeze cu aniline para-alkil-substituite în metanol prin refluxare (timp de 2 ore) /82, 83/. În loc de aniline se pot folosi nitroderivați aromatici /84, 85/. Folosirea alcoolilor aromatici în reacțiile de condensare cu nitroderivați cere condiții mai drastice /86/ :

- excesul alcoolului ;
- catalizator de cupru depus pe Al₂O₃ ;
- temperatura de 340 - 350°C



O altă posibilitate de sinteză a unor imine, aplicată mai ales în clasa iminelor heterociclice este cea care pornește de la iminofosforani și aldehide (cetone) sau prin condensarea directă.

2.2.3. Proprietăți chimice ale azometinelor

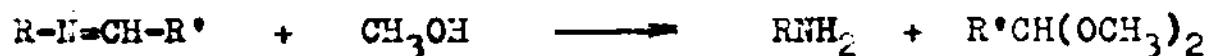
2.2.3.1. Reacții de adădire prin atacul nucleofil

Hidroliza : Azometinele pot reacționa cu apa dând astfel amina primară și aldehida /87-98/ :

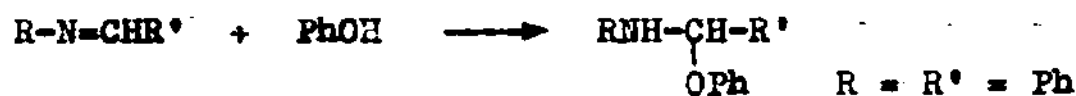


Reacția de hidroliză este în general influențată de natura substituenților greșiți la nucleele aromatice. Când substituentul favorizează planaritatea moleculei s-a observat o viteză de hidroliză mai lentă /74/. Studiile de hidroliză catalizată au fost efectuate atât în mediu bazic, cât și în mediu acid. În ambele cazuri mediile puternic bazice sau acide favorizează hidroliza azometinelor.

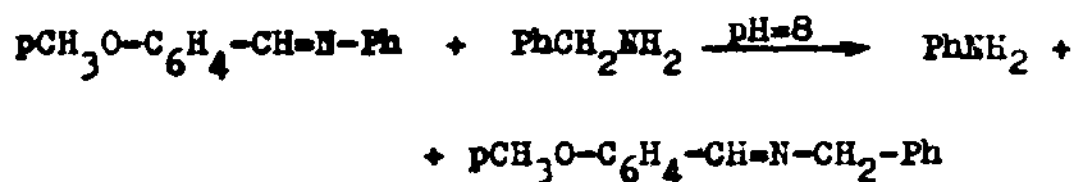
Metanoliza : În prezența metanolului se obțin aniline și acetali care în cazul soluțiilor alcoolice apoase regenerează aldehida /94/ :



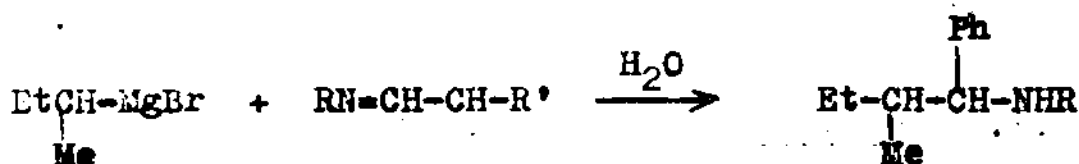
Acțiunea fenolilor : În prezența fenolului se obține un produs de adădire conform ecuației de mai jos, produsul de reacție, de obicei, poate fi izolat /99/ :



Acțiunea aminelor primare : Aminele primare reacționează în sensul formării unei azometine mai bazice /100, 101/ :

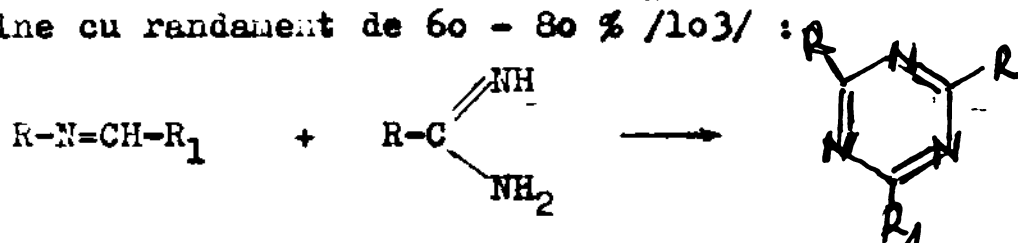


Acțiunea derivaților organomagnezieni : Cu derivații organomagnezieni se obțin amine secundare /102/ :

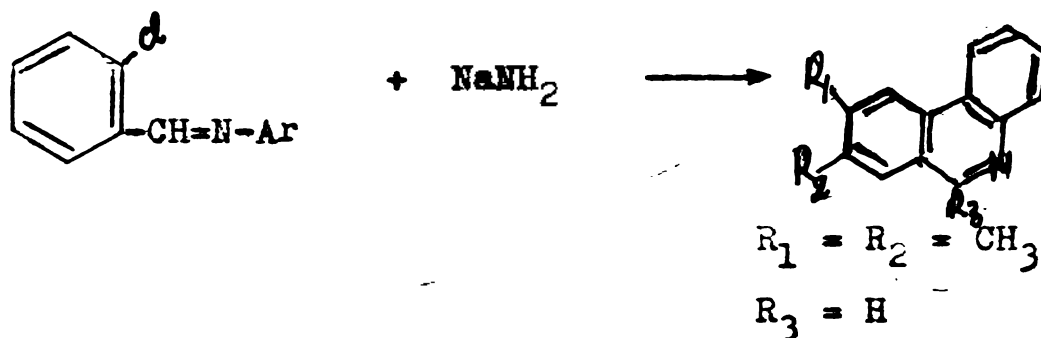


2.2.3.2. Reacții de ciclizare :

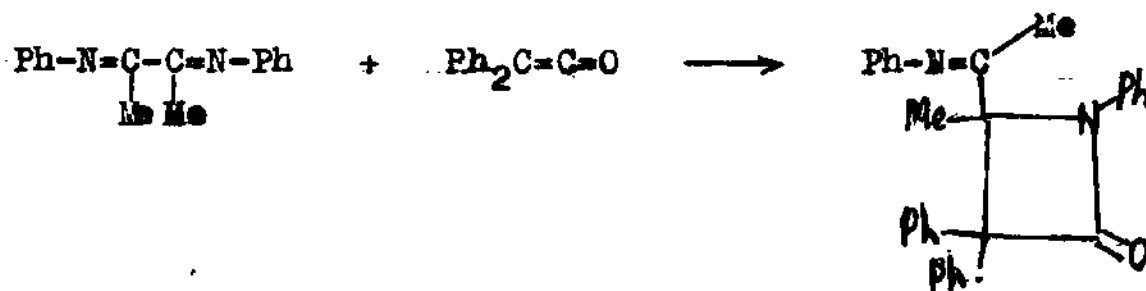
Acțiunea amidinelor : Aceasta conduce la formarea unor 1,3,5-triazine cu randament de 60 - 80 % /103/ :



Acțiunea amidurii de sodiu : În cazul în care nucleul arilic legat de carbonul azometinic are în σ un atom de clor, se poate forma un sistem triciclic, sub acțiunea catalitică a amidurii de sodiu /104/ :



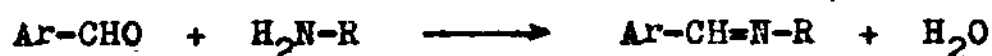
Acțiunea cetănelor : Reacțiile de ciclizare cu cetone pot da amide ciclice de patru atomi în ciclu, așa cum se observă în ecuația următoare /105/ :



3. Contribuții originale

3.1. Sinteza iminelor heterociclice

Deși sinteza azometinelor prin condensare directă a aminelor cu benzaldehide este bine cunoscută, ea reprezentând calea cea mai simplă de urmat în vederea obținerii acestor compuși /71/ :

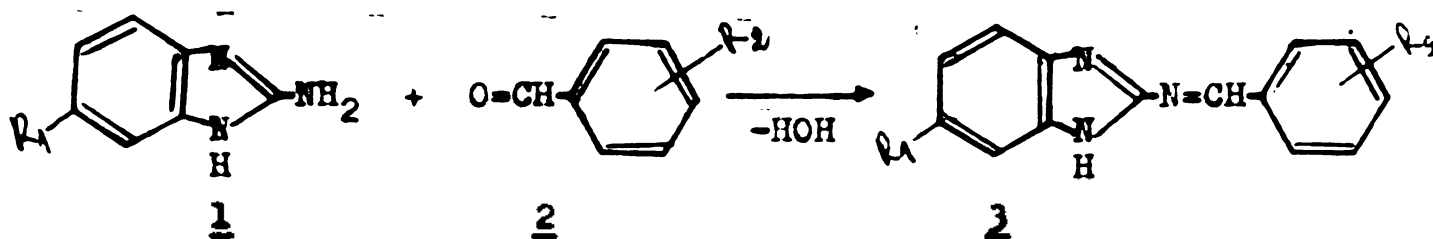


mențiunea în literatura de specialitate asupra obținerii unor imine heterociclice sînt doar sporadice /67, 106/. De asemenea, proprietățile fizico-chimice (proprietăți spectroscopice IR, UV, RMN, constante de bazicitate etc.) ale unor astfel de compuși nu au fost investigate pînă în prezent. Din acest motiv ne-am propus sinteza unor imine provenind de la benzaldehide și amine heterociclice din cele mai diverse clase (benzimidazoli, benzotiazoli, benzoiazoli, tiazoli, triazoli) în vederea caracterizării lor, inclusiv prin metode spectroscopice și pentru a stabili comportarea lor față de agenți nucleofili (apă). În cele ce urmează vom prezenta rezultatele acestor preocupări.

3.1.1. Sinteza și caracterizarea unor imine ale 2-amino-benzimidazolilor 5(6)-substituiți /107/

Imine heterociclice provenind de la 2-aminobenzimidazoli 5(6)-substituiți nu sînt descrise în literatura de specialitate. Au fost investigate doar sintezele unor imine provenind de la 2-amino-1-alkilbenzimidazoli (alkil fenol metil, etil, isopropil) și nitrobenzaldehyde /45, 56, 108, 109/. În lucrarea de față se descrie sinteza unor imine provenind de la 2-aminobenzimidazoli 5(6)-substituiți și benzaldehide divers substituie, cît și proprietățile lor spectroscopice.

Sinteza iminelor 3 din clasa benziliden-2-aminobenzimidazolilor s-a realizat pe baza reacției :



R^1 : H, CH₃, Cl, NO₂

R^2 : pNMe₂, pMeO, pCl, mNO₂, pNO₂

$\underline{1}$: A, B, C, D

$\underline{2}$: a, b, c, d, e

prin refluxarea amestecului echimolecular de 2-aminobenzimidazol 5(6)-substituit 1 și de benzaldehidă 2 în amestec dioxan - toluen (1 : 1, vol/vol) în prezența catalitică a acidului p-toluensulfonic. Pe această cale s-au sintetizat opt compuși nemenționați în literatura de specialitate.

Date cu privire la sinteza acestor imine, cât și punctul lor de topire, respectiv analizele elementare sînt cuprinse în tabelul nr. 23.

Tabelul nr. 23. Sinteza unor benziliden-2-aminobenzimidazoli 5(6)-substituiți

Nr. crt.	Compus	Timp reac- ție (ore)	Randa- ment (%)	p.t. (°C)	Formulă moleculară	Analiza elemen- tară		
						% C	% H	% N
						calculat (experimental)		
1.	Aa	4	30,0 ^{a)}	239-41	-	-	-	-
	Aa	4	80,4	239-41	C ₁₆ H ₁₆ N ₄	72,70 (72,38)	6,10 (6,15)	21,20 (21,28)
2.	Ab	14,5	78,4	225-7	C ₁₅ H ₁₃ N ₃ O	71,70 (70,59)	5,21 (5,42)	16,72 (17,47)
3.	Ac	5,5	82,1	217-9	C ₁₄ H ₁₀ N ₃ Cl	65,76 (65,42)	3,94 (4,04)	16,43 (16,86)
4.	Ad	1,5	80,6	192-5	C ₁₄ H ₁₀ N ₄ O ₂	63,15 (63,05)	3,79 (3,94)	21,04 (20,94)
5.	Ae	4,0	84,5	peste 230	C ₁₄ H ₁₀ N ₄ O ₂	63,15 (62,53)	3,79 (3,83)	21,04 (21,49)
6.	Ba	7,0	73,4	132-5	C ₁₇ H ₁₈ N ₄	73,35 (72,93)	6,52 (6,52)	20,13 (19,47)
7.	Ca	7,5	68,5	227-9	C ₁₆ H ₁₅ N ₄ Cl	64,32 (63,16)	5,06 (4,74)	18,75 (18,14)
8.	Da	15,5	78,9	180-4	-	-	-	-

a) în absența acidului p-toluensulfonic

Se remarcă randamentele în general foarte bune, cu care se obțin iminele pe această cale. Toate iminele sintetizate sînt compuși cristalini ce pot fi purificați prin recristalizare din toluen. Analizele elementare indică o puritate suficient de avansată pentru compușii în cauză.

Caracterizarea compușilor sintetizați prin spectrele de infraroșu

În spectrele de IR ale azometineilor (din clasa benziliden-anilinelor) se remarcă prezența unei benzi de intensitate medie în domeniul 1610 - 1630, care de regulă este atribuită vibrației de valență C=N a grupării iminice /Ilo, lll/. Sistemul benzimidazolic, la rîndul său prezintă benzi caracteristice de schelet între altele și la 1620, 1600, 1500 cm^{-1} /3, 45/.

La acestea se adaugă cele 3 - 4 benzi ale scheletului aromatic benzenic care apar în domeniul 1450 - 1610 cm^{-1} . Este deci de așteptat ca domeniul 1450 - 1620 cm^{-1} din spectrele de IR ale iminelor din clasa 2-aminobenzimidazolilor să fie foarte încărcat, iar atribuirile prin metoda spectroscopiei empirice de IR să fie incerte. Din tabelul nr. 24 rezultă că apar în domeniul discutat în general 5 - 7 benzi distincte de intensitate variabilă.

Intense sînt în general benzile din domeniul 1575 - 1590 cm^{-1} și cele din jur de 1520 cm^{-1} . Se pot atribui însă benzile sistemului benzimidazolic de sub 1000 cm^{-1} . Aceste patru benzi apar în domeniile 989 - 1002, 943 - 970, 873 - 900 și respectiv 743 - 790 cm^{-1} și sînt de intensitate medie sau redusă. Primele două reprezintă benzi de deformare în plan CH (δCH), a treia de deformare în afara planului CH (νCH), iar ultima reprezintă o bandă de schelet benzimidazolic. Alături de benzile redată în tabelul nr. 24 apar desigur cele corespunzătoare grupărilor funcționale și respectiv a nucleului aromatic benzenic.

Caracterizarea benziliden-2-aminobenzimidazolilor prin spectroscopie de ultraviolet - vizibil

În spectrele de UV benziliden-2-aminobenzimidazolilor se remarcă prezența unui maximum de absorbție cuprins între 352 - 411 nm și de coeficient molar de extincție cuprins între 16000 și 76000 $\text{l}/\text{M}\cdot\text{cm}$.

Tabelul nr. 24. Benzi caracteristice din spectrele IR ale
benziliden-2-aminobenzimidazolilor 3

Sistem benzimidazolic ^{a)}	$\sqrt{\text{NH}}$	1620	1600	1500	1460	1420	1000	960	880	760	
Benzimidazol ^{a)}		3400	1611	1596	1494	1472	1402	998	950	880	750
			1580		1453						
3 Aa		3420	1609 ^{b)}	1580	1527	1472	1435	1000	978	900	740
							1411				
3 Ab		3443	1604 ^{b)}	1575	1529	1478	1430	1000	968	873	760
							1400				
3 Ae		3400	1624 ^{b)}	1593	1512	1486	1426	989	969	878	790
			1605	1564							
3 Ad		3380	1613 ^{b)}	1567	1527	1469	1424	991	930	898	740
3 Ae		3400	1612 ^{b)}	1585	1502	1475	1422	992	957	883	760
3 Ba		3380	1612 ^{b)}	1580	1527	1467	1432	1000	943	880	740
3 Ca		3400	1611 ^{b)}	1578	1527	1464	1430	1002	951	892	760
3 Da		3395	1608 ^{b)}	1572	1518	1461	1405	998	941	878	760

a) conform /3/

b) probabil împreună cu vibrația de valență C=N

Tabelul nr. 25. Spectre de UV ale benziliden-2-aminobenzimidazolilor 3

Compus	a) λ_{Max} (nm)	$\epsilon_{\text{Max}} 10^{-4}$ (L/k.cm)	b) f	c) λ_{Max} (nm)	d) λ_{Max} (nm)	e) λ_{Max} (nm)
3 Aa	392	4,3161	0,835	454	283 242	340 242
3 Ab	352	2,4624	0,688	372	283 242	273
3 Ac	355	1,9760	0,599	355	283 242	254
3 Ad	359	1,7070	0,478	359	283 242	233
3 Ae	386	1,6312	0,457	386	283 242	265
3 Ba	393	2,5202	0,549	451	288 245	340 242
3 Ca	396	4,1847	0,877	454	292 250	340 242
3 Da	441	4,5428	0,942	498	258 232	340 242

a) în soluție dioxanică

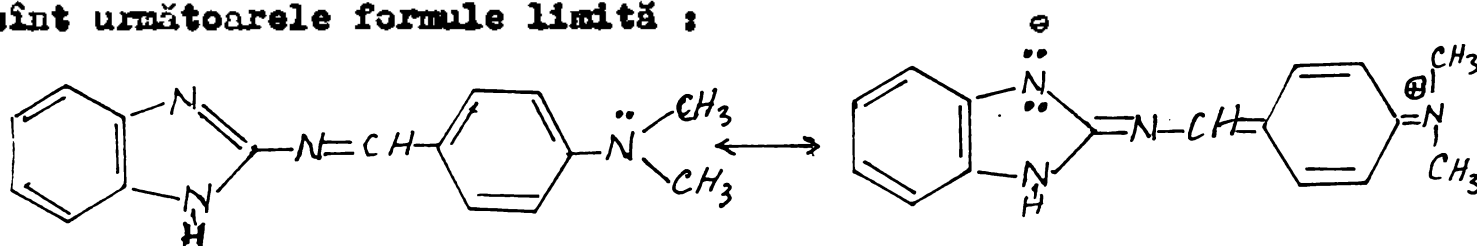
b) calculat pe baza relației : $f = 4,315 \cdot 10^{-9} \cdot \epsilon_{\text{Max}} \Delta \sqrt{1/2} / 113/$

c) maxim de absorbție în 0,4 m/l CF_3COCH -Dioxan

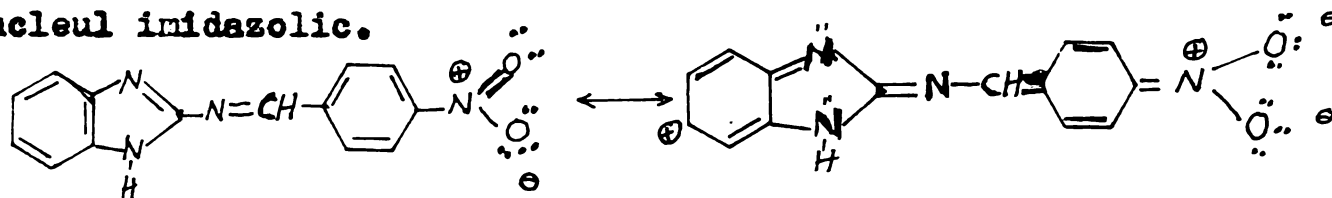
d) maxim de absorbție ale 2-aminobenzimidazolilor substituiți corespunzători /46/

e) maxim de absorbție ale benzaldehidelor corespunzătoare /39/

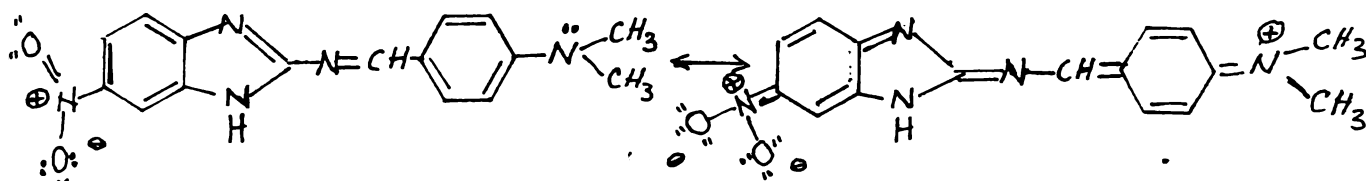
Prin compararea maximelor de absorbție ale iminelor heterociclice cu cele ale 2-aminobenzimidazolilor corespunzător substituiți și respectiv cu cele ale benzaldehidelor substituite corespunzător rezultă o deplasare batocromă însemnată. Aceasta înseamnă că, așa precum s-a arătat și pentru alte benzilidenimine /72, 73/, iminele adoptă o configurație plană având o conjugare extinsă pe întreaga moleculă. Din variația poziției maximului de absorbție cu natura substituenților rezultă, că nucleul benzenic are rol de donator de electroni față de sistemul benzimidazolic. Ilustrative în acest sens sînt următoarele formule limită :



Astfel se explică efectul batocrom mai pronunțat în cazul derivatului substituit cu gruparea 4-dimetilamino la nucleul benzenic (3 Aa) în raport cu 4-clorbenzilidenimina (3 Ac, tabelul nr. 25). În cazul compusului 4-nitrobenzilidenic efectul batocrom este însă ceva mai însemnat decît la 4-clor derivat. Aceasta poate să înseane că în cazul de față nucleul benzenic poate deveni atrăgător de electroni față de nucleul imidazolic.

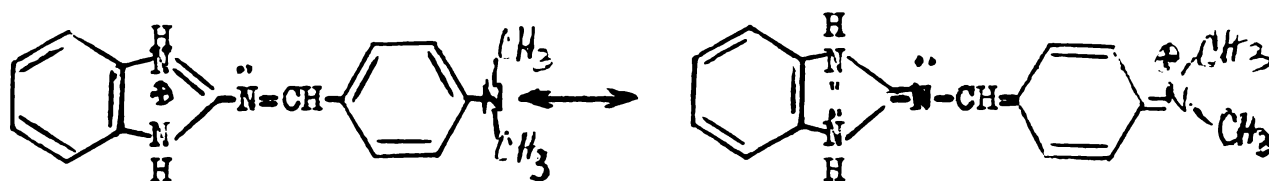


Devine evident faptul că deplasarea batocromă cea mai pronunțată este de observat la compusul iminic cu grupare nitru la nucleul benzimidazolic și respectiv 4-dimetilamino la cel benzenic.



Examinarea deplasării maximului de absorbție al iminelor prin protonare duce la aceleași concluzii. Astfel protonarea nucleului benzimidazolic are drept consecință o foarte importantă deplasare batocromă a maximului de absorbție în cazul iminelor cu substituenți

puternic donori de electroni pe nucleul benzenic (p-NMe₂) (3 Aa, 3 Ba, 3 Ca, 3 Da). Această deplasare devine mai puțin importantă pe măsură ce scade efectul donator de electroni al substituentului pe nucleul benzenic (3 Ab, p-CH₃O). Precum era de așteptat prin protonare crește efectul atrăgător de electroni al nucleului benzimidazolic.



Este interesant faptul că tăria oscilatorului armonic crește cu creșterea importanței caracterului donator de electroni al substituentului din nucleul benzenic și respectiv cu creșterea caracterului acceptor de electroni al substituentului din nucleul benzimidazolic. Aceasta poate fi considerată ca o nouă dovadă a conjugării extinse în sistemul iminic. Intre parametrii de substituent din nucleul benzenic și respectiv tăria oscilatorului armonic al iminei corespunzătoare s-a putut chiar stabili următoarea relație cantitativă :

$$f = - 0,229 \cdot \sigma_R + 0,640 \quad (r = 0,999)$$

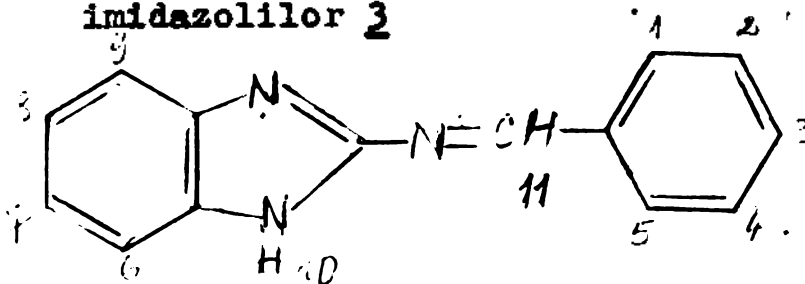
Caracterizarea benziliden-2-aminobenzimidazolilor prin spectroscopie ¹H-RMN

Spectrele de ¹H-RMN ale benziliden-2-aminobenzimidazolilor (Tabelul nr. 26) confirmă structura acestora. Astfel, protonul (aldiminic), puternic dezecranat, apare la 9,14 - 9,51 ppm. Pe măsură ce efectul atrăgător de electroni al substituentului din nucleul benzenic al iminei crește, semnalul protonului aldiminic este deplasat precum era de așteptat spre cîmpuri mai scăzute. Deplasările chimice pot fi corelate cu constantele de substituent (extrase din /114/) :

$$\delta_{CH} = 0,22 \cdot \sigma + 9,35 \quad (r = 0,998)$$

Efectul electronic al substituenților din nucleul benzimidazolic asupra poziției semnalului protonului iminic este practic nesemnificativ. Semnalul corespunzător protonului legat de atomul de azot al ciclului benzimidazolic este mai dificil de localizat,

Tabelul nr. 26. Spectre ¹H-RMN ale benziliden-2-aminobenzimidazolilor 3



Compus	Semnalele protonilor (ppm)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
3 Aa	7,80 ^a	6,76 ^a	3,00	6,76 ^a	7,80 ^a	7,08 - 7,39 ^b				6,75	9,16
	NMe ₂										
3 Ab	7,95 ^a	7,85 ^a	3,80	7,05 ^a	7,95 ^a	7,08 - 7,39 ^b				7,13	9,30
	MeO										
3 Ac	8,08 ^a	7,58 ^a	Cl	7,58 ^a	8,08 ^a	7,16 - 7,48				7,50	9,41
3 Ad	8,80	NO ₂	8,38	8,38	7,83	7,13 - 7,50				8,38	9,51
3 Ae	8,15	8,15	NO ₂	8,15	8,15	7,18 - 7,50				7,18	9,51
3 Ba	7,49 ^a	6,75 ^a	2,99	6,75 ^a	7,49 ^a	7,21	6,95	2,45	7,56	6,75	9,15
	NMe ₂					Me					
3 Ca	7,78 ^a	6,74 ^a	2,98	6,74 ^a	7,78 ^a	7,09	6,99	Cl	7,39	7,30	9,10
	NMe ₂										
3 Da	7,81 ^a	6,76 ^a	2,99	6,76 ^a	7,81 ^a	7,53	7,41	NO ₂	8,20	7,88	9,14
	NMe ₂										

a) dublet J = 9 Hz

b) multiplet AA'DB'

deoarece apare lărgit și acoperit de multipletul sistemelor de protoni aromatici, depinzând mult de concentrație și temperatură. Semnalele corespunzătoare protonilor din cele două sisteme aromatice apar în domeniul 7,00 - 8,20 ppm ca multiplete complexe. În spectrele RMN ale iminelor nesubstituite la nucleul benzimidazolic (3 Aa - 3 Ac) se remarcă existența unui multiplet de tip AA'BB' în domeniul 7,1 - 7,5 ppm. Apariția unui astfel de multiplet în locul unui sistem ABCD se explică prin echivalența celor doi atomi de azot din nucleul benzimidazolic datorită tautomeriei. În cazul iminelor cu rest benzimidazolic substituit (3 Ba, 3 Ca, 3 Da) protonii aromatici ai acestuia apar ca multiplet ABC cu o deplasare chimică de 7,4 - 8,0 (H₉), 7,1 - 7,5 (H₆) și respectiv 7 - 7,4 ppm (H₇).

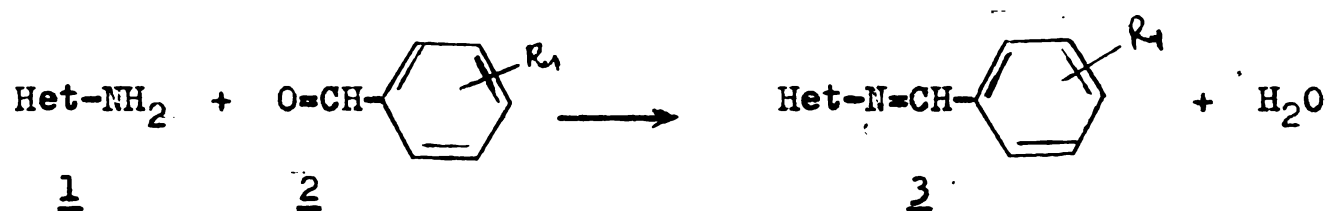
La rândul lor, protonii sistemului benzenic p-substituit apar ca sistem AB, cu deplasări chimice de 7,5 - 8,10 și respectiv 6,7 - 7,6 ppm. În cazul compusului 3 Ac prin compensarea efectului atrăgător de electroni al grupării nitro cu cel al sistemului benzimidazolic sistemul AD apare ca un multiplet "pseudo A₂" cu o deplasare chimică 8,15. Acest caz este similar cu cel semnalat deja pentru 5-clor-2-(4'-nitrofenil)benzimidazol /115/ și demonstrează că gruparea benzimidazolică are un efect electronic atrăgător similar cu o grupare nitro față de nucleul benzenic. Este demn de subliniat faptul că rezultatele investigațiilor ¹H-RMN-spectroscopice sînt în bună concordanță cu cele UV-spectroscopice. Alături de semnalele mai sus discutate, în spectrele de RMN ale iminelor apar și cele ce corespund grupelor funcționale grefate pe sistem. Astfel, semnalul grupelor metil din dimetilamino- apare în toți compuși ca singlet de 6 H la 2,99 ppm iar din metoxi ca singlet la 3,80 ppm.

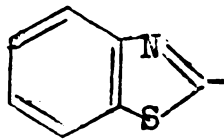
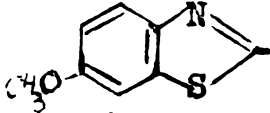
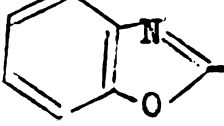
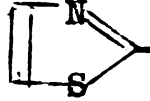

3.1.2. Sinteza și caracterizarea unor imine ale 2-amino-benzotiazolilor, -3-amino-1,2,4,-triazolului, -2-aminobenzoxazolului și triazolului /116/

Imine provenind de la amine tiazolice și oxazolice și respectiv benzaldehide sînt doar rar amintite în literatura de specialitate. Astfel, s-au studiat sintezele cîtorva imine provenind

de la 2-aminobenzotiazol, 2-aminotiazol și respectiv 5-clor-2-aminobenzoxazol /67, 107/ fără să se dea detalii cu privire la proprietățile spectroscopice ale acestora. În capitolul anterior cât și în nota /107/ s-a efectuat o investigație mai sistematică a sintezei și caracteristicilor spectroscopice ale unor benziliden-2-aminobenzimidazoli 5(6)-substituiți. În capitolul de față se studiază sinteza și caracterizarea unor imine provenind de la 2-aminobenzotiazoli, 2-aminobenzoxazol, 2-aminotiazol și 3-amino-1,2,4-triazol.

Sinteza iminelor din clasa benziliden-2-aminobenzotiazolilor, -benzoxazolului, -tiazolului și 3-amino-1,2,4-triazolului s-a realizat pe baza următoarei reacții de condensare directă :



Het		R ₁	
	A	4 NMe ₂	a
	B	4 OMe	b
	C	4 Cl	c
	D	2 NO ₂	d
	E	3 NO ₂	e
		4 NO ₂	f
		2,4 di NO ₂	g
		2 OH	h

Amestecul echimolar format din amina heterociclică 1 și benzaldehidă substituită 2 dizolvat în toluen, dioxan sau piridină s-a refluxat în prezența sau în absența cantităților catalitice de

Tabelul nr. 27. Sinteza unor benziliden-2-aminobenziliden-2-amino-benzotiazoli, -benzoxazol, -tiazol și -3-amino-1,2,4-triazoli

Nr. crt.	Compus	Timp reac-tie (ore)	Randa-ment (%)	p.t. (°C) (pt.lit)	Formulă molecu-lară	Analiză elementară		
						% C	% H	% N
						(calculat experimental)		
1.	Aa	6,0	91,2	184,5-7 (184-6 /67/)	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ S	68,30 (68,23)	5,37 5,33	14,93 14,81
2.	Ba	9,0 5,0 5,0	8,9 ^{a)} 70,6 ^{b)} 82,2	196,5- 197,5	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ OS	65,57 (64,47)	5,50 5,34	13,49 13,68
3.	Bb	8,0	52,6	145,5- 146	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	64,41 (63,59)	4,73 4,71	9,39 9,30
4.	Bc	7,5	91,0	145-6	C ₁₅ H ₁₁ ClN ₂ OS	59,50 (59,40)	3,66 3,56	9,25 9,21
5.	Bd	4,5	91,0	178-81	C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	57,50 (57,30)	3,54 3,52	13,41 13,55
6.	Be	7,0	87,5	197-9	C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	57,50 (57,14)	3,54 3,42	13,41 13,49
7.	Bf	0,5	80,0	250-2 (235-5 /106/)	C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	57,50 (56,80)	3,54 3,56	13,41 13,62
8.	Bg	2,5	88,0	190-192	-	-	-	-
9.	Bh	7,0 ^{a)} 2,0 ^{c)}	14,6 77,3	148,5- 149	-	-	-	-
		8,0	60,4	(147-9 /106/)				
10.	Ca	8,0 ^{a)}	50,2	221-3	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O	72,43 (72,40)	5,70 5,54	15,84 16,40
11.	Da	3,5	8,0	118-9 (118-9/67/)	-	-	-	-
12.	Ea	10,0	74,3	234-5	C ₁₁ H ₁₃ N ₅	61,38 (61,34)	6,09 6,18	32,53 32,10
13.	Eb	6,0	79,5	201-3	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O	59,40 (59,96)	4,98 5,26	27,71 28,21
14.	Ec	6,0	80,9	188-190	-	-	-	-

o	1	2	3	4	5	6	7	8
15.	Ef	6,0	74,3	240-2	$C_9H_7N_5O_2$	49,77 (50,18)	3,25 3,43	32,25 32,47
16.	Eh	8,0	96,1	135-7	$C_9H_8N_4O$	57,44 (57,53)	4,29 4,71	29,77 28,57

- a) fără catalizator
- b) fără eliminarea apei de reacție
- c) reflux în etanol

acid p-toluensulfonic. Date cu privire la sinteza acestor imine, cât și punctul lor de topire, respectiv analizele elementare sînt cuprinse în tabelul nr. 27.

Din tabelul nr. 27 se remarcă randamentele în general bune, cu care se pot obține iminele heterociclice pe această cale de sinteză. Iminele sintetizate sînt fără excepție compuși solizi, cristalini ce pot fi recristalizați din toluen, benzen, dioxan. Analizele elementare indică o puritate suficient de avansată pentru compușii în discuție.

Punctele de topire ale celor patru compuși deja descriși în literatură corespund cu cele date în literatura de specialitate. Dintre cei 16 compuși sintetizați, 12 nu au fost descriși pînă în prezent (3 Ba, 3 Bb, 3 Bc, 3 Bd, 3 Be, 3 Bg, 3 Ca, 3 Ea, 3 Eb, 3 Ec, 3 Ef, 3 Eh).

Caracterizarea compușilor sintetizați prin spectrele lor de infraroșu

Spectrele de infraroșu ale benziliden-2-aminobenzotiazolilor sînt destul de complexe datorită multitudinii de benzi ale sistemului benzotiazolic, celui benzenic cât și substituenților greșiți pe aceste sisteme aromatice. Deosebit de încărcat este domeniul $1400 - 1610 \text{ cm}^{-1}$, în care alături de benzile datorate vibrațiilor de schelet ale sistemului benzenic /112/, ale sistemului benzotiazolic /3/ apar și cele datorate vibrației de valență C=N iminice.

În domeniul amintit apar 4 - 6 benzi de intensitate medie

Tabelul nr. 28. Benzi caracteristice din spectrele de infraroșu ale benziliden-aminobenzotiazolilor, -benzoxazolului, -tiazolului și -3-amino-1,2,4-triazolilor

Compus 3	ν_{NH}	1580-1610 ^{a)}	1500-1570	1400-1480	1050	700-800
Aa	-	1607 1573	1527	1467, 1427	1060	700
Ba	-	1583	1525	1453, 1431	1052	702
Bb	-	1588	1553 1502	1456, 1420	1047	687
Bc	-	1611	1551 1498	1453, 1429	1056	711
Bd	-	1600	1553	1488, 1467, 1429	1051	703
Be	-	1600	1569	1491	1053	711
Bf	-	1611 1593	1540	1556, 1429 1488	1051	703
Bg	-	1593	1567	1447, 1427 1484	1051	698
Bh	-	1613	1553	1448, 1427 1483, 1429	1051	727
Ca	-	1603	1591 1559	1451 1496, 1427	1059	737
Da	-	1592 1609	1513 1525	1443 1488, 1430	1056	773
Ea	3100	1583 1603	1524	1477, 1408 1440	1056	811
Eb	3126	1580	1510	1464, 1411 1437	1080	816
Ec	3129	1577	-	1483, 1420 1467	1080 1000	796
Ef	3138	1602	-	1456, 1400 1430	1000	857 769
Ed	3108	1611	1569	1493, 1425 1468	1027	821 754

a) apar suprapuse cu vibrația de valență C=N

sau ridicată (tabelul nr. 28) a căror atribuire prin metoda spectroscopiei empirice de infraroșu este incertă. Sistemul benziazolic se caracterizează prin trei benzi mediu intense la 1555 - 1565 (1570 /3/), 1525-1550 (1530 /3/) și la 1420 - 1460 (1435 /3/) cm^{-1} , datorate unor vibrații de schelet. Banda intensă de la 1050 - 1060 cm^{-1} se datorează vibrației de deformare în plan (1070 /3/) și cea slabă de la 690 - 710 cm^{-1} vibrației de deformare în afara planului (708 /3/) a grupării CH-benziazolice.

În cazul benziliden-3-amino-1,2,4-triazolilor în domeniul spectral 3100 - 3140 cm^{-1} se remarcă prezența unei benzi largi, de intensitate medie corespunzătoare vibrației de valență a grupării NH heterociclice. În domeniul 1570 - 1615 cm^{-1} apar benzile intense de schelet benzenic peste care se suprapune banda corespunzătoare vibrației de valență a grupării C=N iminice (1590 - 1620 /112, 113/).

Alături de benzile amintite apar desigur și benzile corespunzătoare grupărilor funcționale grefate pe nucleele benziazolic și respectiv benzenic.

Caracterizarea compușilor sintetizați prin spectrele lor de ultraviolet - vizibil

În spectrele de ultraviolet - vizibil, iminele heterociclice în discuție prezintă un maxim de absorbție în domeniul 370 - 425 nm căruia îi corespunde un coeficient molar de extincție relativ ridicat cuprins între 13.000 și 45.000 l/M cm. Doar iminele provenind de la 3-amino-1,2,4-triazol se situează la limita inferioară a domeniului, sau prezintă chiar maxime de absorbție la valori mai joase ale lungimii de undă (Tabelul nr. 29).

Comparând poziția maximului de absorbție al iminelor provenind de la 2-aminobenziazoli (seria A și B), 2-aminobenzoxazol (compusul Ca) și 2-aminotiazol (compusul Da) cu cel al aminei heterociclice și respectiv cu cel al benzaldehidei corespunzător substituie, rezultă o deplasare batocromă importantă, ceea ce sugerează așa precum s-a arătat și în cazul altor benziliden-amino-derivați /72, 73, 107/, că acestea adoptă o configurație plană cu o conjugare extinsă pe întreaga moleculă.

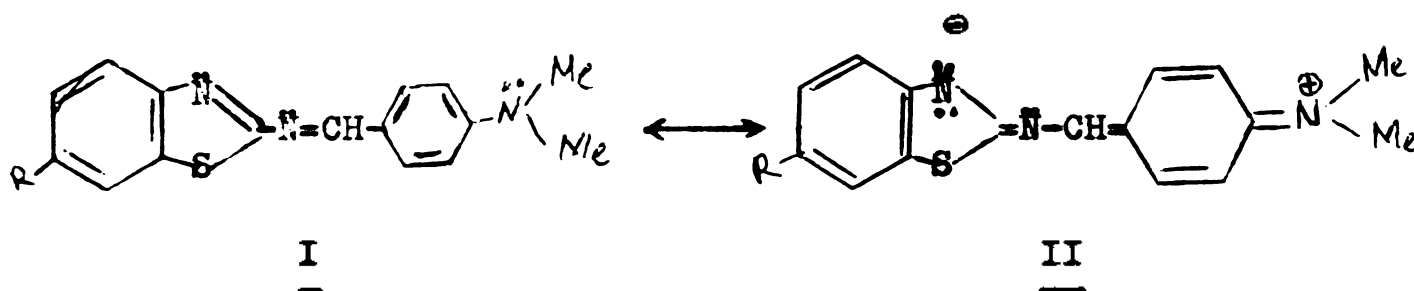
Pe măsură ce crește caracterul donor de electroni al substituentului pe nucleul benzenic, maximul de absorbție se deplasează batocrom (seria compușilor B, tabelul nr. 29), ceea ce demonstrează

Tabelul nr. 29. Spectre de ultraviolet ale iminelor heterociclice 3

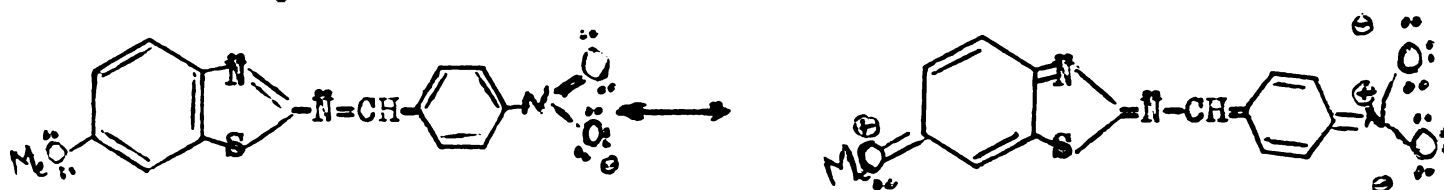
Compus 3	a) λ_{\max} (nm)	b) λ_{\max} (nm)	c) λ_{\max} (nm)	d) λ_{\max} (nm)	a) ϵ_{\max} (l/M cm)	f
Aa	404	480	293 261 222	340	4,099	1,145
Ba	409	481	267 226	340 242	4,083	0,803
Bb	373	373	267 226	273	2,436	0,683
Bc	376	376	267 226	254	1,911	0,541
Bd	390	390	267 226	252	1,208	0,424
Be	380	380	267 226	233	1,685	0,474
Bf	402	402	267 226	265	1,718	0,446
Bg	423	423	267 226	238	1,284	0,411
Bh	384	384	267 226	328 259	2,008	0,549
Ca	405	469	280 240	340 242	4,465	0,820
Da	391	470	256	340 242	3,372	0,722
Ea	371	435	208	340 242	3,271	-
Eb	319		208	273	1,714	-
Ef	316		208	265	2,073	-
Eh	389 346		208	328 259	1,833 1,487	-
Fa ^{a)}	392	454	283 242	340 242	4,316	0,835

- a) în soluție dioxanică
- b) în soluție 0,4 M/l CF_3COOH în dioxan
- c) maxim de absorbție al compusului amino-heterociclic corespunzător
- d) maxim de absorbție al benzaldehidei corespunzătoare
- e) caracteristicile p-dimetilaminobenziliden-2-amino-benzimidazolului /107/

faptul că nucleul benzenic joacă rol de donator de electroni față de sistemul heterociclic. Acest rol poate fi ilustrat cu ajutorul structurilor limită II :

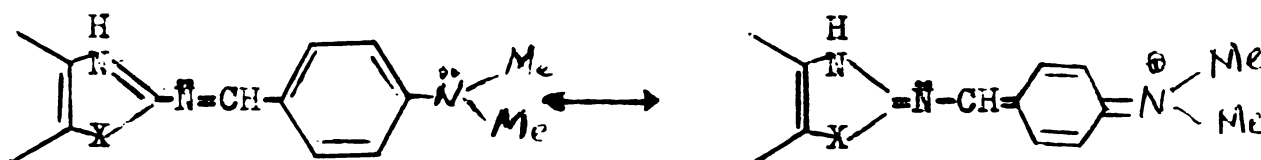


Astfel se explică efectul batocrom mai pronunțat în cazul compusului substituit prin gruparea p-dimetilamino în nucleul benzenic (3 Ba) față de cel substituit prin clor (3 Bc). În cazul compuşilor substituiți cu grupări nitro însă (3 Bd - 3 Bg) efectul batocrom devine mai însemnat decât la p clor-derivat (3 Bc). Aceasta sugerează faptul că are loc o inversiune, nucleul benzenic devenind atrăgător de electroni față de cel benzimidazolic :



În prezența acidului trifenolacetic are loc o deplasare batocromă a maximumului de absorbție al compuşilor 3 Aa, 3 Ca, 3 Da confirmând rolul atrăgător de electroni a nucleului heterociclic față de cel benzenic.

Prin protonarea nucleului heterociclic la atomul de azot endociclic acesta devine firește mai puternic atrăgător de electroni :



În cazul iminelor provenind de la 2-amino-benzoxazol (3 Ca)

și respectiv 2-amino-tiazol (3 Da) se remarcă în mod similar atât o deplasare batocromă a maximului de absorbție prin condensarea aminei cu benzaldehida substituită, cât și prin protonare, ceea ce demonstrează planaritatea nucleului și conjugarea extinsă a sistemului. Rolul atrăgător de electroni și în acest caz revine restului heterociclic.

Si în cazul benziliden-3-amino-1,2,4-triazolilor se observă o ușoară deplasare batocromă de 30 - 60 nm a maximului de absorbție față de cel al benzaldehidelor corespunzător substituite, care este însă mai puțin importantă decât în cazurile precedente (50 - 140 nm) sau în cel al benziliden-2-amino-benzimidazolilor (60 - 145 /107/). Aceasta se datorează fără îndoială unei conjugări mai puțin extinse. Sîntem nevoiți să admitem că molecula benziliden-3-amino-1,2,4-triazolilor nu mai este plană, planul sistemului triazolic fiind probabil rotit în raport cu cel al restului moleculei.

Din datele cuprinse în tabelul nr. 29 se remarcă și faptul că tăria oscilatorului armonic în cazul iminelor benzotiazolice scade cu creșterea caracterului atrăgător de electroni al substituenților grefați pe restul benzenic al iminei. Dependența tăriei oscilatorului armonic de efectele electronice ale substituenților din nucleul benzenic al iminelor benzotiazolice poate fi exprimată cantitativ (pentru substituenți în poziția 3 și 4 al nucleului benzenic) cu ajutorul relației :

$$f = - 0,22 \cdot \sigma_R + 0,62 \quad (r = 0,995)$$

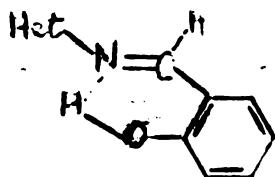
Atît panta cît și coordonata în origine este perfect comparabilă cu cele obținute pe baza corelării tăriei oscilatorului armonic al unor benziliden-2-aminobenzimidazoli /107/ :

$$f = - 0,23 \cdot \sigma + 0,64 \quad (r = 0,999)$$

Aceste corelări pot fi considerate o nouă dovadă a conjugării extinse în sistemele iminice benzotiazolice (și respectiv benzimidazolice).

Este de remarcat puternica deplasare batocromă în cazul derivaților conținînd o grupare ortohidroxil în nucleul benzenic atât în seria benzotiazolică (Bh) cât și în cea a triazolului (Uh),

deși această grupare nu poate manifesta un efect puternic străgător de electroni. Un astfel de efect nu poate fi explicat decât dacă admitem că gruparea hidroxilică printr-o asociere intramoleculară forțează polaritatea moleculei :



De aici se poate deduce că deși sistemul este conjugat extins, deci în linii mari coplanar, această coplanaritate poate fi îmbunătățită prin asociere, și în consecință, probabil că între nucleul benzenic, dubla legătură și nucleul aromatic există totuși un unghi diedru diferit de zero.

Creșterea efectului donor de electroni în nucleul benzenic și atrăgător în cel heterociclic prin acțiunea unor substituenți sau în ultimul caz prin protonare trebuie fără îndoială să crească planaritatea moleculei și prin aceasta să contribuie în plus la efectele mari batocrome observate.

Caracterizarea compușilor sintetizați prin spectrele lor de $^1\text{H-RMN}$

Spectrele $^1\text{H-RMN}$ confirmă structurile propuse pentru aminele sintetizate.

Astfel, semnalul protonului aldiminic, puternic dezecranat, apare în domeniul 8,9 - 9,6 ppm. Poziția acestui semnal este în mod sensibil influențată de natura efectelor electronice ale substituenților din nucleul benzenic, cât și de natura sistemului heterociclic. Astfel din datele cuprinse în tabelul nr. 30 se remarcă faptul că substituenții atrăgătorilor de electroni grefați pe nucleul benzenic deplasează semnalul protonului aldiminic prin efectul lor dezecranat către cîmpuri mai joase. Acest efect se poate observa atît în seria iminelor benzotiazolice, cât și triazolice și poate fi exprimat cantitativ cu ajutorul relațiilor :

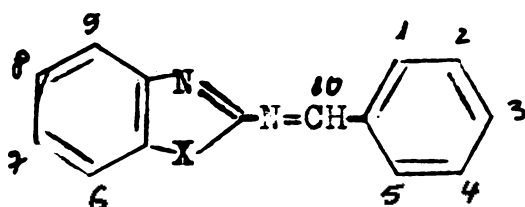
- benziliden-2-amino-6-metoxibenzotiazoli :

$$\delta_{\text{CH}} = 0,22 \cdot \sigma_{R_1} + 8,97 \quad (r = 0,980)$$

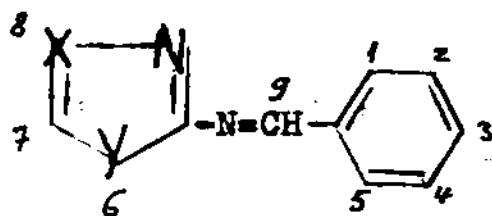
- benziliden-3-amino-1,2,4-triazoli :

$$\delta_{\text{CH}} = 0,20 \cdot \sigma_{R_1} + 9,14 \quad (r = 0,983)$$

Tabelul nr. 30. Spectre de $^1\text{H-NMR}$ ale iminelor provenite de la 2-aminobenzotiazoli, -benzoxazol, -tiazol și 3-amino-1,2,4-triazol



Com- pus a)	Deplasări chimice δ (ppm)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Aa	7,61	6,71	1,00	6,71	7,61	ABCD	7,00 - 7,83			9,59
			NMe_2							
Ba	7,86	6,80	3,15	6,80	7,86	7,40	3,00	7,05	7,68	8,79
			NMe_2				OMe			
Bb	7,93	7,03	3,16	7,03	7,93	7,48	3,83	7,03	7,70	8,93
			OMe				OMe			
Bc	7,93	7,35	Cl-	7,35	7,93	7,35	3,75	7,00	7,68	8,98
							OMe			
Bd	NO_2	8,13	7,55	7,63	7,98	7,50	3,78	7,03	7,73	9,30
							OMe			
Be	8,73	NO_2	7,51	8,33	7,79	7,28	3,78	7,08	7,71	9,15
							OMe			
Bh	11,46	7,00	7,42	7,00	7,77	7,37	3,78	7,45	7,75	9,27
	OH						OMe			
Ca	7,83	6,80	3,06	6,80	7,83	ABCD	7,00 - 7,93			9,08
			NMe_2							



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Da	7,73	6,71	2,96	6,71	7,33	s	7,37	7,55 ^{OH}	8,74	
			NMe ₂							
Ea	7,74	6,73	2,96	6,73	7,74	13,7	8,02	N	8,95	
			NMe ₂			NH				
Eb	7,92	7,06	3,81	7,06	7,92	8,0	8,20	N	9,11	
			OMe			NH				
Ec	8,00	7,60	Cl-	7,60	8,00	10	8,25	N	9,20	
						NH				
Ef	8,12	8,32	NO ₂	8,32	8,12	14,3	8,36	N	9,27	
						NH				
Ed	HO-	6,94	7,40	6,89	7,71	12,8	8,44	N	9,35	
	12,8					NH				

a) compușii 3 Ef și 3 Eg sînt practic insolubili, solvent :
DMSO-d₆, standard : HMDS

Din aceste relații rezultă că pantele acestor dependente sînt practic aceleași și egale cu cea găsită pentru o corelare similară în seria benziliden-2-amino-benzimidazolilor 5(6)-substituiți (0,22 /107/). Coordonatele în origine ale acestor dependente, permit o apreciere a efectelor atrăgătoare de electroni a resturilor heterociclice. Din acest punct de vedere, efectul cel mai pronunțat îl prezintă restul benzimidazolic (9,35 /107/), urmînd cel 1,2,4-triazolic (9,14) și apoi cel 6-metoxibenzotiazolic (8,97). Caracterul mai puțin atrăgător al ultimului sistem heterociclic

poate fi explicat și prin caracterul mezomer donator de electroni a grupării 6-metoxi. De altfel, influența acestui substituent asupra poziției semnalului aldiminic este deosebit de importantă provocând o deplasare spre câmpuri mai mari (3 Aa : 9,59 ; 3 Ba : 8,79 ppm, tabelul nr. 30).

Din deplasarea chimică a protonilor aldiminici prin efectele inductive și mezomere ale substituenților din nucleul benzenic rezultă coplanaritatea nucleului benzenic cu dubla legătură aldiminică, atât în seria derivaților benzotiazolici cât și a celor 1,2,4-triazolici.

Semnalele protonilor sistemelor aromatice apar ca multiplete complexe în cazul celor 1,4-disubstituite (3 Aa, Ba, Bb, Bc, Ca, Da, Ea, Eb, Ec, Ef) fiind de tip AB în domeniul 7,6 - 8,4 ppm. Substituenții atrăgători de electroni pe nucleul benzenic deplasează conform așteptărilor aceste semnale spre câmpuri mai joase (ex. 3 Ba - 3 Bc).

Protonii aromatici ai sistemului heterociclic (cu excepția iminelor triazolice) apar ca multiplete complexe cu deplasări chimice de 6,9 - 7,8 ppm. În cazul sistemului benzotiazolic substituit (3 Ba - 3 Bh) cei trei protoni apar ca multiplet de tip ABC cu deplasări chimice de 7,68 - 7,75, 7,28 - 7,50 și 7,0 - 7,11 ppm. Poziția acestor protoni este influențată în mod practic nesemnificativ de efectele electronice ale substituenților din nucleul benzenic-

În cazul iminelor 3 Aa și 3 Ca, sistemul protonilor heterociclici apar ca multiplete complexe de tip ABCD, în domeniul 7 - 7,93 ppm.

În cazul iminelor triazolice apare și semnalul protonului aromatic din restul heterociclic la deplasări chimice de 8,0 - 8,5 ppm. Se remarcă faptul că poziția acestui semnal este deplasată spre câmpuri mai joase de către substituenții atrăgători de electroni din sistemul benzenic. Substituenții donori de electroni deplasează spre câmpuri mai înalte acest semnal. Cantitativ, aceste efecte pot fi redată prin ecuația :

$$\delta_{CH} = 0,20 \cdot \sigma_{R_1} + 8,21 \quad (r = 0,98)$$

Această ecuație este foarte asemănătoare cu cea corespunzătoare

protonului aldiminic. De aici rezultă că efectele electronice ale substituenților din nucleul aromatic se transmit similar la cei doi protoni. Sîntem în consecință induși să admitem că efectele mezomere transmise în sistemul heterociclic nu pot fi justificate decît în cazul unei molecule plane. Apare astfel o diferență semnificativă între observația de mai sus și cea privind conjugarea sistemului din spectrele de ultraviolet care sugerează o moleculă nepolară. Trebuie să avem însă în vedere că spectrele RMN au fost efectuate în dimetilsulfoxid (DMSO-d₆) pe cînd cele de ultraviolet în dioxan anhidru. Se pare că dimetilsulfoxidul printr-o asociere mai puternică forțează în mod surprinzător coplanaritatea mai avansată a moleculei.

Gruparea NH a sistemului triazolic poate fi de asemenea localizată în spectrele de ¹H-NMR (deplasare chimică 8 - 14 ppm) poziția ei fiind însă influențată în mare măsură de temperatură și concentrație.

Alături de semnalele tipurilor de protoni amintite, în spectrele de ¹H-RMN ale iminelor heterociclice 3 apar și cele corespunzătoare substituenților grefați pe cele două sisteme aromatice.

Astfel gruparea dimetilamino apare ca singlet de șase protoni cu o deplasare chimică de 3,0 - 3,15 ppm. Gruparea metoxi grefată pe sistemul benziazolic (3 Ba - 3 Bh) apare ca singlet de trei protoni la 3,75 - 3,90 ppm observîndu-se o deplasare spre cîmpuri mai joase prin efecte donoare de electroni.

3.2. Studiul protonării și comportării la hidroliză a iminelor heterociclice

Studiile noastre premergătoare cu privire la urmărirea reacției de hidroliză a iminelor heterociclice au arătat că viteza acestor reacții depinde în mare măsură atît de concentrația ionilor de hidroxoniu cît și de bazicitatea iminei respective. Din acest motiv, în prezenta teză s-a recurs la un studiu al echilibrului imină și acidul său conjugat.

3.2.1. Determinarea constantelor de aciditate ale unor imine heterociclice din clasa benziliden-amino-benziazolilor, -benzoxazolului, -benzimidazolilor, -tiazolului și -3-amino-1,2,4-triazolului /117/

Constantele de bazicitate ale unor compuși organici pot fi determinate în principiu prin două metode /118/.

Prima constă în măsurarea concentrațiilor perechilor conjugate acid - bază, printr-o metodă oarecare (măsurători de conductibilitate, metoda electrometrică, metode spectrofotometrice și colorimetrice). În cazul acestei proceduri se operează în soluții diluate și se calculează constanta de bazicitate direct, neglijând activitățile speciilor implicate.

A doua metodă se numește metoda indicatorilor /118, 119/ și constă în măsurarea diferenței de aciditate între compusul cu constantă de aciditate necunoscută și un compus numit indicator, a cărui constantă de aciditate se cunoaște. În determinarea constantelor de aciditate ale derivaților benzilideq-aminoheterociclici, în prezenta teză s-a recurs la metoda indicatorilor. Pentru un indicator oarecare, într-o soluție acidă se poate scrie următorul echilibru simplificat :



Constanta de aciditate a indicatorului se poate exprima în forma :

$$(1) \quad K_{\text{IH}^+} = \frac{[\text{I}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{IH}^+]} \cdot \frac{\gamma_{\text{I}} \cdot \gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{IH}^+}} = \frac{[\text{I}]}{[\text{IH}^+]} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot \frac{\gamma_{\text{I}}}{\gamma_{\text{IH}^+}}$$

rezultă deci :

$$(2) \quad K_{\text{IH}^+} \cdot \frac{[\text{IH}^+]}{[\text{I}]} = a_{\text{H}^+} \cdot \frac{\gamma_{\text{I}}}{\gamma_{\text{IH}^+}} = \underline{\underline{H}}$$

În relația de mai sus (2) se cunoaște constanta de aciditate a indicatorului K_{IH^+} , iar raportul $\frac{[\text{IH}^+]}{[\text{I}]}$ este accesibil

printr-o măsurătoare directă. În consecință mărimea $\underline{\underline{H}}$ poate fi determinată experimental. Din al doilea termen al relației (2) rezultă că mărimea $\underline{\underline{H}}$ depinde și de aciditatea mediului. Metoda indicatorilor constă în determinarea dependenței mărimii $\underline{\underline{H}}$ de aciditatea mediului, pentru un indicator astfel ales încât K_{IH^+} al acestuia să fie cât mai aproape de constanta de aciditate a substanței de cercetat. În aceste condiții se poate aproxima că coefi-

cienții de activitate corespunzătorii celor două sisteme sînt proporționali /118/. Constantele de aciditate se consideră că sînt practic invariabile la modificarea acidității sistemului /118/.

Cunoscînd dependența mărimii H de aciditatea mediului pentru un indicator, se poate calcula constanta de aciditate a unei faze (K_{BH^+}), măsurînd concentrațiile bazei libere (B) și celei protonate (BH^+) și utilizînd relația :

$$(3) \quad K_{BH^+} = \frac{H}{[BH^+]} \cdot \frac{[B]}{[BH^+]}$$

Studiul dependenței mărimii H de aciditatea mediului s-a efectuat în prezenta teză pentru doi indicatori : crisoidina (clorhidrat de 2,4-diaminoazobenzen, $pK_a = 5,30$ /49/ și 4-dimetil-aminoazobenzen $pK_a = 3,17$ /49/, determinarea concentrațiilor corespunzătoare indicatorului liber ($[I]$) și respectiv acidului conjugat a acestuia ($[IH^+]$) efectuîndu-se prin metoda spectroscopiei de ultraviolet, în soluție de dioxan - acid trifluoracetic.

În cazul crisoidinei spectrul din domeniul ultraviolet prezintă o bandă intensă de absorbție la 428 nm corespunzătoare bazei libere și respectiv la 458 nm corespunzătoare acidului conjugat al indicatorului. Coeficienți molari de extincție au fost determinați la 458 nm pentru soluții de concentrații variabile de acid trifluoracetic în dioxan anhidru. Din coeficienții molari de extincție corespunzătorii indicatorului neprotonat (ϵ_I), determinat în prezenta unei concentrații de $4 \cdot 10^{-4}$ M/l de hidroxid de sodiu, total protonat (ϵ_{IH^+}), determinat la un exces important de acid trifluoracetic și respectiv din coeficienții molari de extincție înregistrați pentru diverse concentrații de acid trifluoracetic (ϵ_T) (Tabelul nr. 31) s-a calculat valoarea raportului concentrațiilor indicatorului protonat și liber (Tabelul nr. 31).

S-a utilizat în acest scop ecuația de bilanț

$$(4a) \quad [I]_T = [I] + [IH^+]$$

și legea Lambert Beer :

$$(4b) \quad \epsilon_T [I]_T = \epsilon_{IH^+} + \epsilon_I = \epsilon_{IH^+} \cdot [IH^+] + \epsilon_I \cdot [I]$$

din care rezultă ecuația de calcul (4) :

$$(4) \quad \frac{[IH^+]}{[I]} = \frac{\Sigma_I - \Sigma_T}{\Sigma_T - \Sigma_{IH^+}}$$

Tabelul nr. 31. Determinarea dependenței mărimii \underline{H} de aciditatea sistemului dioxan - acid trifluoracetic pentru indicatorul crisoidină la 25°C

Nr. crt.	$[CF_3COOH]$ M/l	$\Sigma_T \cdot 10^{-3}$ la 458 nm l/M cm	$\frac{[IH^+]}{[I]}$	$\underline{H} \cdot 10^6$
1.	-	1,9643	0	0
2.	0,0670	3,1299	0,432	2,164
3.	0,1333	3,4629	0,633	3,173
4.	0,1990	3,7555	0,863	4,327
5.	0,2640	4,0290	1,146	5,745
6.	0,5799	4,4935	1,892	9,484
7.	1,1683	5,0918	4,236	21,231
8.	2,1973	5,8301	-	-

Din raportul concentrațiilor indicatorului liber și respectiv protonat, pe baza ecuației (2) se calculează valoarea mărimii \underline{H} , rezultatele obținute pentru crisoidină fiind consemnate în tabelul nr. 31. Se constată din acest tabel că mărimea \underline{H} depinde de aciditatea mediului. Această dependență este redată cantitativ de următoarea ecuație :

$$(5) \quad \underline{H} = 1,733 \cdot 10^{-5} [CF_3COOH] + 6,20 \cdot 10^{-7} \quad (r = 0,996)$$

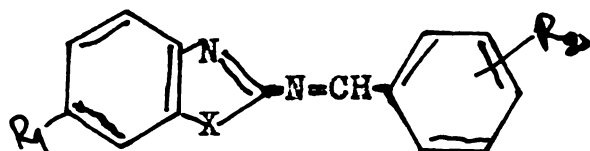
În mod similar s-a procedat și în cazul p-dimetilamino-azobenzenuului, utilizând în determinarea raportului $\frac{[IH^+]}{[I]}$ și a valorii mărimii \underline{H} banda de absorbție de la 412 nm corespunzătoare formei libere a indicatorului (tabelul nr. 32).

Dependența mărimii \underline{H} de concentrația acidului trifluoracetic în dioxan corespunzătoare indicatorului 4-dimetilamino-

azobenzen este :

$$(6) \quad \underline{H} = 4,0813 \cdot 10^{-4} [\text{CF}_3\text{COOH}]^2 - 2,54 \cdot 10^{-6} \quad (r = 0,997)$$

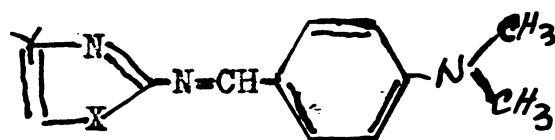
Pe baza acestor etalonări s-a trecut la determinarea constantelor de aciditate ale iminelor heterociclice :



X = O, S, NH

R₁ = MeO, Me, H, Cl, NO₂

R₂ = 4-Me₂N, 4-MeO, 4-Cl, 2-NO₂, 3-NO₂, 4-NO₂, 2,4-di-NO₂, 2-HO



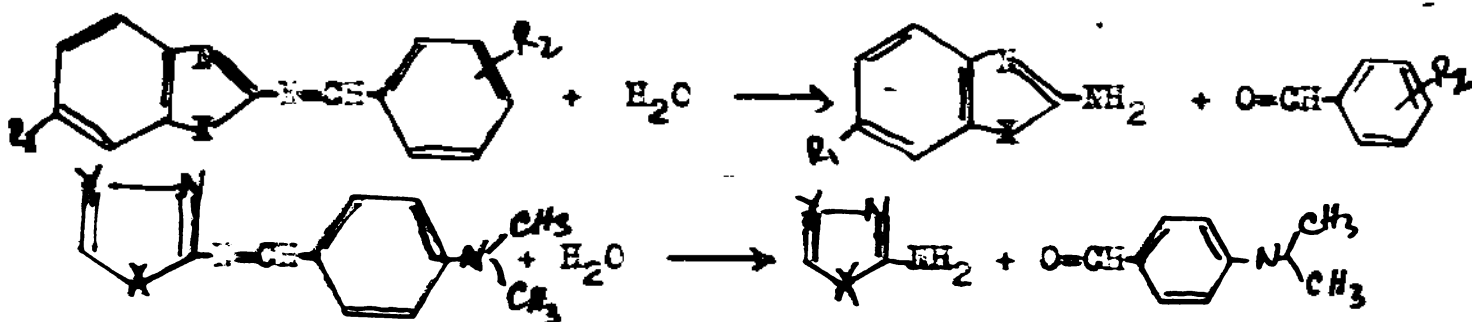
X = S și Y = CH

X = NH și Y = H

Tabelul nr. 32. Determinarea dependenței mărimii \underline{H} de aciditatea sistemului dioxan-acid trifluoracetic pentru indicatorul 4-dimetilaminoazobenzen la temperatura de 25°C

Nr. crt.	[CF ₃ COOH] M/l	$\Sigma_T \cdot 10^{-4}$ la 412 nm 1/M cm	$\frac{[IH^+]}{[I]}$	$\underline{H} \cdot 10^5$
1.	0	2,9330	0	0
2.	0,0447	2,9244	0,0036	0,2420
3.	0,4474	2,6706	0,1209	8,1705
4.	0,5816	2,5371	0,1943	13,136
5.	0,7158	2,4004	0,2801	18,937
6.	0,8947	2,1245	0,4974	33,628
7.	2,2368	0,0499	-	-

Incercările noastre preliminare au arătat că inelele în cauză suferă fără excepție o rapidă reacție de hidroliză la adăugarea acidului trifluoracetic peste soluțiile lor dioxanice.



Din acest motiv citirile coeficienților molari de extincție la lungime de undă constantă și corespunzătoare maximului de absorbție al iminei neprotonate, s-au efectuat prin extrapolare la timp zero, în momentul inițial adăugându-se acidul trifluoracetic peste soluția dioxanică de imină heterociclică. Din acești coeficienți molari de extincție s-au calculat cu ajutorul relației (7) rapoartele concentrațiilor speciilor protonate și libere a iminei heterociclice la diverse concentrații de acid trifluoracetic în sistem.

$$(7) \quad \frac{[B]}{[BH^+]} = \frac{\epsilon_T - \epsilon_{BH^+}}{\epsilon_B - \epsilon_T}$$

În relația de mai sus $\epsilon_B = \epsilon_{BH^+}$, ϵ_T reprezintă coeficienții molari de extincție la lungimea de undă corespunzătoare maximului de absorbție al iminei heterociclice în dioxan anhidru în absența acidului, la concentrații de acid în sistem la care compusul este integral protonat și respectiv la concentrații intermediare de acid.

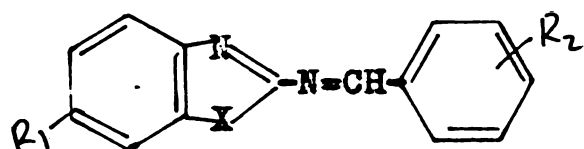
Constantele de aciditate au fost apoi calculate cu relația (3) utilizând valorile pK_a determinate cu unul dintre indicatori.

Valorile medii ale constantelor de bazicitate sînt cuprinse în tabelul nr. 33.

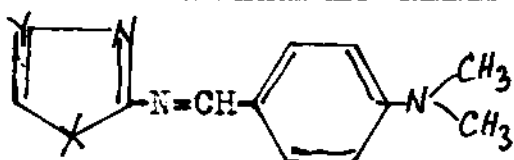
Iminele din clasa benziliden-2-amino-benzimidazolilor 5(6)-substituiți au constante de aciditate cuprinse între 5,4 și 6,7 în funcție de natura substituenților. Astfel, substituenții donori de electroni grași pe nucleul benzilidenic micșorează aciditatea iminei, iar cei atrăgători de electroni o măresc. Acest efect este descris cantitativ de următoarea ecuație de corelare :

$$pK_a = -0,78 \sigma_{R_2} + 5,99 \quad (r = 0,999) \quad (R_1 = H, X = BH)$$

Tabelul nr. 33. Constante de aciditate medii determinate pentru iminele heterociclice



X	R ₁	R ₂	pK _a	± σ ^{a)}	n ^{b)}	Indicator ^{c)}
NH	H	pNMe ₂	6,64	-	1	C
NH	H	pCl	5,82	-	1	C
NH	H	mNO ₂	5,43	0,20	5	C
NH	H	pNO ₂	5,39	-	1	C
NH	5(6)Me	pNMe ₂	6,67	-	1	C
NH	5(6)Cl	pNMe ₂	6,21	0,03	4	C
NH	5(6)NO ₂	pNMe ₂	6,11	0,16	4	C
S	H	pNMe ₂	3,94	0,04	3	D
S	6MeO	pNMe ₂	3,99	0,09	4	D
S	6MeO	pMeO	3,54	0,03	3	D
S	6MeO	pCl	3,26	0,22	3	D
S	6MeO	oNO ₂	2,46	0,30	3	D
S	6MeO	mNO ₂	2,47	0,30	4	D
S	6MeO	pNO ₂	2,97	0,04	3	D
S	6MeO	o,p di NO ₂	1,85	0,09	2	D
S	6MeO	oHO	0,93	-	1	D
O	H	pNMe ₂	3,42	0,03	3	D



X	Y	pK _a	± σ ^{a)}	n ^{b)}	Indicator ^{c)}
S	CH	4,22	0,13	4	D
NH	N	5,42	0,07	6	C

a)
$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum pK_{ai} - n \cdot pK_{a \text{ med}}}{n - 1}}$$

b) n = numărul de determinări independente

c) C - crisoidină, D - dimetilamino-azobenzen

Substituenții pe nucleul benzimidazolic influențează în mod similar bazicitatea iminei corespunzătoare. În figura 1 este reprezentată variația pK_a cu parametrii de substituent Hammett σ_{para} (triunghi) și meta (punct).

Corelarea cea mai satisfăcătoare între constantele de aciditate și parametrii de substituent s-a putut obține doar dacă s-au luat pentru substituenți parametrii Hammett σ_{meta} .

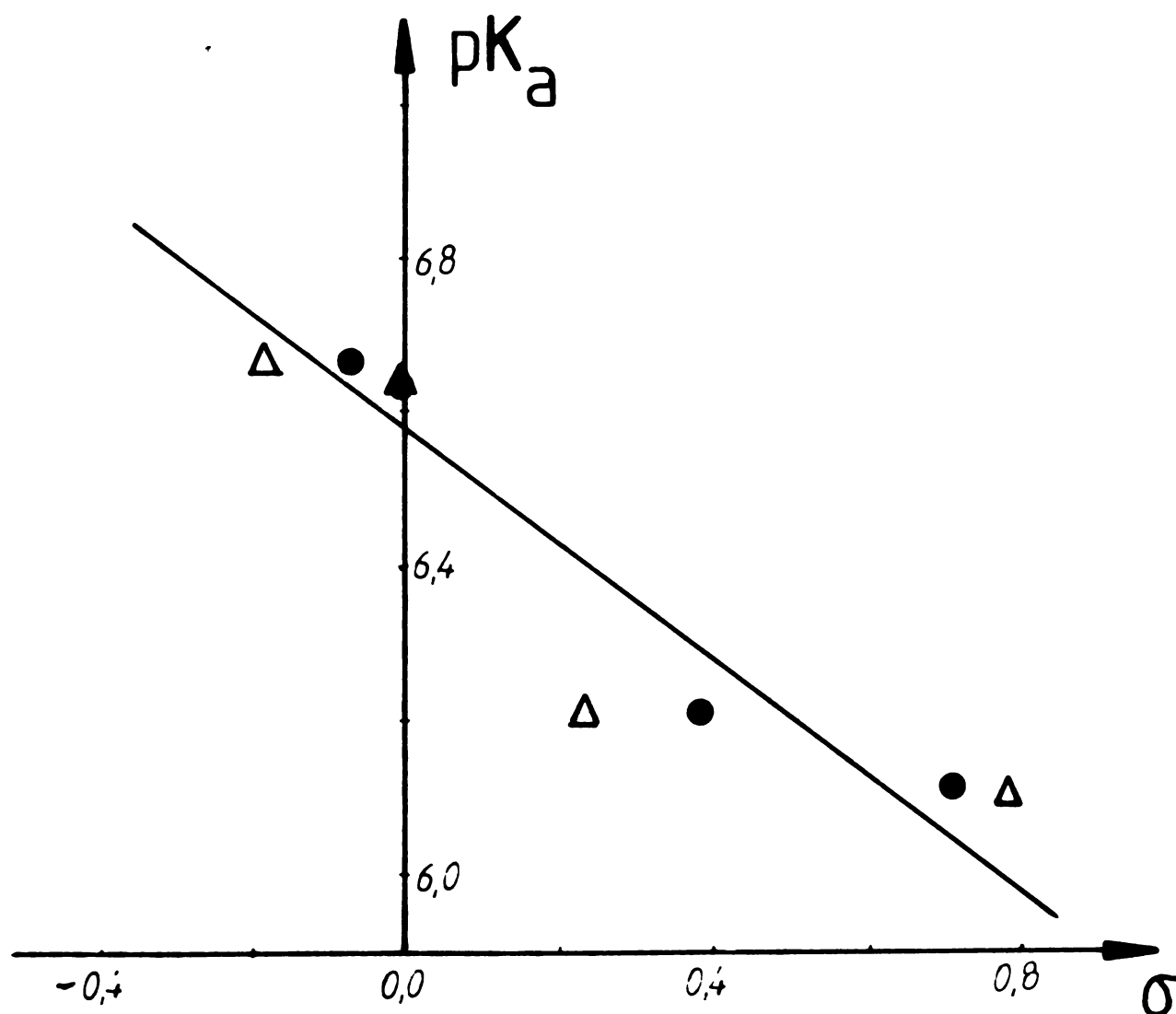


Figura 1. Reprezentare de tip Hammett a constantelor de aciditate ale p-dimetilaminobenziliden-2-aminobenzimidazolilor 5(6)-substituiți cu parametrii σ_m (•) și respectiv cu parametrii σ_p (Δ).

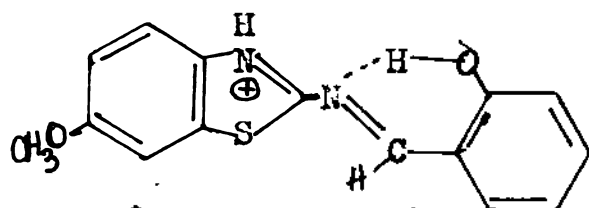
În aceste condiții ecuația de corelare este următoarea :

$$pK_a = - 0,71 \cdot \sigma_{R_1} + 6,57 \quad (r = 0,967) \quad (R_2 = pNMe_2, X = NH)$$

Si în cazul benziliden-2-amino-6-metoxibenzotiazolilor substituenții atrăgători de electroni greșăți pe nucleul benzenic măresc aciditatea iminei corespunzătoare, iar cei donori o micșorează. O exprimare cantitativă a efectelor electronice ale substituenților asupra acidității iminelor heterociclice o reprezintă următoarea ecuație :

$$pK_a = - 0,79 \cdot \sigma_{R_2} + 3,34 \quad (r = 0,935) \quad (R_1 = 6OMe, X = S)$$

O poziție oarecum aparte în seria acidităților o prezintă acidul conjugat 2-hidroxibenziliden-2-amino-6-metoxibenzotiazolului ($pK_a = 0,93$). Această aciditate relativ ridicată poate fi înțeleasă numai admitând asociere intramoleculară a grupării HO- fenolice cu gruparea iminică, asociere ce micșorează considerabil efectul donor de electroni a grupării amino exociclice.

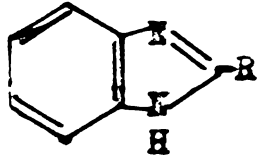
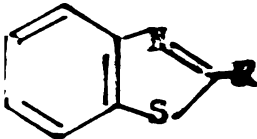
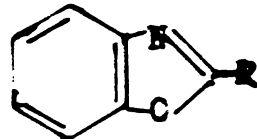
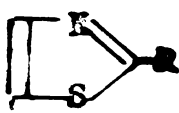
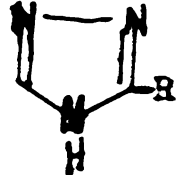
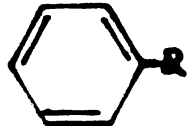


Comparînd constantele de aciditate ale iminelor p-dimetilaminobenziliden-aminoheterociclice cu cea a benzilidenanilinei (Tabelul nr. 34) rezultă că deși gruparea heterociclică are un caracter evident mult mai atrăgător de electroni decît nucleul benzenic, bazicitatea benzilidenanilinei este cu aproape 2-3 ordine de mărime mai mică. Aceasta poate fi explicată numai dacă admitem că protonarea în cazul benzilidenanilinelor heterociclice nu are loc la azotul iminic ci la atomul de azot heterociclic.

O confirmare suplimentară a acestei constatări a fost obținută prin efectuarea spectrelor RMN al p-metoxibenziliden-2-amino-benzimidazolului protonat, comparativ cu cel al 2-aminobenzimidazolului protonat (Tabelul nr. 35).

Examinînd influența protonării iminei heterociclice asupra spectrului RMN se constată că semnalele protonilor restului benzenic (A, B, C) suferă o foarte mică deplasare spre cîmpuri mai joase (5-7 ppm) iar protonul aldiminic (D) apare deplasat spre cîmpuri mai înalte cu 0,13 ppm.

Tabelul nr. 34. Constantele de aciditate ale acizilor conjugați ale unor azoli, aminoszoli și respectiv ale p-dimetil-aminobenziliden-aminoszolilor corespunzători

Compus	Constante de aciditate pK_a		
	$R = -I-CH-C_6H_4-NH_2(p)$	$R = -H^a)$	$R = -NH_2^a)$
	6,65	5,53	7,51
	3,94	1,20	4,48
	3,42	- 0,50	3,70
	4,22	2,53	5,36
	5,43	2,27	4,04
	-	2,27 ^{b)}	4,60

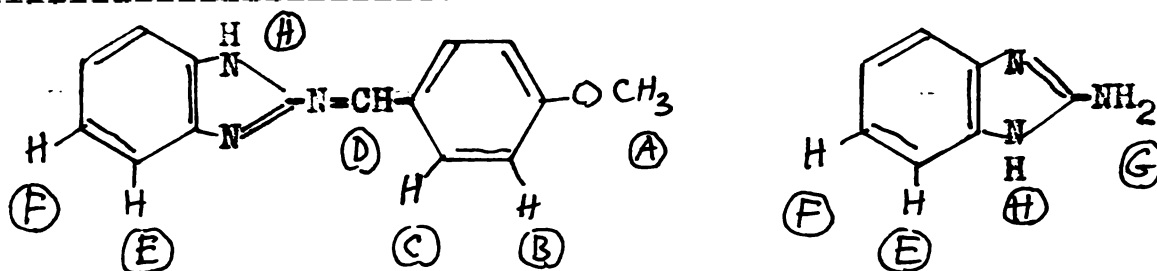
a) valori pK_a /49/

b) $R = -I-CH-C_6H_5$ /94/

O protonare la nivelul atomului de azot al grupării iminice ar fi avut fără îndoială ca urmare o deplasare esențial mai importantă spre corpuri joase a protonului aldiminic.

Semnalele protonilor sistemului heterociclic imidazolului în schimb apar deplasați 2,9 ppm spre simpurii mai joase (11). Această deplasare este perfect similară cu cea a protonilor 2-aminoimidazolului (Tabelul nr. 35), compus care este protonat după cum se știe /48/ la atomul de azot extraciclic.

Tabelul nr. 35. Spectre ^1H -RMN ale unor benzimidazoli liberi și protonați



Tip de proton	B	δ	a) (ppm) BH ⁺ b)	Tip de proton	B	δ	a) (ppm) BH ⁺ b)
A	3,80		3,85				
B	7,05		7,12				
C	7,95		8,01				
D	9,30		9,17				
H	7,00		10,88	G	6,15		8,47
E	7,08		7,42	H	8,13		10,58
F	7,44		7,65	E	6,84		7,16
				F	7,07		7,32

a) în DMSO- d_6 la 30°C, standard : HMDS

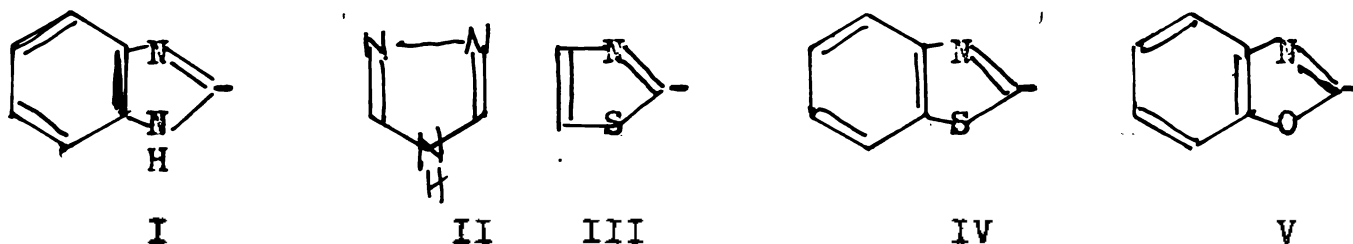
b) raport DMSO- d_6 : CF₃COOH = 1 : 1

Bazicitatea iminelor heterociclice este în toate cazurile studiate, mai ridicată decât cea a azolilor corespunzători (Tabelul nr. 34). Aceasta este pe deplin explicabil, dacă se ține cont de efectul donor de electroni al grupării benzilidenaminice. Acest efect de altfel a fost evidențiat și prin intermediul spectrelor de ultraviolet și RMN /107/.

Bazicitatea iminelor heterociclice este însă mai redusă decât cea a 2-aminoazolilor corespunzători ceea ce dovedește un efect donor de electroni mai important al grupării amino față de cea benzilidenaminică.

O poziție aparte o prezintă p-dimetilamino-benziliden-1,2,4-triazolul, care este mai bazic decât 3-amino-1,2,4-triazolul. Conjugarea mai puțin extinsă a benziliden-aminotriazolilor a putut fi pusă în evidență și prin intermediul studiului spectrelor de UV /116/.

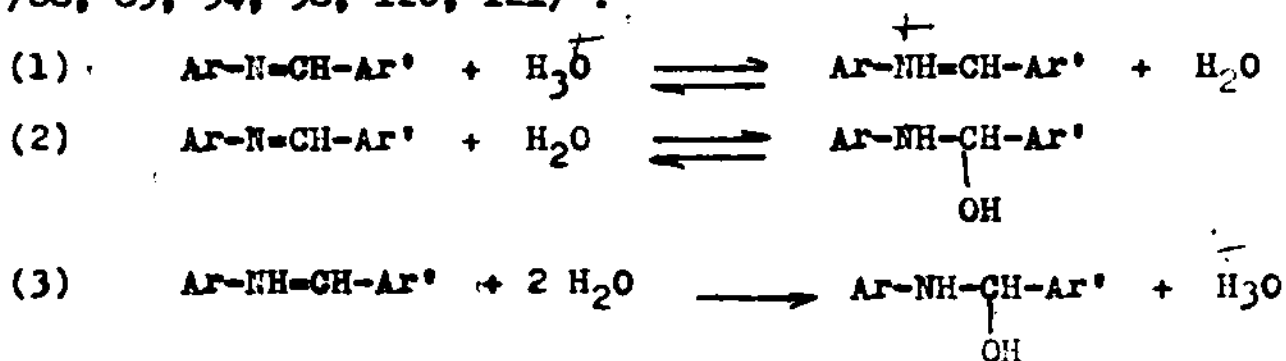
Comparând constantele de aciditate ale acizilor conjugați iminelor heterociclice între ele (Tabelul nr.33) rezultă următoarea serie a restului heterociclic în ordinea creșterii caracterului acidifiant :

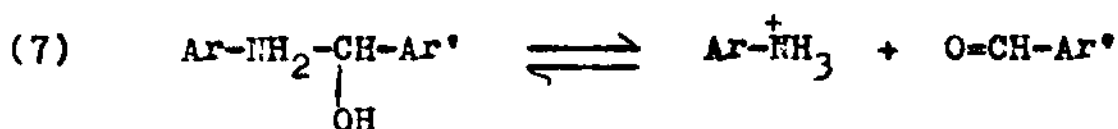
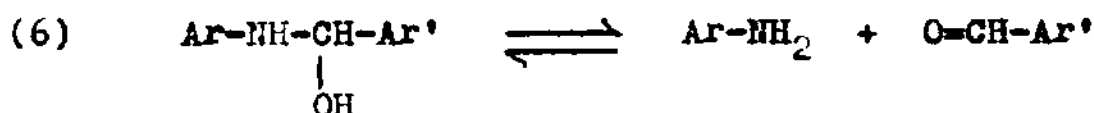
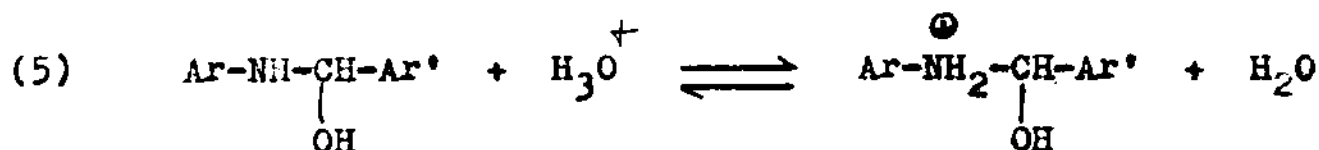
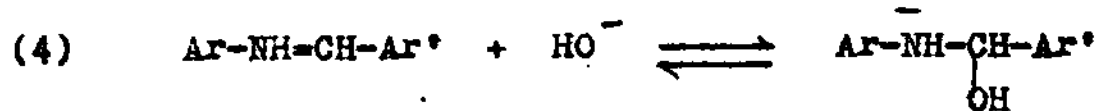


În seria benzazolilor este normală creșterea acidității acidului conjugat odată cu creșterea electronegativității celui de-al doilea heteroatom (I, IV, V). Creșterea numărului de heteroatomi mărește aciditatea prin efect atrăgător de electroni (I, II). Condensarea unui nucleu benzenic cu cel azolic determină creșterea acidității prin creșterea conjugării sistemului (III, IV).

3.2.2. Cinetica și mecanismul reacțiilor de hidroliză al iminelor heterociclice din clasa benziliden-amino-benzotiazolilor, -benzoxazolului, -benzimidazolilor, -tiazolului și -3-amino-1,2,4-triazolului

Studiile de cinetică chimică efectuate asupra reacțiilor de hidroliză ale compușilor azometinici /4, 88-95, 97, 98, 120-130/ cu formarea aminelor și aldehydelor corespunzătoare, cât și asupra reacțiilor de sinteză a bazelor Schiff din amine și aldehyde /87, 120, 131-133/ au permis elucidarea principalelor elemente ale mecanismului de reacție ale acestui proces. În formularea sa cea mai generală, mecanismul hidrolizei constă în următoarele etape /88, 89, 94, 98, 120, 121/ :





Dintre aceste șapte reacții etapele (2), (3), (4), (6) sînt de obicei etapele lente /94/. Mecanismul mai sus formulat este de tip adiție - eliminare, cu formarea unui amino-alcool intermediar. Datele de literatură cu privire la punerea în evidență a acestui intermediar sînt destul de contradictorii. Astfel, pe baza unor studii polarografice efectuate în metanol apos 30 % s-a demonstrat că amino alcoolul intermediar se acumulează în mediul de reacție ajungînd la o concentrație de pînă la 13 % din concentrația inițială a azometinei supuse hidrolizei /122, 123/. Alte studii în schimb au arătat că acest intermediar nu ajunge la concentrații detectabile nici în mediu de metanol apos /124/ nici în mediu apos /88/.

Constante de viteză ale hidrolizei s-au determinat efectuînd reacția în domenii foarte largi de pH /89, 94, 120, 124, 125/, doar în mediu acid /95/, bazic /92, 97/ sau neutru /4/ în sisteme netamponate /124, 125/ dar mai ales în prezența unor tamponare /88, 89, 94, 98, 120-122/.

În toate cazurile cercetate, cinetica reacției de hidroliză este de ordin unu față de bensilidenanilină /88, 94, 98, 124, 125/, fiind însă de ordin doi (de ordin unu față de amină și respectiv de ordin unu față de aldehydă) în cazul reacției inverse /87, 120, 131-133/.

Profilele de pH destul de complexe, cît și dependența constantelor de viteză observate de concentrația tamponului la țării

ionice constante /94, 125/ indică intervenția unei catalize generale de acizi și baze /88, 90, 91, 121, 124/.

La valori ale pH-ului mai scăzute decât pK_a al azometinei constanta de viteză devine independentă de activitatea ionilor de hidrogen, iar la valori mai ridicate ale pH-ului, această constantă crește liniar cu activitatea ionilor de hidrogen ceea ce sugerează că etapa (1) al hidrolizei e constituie un preechilibru rapid /88/, etapa lentă predominantă fiind atacul nucleofil al apei la acidul conjugat (reacția 3).

În aceste condiții în care etapa lentă este un atac nucleofil prezența substituenților atrăgători de electroni măresc viteza reacției de hidroliză /94/. Parametrul ρ din ecuația Hammett este 2,17, dacă substituenții se află în nucleul benzilidenic /90/, iar în cazul unor benzilidenaniline cu substituenți în restul aminic este de + 0,95 /94/.

Precum era de așteptat, la valori mai ridicate ale pH-ului (peste 4) când etapa 1 devine lentă, parametrul ρ din ecuația Hammett este negativ, dar de valoare puțin importantă ($\rho = -0,2$ /94/).

În mediu neutru sau bazic în etapa determinantă de viteză are loc atacul anionului hidroxil (reacția 4) paralel cu atacul nucleofil al apei (reacția 3) la acidul conjugat al bazei Schiff /92/.

În sistem metanolat (metanol - apă 50 %) s-a determinat valoarea parametrului ρ - Hammett de 1,45 /125/ care a fost explicată ca fiind o sumă a parametrului Hammett al reacției de protonare ($\rho = -2 - -3$) și respectiv al atacului ionului hidroxil ($\rho = +1 - +1,5$) /125/.

În mediu bazic, la pH 14 etapa lentă fiind atacul nucleofil, parametrul ρ din ecuația lui Hammett de la hidroliza benzilidenanilinelor substituite în nucleul benzilidenic este de -0,27 /92/ respectiv -0,29 /93/, iar în cazul benzilidenanilinelor substituite la restul aminic este de -0,71 (pH 9,5)/98/. Aceste valori se explică prin compensarea efectelor asupra reacțiilor (1) și (4).

În general benzilidenanilinele nu au configurație plană dacă nu prezintă o conjugare extinsă /135/. Prin protonare însă, datorită creșterii conjugării cu restul benzilidenic, moleculele

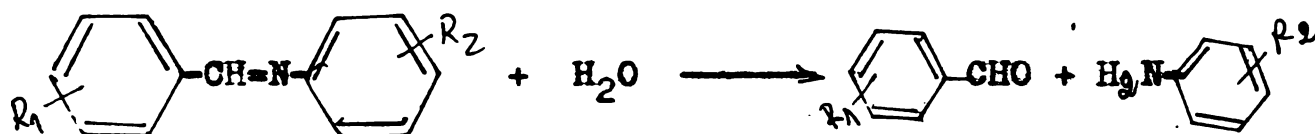
au o tendință marcată de a trece în formă plană /4/. În cazul în care substituenții nucleelor aromatice nu permit această planaritate cationul este mai puțin stabilizat prin conjugare și viteza de hidroliză scade /4/.

Parametrii aparenti de activare au fost găsiți a fi $\Delta H^\ddagger = 8,8 - 11,5$ Kcal/mol și respectiv $\Delta S^\ddagger = -28,4 - -36,6$ cal/molK /93/, ceea ce corespunde cu un mecanism bimolecular de reacție.

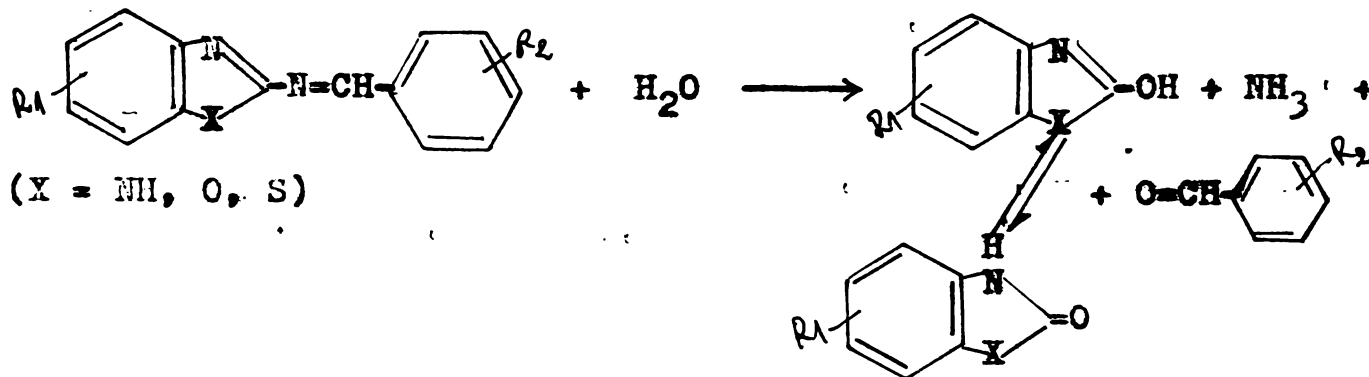
În ceea ce privește benzilidenanilinele derivate de la sisteme heterociclice nu există nici un fel de informații în literatură cu privire la cinetica și mecanismul hidrolizei lor.

3.2.2.1. Prođuși de reacție

Deși examinarea literaturii de specialitate cu privire la hidroliza benzilidenanilinelor conduce la concluzia că produșii acestei reacții sînt în toate cazurile studiate aldehida și amina corespunzătoare /120 - 130/,



nu se putea accepta "a priori" aceeași concluzie și în cazul hidrolizei iminelor heterociclice. Cel puțin în principiu acești compuși ar putea suferi atacul nucleofil al apei și la nivelul atomului de carbon heterociclic, care are un pronunțat caracter electrofil prin prezența în vecinătatea sa imediată a trei atomi mai electronegativi. În acest caz hidroliza ar putea să conducă la următorii produși :



Deoarece hidroliza iminelor heterociclice ar putea decurge fie pe una din cele două căi, fie simultan pe ambele căi (fie pe o altă cale),

era necesară examinarea regioselectivității procesului de hidroliză prin examinarea produșilor de reacție. În acest scop, soluțiile de imină heterociclică ($X = \text{NH}$, $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{pNMe}_2$; $X = \text{S}$, $R_1 = \text{MeO}$, $R_2 = \text{pNMe}_2$; $X = \text{S}$, $R_1 = \text{MeO}$, $R_2 = \text{pNO}_2$; $X = \text{O}$, $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{pNMe}_2$) în dioxan apos ($[\text{H}_2\text{O}] = 11,11 \text{ M/l}$) acidulată cu acid clorhidric s-a menținut timp de două ore la $55 - 60^\circ\text{C}$. În urma prelucrării amestecului de reacție s-au izolat în toate cele patru cazuri benzaldehida și respectiv 2-amino-benzazolii respectivi sub formă de clorhidrat (vezi partea experimentală). Produșii au fost identificați prin compararea spectrelor lor de infraroșu cu cele ale unor materiale autentice.

Urmărind hidroliza p-dimetilaminobenziliden-2-amino-benzimidazolului la temperatura de 25°C în prezența $\text{DMSO-d}_6\text{-CF}_3\text{COOH}$ ($[\text{CF}_3\text{COOH}] \sim 0,4 \text{ M/l}$) prin înregistrarea din timp în timp a spectrului $^1\text{H-RMN}$ al amestecului de reacție se constată din momentul inițial când s-a adăugat CF_3COOH , spectrul RMN se schimbă continuu. După circa 50 - 60 minute spectrul RMN al amestecului nu se mai modifică și este practic identic cu spectrul unui amestec echimolecular p-dimetilaminobenzaldehidă și 2-aminobenzimidazol (protonat). Pe parcursul hidrolizei spectrul este constituit doar din p-dimetilaminobenziliden-2-aminobenzimidazol și respectiv din p-dimetilaminobenzaldehidă și 2-aminobenzimidazol, adică din imină nereacționată și produșii săi de hidroliză. Cu această ocazie nu s-a putut evidenția în nici un moment al hidrolizei prezența unui intermediar.

De altfel nici în majoritatea studiilor prezentate în literatura de specialitate cu privire la hidroliza unor benzilidenaniline nu s-a putut pune în evidență vreun intermediar /124/.

3.2.2.2. Determinarea și calculul constantelor de viteză

Încercările noastre preparative /107, 116/ au arătat că spectrele de ultraviolet ale iminelor heterociclice (Tabelul nr. 25 și tabelul nr. 29) se evidențiază prin prezența unei benzi de absorbție ($\epsilon = 15.000 - 40.000 \text{ l/m cm}$) situată în general peste 300 nm. În cazul produșilor de hidroliză ale iminelor heterociclice, adică în cazul benzaldehidelor respective și ale aminoazolilor corespunzători, maximele de absorbție apar în general deplasate cu cel puțin 50 - 70 nm hipocrom. Coeficienții molari

de extincție ai benzaldehidelor sînt de circa 10.000 - 14.000 l/m cm, iar cei corespunzători maximului de absorbție ai aminoazolului (5.000 - 8.000 l/M cm). Un exemplu de spectre de ultraviolet comparative ale p-dimetilaminobenziliden-2-aminobenzimidazolului, a p-aminoetilaminobenaldehidei și respectiv al 2-aminobenzimidazolului este redat în Figura 2.

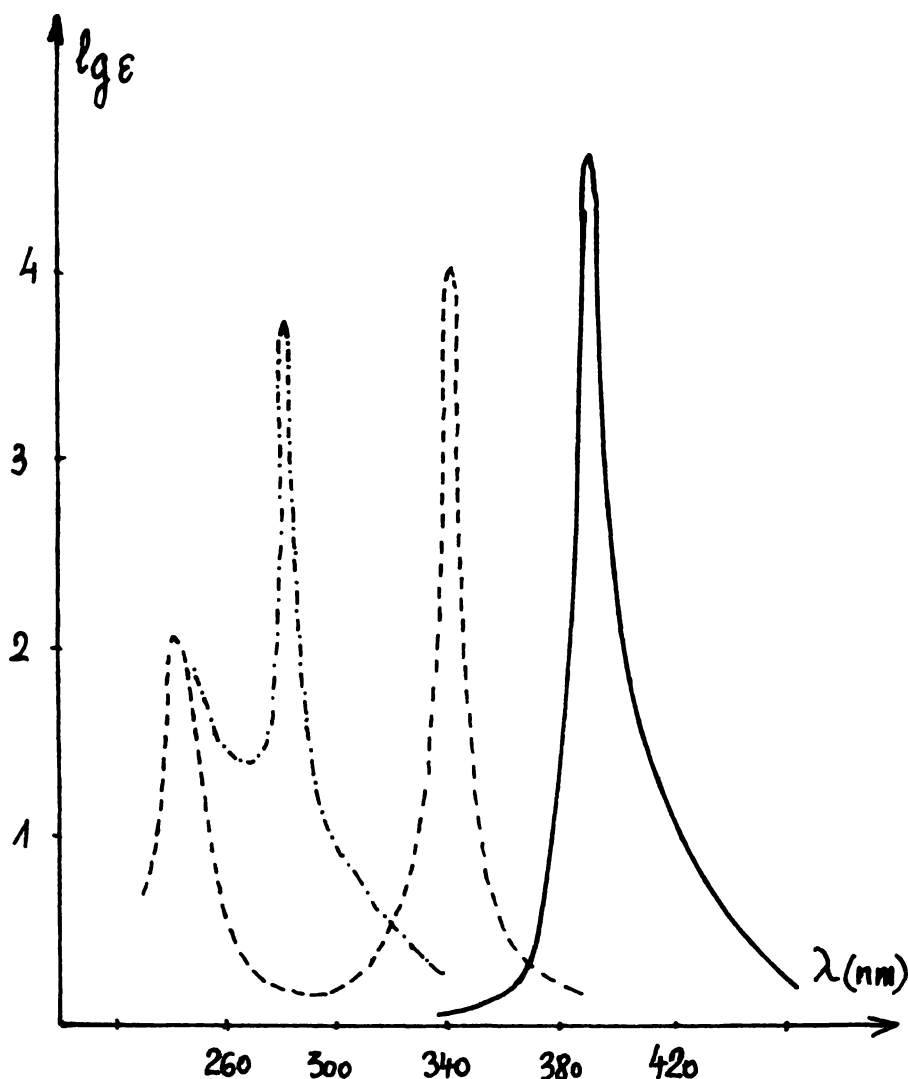


Figura 2. Spectre de ultraviolet ale p-dimetilaminobenziliden-2-aminobenzimidazolului (—), p-dimetilaminobenzaldehidei (.....) și 2-aminobenzimidazolului (-.-.-.), (compuși dizolvați în dioxan apos ($[H_2O] = 5,5 M/l$) la $25^{\circ}C$)

În aceste condiții desfășurarea în timp a hidrolizei iminelor heterociclice s-a putut urmări pe baza scăderii extincției benzii corespunzătoare maximului de absorbție în ultraviolet al iminei heterociclice.

Din dependența extincției acestei benzi în funcție de timp

pe baza unui model matematic monomolecular simplu s-au calculat constante de viteză de ordin unu (vezi partea experimentală).

Deoarece încercările noastre preliminare au arătat că viteza reacției de hidroliză al iminelor heterociclice depinde de pH, fiind foarte redusă în mediu neutru și respectiv extrem de ridicată în mediu foarte acid, experimentele cinetice au fost efectuate în soluții tamponate (tampon : ftalat acid de potasiu/acid clorhidric) la valori ale pH-ului de 4,5 - 5,0.

Constante de viteză de ordinul L_1 determinate în cazul hidrolizei p-dimetilaminobenziliden-2-amino-5(6)nitro-benzimidazolului în dioxan - apă ($[H_2O] = 11,11 \text{ M/l}$) la 50° sînt redată în tabelul nr. 36.

Tabelul nr. 36. Constante de viteză de ordinul unu și doi ale hidrolizei p-dimetilaminobenziliden-2-amino-5-nitro-benzimidazolului în dioxan - apă ($[H_2O] = 11,11 \text{ M/l}$) la temperatura de 50°C în prezența tamponului ftalat acid de potasiu - acid clorhidric de diverse concentrații și la valori diferite ale pH-ului

pH	[tampon] M/l	$k_{\text{exp}} \cdot 10^4$ (sec^{-1})	$k_2^0 \cdot 10^2$ (1/M sec)	$k_1^0 \cdot 10^4$ (sec^{-1})	k_3 (l^2/M^2 sec)	k_2^T (1/M sec)	k_2^H (1/l sec)
5,00	0,01	4,172					
	0,02	5,810	1,287	3,002			
	0,03	6,746					
4,75	0,01	5,620					
	0,02	7,770	1,520	4,311	272,6	0,01023	14,28
	0,03	8,659					
4,50	0,01	7,880					
	0,02	10,13	1,880	6,123			
	0,03	11,64	1,880	6,123			

Din datele cuprinse în tabelul nr. 36 rezultă că constante de viteză experimentale depind atât de concentrația tamponului cât și de pH-ul mediului de reacție, fiind vorba de un caz tipic

de cataliză generală prin acizi.

Dacă se reprezintă grafic dependența constantelor de viteză observate de concentrația tamponului pentru diverse valori ale pH-ului se obțin drepte (figura 3).

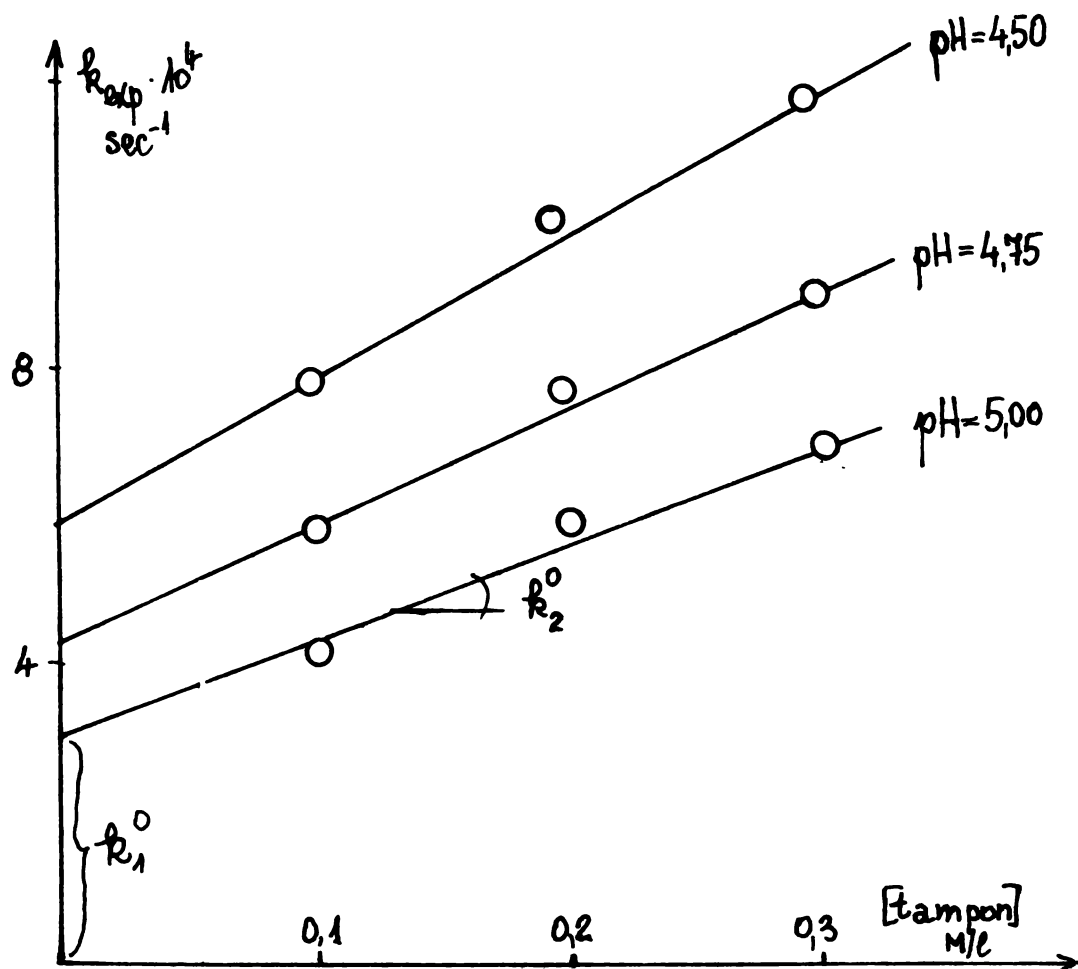


Figura 3. Dependența constantelor de viteză de ordinul întâi de concentrația tamponului la diverse valori ale pH-ului, pentru hidroliza p-dimetilaminobenziliden-2-amino-5-nitrobenzimidazolului în dioxan apos ($[H_2O] = 11,11 \text{ M/l}$) la temperatura de 50°C

$$k_{\text{exp}} = 1,287 \cdot 10^{-2} [\text{tampon}] + 3,002 \cdot 10^{-4} \quad (r = 0,989) \quad \text{pH} =$$

$$k_{\text{exp}} = 1,520 \cdot 10^{-2} [\text{tampon}] + 4,311 \cdot 10^{-4} \quad (r = 0,972) \quad \text{pH} =$$

$$k_{\text{exp}} = 1,880 \cdot 10^{-2} [\text{tampon}] + 6,123 \cdot 10^{-4} \quad (r = 0,994) \quad \text{pH} =$$

Reprezentînd grafic, dependența pantelor din corelările anterioare (k_2^0) în funcție de concentrația ionilor de hidroniu, se obține o dreaptă (figura 4) de următoarea ecuație :

$$k_2^0 = 2,726 \cdot 10^2 [H_3O^+] + 1,023 \cdot 10^{-2} \quad (r = 0,999)$$

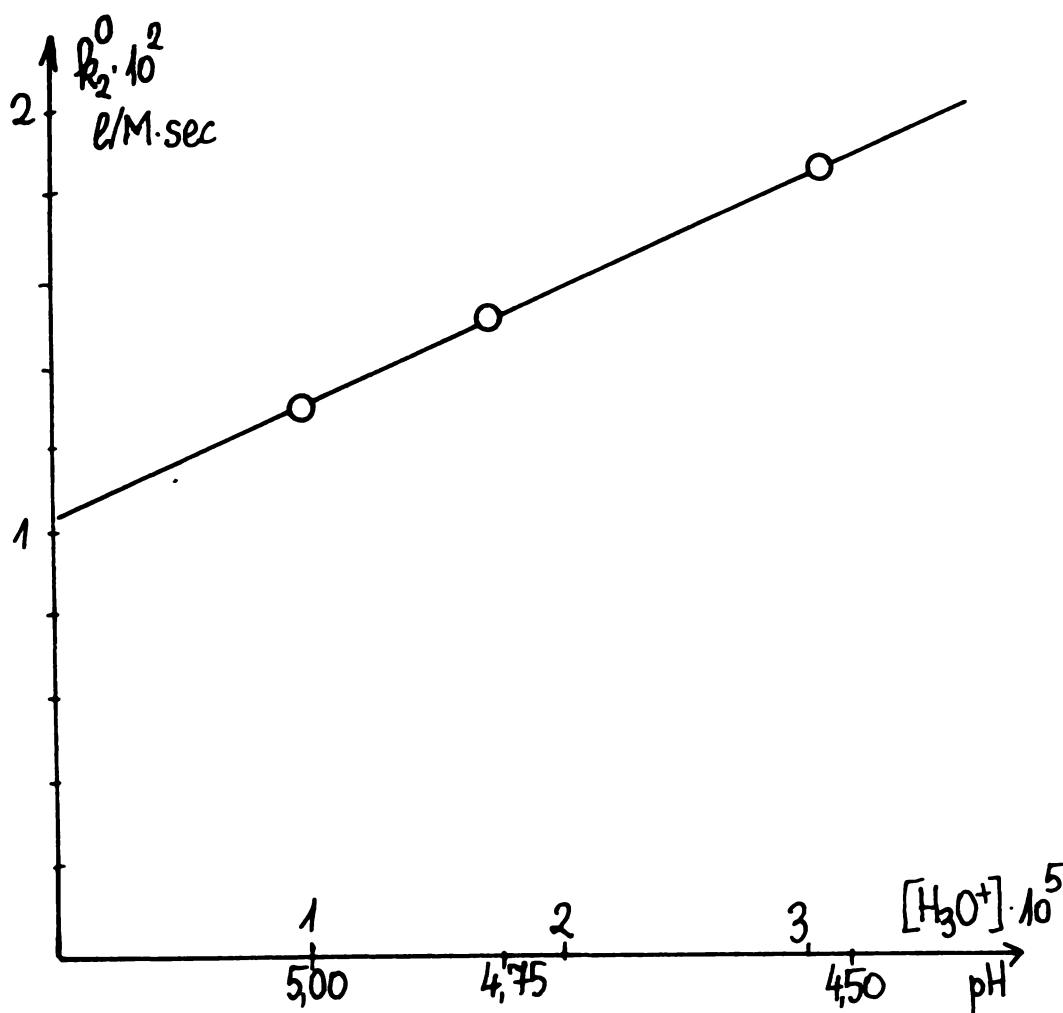


Figura 4. Dependența constantelor de viteză globale de ordinul doi k_2^0 de concentrația ionilor de hidroniu, în cazul exemplului de calcul prezentat în tabelul nr. 36

Ordonata în origine a celor trei corelări ale constante-
lor primare depinde de asemenea de concentrația ionilor de
hidroniu, precum rezultă din figura 5.

Dependența este liniară și de următoarea ecuație :

$$k_1^0 = 14,28 [H_3O^+] + 1,65 \cdot 10^{-4} \quad (r = 0,998)$$

Coordonate în origine a acestei dependențe, deși este diferită
de zero (în cazul exemplului de calcul de mai sus) este afectată
de erori însemnate prin aceea că rezultă în urma a două extra-
polări succesive. Deoarece valoarea ei nu depășește circa 8 - 10 %
din valoarea constantei de viteză observată (la pH = 4,5) consi-
derăm că în limita unor erori acceptabile ea poate fi neglijată.

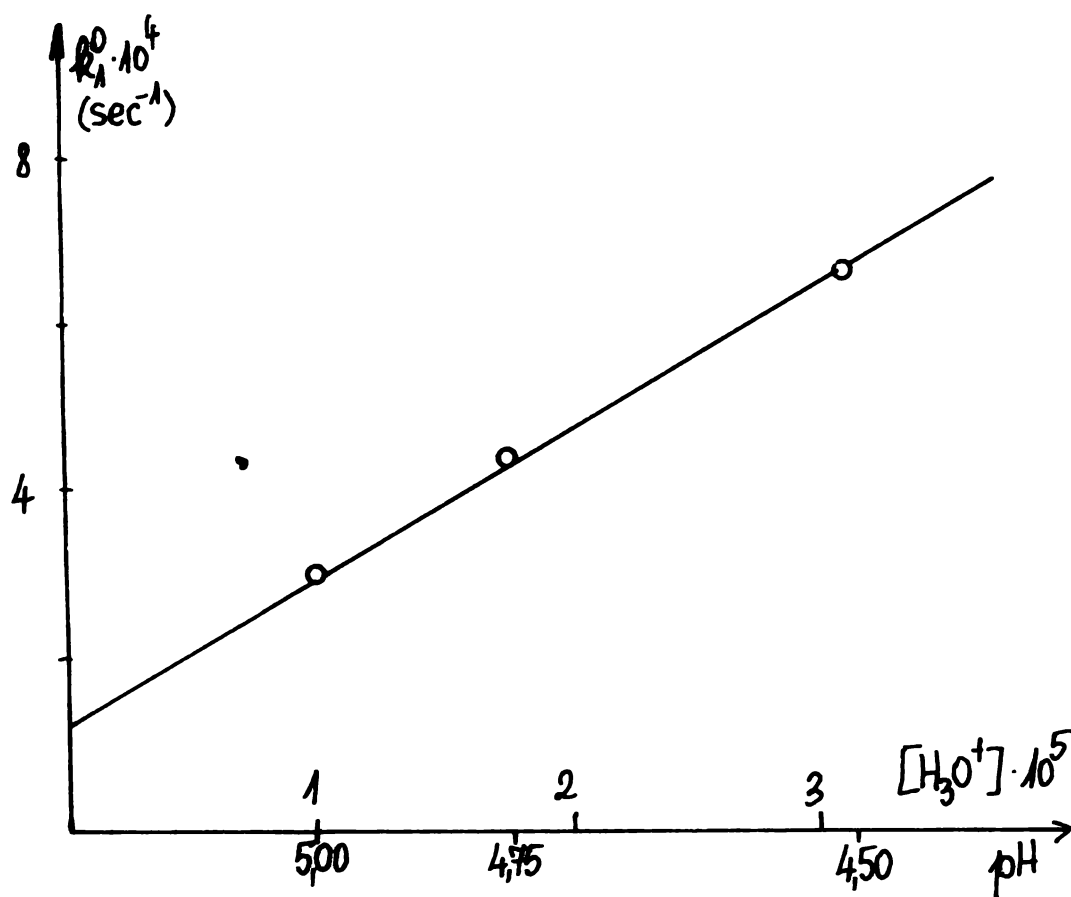


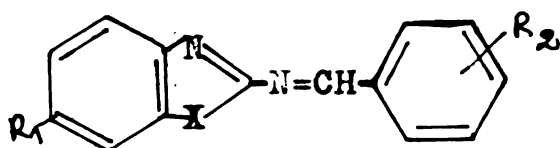
Figura 5. Dependența constantelor globale de ordin unu k_1^0 de concentrația ionilor de hidroniu, în cazul exemplului de calcul prezentat în tabelul nr. 36

Expresia constantei de viteză observate este deci o funcție de concentrația tamponului și a ionilor de hidroniu de forma :

$$k_{\text{exp}} = k_3 [\text{tampon}] [\text{H}_3\text{O}^+] + k_2^{\text{T}} [\text{tampon}] + k_2^{\text{H}} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

În continuare se vor discuta influența factorilor structurali și a condițiilor de reacție asupra constantelor de viteză k_3 , k_2^{T} și k_2^{H} . Constantele de viteză experimentale cât și constantele globale k_2^0 și k_1^0 sînt prezentate în tabelul nr. 37.

Tabelul nr. 37. Constante de viteză observate, cât și cele globale k_2^0 și k_1^0 ale reacțiilor de hidroliză ale iminelor heterociclice în dioxan - apă, în diverse condiții



X	R ₁	R ₂	[H ₂ O] M/l	T (C°)	pH	[tampon] M/l	$k_{exp} \cdot 10^3$ (sec ⁻¹)	$k_2^0 \cdot 10^2$ (1/M sec)	$k_1^0 \cdot 10^3$ (sec ⁻¹)				
o	1	2	3	4	5	6	7	8	9				
NH	H	pNMe ₂	5,55	50	4,50	0,01	1,1510						
						0,02	1,5610	4,100	0,741				
						4,75	0,01	0,8250					
								0,02	1,1220	2,975	0,527		
							5,00	0,01	0,5915				
								0,02	0,7815	2,051	0,381		
								0,03	1,007				
						11,11	50	4,50	0,01	1,6830			
									0,02	2,307	5,170	1,202	
									0,03	2,717			
								4,75	0,01	1,469			
									0,02	1,869	3,455	1,140	
									0,03	2,160			
								5,00	0,01	0,850			
									0,02	1,277	3,255	0,559	
								40	4,50	0,01	1,027		
										0,02	1,497	2,705	0,823
										0,03	1,568		
					4,75	0,01	0,878						
							0,02	1,125	2,080	0,683			
							0,03	1,294					

o	1	2	3	4	5	6	7	8	9
					5,00	0,01	0,560		
						0,02	0,732	1,340	0,439
						0,03	0,828		
				30	4,50	0,01	0,6135		
						0,02	0,7885	1,420	0,480
						0,03	0,8980		
					4,75	0,01	0,4750		
						0,02	0,6290	1,270	
						0,03	0,7250		
					5,00	0,01	0,3790		
						0,03	0,5380	0,800	0,300
			22,22	50	4,50	0,01	3,963		
						0,02	4,365	6,160	3,276
						0,03	5,195		
					4,75	0,01	3,148		
						0,02	3,877	5,220	2,695
						0,03	4,192		
					5,00	0,01	2,222		
						0,02	2,333	4,165	1,704
						0,03	3,050		
NH	H	pOMe	11,11	50	4,50	0,01	3,448		
						0,02	4,693	12,45	2,203
					4,75	0,01	2,298		
						0,02	3,610	9,870	1,419
						0,03	4,272		
					5,00	0,01	1,313		
						0,02	2,021	5,375	0,832
						0,03	2,388		
NH	H	pCl	11,11	50	4,50	0,01	2,549		
						0,02	3,968	14,190	1,130
					4,75	0,01	1,584		
						0,02	2,571	9,870	0,597
					5,00	0,01	1,121		
						0,02	1,684	5,630	0,558

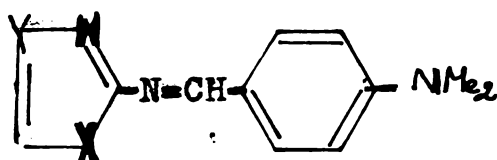
o	1	2	3	4	5	6	7	8	9
NH	H	mNO ₂	11,11	50	4,50	0,01	2,918		
						0,02	5,132	22,140	0,704
					4,75	0,01	2,099		
						0,02	3,730	16,310	0,468
					5,00	0,01	1,325		
						0,02	2,291	9,660	0,359
NH	H	pNO ₂	11,11	50	4,50	0,01	3,001		
						0,02	5,261	23,980	0,590
						0,03	7,797		
					4,75	0,01	2,003		
						0,02	3,644	16,410	0,362
					5,00	0,01	0,945		
						0,02	1,627	6,820	0,263
NH	Me	pNMe ₂	11,11	50	4,50	0,01	1,126		
						0,02	1,534	4,180	0,718
					4,75	0,01	0,855		
						0,02	1,140	2,550	0,610
						0,03	1,365		
					5,00	0,01	0,655		
						0,02	0,938	1,695	0,523
						0,03	0,994		
NH	Cl	pNMe ₂	11,11	50	4,50	0,01	1,100		
						0,02	1,405	2,865	0,820
						0,03	1,673		
					4,75	0,01	0,810		
						0,02	1,142	2,165	0,632
						0,03	1,243		
					5,00	0,01	0,502		
						0,02	0,744	1,500	0,383
						0,03	0,802		

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
NH	NO ₂	pNH ₂	11,11	50	4,50	0,01	0,788		
						0,02	1,013	1,88	0,612
						0,03	1,164		
					4,75	0,01	0,562		
						0,02	0,777	1,52	0,431
						0,03	0,866		
					5,00	0,01	0,417		
						0,02	0,681	1,29	0,333
						0,03	0,675		
0	H	pNH ₂	5,55	50	4,50	0,01	0,158		
						0,02	0,199	0,410	0,1177
						0,03	0,239		
					4,75	0,02	0,144	0,370	0,0700
						0,03	0,181		
					5,00	0,01	0,070		
						0,02	0,099	0,280	0,0423
						0,03	0,126		
			11,11	30	4,50	0,01	0,178		
						0,02	0,236	0,610	0,116
						0,03	0,300		
					4,75	0,02	0,180		
						0,03	0,223	0,432	0,0937
					5,00	0,01	0,106		
						0,02	0,140	0,265	0,0818
						0,03	0,159		
			40	4,50	0,01	0,249			
						0,02	0,341	0,781	0,176
						0,03	0,405		
					4,75	0,01	0,217		
						0,03	0,333		
					5,00	0,01	0,131		
						0,02	0,172	0,334	0,100
						0,03	0,198		

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
				50	4,50	0,01	0,417		
						0,02	0,633	2,160	0,201
					4,75	0,01	0,291		
						0,02	0,486	1,620	0,141
						0,03	0,614		
					5,00	0,01	0,177		
						0,02	0,267	1,320	0,030
						0,03	0,441		
			22,22	50	4,50	0,01	0,208		
						0,02	0,257	5,200	0,155
						0,03	0,312		
					4,75	0,01	0,127		
						0,02	0,170	4,550	0,081
						0,03	0,218		
					5,00	0,01	0,0771		
						0,02	0,0934	2,900	0,044
						0,03	0,135		
S	MeO	pNMe ₂	5,55	50	4,50	0,01	0,299		
						0,02	0,408	1,220	0,173
						0,03	0,543		
					4,75	0,01	0,213	0,840	0,129
						0,02	0,297		
					5,00	0,01	0,155		
						0,02	0,217	0,595	0,096
						0,03	0,274		
			11,11	30	4,50	0,01	0,271		
						0,02	0,377	0,930	0,182
						0,03	0,457		
					4,75	0,01	0,173		
						0,02	0,261	0,595	0,123
						0,02	0,292		

o	1	2	3	4	5	6	7	8	9
					5,00	0,01	0,149		
						0,02	0,198	0,375	0,115
						0,03	0,224		
				40	4,50	0,01	0,477		
						0,02	0,606	1,290	0,348
						0,03	0,839		
					4,75	0,01	0,228		
						0,03	0,403	0,875	0,141
					5,00	0,01	0,194		
						0,02	0,251	0,570	0,137
				50	4,50	0,010	0,681		
						0,0152	0,789		
						0,020	0,902	1,995	0,489
						0,030	1,080		
					4,75	0,010	0,564		
						0,0152	0,611	1,383	0,418
						0,02	0,703		
					5,00	0,010	0,295		
						0,0152	0,334	1,080	0,182
						0,030	0,403		
			22,22	50	4,50	0,02	2,880	6,46	1,596
						0,03	3,534		
					4,75	0,01	1,801		
						0,02	2,065	5,86	1,108
						0,03	2,973		
					5,00	0,01	0,617		
						0,02	0,813	2,44	0,357
						0,03	1,105		
S	MeO	pMeO	11,11	50	4,50	0,01	1,482		
						0,02	2,183	6,175	0,892
						0,03	2,717		

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
					4,75	0,01	0,729		
						0,02	1,294	5,020	0,248
						0,03	1,733		
					5,00	0,01	0,474		
						0,02	0,690	2,350	0,233
						0,03	0,944		
S	MeO pCl	11,11	50	4,50	0,01	0,942			
						0,02	1,252	3,655	0,558
						0,03	1,673		
					4,75	0,01	0,495		
						0,02	0,774	2,520	0,252
						0,03	0,999		
					5,00	0,01	0,267		
						0,02	0,416	1,340	0,138
						0,03	0,535		
S	MeO mNO ₂	11,11	50	4,50	0,01	0,414			
						0,02	0,582	1,680	0,246
					4,75	0,01	0,273		
						0,02	0,352	1,360	0,118
						0,03	0,545		
					5,00	0,01	0,190		
						0,02	0,266	0,760	0,114
S	MeO pNO ₂	11,11	50	4,50	0,01	0,477			
						0,02	0,694	2,170	0,260
					4,75	0,01	0,260		
						0,02	0,377	1,390	0,114
						0,03	0,538		
					5,00	0,02	0,211		
						0,03	0,283	0,720	0,067



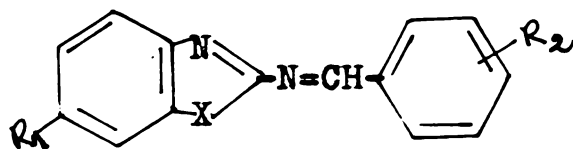
X	Y	[H ₂ O] M/l	T (°C)	pH	[tampon] M/l	k _{cap.} (sec ⁻¹)	k ₂ ⁰ (1/M sec)	k ₁ ⁰ (sec ⁻¹)				
S	CH	11,11	50	4,50	0,01	0,651						
					0,02	0,985	3,340	0,317				
					4,75	0,01	0,358					
				4,75	0,02	0,563	1,815	0,184				
					0,03	0,721						
					5,00	0,01	0,279					
				5,00	0,02	0,417	1,145	0,172				
					0,03	0,508						
					NH	N	11,11	50	4,50	0,01	2,167	
				0,02						3,314	11,470	1,020
				4,75						0,01	1,207	
				4,75					0,02	1,695	6,020	0,567
0,03	2,411											
5,00	0,01	0,826										
5,00	0,02	1,228	3,845	0,447								
	0,03	1,595										

3.2.2.3. Influența efectelor electronice și a bazicității asupra procesului de hidroliză al iminelor heterociclice

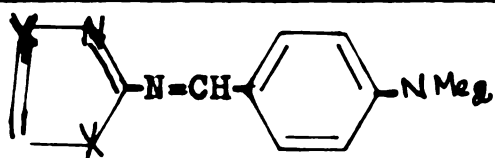
Constantele de viteză corespunzătoare celor trei paralele de hidroliză ale iminelor heterociclice, determinate pentru benziliden-aminoazoli divers substituiți sînt prezentate în tabelul nr. 38.

Se constată din datele cuprinse în acest tabel că viteza celor trei reacții paralele de hidroliză este sensibil influențată atît de natura substituenților pe nucleul benzilidenic cît și de natura sistemului heterociclic și substituenții săi.

Tabelul nr. 38. Constante de viteză de ordinul doi și respectiv trei determinate în cazul hidrolizei unor imine heterociclice divers substituie, la temperatura de 50°C în dioxan apos ($[H_2O] = 11,11 M/l$)



X	R ₁	R ₂	k ₃ (l ² /M ² sec)	k ₂ ^T (l/M sec)	k ₂ ^H (l/M sec)
NH	H	pNMe ₂	926,8	0,02125	26,79
NH	H	pOMe	3108,0	0,03077	62,62
NH	H	pCl	3861,2	0,02251	27,86
NH	H	mNO ₂	5590,0	0,04967	16,08
NH	H	pNO ₂	7648,8		15,28
NH	Me	pNMe ₂	1103,3	0,00590	8,877
NH	Cl	pNMe ₂	616,66	0,00956	19,44
NH	NO ₂	pNMe ₂	272,6	0,01023	14,28
O	H	pNMe ₂	388,68	0,00930	7,49
S	MeO	pNMe ₂	425,38	0,00644	12,67
S	MeO	pMeO	1660,1	0,01228	32,35
S	MeO	pCl	1041,4	0,00443	19,74
S	MeO	mNO ₂	402,8	0,00469	6,47
S	MeO	pNO ₂	658,1	0,00123	9,11



X	Y	k ₃ (l ² /M ² sec)	k ₂ ^T (l/M sec)	k ₂ ^H (l/M sec)
NH	N	3574,3	0,000339	27,23
S	CH	1025,2	0,000698	7,04

INSTITUTUL DE RECHERȘI
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

Reprezentarea de tip Hammett a constantelor de viteză determinate în cazul hidrolizei benziliden-2-aminobenzimidazolilor substituiți în restul benzilidenic și respectiv benzimidazolic pentru procesul catalizat de tampon și de ioni de hidroniu sînt liniare, precum se remarcă din figura 6 și figura 7 și de următoarele

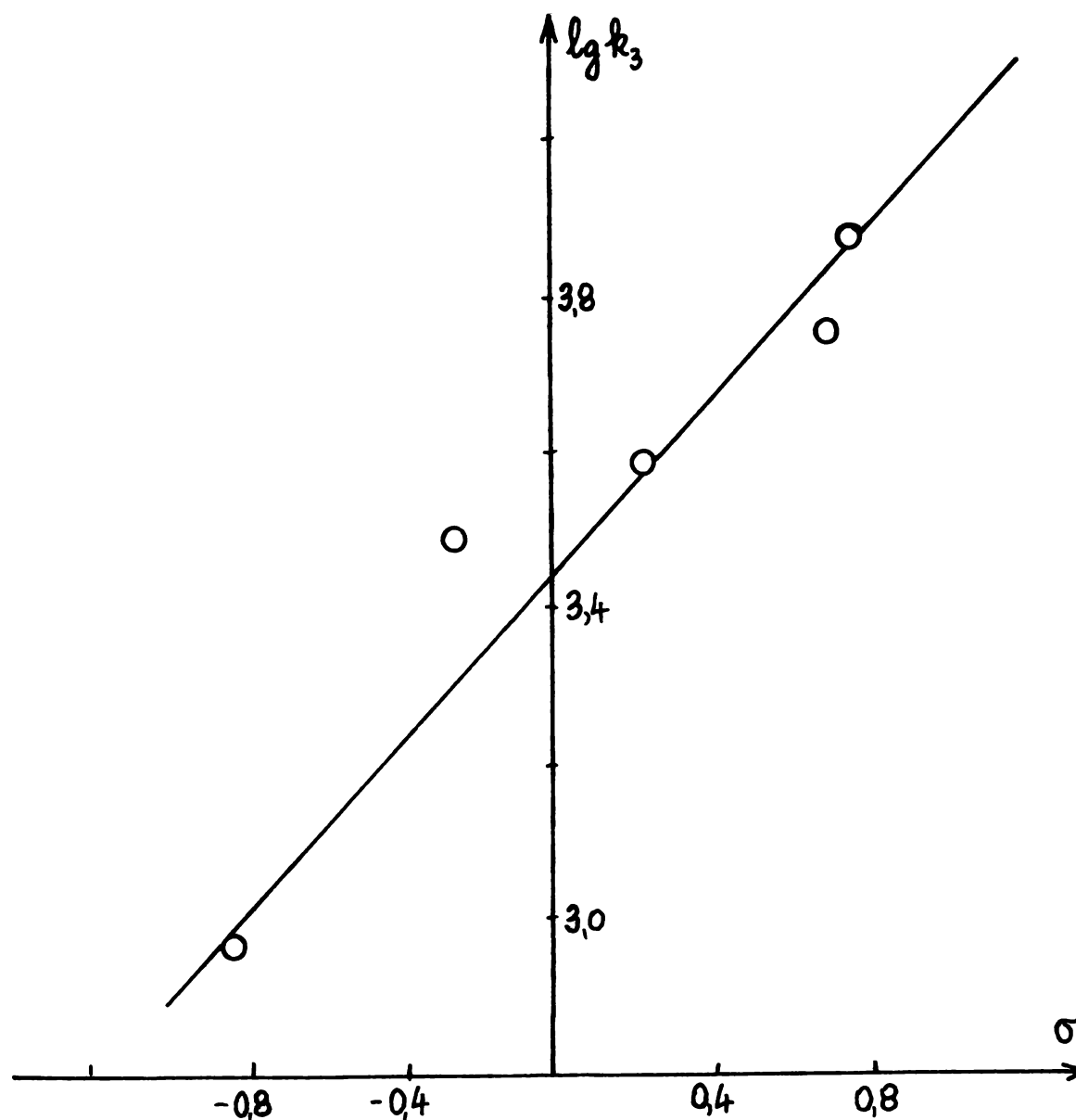


Figura 6. Reprezentare de tip Hammett pentru k_3 în cazul hidrolizei benziliden-2-aminobenzimidazolilor substituiți în restul benzilidenic

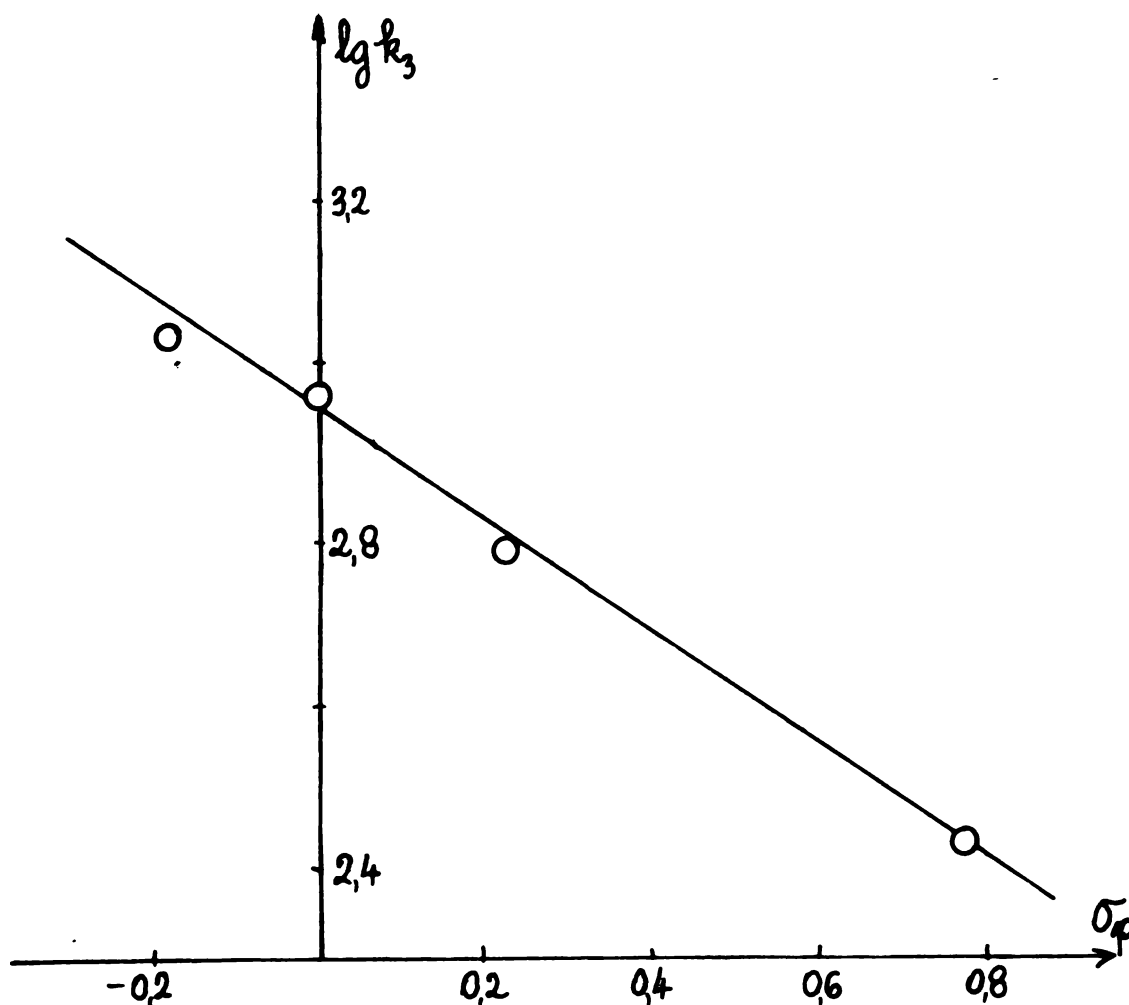


Figura 7. Reprezentare de tip Hammett pentru k_3 în cazul hidrolizei p-dimetilaminobenziliden-2-aminobenzimidazolilor 5(6)-substituiți

ecuații :

- pentru substituenții în nucleul benzilidenic :

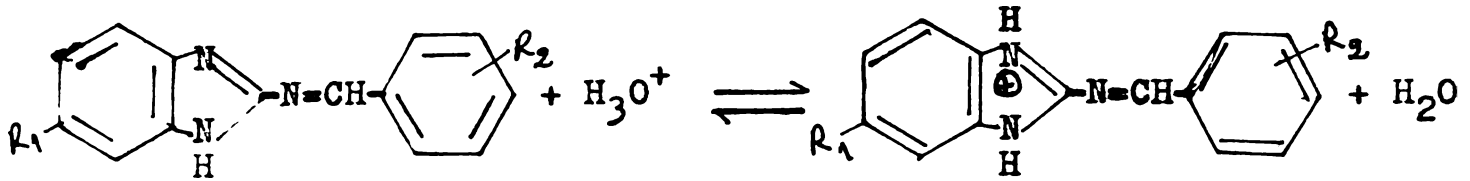
$$\lg k_3 = 0,51 \cdot \sigma + 3,46 \quad (X = \text{NH}, R_1 = \text{H})$$

- pentru substituenți în nucleul benzimidazolic :

$$\lg k_3 = 0,65 \cdot \sigma_p + 2,95 \quad (X = \text{NH}, R_2 = \text{pNMe}_2)$$

Dacă avem în vedere semnul parametrului ρ din cele două corelări de mai sus, rezultă în mod necesar existența a două reacții succesive în care influența substituenților este contrară.

Fiind vorba de un proces catalizat de ioni de hidroniu și de tamponul biftalat, este normal să acceptăm ca primă etapă protonarea într-un preechilibru rapid a iminei heterociclice :



În această etapă imina are rol nucleofil. În fapt corelarea de tip Hammett a pK_a -urilor compușilor de mai sus a dus la relațiile :

- pentru substituenți în nucleul benzilidenic :

$$pK_a = - \lg K_a = - 0,78 \cdot \sigma_{R_2} + 5,99 \quad (R_1 = H, X = NH)$$

- pentru substituenți în nucleul benzimidazolic :

$$pK_a = - \lg K_a = - 0,71 \cdot \sigma_{R_1} + 6,57 \quad (X = NH, R_2 = pNMe_2)$$

Din aceste relații rezultă :

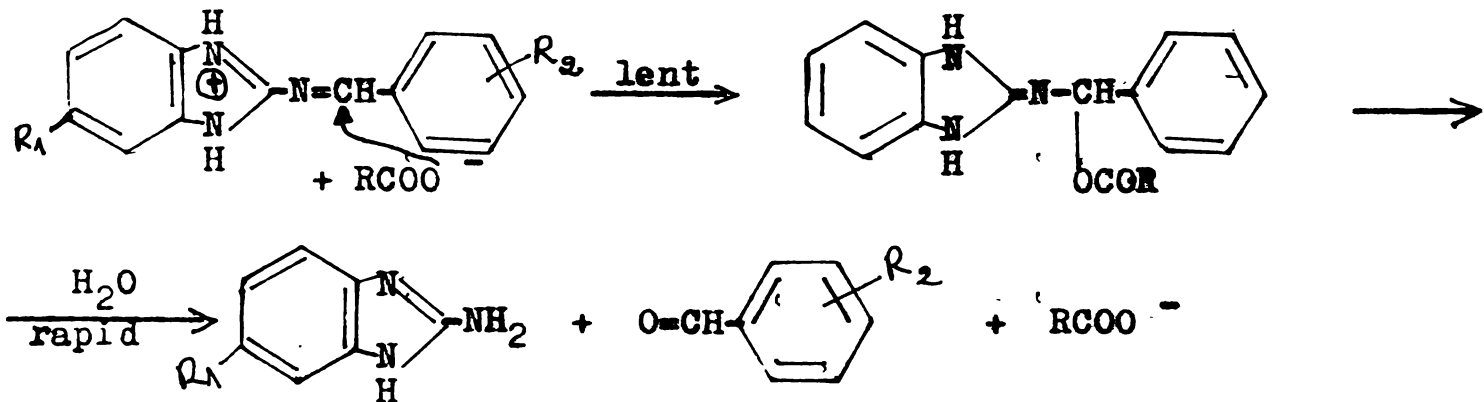
- pentru substituenți în nucleul benzilidenic :

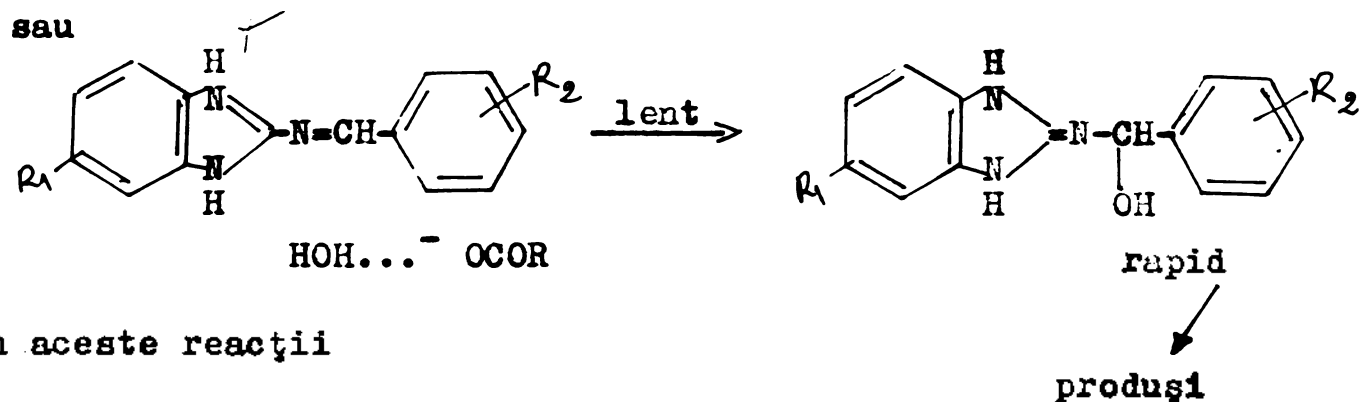
$$\lg K_b = - 0,78 \cdot \sigma_{R_2} + 19,99 \quad (X = NH, R_1 = H)$$

- pentru substituenți în nucleul benzimidazolic :

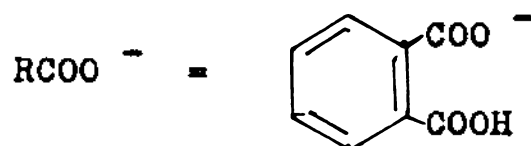
$$\lg K_b = - 0,71 \cdot \sigma_{R_1} + 20,57 \quad (X = NH, R_2 = pNMe_2)$$

Etapa a doua a procesului este în mod necesar un proces în care imina heterociclică joacă un rol electrophil, deoarece numai așa se poate ajunge la valoarea pozitivă de + 0,51 din corelarea Hammett a constantelor de viteză cu substituenții din nucleul benzilidenic. Această etapă poate fi atacul nucleofil al unui ion de ftalat acid sau a unei molecule de apă asociată cu un astfel de ion.





în aceste reacții



Intre cele două mecanisme, care reprezintă o cataliză nucleofilă a ionului carboxilat respectiv o asistență a atacului nucleofil al aceluiași ion nu se poate face deocamdată o distincție din datele prezentate. Se poate aprecia însă influența substituenților asupra procesului, avînd în vedere că constanta ρ din ecuația Hammett a corelării constantelor de viteză trebuie să fie suma constantei pentru corelarea K_b -urilor și a constantei ρ a procesului nucleofil discutat

- pentru substituenții în nucleul benzilidenic :

$$= 0,51 = \rho_H + \rho_N = -0,78 + \rho_N$$

$$\rho_N = 1,39$$

- pentru substituenții în nucleul benzimidazolic :

$$= -0,65 = \rho_H + \rho_N = -0,71 + \rho_N$$

$$\rho_N = 0,06$$

După cum era de așteptat substituenții în nucleul benzilidenic au o influență directă mult mai mare asupra reacției față de substituenții din nucleul benzimidazolic. Aceștia din urmă practic nu exercită nici o influență asupra procesului nucleofil, modificînd doar bazicitatea substituentului.

O concluzie similară se poate trage și prin reprezentări de tip Brønsted. Logaritmul constantelor de viteză scade în funcție de pK_a -ul iminei dacă substituentul se află în nucleul benzilidenic (figura 8).

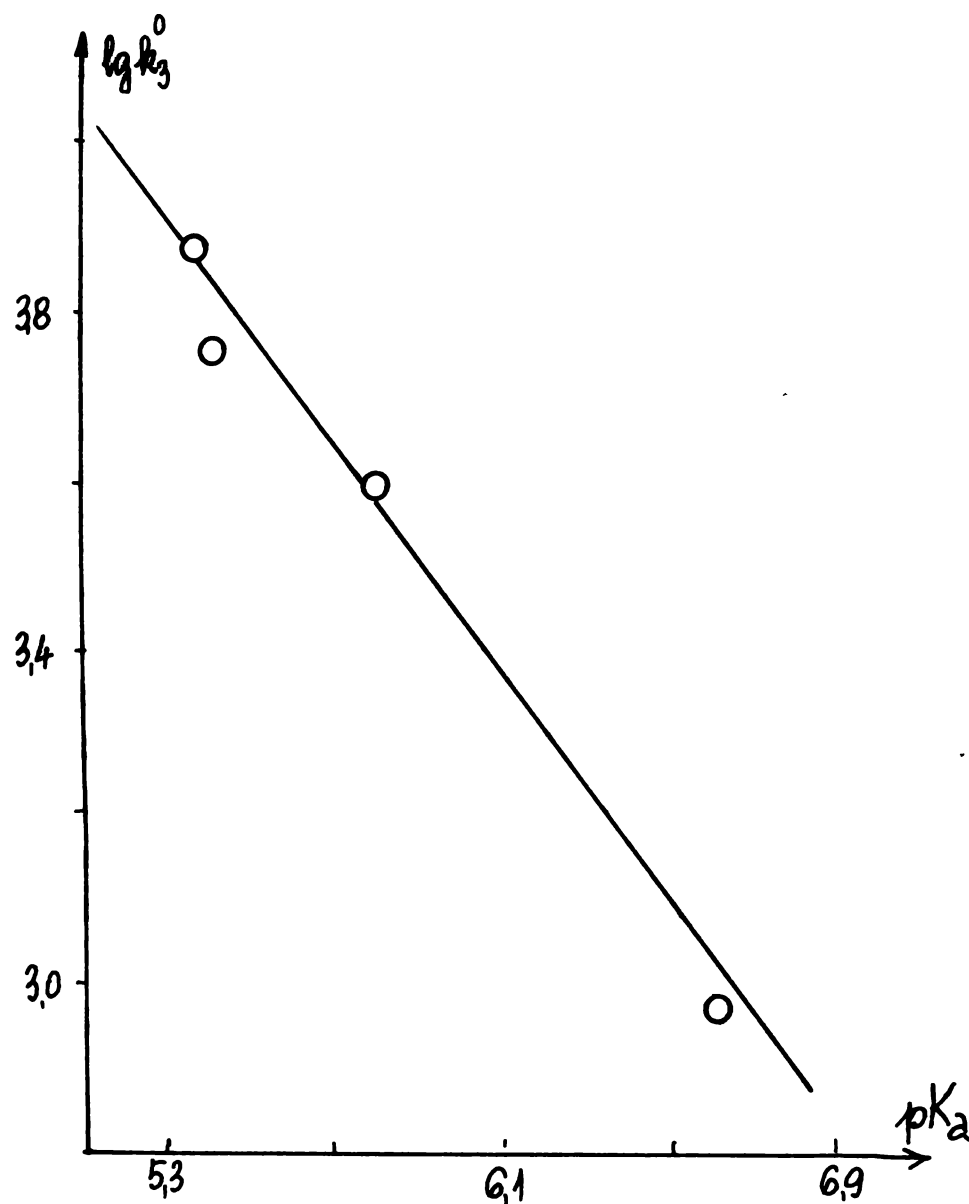


Figura 8. Dependența constantelor de viteză k_3 de constantele pK_a în cazul hidrolizelor benziliden-2-aminobenzimidazolilor substituiți în nucleul benzilidenic

- pentru substituenți în nucleul benzilidenic :

$$\lg k_3 = - 0,69 pK_a + 7,56 \quad (X = NH, R_1 = H)$$

Substituenții atrăgători de electroni în acest caz măresc în măsură mai mare caracterul electrolil decât afectează bazicitatea.

În cazul reprezentării similare pentru substituenții în nucleul benzimidazolic (figura 9), viteza de reacție crește cu efectul donor de electroni al substituenților.

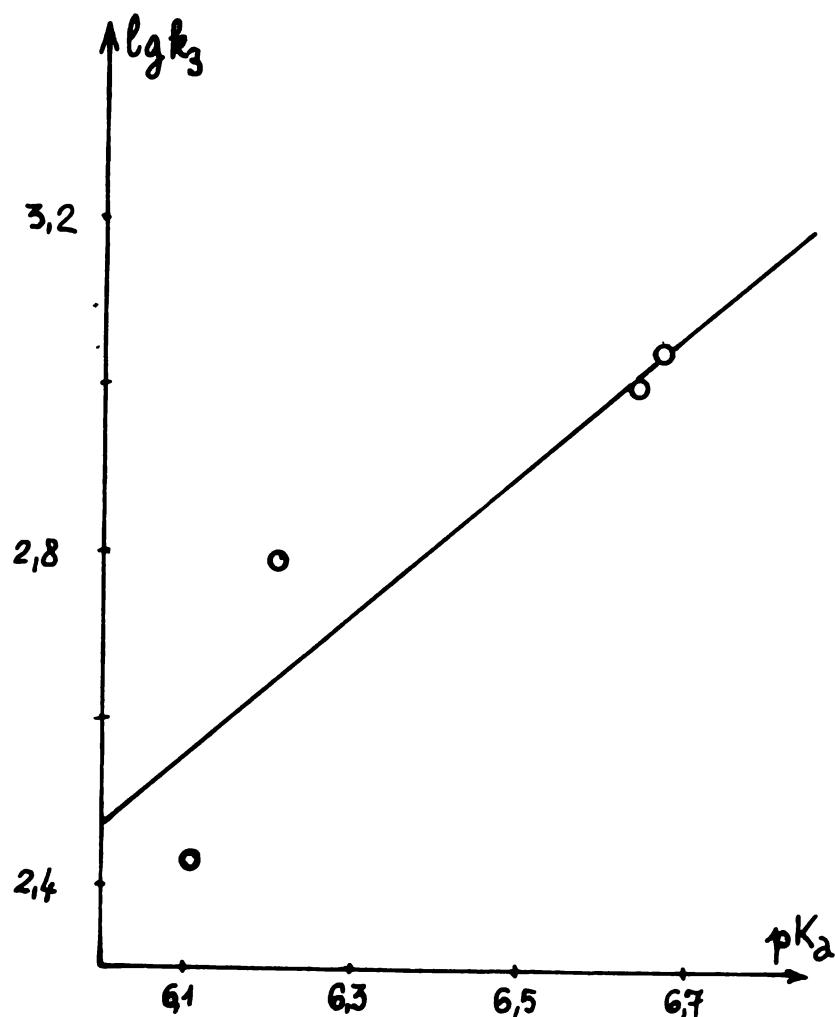


Figura 9. Dependența constantelor de viteză k_3 de constantele pK_a în cazul hidrolizei *p*-dimetilaminobenziliden-2-aminobenzimidazolilor 5(6)-substituiți.

- pentru substituenți în nucleul benzimidazolic :

$$\lg k_3 = 0,85 pK_a - 2,67 \quad (X = NH, R_2 = pNMe_2)$$

În acest caz este afectată în mai mare măsură protonarea azotului imidazolic față de modificarea caracterului electrofil al grupării CH-benzilidenice. Prin coroborarea acestor aspecte rezultă de asemenea că procesul trebuie să decurgă în două etape,

după cum am menționat deja.

În cazul iminelor derivate de la 6-metoxibenziazoli, corelarea de tip Hammett toate constantele de viteză și parametrii substituenților din nucleul benzilidenic este prezentată în figura 10.

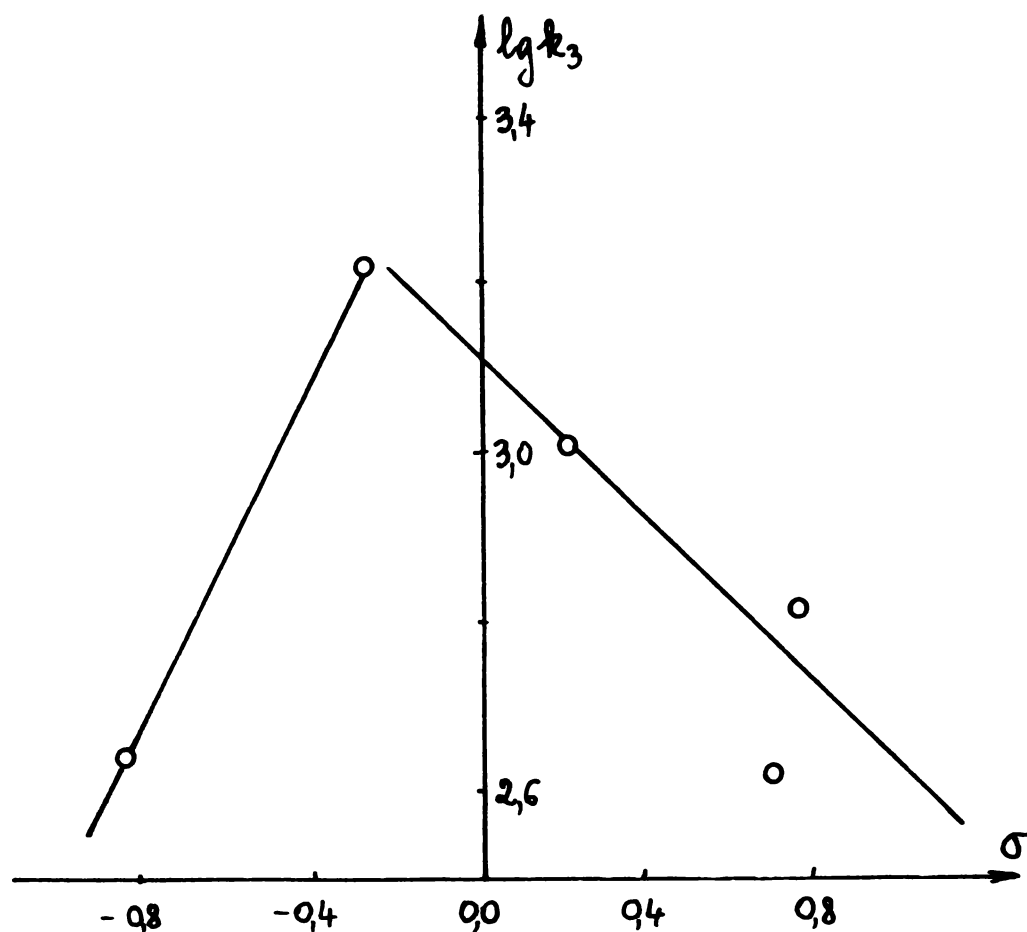


Figura 10. Reprezentare de tip Hammett pentru k_3 în cazul hidrolizei benziliden-2-amino-6-metoxibenziazolilor substituiți în nucleul benzilidenic.

Deși numărul de puncte este foarte mic, totuși apare clar o frântură de corelare Hammett, dat fiind că fiecare punct reprezintă un număr important de date experimentale și în consecință nu poate fi considerat ca fiind rezultatul unor erori accidentale.

În cazul substituenților donori de electroni ($p\text{NMe}_2$, $p\text{MeO}$) corelarea Hammett este de același tip ca și în cel al benzimidazolilor. Se poate deduce pentru constantele de viteză de reacție

corelarea globală :

$$\lg k_3 = 0,94 \hat{\sigma}_{R_2} + 3,74$$

și prin același raționament, avînd în vedere corelarea pK_a -urilor acestor baze cu constantele de substituent, rezultă $\rho_{II} = 1,73$

Substituenții atrăgători de electroni au ca efect global scăderea vitezei de reacție, corelarea de tip Hammett fiind :

$$\lg k_3 = - 0,50 \hat{\sigma}_{R_2} + 3,0 \quad (X = S, R_1 = MeO)$$

Considerînd aceleași etape ale procesului, deci o protonare de echilibru urmată de o reacție lentă, rezultă pentru aceasta din urmă $\rho_N = 0,29$. Este vorba deci tot de un proces în care imina joacă un rol electrophil, dar influența substituenților din nucleul benzilidenic este mult mai puțin important. Intrucît produșii de reacție verificați pentru cazul hidrolizei p-nitrobenziliden-2-amino-6-metoxibenzotiazolului sînt similari ca în situația substituenților donori de electroni (p-NMe₂), adică 2-amino-6-metoxibenzotiazol și aldehida corespunzător substituită, trebuie să acceptăm o schimbare de mecanism în cazul substituenților atrăgători de electroni. În mod cert caracterul electrophil al carbonului iminic în cazul derivaților tiazolici substituiți prin grupări atrăgătoare de electroni în nucleul benzilidenic trebuie să fie mai important decît în cazul derivaților imidazolici. Conchidem că schimbarea de mecanism constă în atacul nucleofil al apei în prezența asistenței ionului de carboxilat spre deosebire de situațiile anterioare în care am demonstrat o cataliză nucleofilă a ionului carboxilat.

Intru totul similare sînt concluziile ce pot fi desprinse din analiza reprezentărilor de tip Brønsted (figura 11), cărora le corespund ecuațiile :

- pentru substituenți donori de electroni :

$$\lg k_3 = - 1,31 pK_a + 7,86 \quad (X = S, R_1 = MeO)$$

- pentru substituenți atrăgători de electroni :

$$\lg k_3 = 0,57 pK_a + 1,16 \quad (X = S, R_1 = MeO)$$

Reprezentînd logaritmul constantelor de viteză de ordinul trei (k_3) în funcție de valorile pK_a pentru derivații p-dimetil-

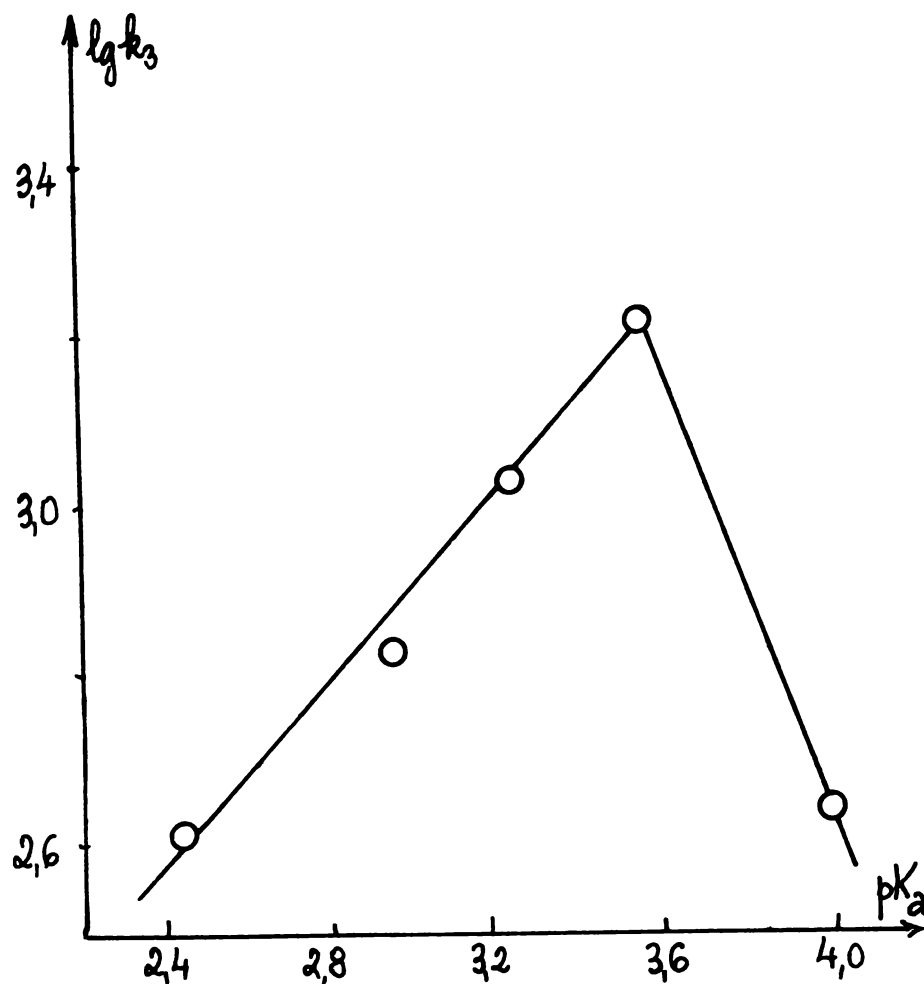


Figura 11. Dependența constantelor de viteză de ordinul trei k_3 de constantele pK_a , în cazul hidrolizei benziliden-2-amino-6-metoxibenzotiazolilor substituiți în nucleul benzilidenic

aminobenziliden-amino heterociclici rezultă diagrama din figura 12.

După cum se observă există o corelare liniară destul de bună pentru derivații benzoxa-, benzotia- și benzimidazolici, ceea ce demonstrează un mecanism comun de reacție :

$$\lg k_3 = 0,12 pK_a + 2,16$$

Acest mecanism comun de reacție a fost demonstrat pentru cazul derivaților cu grupări p-dimetilamino în restul benzilidenic.

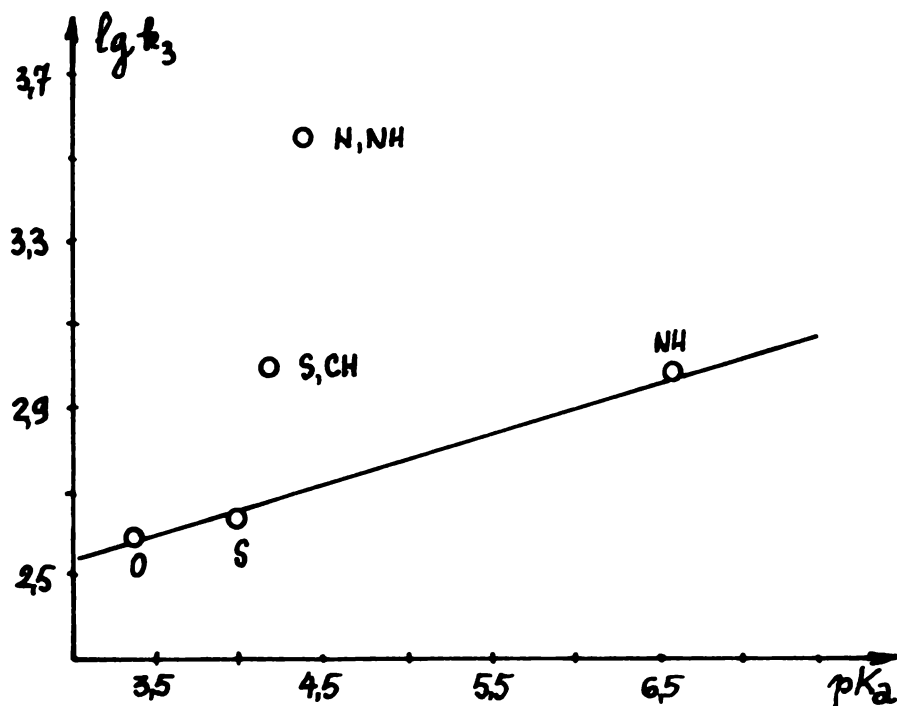


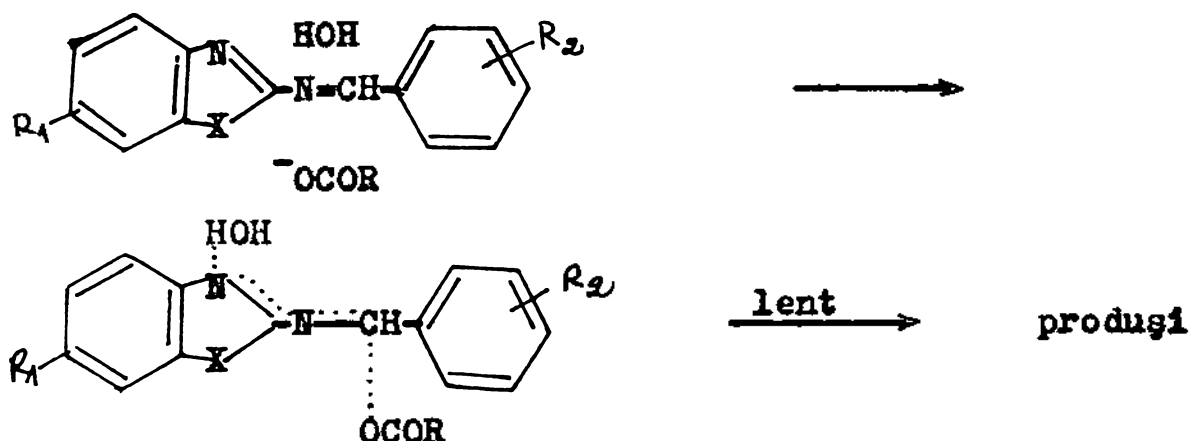
Figura 12. Dependența constantelor de viteză k_3 de constantele pK_a în cazul hidrolizei benziliden-aminoazolilor

Derivatul tiazolic și triazolic prezintă o reactivitate mult mai ridicată față de ce ar fi de așteptat prin bazicitatea lor. Dată fiind legea cinetică similară și pentru cazul acestor procese sîntem înclinați să considerăm că mărirea reactivității se datorește unor efecte sterice.

În ceea ce privește constantele de ordinul doi care reprezintă exclusiv acțiunea catalitică a tamponului (k_2^T) este de remarcat că ele cresc prin efectul unor substituenți atrăgători de electroni în cazul iminelor benzimidazolice și scad în cazul iminelor benztiazolice. Corelări Hammett în aceste cazuri se pot face mai greu, datorită erorilor mari în determinarea acestor constante, fiind vorba de constante rezultate prin reprezentarea grafică a unor valori extrapolate în funcție de concentrația tamponului.

Variația în sens contrar a vitezei de reacție cu efectele electronice ale substituenților în cele două serii de compuși mai sus menționate poate fi înțeleasă în cazul admiterii unui mecanism comun similar cu cel prezentat deja, numai dacă acceptăm

că tamponul păstrează un rol nucleofil, iar rolul electrophil este preluat de o moleculă de apă. În acest caz transferul unui proton la substrat de la molecula de apă, și atacul nucleofil al ionului de carboxilat au loc în mod mai mult sau mai puțin simultan.



O astfel de reacție poate decurge cu precădere electrophil (cazul benzimidazolilor) sau cu precădere nucleofil (cazul benztiazolilor) în funcție de viteza reciprocă a celor două procese.

Reprezentarea de tip Hammett a logaritmului constantelor de viteză de ordinul doi caracterizând exclusiv cataliza ionilor de hidroniu în funcție de efectele substituenților apare în figurile 13, 14 și 15 și pot fi exprimate, dacă se face abstracție de punctele reprezentând substituenții puternic donori de electroni, prin următoarele ecuații :

- benzimidazoli substituiți la restul benzilidenic :

$$\lg k_2^H = - 0,58\sigma + 1,62 \quad (X = NH, R_1 = H)$$

- benzimidazoli substituiți în nucleul benzimidazolic :

$$\lg k_2^H = - 0,40\sigma + 1,41 \quad (X = NH, R_2 = pNMe_2)$$

- benztiazoli substituiți în nucleul benzilidenic :

$$\lg k_2^H = - 0,63\sigma + 1,37 \quad (X = S, R_1 = MeO)$$

După cum se observă, în toate cazurile viteza de reacție scade prin acțiunea unor substituenți atrăgători de electroni. Trebuie să admitem ca proces hotărîtor care explică această observație protonarea iminelor într-un preechilibru rapid, urmat de atacul nucleofil lent al apei :

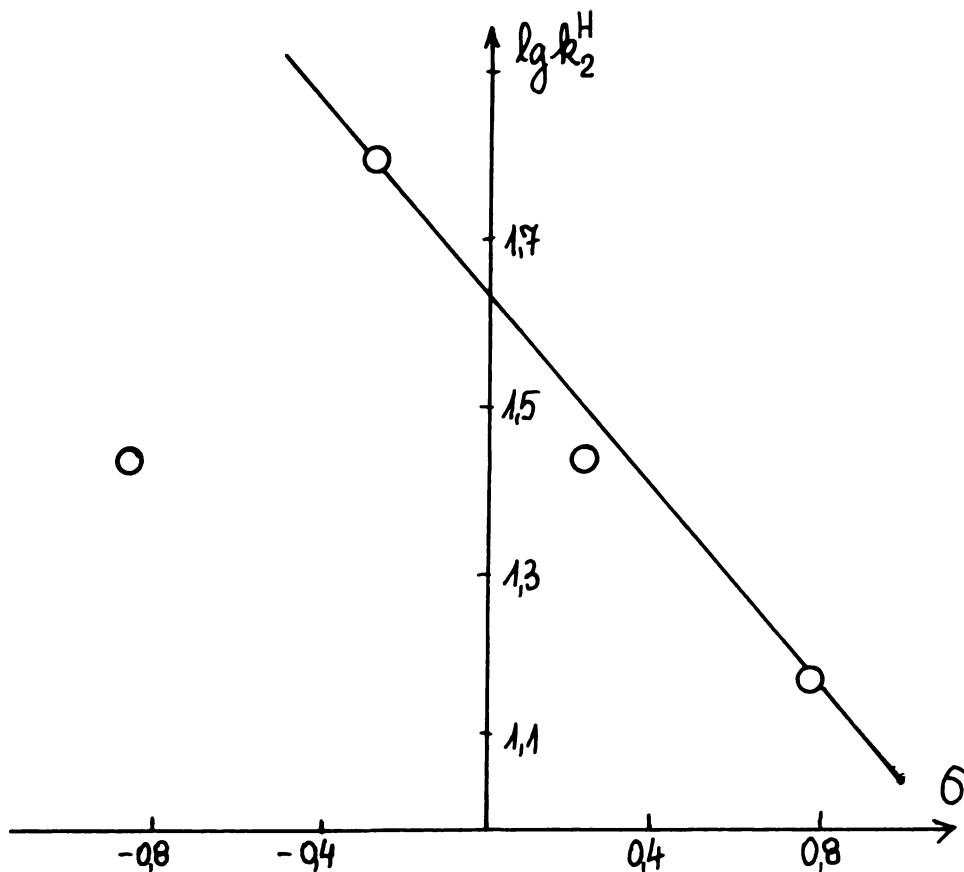


Figura 13. Reprezentare de tip Hammett pentru k_2^H în cazul hidrolizei benziliden-2-amino-benzimidazolilor substituiți în

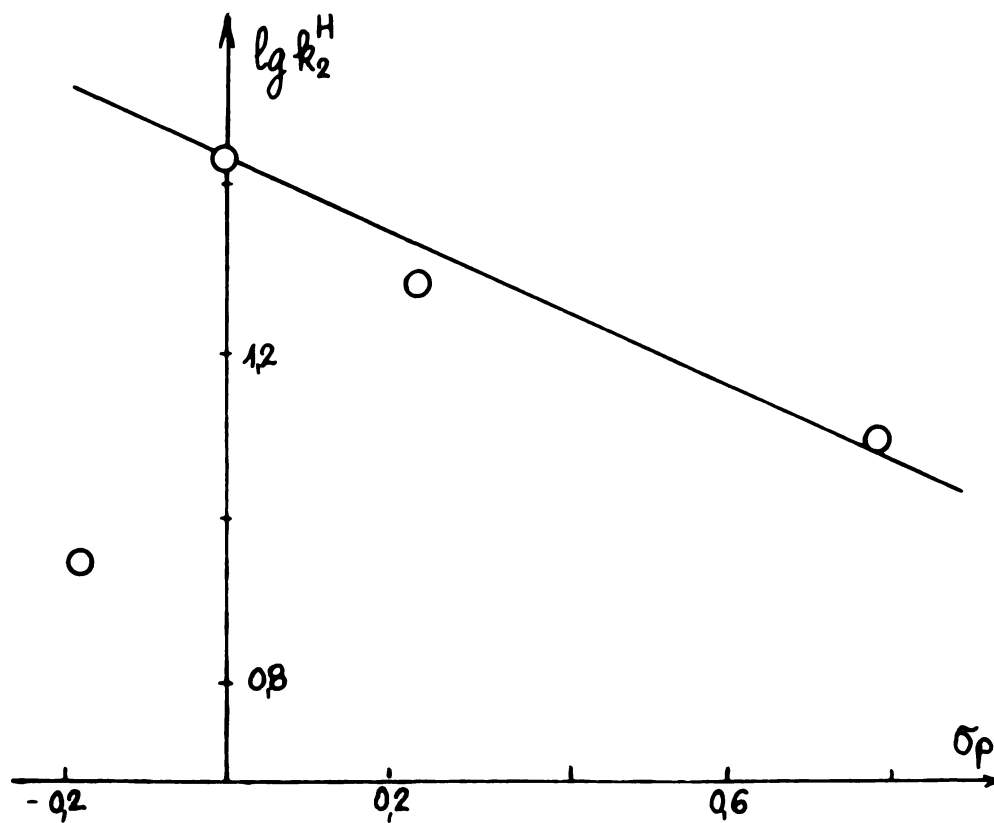


Figura 14. Reprezentare Hammett pentru k_2^H în cazul hidrolizei p-dimetilaminobenziliden-2-amino-benzimidazolilor 5(6)-substituiți

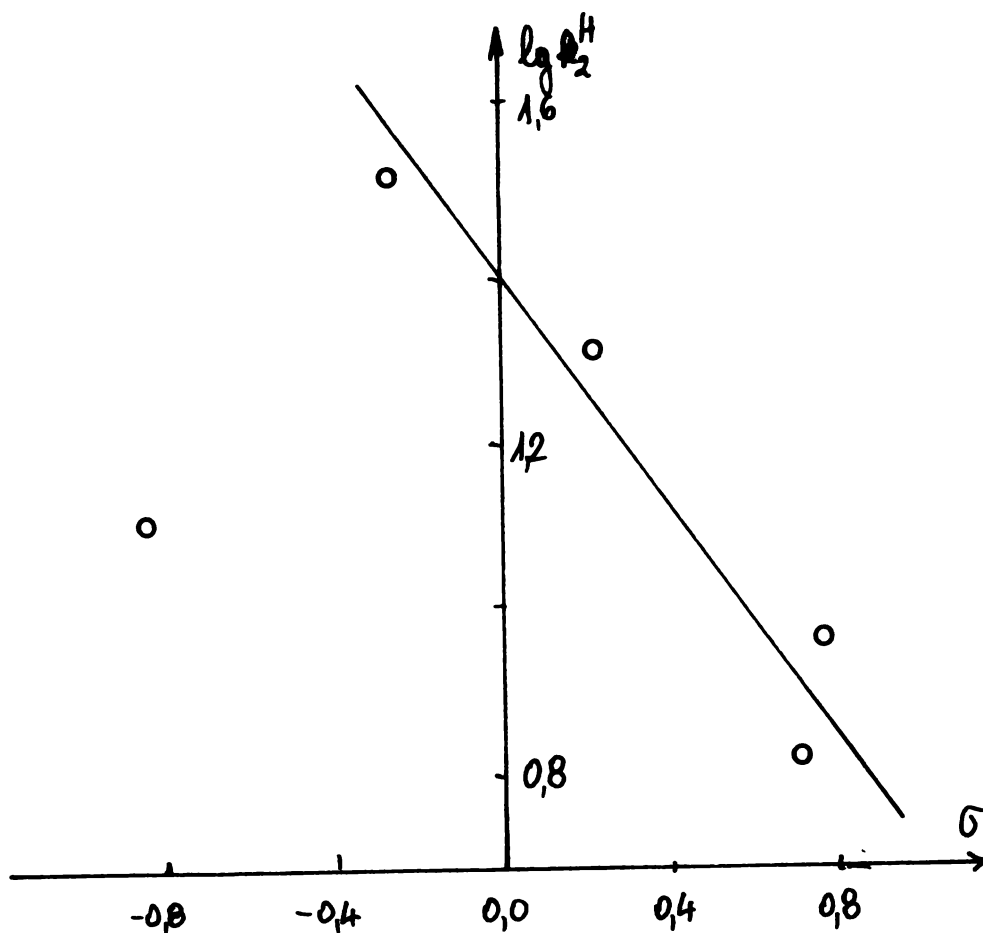
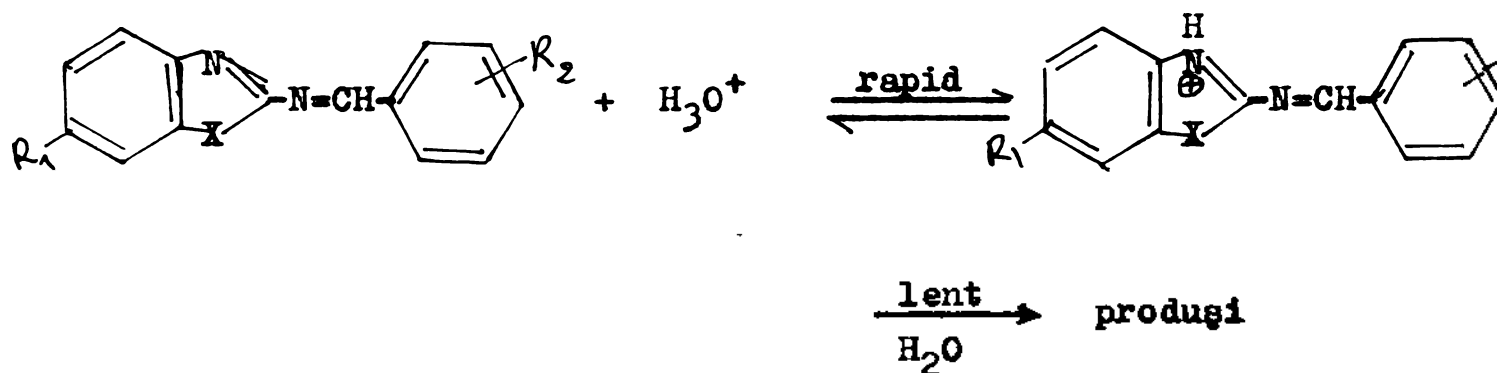


Figura 15. Reprezentare de tip Hammett pentru k_2^H în cazul hidrolizei benziliden-2-amino-6-metoxibenzotiazolilor substituiți în nucleul benzilidenic



Constantele ρ_N din corelările de tip Hammett pentru atacul nucleofil propriu-zis pot fi calculate avînd în vedere dependența constantelor de bazicitate de natura substituenților.

- benzimidazoli substituiți la nucleul benzilidenic

$$\rho_N = 0,21 \quad (X = \text{NH}, R_1 = \text{H})$$

- benzimidazoli substituiți la nucleul benzimidazolic

$$\rho_N = 0,19 \quad (X = \text{NH}, R_2 = \text{pNMe}_2)$$

- benziazoli substituiți la nucleul benzilidenic

$$\rho_{\text{H}} = 0,19 \quad (\text{X} = \text{S}, \text{R}_1 = \text{MeO})$$

Aceste valori sînt de același ordin de mărime ca și cele găsite pentru atacul nucleofil al ionului biftalat, ceea ce confirmă mecanismul propus.

Este relativ greu de explicat de ce gruparea dimetilamino- și respectiv metoxi micșorează viteza de reacție și nu o mărește cum ar fi de așteptat. Nu este exclusă o modificare a mecanismului de reacție, care însă nu poate fi precizată, din lipsă de alte date experimentale.

3.2.2.4. Influența polarității solventului asupra reacției de hidroliză a iminelor heterociclice

Au fost examinate procesele de hidroliză ale p-dimetilaminobenziliden-2-aminobenzimidazolului, -benzoxazolului și 6-metoxibenztiazolului în amestecuri dioxan - apă de diverse compoziții (tabelul nr. 39).

În cazul procesului catalizat de ioni de hidroniu și de tampon viteza de reacție rămîne practic constantă în cazul derivatului imidazolic și crește în cel al compusului oxazolic și respectiv tiazolic, odată cu creșterea concentrației de apă. Pentru ultimele două combinații sînt valide corelările liniare :

-p-dimetilaminobenziliden-2-aminobenzoxazol :

$$\lg k_3 = 2,07 \cdot \lg [\text{H}_2\text{O}] + 0,28 \quad (\text{X} = \text{O}, \text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{pNMe}_2)$$

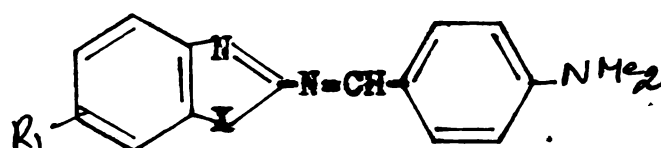
-p-dimetilaminobenziliden-2-amino-6-metoxibenztiazol :

$$\lg k_3 = 1,28 \lg [\text{H}_2\text{O}] + 1,43 \quad (\text{X} = \text{O}, \text{R}_1 = \text{MeO}, \text{R}_2 = \text{pNMe}_2)$$

$$\lg k_3 = 0,14 \text{E}_\text{T} - 4,16$$

Intrucît acest proces constă din două etape succesive, dintre care prima fiind o protonare, trebuie să fie puternic favorizată de creșterea polarității solventului, iar a doua fiind reacția a doi ioni trebuie să fie în aceeași măsură defavorizată. Observăm o compensare a acestor efecte în cazul derivatului imidazolic mai bazic. În cazul compuşilor mai puțin bazici din seria oxo- și tiazolică influența solventului asupra procesului

Tabelul nr. 39. Constante de viteză de ordinul doi și respectiv trei determinate în cazul hidrolizei unor imine heterociclice, la temperatura de 50°C în dioxan - apă de diverse concentrații



X	R ₁	[H ₂ O] M/l	E _T	k ₃ (l ² /M ² sec)	k ₂ ^T (l/M sec)	k ₂ ^H (l/M sec)
NH	H	5,55	46,7	931,9 ^{a)}	0,01197	16,51
		11,11	49,0	926,8	0,02125	26,79
		22,22	52,3	894,3	0,03411	69,12
O	H	5,55	46,7	56,49	0,00241	3,480
		11,11	49,0	388,7	0,00930	7,49
		22,22	52,3	994,5	0,02247	
S	OMe	5,55	46,7	287,4	0,00316	
		11,11	49,0	425,4	0,00644	12,67
		22,22	52,3	1693,1	0,01567	54,73

a) valoare medie : 917,7

de protonare este hotărîtor.

În cazul proceselor catalizate de anionul tamponului viteza de reacție crește ușor odată cu modificarea importantă a polarității solventului :

- p-dimetilaminobenziliden-2-aminobenzimidazol :

$$\lg k_2^T = 0,75 \lg [H_2O] - 2,48$$

$$\lg k_2^T = 0,08 E_T - 5,63 \quad (X = NH, R_1 = H, R_2 = pNMe_2)$$

- p-dimetilaminobenziliden-2-amino-6-metoxibenstiazol :

$$\lg k_2^T = 1,15 \lg [H_2O] - 3,37$$

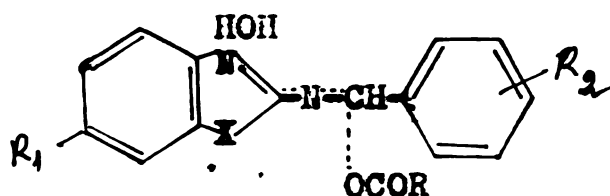
$$\lg k_2^T = 0,12 E_T - 8,27 \quad (X = S, R_1 = OMe, R_2 = pNMe_2)$$

- p-dimetilaminobenziliden-2-aminebenzoxazol :

$$\lg k_2^T = 1,61 \lg [H_2O] - 3,78$$

$$\lg k_2^T = 0,17 E_T - 10,45 \quad (X = O, R_1 = H, R_2 = pNMe_2)$$

Se deduce de aici o stare de tranziție mai polară decât starea inițială. Acceptînd starea de tranziție de mai multe centre dedusă în baza efectelor electronice,



trebuie să admitem că transferul protonului și atacul nucleofil al ionului de bifalcat nu sînt strict simultane. În cazul unei stricte simultaneități procesul avînd o stare de tranziție cu difuzie de sarcină, ar fi trebuit să fie defavorizat de creșterea polarității solventului. Rezultă deci că transferul protonului cu formarea unui cation este mai rapid, decât atacul anionului. În fapt după cum a rezultat din partea discuției de literatură chiar în mediu neutru mulți autori presupun un transfer de proton de la apă la benzilidenaniline urmat de atacul nucleofil al ionului de hidroxil / 29/.

Procesul catalizat de ionul de hidroniu (k_2^H) ce constă într-un preechilibru rapid de protonare și atacul nucleofil al apei este favorizat în toate cazurile de creșterea polarității solventului. Corelările liniare corespunzătoare sînt :

- p-dimetilaminobenziliden-2-aminobenzimidazol :

$$\lg k_2^H = 1,03 \lg [H_2O] + 0,96$$

$$\lg k_2^H = 0,11 E_T - 4,03 \quad (X = NH, R_1 = H, R_2 = pNMe_2)$$

- p-dimetilaminobenziliden-2-amino-6-metoxibenzotiazol :

$$\lg k_2^H = 2,11 \lg [H_2O] - 1,10$$

$$\lg k_2^H = 0,19 E_T - 8,33 \quad (X = S, R_1 = OMe, R_2 = pNMe_2)$$

- p-dimetilaminobenziliden-2-aminobenzoxazol :

$$\lg k_2^H = 1,10 \lg [H_2O] - 0,28$$

$$\lg k_2^H = 0,14 E_T - 6,22 \quad (X = O, R_1 = H, R_2 = pNMe_2)$$

In acest caz este evident că corelarea polarității solventului are un rol hotărâtor în favorizarea protonului sistemului heterociclic, care este o bază relativ slabă.

In general prin influențele de solvent se confirmă mecanismele de reacție anterior propuse.

3.2.2.5. Influența temperaturii asupra hidrolizei iminelor heterociclice

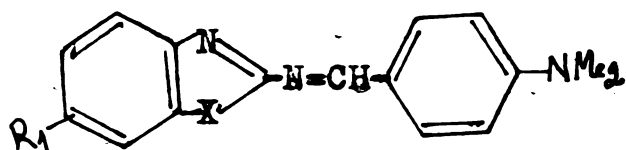
In tabelul nr. 40 sînt cuprinse constantele de viteză determinate la diverse temperaturi pentru procesul de hidroliză al p-dimetilaminobenziliden-2-aminobenzimidazolului, -oxazolului și -6-metoxibenzotiazolului, precum și parametrii aparenti de activare. Datorită faptului că prin complexitatea procesului calculul constantelor de viteză se efectuează pornind de la un număr relativ mare de date cinetice primare care urmează a fi corelate cu concentrația tamponului, apoi cu pH-ul, erorile experimentale în calculul parametrilor aparenti de activare pot fi foarte mari. O precizie mai bună ar fi însemnat un număr de determinări experimentale considerabil mărit.

In cazul reacției catalizate de ioni de hidroniu și de tampon (k_3) entropia și entalpia aparentă de activare reprezintă suma dintre mărimile respective caracteristice echilibrului de protonare și cele de activare ale atacului nucleofil al anionului tamponului.

Intrucît entropia proceselor de protonare este după cum se știe foarte mică, practic zero, se poate accepta că valoarea experimental măsurată reprezintă entalpia de activate al etapei lente. Valorile în jur de 80 - 130 J/molK corespund în mod cert unui proces bimolecular, cum era de altfel de așteptat. Valoarea ceva mai redusă de circa -30 J/molK în cazul derivatului imidazolic este în sonda de limită dintre procesele bi- și monomoleculare. Nu excludem în acest caz o eroare mai importantă în determinarea experimentală.

Entropia de activare relativ mică în toate cazurile este normală dacă avem în vedere entalpia negativă în general ridicată a proceselor de protonare, care compensează în parte entalpia de activare a etapei lente.

Tabelul nr. 40. Constante de viteză de ordinul doi și respectiv trei, cât și parametrii aparenti de activare, determinați în cazul hidrolizei unor imine heterociclice în soluție dioxan-apoasă ($[H_2O] = 11,11 M/l$) la diverse temperaturi



I	R ₁	T (°C)	k ₃ (l ² /M ² sec)	k ₂ ^T (l/M sec)	k ₂ ^H (l/M sec)
NH	H	30	266,0	0,006367	8,360
		40	610,3	0,008331	16,87
		50	926,8	0,02125	26,79
	ΔH [‡] (KJ/mol)		48,1	46,0	44,8
	ΔS [‡] (J/molK)		-29,7	-127,2	-70,3
O	H	30	155,9	0,001269	1,585
		40	199,6	0,001693	3,248
		50	388,7	0,009304	7,492
	ΔH [‡] (KJ/mol)		34,4	77,7	60,5
	ΔS [‡] (J/molK)		-81,5	-36,9	-32,9
S	OMe	30	255,0	0,001284	3,234
		40	329,1	0,002600	10,36
		50	425,4	0,006437	13,14
	ΔH [‡] (KJ/mol)		18,3	62,8	54,8
	ΔS [‡] (J/molK)		-130,2	-84,5	-44,4

Procesele catalizate de tampon (k_2^T) au în general o entropie aparentă foarte scăzută, ceea ce corespunde cu starea de tranziție concertată propusă anterior. În ansamblu entalpia de activare este mai mare decât în procesul dublu catalizat, ceea ce este normal, dacă avem în vedere că în acest caz transferul de

protoni deși se pare că precede atacul nucleofil nu este totuși complet în momentul acestui atac. Entalpia negativă de protonare compensează în mai mică măsură entalpia de activare a etapei lente.

Procesul catalizat în exclusivitate de ioni de hidroniu (k_2^H) prezintă în general o entropie de activare mai redusă. Dacă avem în vedere entropia de reacție foarte redusă a procesului de protonare în sine trebuie să acceptăm că entropia măsurată este practic echivalentă cu entropia de activare a etapei lente. Valorile între -30 - 70 J/molK corespund în mod clar unui proces bimolecular, care nu poate fi altul decât atacul unei molecule de apă la cationul format prin protonare. Entalpiile de activare corespund în general cu cele ale unor hidrolize în cataliză acidă, având valori relativ reduse.

3.2.2.5. Concluzii

Hidroliza benziliden-aminoazolilor este un proces extrem de sensibil la protonarea sistemului heterociclic. Se poate considera că fără un transfer de protoni anticipat sau aproape concomitent cu atacul nucleofil acest atac nu poate avea loc. Din acest motiv în mediu acid apare o pronunțată cataliză prin ioni de hidroniu precum și un proces catalizat de moleculele de apă. Anionii prezenți în sistem ca și moleculele de apă reprezintă agenții nucleofili prin care debutează în etapa lentă procesul de hidroliză. Ioni de carboxilat joacă rolul unor catalizatori nucleofili. Date fiind aceste aspecte procesul de hidroliză al benziliden-aminoazolilor decurge cu mare probabilitate pe mai multe căi paralele, constând din protonarea substratului urmată de atacul nucleofil al ionului carboxilat sau moleculelor de apă, respectiv printr-un proces concertat prin care are loc transferul unui proton de la o moleculă de apă și atacul nucleofil al unui ion de carboxilat.

Procesul constând din transferul unui proton de la o moleculă de apă și atacul nucleofil al unei alte molecule de apă pare să fie prea lent pentru a putea fi măsurat în condițiile în care s-a lucrat.

3.3. Calculul de orbitali moleculari prin metoda parametrizării specifice (MOSP)

3.3.1. Principiul metodei de calcule de orbitali
moleculari prin parametrizare specifică
(MOSP) /135, 136/

Metoda Hückel de calcule de orbitali moleculari (HMO) s-a aplicat pentru un număr foarte ridicat de molecule și a fost amplu descrisă în numeroase monografii.

În principiu această metodă constă în rezolvarea ecuației de stare monoelectronice, ținându-se cont doar de electronii p. Se utilizează în acest scop funcții proprii, a căror aproximare cea mai avantajoasă e constituie combinarea lineară a orbitalilor p ai atomilor sistemului conjugat. Se neglijează suprapunerea orbitalilor atomilor nelegați direct, iar elementele matricii Hamilton sînt constituite din valori semiempirice, care se exprimă din cele două integrale de bază corespunzătoare atomilor de carbon, integrala coulombiană α și integrala de rezonanță β . În cazul heteroatomilor, aceste integrale sînt de următoarea formă :

$$\alpha_X = \alpha + h_X \beta$$

$$\beta_{XY} = \beta k_{XY}$$

unde h_X și k_{XY} sînt valori semiempirice, care mai întîi se adoptă și pe urmă se verifică prin calcul.

În general, rezultatele calculelor Hückel sînt satisfăcătoare pentru sisteme aromatice carbociclice. În cazul introducerii unor heteroatomi în sistemul conjugat calculele nu mai corespund decît rareori cu datele experimentale. Această nepotrivire a putut fi parțial rezolvată prin introducerea și utilizarea unui număr relativ ridicat de seturi de parametri (h_X , k_{XY}) specifice unor anumite proprietăți și chiar unor anumite clase de compuși.

Dacă se ține cont de faptul că atât integrala coulombiană cît și cea de rezonanță depinde în cazul unei legături între atomii X-Y de electronegativitățile acestora, deci în ultimă instanță de sarcina lor efectivă, devine evident că utilizarea unor parametri identici pentru același tip de atomi indiferent de poziția acestora în moleculă este eronată.

Dacă pe baza unei metode se pot calcula sarcinile efective determinate de deplasările electronilor σ , se poate realiza o parametrizare specifică a oricărui atom al moleculei, prin care devine general aplicabilă metoda Hückel simplă. În cele ce urmează se prezintă o astfel de metodă.

Dintre numeroasele metode empirice de calcul al sarcinilor efective pe baza electronegativității, metoda "Partial Equalization of Orbital Electronegativity" (PEOE) /137 - 139/ ni s-a părut cea mai convenabilă. În cadrul acestei metode, deplasarea de sarcină de la atomul X la atomul Y se calculează în baza relației :

$$q^{(\alpha)} = 0,5 (X_Y^{(\alpha)} - X_X^{(\alpha)}) / X_X^+ \quad X_Y > X_X \quad (1)$$

unde X_Y , X_X și X_X^+ reprezintă electronegativitățile orbitale ale atomilor Y, X și respectiv a cationului atomului X.

Deoarece electronegativitatea este o funcție a sarcinii atomului

$$X_X^{(\alpha)} = a_X + b_X q_X^{(\alpha)} + c_X q_X^{(\alpha)^2} \quad (2)$$

calculele se efectuează iterativ pînă la autocorență în cadrul unei anumite valori, α reprezintă în ecuațiile (1) și (2) cifra calculată de iterație.

În cazul unui atom cu mai multe legături trebuie să se țină cont de suma sarcinilor deplasate pentru fiecare legătură în parte :

$$q_X = \sum_Y q_{XY}$$

Coefficienții a_X , b_X și c_X din ecuația (2) au fost calculați pentru o serie de atomi pe baza electronegativității orbitale cunoscute a atomilor respectivi neutri, a cationilor și a anionilor lor. /140 - 142/.

Sarcina σ astfel calculată q_X s-a utilizat în calculul electronegativității orbitalilor p și n pe baza unei ecuații de forma 2, folosind însă coeficienți corespunzători pentru orbitalii p și p^2 în sisteme atomice cu hibridizare sp^3 , sp^2 și sp .

Integralele coulombiene au fost calculate din ecuația :

$$\alpha_X = (-1,81166 + 0,32380 X_X) \cdot \beta + \alpha$$

Subliniem aici, că ecuația de mai sus a putut fi obținută prin examinarea parametrilor α_X date în literatură și utilizați cel mai des în calcule Hückel. Ecuația de mai sus reprezintă tangentele la curba α_X în funcție de X_X într-un punct, care se identifică cu un atom de carbon, despre care se poate aproxima că nu modifică esențial sarcina sistemului conjugat din care face parte.

Integralele de rezonanță s-au calculat cu ecuația

$$\beta_{XY} = S_{XY}/S_{CC} \cdot (-0,418 + 0,125 (X_X + X_Y)),$$

unde X_X și X_Y reprezintă electronegativitățile efective ale orbitalilor p și n ale atomilor legați direct. $S_{CC} = 0,259$ este orbitalul de rezonanță al orbitalilor p a doi atomi de carbon, iar S_{XY} reprezintă integrala de rezonanță a orbitalilor p și n a celor doi atomi X și Y. Ultima integrală a fost calculată pe baza metodei semiempirice propuse de Mulliken /143/ adoptată și extinsă de către Wiberg /144/.

În vederea transpunerii valorilor tabelate mai sus amintite într-un program de calcul, s-au efectuat corelări liniare de forma :

$$\ln S_{XY} = A - B \cdot p$$

$$A = 0,989763 - 0,476487 t - 1,082135 t^2 - 6,002775 t^3 + 2,975111 t^4$$

$$B = 0,567945 - 0,0312722 t - 0,631349 t^2 - 0,221545 t^3 + 0,382121 t^4$$

$$t = \frac{M_X - M_Y}{M_X + M_Y}$$

$$p = 0,94518 (M_X + M_Y) \cdot R$$

unde M_X și M_Y reprezintă valori ce sînt caracteristice pentru fiecare atom /144/, ce depind de sarcina efectivă a atomului respectiv după ecuația :

$$M_X^q = M_X + 0,175 q_X$$

iar R este distanța efectivă între atomi.

Pe baza ecuațiilor de mai sus a fost realizat un program de calcul în BASIC pentru un calculator SINCLAIR ZX 81 (65 KRAM,

8 KROM) care efectuează calculele necesare obținerii sarcinilor efective σ pentru fiecare atom în parte. În continuare se calculează integralele coulombiene și respectiv de rezonanță, care se introduc într-un calcul de orbitali moleculari Hückel obișnuit. Sarcinile π , exprimate ca diferență între densitatea de electroni și numărul de electroni ai atomului respectiv, se reintroduc în calculul iterativ al sarcinilor σ , obținându-se sarcini $\sigma-\pi$ corectate. Pe baza acestor rezultate se calculează alte integrale coulombiene și alte de rezonanță.

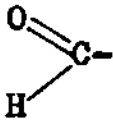
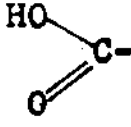
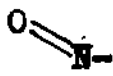
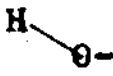
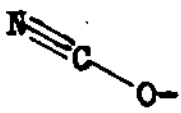
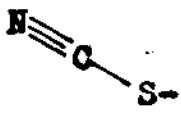
Astfel de iterări se efectuează pînă cînd diferența între momentele dipol calculate în două cicluri iterative consecutive este mai mică decît o valoare impusă din exterior (de obicei 0,1 D). În general sînt necesare 3 pînă la 7 iterări pentru ca sistemul să ajungă la autocoerență.

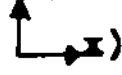
Momentele dipol se calculează din coordonatele atomilor și din sarcinile $\sigma-\pi$. Coordonatele carteziene ale atomilor se calculează în program din lungimile legăturilor și din unghiurile de legătură. Dacă nu există datele experimentale la dispoziție, se pot utiliza valori standard /145/.

Momentele dipol astfel calculate țin cont numai de sarcinile atomilor, pe cînd alte efecte cum ar fi de exemplu dipolmomentul electronilor neparticipanți sau dipolmomentul de valență, determinat de rîdiile de covalență ale atomilor legați direct au fost neglijate. În vederea comparării datelor calculate cu datele experimentale s-au efectuat corecturi ale momentelor dipol. Aceste corecturi au fost definite ca diferențe între momentele dipol experimentale și cele calculate pentru derivați benzenici monosubstituiți și respectiv compuși heterociclici nesubstituiți prezentînd un singur heteroatom. Astfel de corecturi se prezintă în tabelul nr. 41.

Momentele dipol calculate sînt în bună concordanță cu valorile experimentale, precum rezultă din tabelul nr. 42 pentru cîteva exemple.

Tabelul nr. 41. Corecturi ale momentelor dipol (D)

Rest structural ^{x)}	$\Delta\mu_x$	$\Delta\mu_y$
	0,26	- 0,47
N=C-	- 0,85	-
	0,83	0,48
H ₂ N-	- 0,19	-
	2,08	0,43
O ₂ N-	1,20	-
F-	0,57	-
Cl-	- 0,34	-
Br-	- 0,51	-
I-	- 0,31	-
	0,50	- 0,44
	- 1,35	1,22
	- 0,55	1,26
NH ^{xx)}	- 0,24	-
O ^{xx)}	0,57	-
S ^{xx)}	- 0,30	-
N ^{xx)}	- 0,47	-
N ^{xxx)}	- 0,23	-

- x) axa X este de-a lungul legăturii (J )
 xx) heterocicli cu 5 atomi în ciclu
 xxx) heterocicli cu 6 atomi în ciclu

Tabelul nr. 42. Momente dipol calculate și experimentale
(D)

Substituent	$\mu_{\text{calc.}}$		$\mu_{\text{exp.}}$	
	1	2	3	
o				
a). benzeni substituiți				
1-nitro-4-clor	2,54	2,57	-	0,03
1-nitro-4-brom	2,46	2,66	-	0,20
1-nitro-4-fluor	2,47	2,63	-	0,15
1-nitro-4-amino	6,35	6,33		0,02
1-nitro-4-hidroxi	4,22	5,02	-	0,80
1-nitro-4-carboxi	3,43	3,50	-	0,07
1-nitro-4-formil	2,47	2,40	+	0,07
1-nitro-4-cianato	1,98	2,27	-	0,29
1-nitro-4-tiocianato	3,42	3,10		0,32
1-nitro-3-clor	3,46	3,44		0,02
1-nitro-3-nitro	3,73	3,79	-	0,06
1-nitro-3-amino	5,01	4,85		0,16
1-nitro-2-nitro	6,44	6,00		0,44
1-nitro-2-clor	4,82	4,35		0,47
1-ciano-4-brom	2,44	2,64	-	0,20
1-ciano-4-hidroxi	4,50	4,95	-	0,45
1-clor-4-amino	3,04	2,99		0,05
1-clor-2-brom	2,64	2,20		0,44
1-clor-3-brom	1,53	1,50		0,03
1-clor-4-cianato	2,68	2,71	-	0,03
1-amino-3-amino	1,49	1,79	-	0,30
1-brom-4-hidroxi	2,21	2,12		0,09
1-hidroxi-2,4,6-triclor	2,37	1,62		0,75
1-hidroxi-2,4,6-tribrom	1,56	1,56		0,00
b). derivați naftalinici substituiți				
1-nitro	4,58	3,98		0,60
1-clor	1,55	1,56	-	0,01
1-amino	1,98	1,49		0,49
2-clor	1,58	1,72	-	0,14

0	1	2	3
c). derivați heterociclici aromatici substituiți			
1,2-oxazol	2,89	2,90	- 0,01
1,3-oxazol	1,89	1,50	0,39
1,2-tiazol	2,70	2,40	0,30
1,3-tiazol	1,42	1,61	- 0,19
1,2-diazol	2,62	2,21	0,41
1,3-diazol	3,69	3,70	- 0,01
1,2,3-triazol	4,81	5,15	- 0,34
1,2,4-triazol	3,13	3,27	- 0,14
1,2,3,4-tetrazol	5,15	5,15	0,00
indol	1,96	2,13	- 0,17
benz b tiefen	0,66	0,62	0,04
bensimidazol	3,33	4,02	- 0,71
4-nitropiridină	1,52	1,58	- 0,06
4-cianopiridină	1,64	1,65	- 0,01
4-aminopiridină	3,89	3,95	- 0,06
4-clorpiridină	0,83	0,74	0,09
1,2-diazină	4,02	4,22	- 0,20
1,3-diazină	2,29	2,33	- 0,04
chinolină	2,24	2,19	0,05

Această bună concordanță a momentelor dipol ale unor molecule atât de complexe și diverse demonstrează corectitudinea sarcinilor efective calculate ale atomilor. Aceste valori, cât și alte rezultate vor fi utilizate și în continuare în înțelegerea unor proprietăți fizice și chimice ale moleculelor de interes practic. Metoda Hückel propusă are deci și avantajul fundamental al unei parametrizări obiective, în care se ține cont în exclusivitate de natura atomului și a influențării sale electronice în moleculă.

Una din proprietățile fizice ale moleculelor care dobindesc o semnificație deosebită în calculele HMO sînt spectrele fotoelectronice, mai ales pentru faptul că aceste spectre sînt într-o oarecare aproximație o măsură directă a energiei diferențelor

orbitali moleculari ai unei combinații. Corespondența cantitativă între potențialele verticale de ionizare determinate prin spectroscopie fotoelectronică și între energiile orbitalilor de pe care a fost îndepărtat electronul se realizează prin teorema Koopmans /146/. În conformitate cu această teoremă, potențialul de ionizare a unei molecule închise este în primă aproximație egală cu energie orbitalilor cu semn negativ. Succesul teoremei Koopmans depinde de fericita compensare a două erori relativ ridicate. Prima provine din ipoteza că energia orbitalilor rămâne neschimbată după îndepărtarea electronului. Aceasta desigur nu este adevărat și un număr relativ ridicat de calcule arată că energia de reorganizare a orbitalilor în aceste cazuri poate să ajungă la 2 - 3 eV pentru fiecare orbital în parte.

În al doilea rând, în cadrul unei funcții de undă de tip Hartree - Fock se neglijează corelarea momentană a mișcării electronice într-un sistem molecular. Astfel apare o eroare de corelare de circa 2 eV.

Compararea potențialelor verticale de ionizare experimentale cu energiile orbitale calculate prin metode avansate de calcul relevă o eroare de circa 8 - 10 %, dacă moleculele sînt formate din elemente ale primei perioade /147/.

Metoda Hückel permite doar calcularea energiilor orbitale ca funcție de integralele coulombiene (α) și de rezonanță (β) :

$$\varepsilon_i = \alpha + X_i \cdot \beta \quad X_i > 0 \text{ pentru orbitali ocupați}$$

Deoarece integralele coulombiene depind de electronegativitatea atomilor, s-a definit o electronegativitate orbitală :

$$X_i^0 = \sum_j X_j \cdot C_{ij}^2$$

unde X_j reprezintă electronegativitatea efectivă a atomilor și C_{ij} coeficientul atomului j pentru orbitalul i .

Potențialele de ionizare s-au corelat cu valorile X_i și X_i^0 , obținîndu-se pentru 376 de potențiale a 157 de compuși următoarea ecuație la corelare (tabelul nr. 43) :

$$I_i = 6,937 - 2,696 X_i + 0,1693 X_i^0 \quad (r = 0,9368)$$

Tabelul nr. 43. Compararea între potențiale de ionizare calculate și experimentale

Clasa de compuși	a) n	b) n _I	c) ψ^2	$\frac{\psi^2}{n}$	d) $\Delta I \%$
- alchene	17	28	0,758	0,0281	4,4
- arene	18	38	1,707	0,0437	5,8
- benzeni substituiți și naftaline	46	128	17,013	0,1339	4,3
- alchene halogenate	17	32	0,749	0,0234	3,7
- compuși carbonilici și carboxilici ali- fatici	23	42	0,769	0,0202	3,4
- compuși heterociclici	36	108	0,418	0,0233	3,8
- în general	157	376	21,415	0,0569	4,2

a) numărul de compuși

b) numărul potențialelor de ionizare

$$c) \psi^2 = \frac{(I_{\text{exp}} - I_{\text{calc}})^2}{I_{\text{exp}}}$$

$$d) \Delta I \% = \frac{100}{n} \sum \frac{(I_{\text{exp}} - I_{\text{calc}})}{I_{\text{exp}}}$$

Diferența medie între I_1 experimentale și calculate este de 4,2 % (0,4 eV) iar diferența maximă de 10 % (1 eV). Aceste erori sînt de așteptat ca erori normale pentru teorema Koopmans, și pentru metode mai avansate de calcul.

Ca exemple în tabelul nr. 44 se prezintă valorile experimentale și în paranteză cele calculate ale potențialelor de ionizare în eV pentru câțiva compuși organici.

Buna corespondență între potențialele de ionizare calculate și cele experimentale demonstrează corectitudinea energiilor orbitale obținute prin metoda MOFP. Acest fapt recomandă metoda pentru calcule, mai ales dacă molecula organică conține

Tabelul nr. 44. Exemple de potențiale de ionizare experimentale și calculate

Compus	$I_{exp}(I_{calc})$
0	1
1,3-butadienă	9,08 (8,58) ; 11,27 (10,50)
1,3-hexatrienă	8,29 (8,34) ; 10,26 (9,80) ; 11,90 (10,99)
benzen	9,40 (9,45) ; 12,25 (11,55)
naftalină	8,15 (8,71) ; 8,90 (9,63) ; 10,10 (10,32) ; 10,90 (10,79) ; 12,26 (12,63)
azulenă	8,48 (8,27) ; 10,00 (9,11) ; 10,76 (10,56) ; 11,94 (11,07)
clorbenzen	9,60 (9,54) ; 9,69 (9,65) ; 11,69 (11,65)
1,4-diclorbenzen	9,17 (9,63) ; 10,01 (9,85) ; 12,70 (11,70);
benzaldehydă	9,80 (9,60) ; 10,00 (9,63) ; 12,00 (12,34)
4-metoxibenzaldehydă	9,50 (9,67) ; 9,77 (9,75) ; 11,50 (11,38)
anilină	8,40 (8,93) ; 9,21 (9,38) ; 10,80 (10,99)
nitrobenzen	9,97 (9,85) ; 10,02 (10,22) ; 12,50 (11,78)
2-metoxinaftalină	8,50 (8,76) ; 9,81 (9,68) ; 10,39 (10,32)
cloretenă	10,15 (9,51) ; 13,07 (13,14)
tetracloretenă	9,51 (10,19) ; 12,19 (12,89)
acroleină	10,10 (9,52) ; 13,70 (13,33)
clorură de acetylformamidă	12,00 (11,64) ; 13,92 (14,52)
formamidă	10,15 (9,68) ; 14,15 (14,30)
tiazol	9,43 (9,59) ; 10,35 (10,70); 14,65 (14,64)
1,2,4-triazol	10,00 (9,78) ; 11,10 (10,76) ; 16,00 (16,14)
piridină	9,74 (9,64); 10,50 (10,15) ; 12,60 (12,07)

0	1
indol	8,18 (8,65) ; 9,88 (9,51) ; 11,12 (10,27) ; 11,56 (11,49)
fenazină	8,44 (8,50) ; 9,65 (10,04) ; 10,76 (10,23) ; 11,20 (10,66)

mai mulți heteroatomi, caz în care precum se știe, alte metode nu dau rezultate corecte. Corelarea între potențialele de ionizare și energiile calculate ale orbitalilor moleculari oferă o metodă de calcul al energiilor absolute ale orbitalilor moleculari, care pot fi apoi corelate cu proprietăți fizice și cu reactivitatea compuşilor organici.

3.3.2. Date primare de calcul

Programul MOSP descris mai sus folosește drept date primare pentru efectuarea calculului datele necesare calculării coordonatelor normale ale atomilor, numerele curente ale atomilor vecini unui atom dat, sarcina presupusă a acestuia precum și numărul de electroni cu care participă în sistemul de electroni π . Pentru introducerea acestor date se numerotează atomii moleculei, în primul rând cei participând la sistemul de electroni π și apoi cei ce nu participă la acest sistem. Pentru fiecare tip de molecule, numerotarea este dată în descrierea rezultatelor de calcul.

Pentru calculul coordonatelor normale s-a admis că atomul cu numărul curent unu se află în originea axelor de coordonare. Atomul cu numărul curent doi se află pe axa X. Restul atomilor s-au considerat în planul X-Y. În vederea calculului propriuzis pentru un atom oarecare se indică doi atomi precedenți dintre care cel de-al doilea este legat de atomul în cauză printr-o legătură covalentă a cărei lungime este dată. Se mai dă unghiul format de legătura atomilor precedenți cu legătura atomului în cauză. Semnul unghiului este pozitiv pentru sensul direct al acelor de ceasornic și negativ pentru celălalt sens.

Lungimile de legătură au fost admise ca valori medii în conformitate cu tabelul nr. 45 alăturat. Unghiurile de legătură în cazul hibridizării sp^2 la atomii de carbon și azot au fost

Tabelul nr. 45. Lungimi medii de legătură (Å) luate în calcule MOSP

Atom	Coordinanța atomului și lungimea legăturii					
Legături simple :						
C-H	C ⁴ -H	1,09	C ³ -H	1,08	C ² -H	1,06
N-H	N ³ -H	1,01	N ² -H	0,99		
O-H	O ² -H	0,96				
C-C	C ⁴ -C ⁴	1,54	C ⁴ -C ³	1,52	C ⁴ -C ²	1,46
	C ³ -C ³	1,46	C ³ -C ²	1,45	C ² -C ²	1,38
C-N	C ⁴ -N ³	1,47	C ³ -N ³	1,40	C ² -N ³	1,33
	C ⁴ -N ²	1,46	C ³ -N ²	1,40	C ² -N ²	1,33
C-O	C ⁴ -O ²	1,43	C ³ -O ²	1,36	C ² -O ²	1,36
C-Cl	C ⁴ -Cl	1,76	C ³ -Cl	1,69	C ² -Cl	1,68
N-O	N ³ -O ²	1,36	N ² -O ²	1,41		
S-X	C ⁴ -S ²	1,81	C ³ -S ²	1,78		
Legături duble :						
C=C	C ³ -C ³	1,34	C ³ -C ²	1,31	C ² -C ²	1,28
C=N	C ³ -N ²	1,32	C ² -N ²	1,32		
Legături aromatice :						
C=C	C ³ -C ³	1,40				
C=N	C ³ -N ²	1,34				

luate de 120°. În cazul atomului de sulf acest unghi a fost de 90°. La atomii din sisteme heterociclice de cinci atomi formate din carbon, azot și oxigen unghiurile au fost luate egale cu 108°. În cazul heterociclicilor de cinci atomi cu sulf, unghiul la atomul de sulf a fost luat de 90°, unghiurile atomilor adiacenți sulfului 114° iar celelalte 111°.

Grupările metilice au fost considerate în plan cu toți cei trei atomi de hidrogen suprapuși la o distanță de 0,363 Å de atomul de carbon, legăturile carbon - hidrogen, formând un unghi de 180° cu cealaltă legătură a atomului de carbon metilic. Acest model este

echivalent din punct de vedere al momentului dipol cu o grupare metilică în spațiu avînd un unghi între legături de $109,47^\circ$.

Sarcinile atomilor au fost luate inițial zero, cu excepția atomului de azot din gruparea nitro unde sarcina a fost considerată cu + 1 și a atomilor de oxigen din această grupare cu -0,5.

Numărul de electroni în sistemul π a fost luat de unu pentru toți atomii cu excepția atomilor de azot, sulf, oxigen, clor care participă prin electroni neparticipanți la sistemul conjugat, la care acest număr a fost luat doi. În cazul grupării nitro s-a considerat un electron la atomul de azot și cîte 1,5 la cei doi atomi de oxigen.

3.3.3. Rezultate și discuții

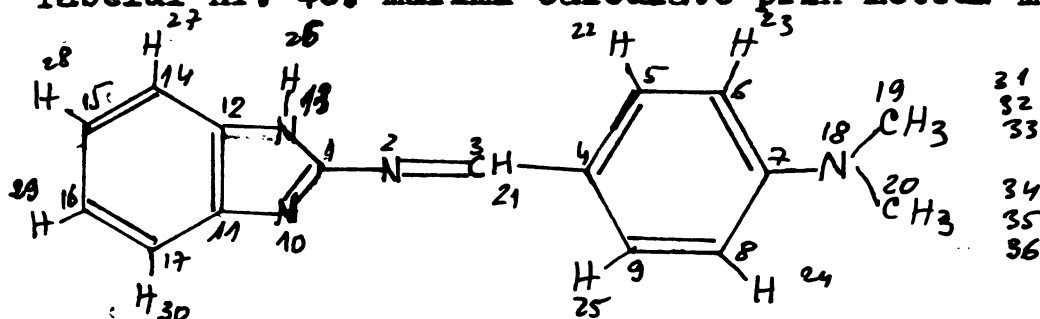
Rezultatele calculelor efectuate pentru cazul p-dimetilaminobenziliden-2-amino-benzimidazolului sînt cuprinse cu titlu de exemplu în tabelul nr. 46.

Energia celor 18 orbitali moleculari este cuprinsă între 16 și 2,73 eV, fiind ocupați zece orbitali avînd energia între 16 și 8,6 eV. Coeficienții orbitalilor atomici cuprinși în tabelul nr. 46 indică o parțială localizare a unora dintre orbitali. Astfel de exemplu orbitalul de energia cea mai joasă (16,39 eV) este localizat practic la ciclul imidazolic și gruparea amino exociclică. Orbitalul următor, de 14,13 eV este localizat la nucleul benzenic și mai cu seamă la atomul de azot aminic legat de acest nucleu, iar orbitalul al 8-lea de 9,52 eV în exclusivitate la atomii de carbon din nucleul benzenic cu numerele 5,6,8 și 9. De importanță deosebită este localizarea orbitalului ultim ocupat de 8,58 eV cu precădere la atomul de azot imidazolic din 10.

Orbitalul cel mai coborît liber este mai degrabă localizat la atomul de carbon benzilidenic, care prezintă coeficientul cel mai ridicat de participare la acest orbital. Atomul de carbon purtător al grupării aminice din ciclul benzimidazolic are un coeficient considerabil mai scăzut.

În cazul celorlalte sisteme studiate se observă o localizare similară a orbitalilor moleculari. Prezentarea detaliată a coeficienților orbitalilor moleculari nu poate fi efectuată dat

Tabelul nr. 46. Mărimi calculate prin metoda MOSP pentru



Nr. orbital	1	2	3	4	5	6	7	8
Energia orbitalilor (in β) :	-2,982	-2,190	-1,666	-1,476	-1,162	-0,894	-0,716	-0,637
Nr:/Cij								
1	0,478	0,004	-0,369	0,090	-0,330	-0,049	-0,233	0,000
2	0,147	0,018	-0,317	-0,151	-0,307	-0,259	0,158	0,000
3	0,044	0,043	-0,267	-0,366	-0,099	-0,236	0,381	0,000
4	0,013	0,102	-0,227	-0,521	0,137	0,008	0,173	0,000
5	0,004	0,121	-0,114	-0,319	0,183	0,119	-0,101	-0,493
6	0,001	0,257	-0,033	-0,133	0,127	0,153	-0,291	-0,507
7	0,000	0,575	0,035	0,044	0,023	0,072	-0,191	0,000
8	0,001	0,257	-0,033	-0,133	0,127	0,154	-0,291	0,507
9	0,004	0,121	-0,114	-0,319	0,183	0,119	-0,100	0,493
10	0,180	0,000	-0,007	-0,072	-0,409	0,252	-0,072	0,000
11	0,204	-0,005	0,410	-0,256	-0,309	0,388	0,193	0,000
12	0,403	-0,008	0,380	-0,096	0,265	0,054	0,305	0,000
13	0,699	-0,007	-0,048	0,215	0,335	-0,004	-0,082	0,000
14	0,129	-0,004	0,298	-0,130	0,191	-0,372	0,069	0,000
15	0,039	-0,002	0,216	-0,144	0,002	-0,530	-0,276	0,000
16	0,026	-0,001	0,214	-0,180	-0,191	-0,340	-0,386	0,000
17	0,064	-0,002	0,296	-0,227	-0,323	0,070	-0,153	0,000
18	0,000	0,703	0,104	0,270	-0,181	-0,192	0,355	0,000

p-dimetilaminobenziliden-2-amino-benzimidazol

9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
-0,453	-0,240	+0,508	0,908	0,944	1,097	1,227	1,497	1,887	1,896
0,134	0,192	-0,227	-0,211	0,000	-0,016	-0,272	0,471	0,050	0,077
0,210	-0,370	-0,397	0,321	0,000	0,011	-0,003	-0,454	-0,114	-0,085
-0,019	-0,312	0,472	-0,122	0,000	-0,002	0,276	0,332	0,210	0,117
-0,231	0,300	0,098	-0,192	0,000	-0,014	0,443	-0,116	-0,390	-0,196
-0,165	0,208	-0,255	0,159	-0,507	0,008	-0,183	-0,014	0,337	0,165
-0,185	-0,198	0,007	0,050	0,493	0,005	-0,209	0,194	-0,329	-0,185
0,183	-0,273	0,228	-0,189	0,000	-0,013	0,430	-0,291	0,358	0,171
-0,185	-0,198	0,007	0,050	-0,493	0,105	-0,209	0,194	-0,329	-0,158
-0,065	0,208	-0,255	0,159	0,507	0,008	-0,183	-0,014	0,336	0,165
0,280	0,422	0,411	0,040	0,000	-0,246	-0,299	-0,349	-0,107	0,122
0,043	-0,048	0,007	0,208	0,000	0,370	0,168	0,149	0,214	-0,410
0,163	-0,114	-0,093	0,193	0,000	-0,385	0,168	0,136	-0,204	0,440
-0,348	-0,087	0,196	0,021	0,000	0,180	-0,197	-0,150	0,051	-0,179
0,440	0,157	-0,184	-0,487	0,000	-0,082	-0,196	-0,099	0,170	-0,355
0,124	0,199	0,197	0,266	0,000	0,540	0,082	0,016	-0,145	0,291
-0,350	-0,057	0,102	0,246	0,000	-0,555	0,089	0,074	0,145	-0,281
-0,398	-0,246	-0,239	-0,495	0,000	0,189	-0,210	-0,140	-0,174	0,327
-0,235	+0,280	-0,137	0,093	0,000	0,006	-0,184	0,113	-0,122	-0,058

Densitate de sarcină ρ ($\times 10^3$)	1136	1026	1035	1077	956	1080	970	1080	
Electrone- gativitate orbitală ($\times 10^3$)	8333	7595	5942	5912	6351	5511	6109	5123	
legă- tura:	21	32	43	54	65	17	78	98	49
Ordin de le- gătură ρ ($\times 10^3$)	416	821	426	596	689	598	598	690	597
centru	1	2	3	4	5	6	7	8	
	19	20	21	22	23	24	25	26	
sarcină tota- lă V ($\times 10^3$)	202	-266	7	-246	-65	-48	31	-48	
$\sigma + \rho$	17	17	70	67	47	47	47	242	

956	1061	1126	1047	1586	1038	903	1015	971	1815
-----	------	------	------	------	------	-----	------	-----	------

6158	5856	5799	5467	5119	5560	5959	6305	5460	5317
------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

1.10	10.11	11.12	12.13	13.1	12.14	14.15	15.16	16.17	11.17	7.18
------	-------	-------	-------	------	-------	-------	-------	-------	-------	------

681	508	548	480	470	506	711	617	715	518	429
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
27	28	29	30	31	32	33	34	35	36

-65	-283	46	70	-200	-41	-62	-61	-54	-250
55	67	60	65	49	49	49	49	49	49

=====

fiind volumul mare de valori numerice corespunzătoare. Se prezintă în continuare sub formă de tabele concluzive câteva din principalele mărimi calculate în baza coeficienților orbitalilor moleculari.

Astfel, în tabelele nr. 47, 48, 49, 50 și 51 sînt prezentate energiile în eV ale orbitalilor moleculari după cum se poate observa din aceste tabele, introducerea unor substituenți în nucleul aromatic benzilidenic sau heterociclic modifică relativ puțin energia orbitalilor interiori. Este deosebit de interesantă energia orbitalului celui mai înalt ocupat (HOMO), care este cuprinsă între 8,5 - 9,4 eV pentru toate sistemele heterociclice examinate. Ea depinde relativ mult de natura substituenților greșiți pe moleculă. Astfel spre exemplu în cazul iminelor din seria benziazolică modificîndu-se între 8,5 și 9,35 eV prin schimbarea substituenților din nucleul benzilidenic de la o grupare puternic donoare ca dimetilamino la două grupări puternic atrăgătoare ca gruparea nitro.

Natura sistemului heterociclic în limitele structurilor examinate determină în mai mică măsură modificarea energiei acestui orbital, deși după cum am mai arătat la el contribuie în măsură importantă atomul de azot din poziția 10 (tabelul nr. 46) precum și alți câțiva atomi din sistemul heterociclic. Astfel, energia lui este de 8,62 eV la derivatul benziazolic, 8,58 eV la derivatul benzimidazolic și 8,70 eV la derivatul benzoxazolic, respectiv 8,75 eV la derivatul triazolic și 8,62 eV la derivatul tiazolic, conținînd toate în moleculă grupări benzilidenice substituite prin dimetilamină.

Substituirea la nucleul heterociclic, cum rezultă în cazul iminelor benzimidazolice nu produce decît o foarte mică schimbare a energiei acestui orbital.

Orbitalul cel mai coborît liber (LUMO) are în cazul compușilor examinați o energie cuprinsă între 6,5 și 7,5 eV. Variația energiei acestui orbital este similară cu cea a orbitalului celui mai înalt ocupat, deci relativ puternic influențată de substituenții din nucleul benzilidenic și relativ puțin de natura sistemului heterociclic și de substituenții săi.

Densitățile de sarcină σ precum și sarcina efectivă $\sigma + \pi$ sînt cuprinse în tabelele 50, 51, 52, 53, 54.

În sistemul benziliden-amino-heterociclic prezintă o sarcină relativ importantă negativă atomul de azot iminic și atomii de azot azolici. Aceste sarcini sînt sensibil egale pentru majoritatea moleculelor considerate și cuprinse între $-0,3$ și $-0,2$. Bineînțeles că substituenții influențează destul de mult aceste sarcini. Astfel la derivații benziazolici sarcina azotului azolic din loc se modifică între $-0,28$ și $-0,24$ iar a azotului iminic de la $-0,278$ la $-0,240$ la trecerea de la substituenți de tip p-dimetil-amino la di-nitro în nucleul benzilidenic.

Substituenții în nucleul benzimidazolic prezintă o influență considerabil mai mică. Modificarea lor la sistemul benzimidazolic între metil și nitro se traduce printr-o variație a sarcinii atomului de azot azolic între $-0,282$ și $-0,270$, iar a atomului de azot iminic între $-0,266$ și $-0,260$.

Asupra sarcinii atomului de azot iminic prezintă o influență redusă natura sistemului heterociclic și substituenții din acest nucleu. Pentru derivații dimetilaminobenzilidenici această sarcină s-a modificat între $-0,258$ și $-0,275$.

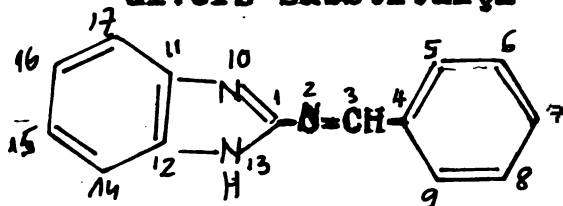
Atomul de azot azolic firește că își modifică mai mult sarcina în funcție de natura sistemului heterociclic, avînd sarcina cea mai mică în cazul triazolilor și benzimidazolilor și cea mai mare la tiazol și benziazoli.

Sînt interesante pentru comportarea fizico-chimică a acestor compuși și sarcinile atomilor de carbon purtătoare a grupării iminice și al atomului de carbon benzilidenic. Ambii atomi de carbon au densități scăzute de electroni. Atomul de carbon purtător al grupării aminice are în general o densitate de electroni mult mai scăzută, sarcina efectivă fiind între $+0,26$ și $0,00$. Atomul de carbon benzilidenic are de asemenea o sarcină pozitivă, dar mai puțin importantă, fiind cuprinsă între $+0,04$ și $0,00$.

Substituenții din nucleul benzilidenic au influența cea mai marcată asupra densității de electroni la acești atomi de carbon. Astfel, la atomul de carbon 1 din benziazoli, sarcina se modifică între $+0,17$ și $+0,21$ iar la atomul de carbon benzilidenic între $+0,04$ și $+0,42$ la trecerea de la dimetilamino la dinitro.

Natura sistemului heterociclic are o importanță destul de mare pentru pozitivarea atomului de carbon din poziția 1, dar o

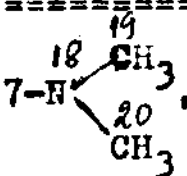
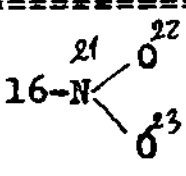
Tabelul nr. 47. Energia orbitalilor (I ; in eV) calculate divers substituiți



Substituenți	Orbitali	1	2	3	4	5	6	7	8	
Nr. total	orbitali	I ₁	I ₂	I ₃	I ₄	I ₅	I ₆	I ₇	I ₈	
7-N $\begin{matrix} 18 \\ \text{CH}_3 \\ 20 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$		18	16,39	14,13	12,43	11,92	11,14	10,28	9,90	9,52
7-O-CH ₃ $\begin{matrix} 18 \\ 19 \\ 2 \end{matrix}$		18	16,14	14,50	12,52	12,16	11,31	10,56	10,13	9,66
7-Cl $\begin{matrix} 18 \\ 19 \\ 20 \end{matrix}$		18	16,47	13,59	12,56	12,18	11,35	10,62	9,61	9,35
8-N $\begin{matrix} 18 \\ 19 \\ 20 \\ 0 \end{matrix}$		20	10,49	15,25	12,84	12,43	11,54	10,94	10,27	10,58
7-N $\begin{matrix} 18 \\ 19 \\ 20 \\ 0 \end{matrix}$		20	16,57	15,18	12,80	12,46	11,38	11,04	10,55	9,84
7-N $\begin{matrix} 18 \\ 19 \\ 20 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 15-CH ₃ $\begin{matrix} 21 \\ 15 \end{matrix}$		18	16,40	14,13	12,45	11,93	11,15	10,33	9,92	9,52
7-N $\begin{matrix} 18 \\ 19 \\ 20 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 16-CH ₃ $\begin{matrix} 21 \\ 16 \end{matrix}$		18	16,40	14,12	12,46	11,93	11,16	10,31	9,33	9,22
7-N $\begin{matrix} 18 \\ 19 \\ 20 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 15-Cl $\begin{matrix} 21 \\ 15 \end{matrix}$		19	16,42	14,13	13,56	12,43	11,96	11,19	10,42	10,00
7-N $\begin{matrix} 18 \\ 19 \\ 20 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 16-Cl $\begin{matrix} 21 \\ 16 \end{matrix}$		19	16,45	14,13	13,59	12,41	11,96	11,17	10,45	9,96
7-N $\begin{matrix} 18 \\ 19 \\ 20 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, 15-N $\begin{matrix} 21 \\ 15 \\ 22 \\ 23 \end{matrix}$		21	16,62	15,18	13,47	12,82	12,05	11,35	11,15	10,57

în cazul benziliden-2-aminobenzimidazolilor divers substituiți

9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
I ₉	I ₁₀	I ₁₁	I ₁₂	I ₁₃	I ₁₄	I ₁₅	I ₁₆	I ₁₇	I ₁₈	I ₁₉	I ₂₀	I ₂₁
9,20	8,58	6,55	5,41	5,26	4,93	4,64	3,97	2,77	2,73	-	-	-
9,32	8,74	6,63	5,45	5,30	4,93	4,72	3,96	2,79	2,79	-	-	-
9,35	8,79	6,67	5,48	5,29	4,94	4,80	4,05	3,01	2,80	-	-	-
10,12	9,40	8,84	6,91	6,74	5,50	5,09	4,94	4,69	4,00	2,80	2,70	-
9,84	9,52	8,95	7,15	6,42	5,36	5,42	4,95	4,62	3,97	2,80	2,72	-
9,21	8,58	6,55	5,42	5,26	4,94	4,64	3,97	2,77	2,79	-	-	-
9,22	8,58	6,55	5,42	5,26	4,94	4,64	3,97	2,77	2,79	-	-	-
9,52	9,33	8,60	6,57	5,45	5,26	4,94	4,65	3,97	2,77	2,75	-	-
9,52	9,26	8,60	6,56	5,44	5,26	4,95	4,64	3,97	2,77	2,76	-	-
10,09	9,55	9,41	8,71	7,08	6,45	5,28	5,27	4,72	4,56	3,98	2,76	2,63

Orbitali		1	2	3	4	5	6	7	8
Substi-	Nr. total								
tuenți	orbitali	I ₁	I ₂	I ₃	I ₄	I ₅	I ₆	I ₇	I ₈
7-N		21	16,59	15,01	14,15	12,44	12,17	11,39	10,92
16-N									10,54

=====

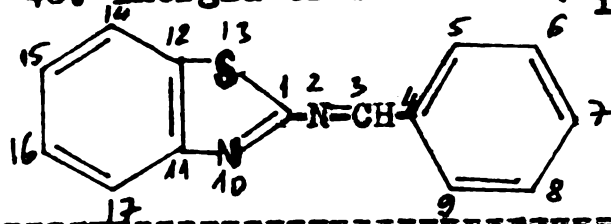
9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
I ₉	I ₁₀	I ₁₁	I ₁₂	I ₁₃	I ₁₄	I ₁₅	I ₁₆	I ₁₇	I ₁₈	I ₁₉	I ₂₀	I ₂₁

=====

10,21 9,55 9,52 8,60 6,90 6,62 5,46 5,27 4,64 4,56 3,94 2,71 2,62

=====

Tabelul nr. 48. Energia orbitalilor (I_1 in eV) calculate in

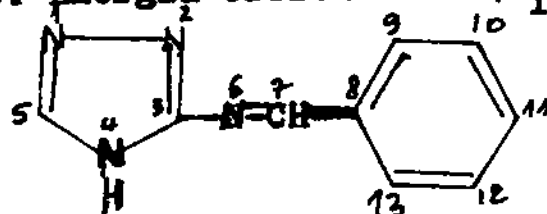


Substituenți	Orbitali Nr. total orbitali	1 I_1	2 I_2	3 I_3	4 I_4	5 I_5	6 I_6	7 I_7	8 I_8
7-N $\begin{matrix} 18 & 19 \\ & \text{CH}_3 \\ & \text{CH}_3 \end{matrix}$	18	15,22	14,14	12,47	12,08	11,40	10,38	9,33	9,54
7-N $\begin{matrix} 19 & 21 \\ & \text{CH}_3 \\ & \text{CH}_3 \end{matrix}, 15\text{-O-CH}_3$	19	16,63	15,21	14,24	12,41	12,04	11,32	10,45	9,99
7-O-CH ₃ , 15-O-CH ₃	19	16,64	16,58	15,27	12,47	12,32	11,54	10,66	10,26
7-Cl, 15-O-CH ₃	19	16,59	15,29	13,60	12,57	12,32	11,62	10,72	10,29
5-N $\begin{matrix} 19 & 20 \\ & \text{O} \\ & \text{O} \end{matrix}, 15\text{-O-CH}_3$	21	16,59	15,26	15,35	12,92	12,59	11,85	10,83	10,35
6-N $\begin{matrix} 19 & 20 \\ & \text{O} \\ & \text{O} \end{matrix}, 15\text{-O-CH}_3$	21	16,59	15,26	15,32	12,82	12,54	11,83	11,05	10,38
7-N $\begin{matrix} 19 & 20 \\ & \text{O} \\ & \text{O} \end{matrix}, 15\text{-O-CH}_3$	21	16,62	15,33	15,22	12,79	12,56	11,92	11,17	10,45
5-N $\begin{matrix} 19 & 20 \\ & \text{O} \\ & \text{O} \end{matrix}, 7\text{-N} \begin{matrix} 22 & 23 \\ & \text{O} \\ & \text{O} \end{matrix}, 15\text{-O-CH}_3$	24	16,62	15,60	15,45	14,57	13,16	12,68	12,10	11,46
5-O-H, 15-O-CH ₃	19	16,64	16,45	15,26	12,50	12,29	11,51	10,62	10,27

masul benziliden-2-aminobenzotiazolilor divers substituiti

	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
	I ₁₀	I ₁₁	I ₁₂	I ₁₃	I ₁₄	I ₁₅	I ₁₆	I ₁₇	I ₁₈	I ₁₉	I ₂₀	I ₂₁	I ₂₂	I ₂₃	I ₂₄
8,59	8,62	6,78	5,44	5,26	5,24	4,76	4,13	2,89	2,76	-	-	-	-	-	-
8,56	9,12	8,59	6,73	5,42	5,27	5,24	4,67	4,11	2,77	2,77	-	-	-	-	-
8,69	9,78	8,79	6,80	5,46	5,31	5,27	4,72	4,17	2,78	2,76	-	-	-	-	-
8,80	9,62	8,89	6,88	5,52	5,29	5,29	4,78	4,24	2,84	2,76	-	-	-	-	-
8,33	10,46	9,84	9,09	7,23	6,61	5,54	5,30	4,96	4,78	4,28	2,77	2,66	-	-	-
10,58	10,21	8,82	8,97	6,95	6,92	5,54	5,29	5,06	4,72	4,17	2,77	2,70	-	-	-
10,54	9,84	9,87	9,15	7,23	6,58	5,43	5,36	5,26	4,68	4,10	2,76	2,72	-	-	-
10,69	10,48	10,49	10,47	9,92	9,34	7,43	6,93	6,55	5,45	5,3	5,0	4,67	4,13	2,76	2,5
8,77	9,65	8,79	6,80	5,49	5,27	5,21	4,76	4,24	2,77	2,73	-	-	-	-	-

Tabelul nr. 49. Energia orbitalilor (I_1 , in eV) calculate in

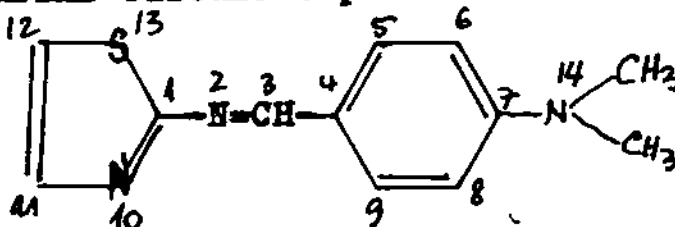


Substituent	Orbital nr Nr. total orbitali	1 I_1	2 I_2	3 I_3	4 I_4	5 I_5	6 I_6	7 I_7	8 I_8
$\begin{matrix} 15 \\ 14 \text{ CH}_3 \\ 16 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ 11-N	14	16,60	14,13	12,13	11,41	10,44	10,01	9,53	8,75
$\begin{matrix} 14 \ 15 \\ 11\text{-O-CH}_3 \end{matrix}$	14	16,63	16,52	12,41	11,58	10,58	10,35	9,68	8,82
$\begin{matrix} 14 \\ 11\text{-Cl} \end{matrix}$	14	16,69	13,61	12,41	11,66	10,60	10,48	9,63	9,08
$\begin{matrix} 14 \ 15 \\ 11\text{-N} \\ 16 \end{matrix}$	16	16,80	15,19	12,79	11,99	11,14	10,57	10,55	9,86
$\begin{matrix} 14 \\ 9\text{-O-H} \end{matrix}$	14	16,65	16,41	12,39	11,60	10,50	10,46	9,61	9,01

cazul benziliden-3-amino-1,2,4-triazolilor divers substituiți

9	10	11	12	13	14	15	16
I ₉	I ₁₀	I ₁₁	I ₁₂	I ₁₃	I ₁₄	I ₁₅	I ₁₆
6,51	5,26	5,24	4,85	4,06	2,76	-	-
6,76	5,31	5,25	4,89	4,18	2,74	-	-
6,64	5,29	5,25	5,04	4,17	2,84	-	-
9,39	7,18	6,37	5,36	5,28	4,83	4,04	2,71
6,59	5,20	5,24	5,01	4,18	2,73	-	-

Tabelul nr. 50. Mărimi calculate prin metoda MO SP pentru



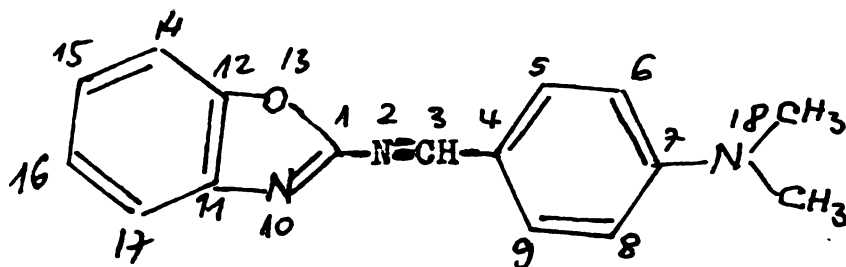
Mărimi calculate

Nr.	1	2	3	4	5	6
energia orbitalilor (eV)	15,19	14,13	12,06	11,28	10,82	9,88
densitate de sarcină π ($\times 10^3$)	1224	1003	1047	1075	957	1080
sarcină efectivă totală $\sigma + \pi$ ($\times 10^3$)	183	-275	7	-26	-67	-48
legătura : ordine de legătură π ($\times 10^3$)	12	23	34	45	56	67 78 89
	449	810	429	595	690	597 597 690

p-dimetilaminobenziliden-2-aminotiazol

7	8	9	10	11	12	13	14	15
9,52	8,62	6,71	5,26	5,30	4,62	4,10	2,77	-
971	1080	957	960	1104	960	1768	1815	-
31	-48	-67	-268	26	28	-2	-250	68
49	7.14	1.10	10.11	11.12	12.13	1.13		
595	430	716	531	810	413	338		

Tabelul nr. 51. Mărimi calculate prin metoda MOEP pentru



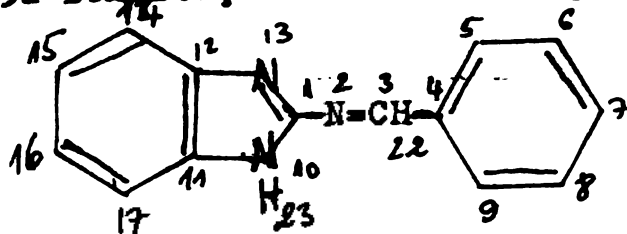
Mărimea calculată

Mr. orbitali	1	2	3	4	5	6	7	8
energia orbitalilor (eV)	10,64	14,15	12,98	12,34	11,74	10,48	10,09	9,55
densități de sarcină Π ($\times 10^3$)	1215	1027	1015	1078	950	1079	966	1079
sarcină efectivă totală $\sigma + \pi$ ($\times 10^3$)	262	-258	11	-20	-63	-46	33	-46
legătura : ordine de legătură Π ($\times 10^3$)	21	32	43	54	65	76	87	98 94
	446	805	434	593	692	596	595	692 593

p-dimetilaminobenziliden-2-amino-benzoxazol

9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
9,67	8,70	6,79	5,61	5,27	5,17	4,77	4,10	2,83	2,78	
950	982	1109	1056	1757	1019	952	993	958	1811	-
-63	-248	77	125	-259	-26	-50	-49	-40	-248	75
10.1	11.10	12.11	13.12	13.1	14.12	15.14	16.15	17.16	17.11	18.7
723	471	576	373	352	608	687	635	704	577	434

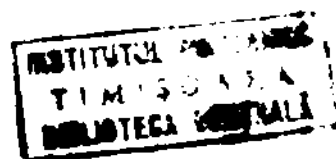
Tabelul nr. 52 Densități de sarcină π și sarcini efective



Substituenți	Nr. atom	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		densități de sarcini ($\times 10^3$)											
		sarcini efective total + ($\times 10^3$)											
7-N(CH ₃) ₂	18	1186	1026	1035	1077	956	1080	970	1080	956	1061	1126	1047
		202	-266	7	-25	-65	-48	31	-48	-65	200	46	70
7-O-CH ₃	18	1191	1006	1040	1052	956	1047	1018	1048	956	1052	1127	1045
		208	-259	14	-17	-57	-36	87	-36	-57	-198	50	71
7-Cl	18	1192	995	1042	1032	973	998	1057	998	973	1051	1129	1043
		213	-256	17	-15	-53	-46	42	-46	-53	-198	53	72
8-N(O) ₂	18, 19, 20	1194	982	1051	1032	915	995	907	1140	899	1039	1127	1042
		215	-252	24	+5	-33	-35	-25	117	-22	-197	51	73
7-N(CH ₃) ₂	18	1157	1026	1034	1077	956	1080	970	1080	956	1061	1124	1046
15-CH ₃	19	202	-266	+7	-25	-65	-48	31	-48	-65	-199	46	+711
7-N(CH ₃) ₂	18	1188	1026	1036	1077	956	1080	970	1080		1060	1126	1045
16-CH ₃	19	202	-266	+7	-25	-65	-48	31	-48	-65	-199	47	71
7-N(CH ₃) ₂	18	1186	1026	1033	1078	955	1080	970	1080	955	1584	1040	1122
15-Cl	19	203	-266	8	-24	-65	-48	31	-48	-65	-198	40	72

totale $\sigma + \pi$ calculate pentru benziliden-2-aminobenzimidazoli

13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	ActII	"benzil" Ph-
1586	1038	973	1015	971	1815	-	-	-	-	-		
-289	-41	-62	-61	-54	-250	-	-	-	70	242	-163	+164
1583	1037	970	1014	970	1886	-	-	-	-	-		
-277	-41	-62	-60	-52	-325	-	-	-	71	242		
1581	1036	968	1013	970	1951	-	-	-	-	-		
-272	-41	-62	-60	-51	-66	-	-	-	70	242		
1584	1038	968	1014	967	989	1558	1558	-	-	-		
-274	-39	-61	-59	-52	12	-168	-168	-	71	243		
1580	1037	964	1013	965	993	1562	1562	-	-	-		
-267	-38	-60	-58	-50	8	-171	-171	-	72	243		
1585	1034	984	1013	970	1814	-	-	-	-	-		
-282	-39	-53	-59	-53	-249	-	-	-	70	242		
1585	1037	972	1025	967	1814	-	-	-	-	-		
282	-40	-60	-51	-52	-249	-	-	-	70	242		



 Subs- Nr. 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12
 tituenți atom densități de sarcini π ($\times 10^3$)
 sarcini efective total $\sigma + \pi$ ($\times 10^3$)

$\begin{array}{l} 18 \\ \diagdown \\ 7-N \\ \diagup \\ 19 \end{array} \begin{array}{l} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$, 1187 1026 1033 1077 955 1080 970 1080 955 1584 1043 1124
 16-Cl 203 -266 8 -24 -65 -48 31 -48 -66 -199 48 71

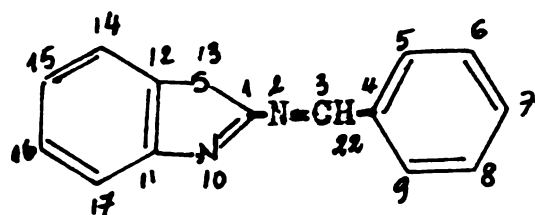
$\begin{array}{l} 18 \\ \diagdown \\ 7-N \\ \diagup \\ 19 \end{array} \begin{array}{l} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$, 1165 1033 1013 1079 950 1079 966 1079 950 1066 1091 1051
 $\begin{array}{l} 18 \\ \diagdown \\ 15-N \\ \diagup \\ 19 \end{array} \begin{array}{l} O \\ \\ O \end{array} \begin{array}{l} 20 \\ \\ 19 \end{array}$ 210 -260 12 -20 -68 -46 33 -46 -63 -191 62 92

$\begin{array}{l} 21 \\ \diagdown \\ 7-N \\ \diagup \\ 19 \end{array} \begin{array}{l} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$, 1179 1038 1022 1074 952 1079 967 1079 952 1053 1125 1016
 $\begin{array}{l} 18 \\ \diagdown \\ 16-N \\ \diagup \\ 19 \end{array} \begin{array}{l} O \\ \\ O \end{array} \begin{array}{l} 20 \\ \\ 20 \end{array}$ 209 -265 8 -22 -63 -46 33 -46 -63 -191 70 88

13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	Act-N	"benzil" Ph-
1062	961	1015	1047	1033	1815	1952	-	-	-	-		
281	-52	-50	36	-30	-249	-0,67	-	-	71	242		

1572	931	1280	957	965	991	1559	1559	1812	-	-		
-272	-7	109	-36	-40	10	-169	-169	-248	75	247		

1571	1025	922	1152	867	990	1562	1562	1811	-	-		
-270	-27	-35	113	-17	8	-172	-172	-248	72	247		
=====												

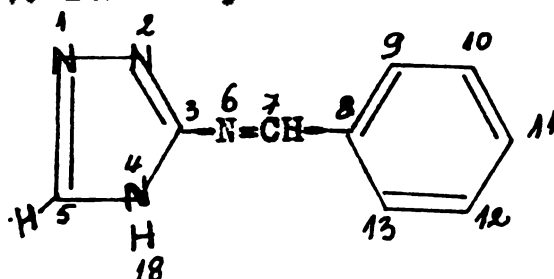
Densități de sarcină $\overline{\Pi}$ și sarcini efective totale $\overline{\sigma} + \overline{\Pi}$ 

Substi- tuent	Nr. atom	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		densități de sarcină ($\times 10^3$)									
		sarcini efective totale + ($\times 10^3$)									
		1197	1009	1034	1076	954	1079	968	1079	954	968
		178	-272	10	-23	-64	-47	32	-47	-64	-261
	15-O-CH ₃	1207	998	1047	1072	954	1082	977	1082	954	945
		168	-281	4	-25	-65	-43	40	-43	-65	-278
	19-O-CH ₃ , 15-O-CH ₃	1211	980	1054	1050	957	1048	1021	1048	957	831
		178	-272	13	-15	-55	-32	89	-32	-55	-278
	18-Cl, 15-O-CH ₃	1207	977	1049	1031	973	997	1056	997	973	944
		187	-263	18	-14	-53	-46	42	-46	-53	-253
	19-O-CH ₃ , 15-O-CH ₃	1210	936	1066	977	1149	920	982	921	971	924
		200	-250	34	+18	127	-20	-40	-46	-39	-240
	19-O-CH ₃ , 15-O-CH ₃	1208	966	1054	1030	900	1142	909	994	913	939
		191	-261	23	+4	-21	118	-24	-36	-35	-249
	19-O-CH ₃ , 15-O-CH ₃	1214	938	1065	977	984	919	1139	919	984	915
		199	-250	33	+3	-36	-28	112	-28	-36	-246
	18-O-CH ₃ , 7-N-O-CH ₃	1214	902	1074	921	1143	853	1143	805	967	905
		210	-240	42	27	143	17	143	-11	-26	-240
	19-O-CH ₃ , 15-O-CH ₃	1210	985	1046	1073	1017	1051	963	1020	962	934
		176	-274	+9	7	89	-34	-57	-54	-56	-272

calculate pentru benziliden-2-amino-benzotiazoli

11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
1105	1027	1810	1005	962	966	963	1813	-	-	-	-
61	50	-19	41	-52	-51	-41	-249	-	-	-	71
111	1012	1815	1056	1007	1044	934	1815	1884	-	-	-
50	47	-12	-20	9	-28	-47	-241	-318	-	-	72
1113	1009	1814	1055	1004	1044	931	1887	1884	-	-	-
54	49	-10	-19	93	-20	-46	-318	-320	-	-	73
1121	1005	1809	1053	999	1040	935	1950	1883	-	-	-
68	49	-16	-21	90	-28	-40	-66	321	-	-	71
1124	999	1807	1052	993	1038	932	1881	1000	1559	1559	-
78	52	-14	-20	90	-27	-36	-321	+7	-179	-179	74
1122	1003	1808	1053	997	1040	934	1882	990	1557	1557	-
+71	+50	-15	-20	90	-28	-39	-321	+13	-169	-169	69
1122	1000	1808	1054	994	1040	929	1881	993	1562	1562	-
+73	52	-11	-20	92	-26	-39	-319	+8	-172	-172	73
1126	994	1806	1051	989	1008	927	1880	999	1551	1551	-
84	55	-11	-18	93	-24	-34	-319	+13	-177	-177	73
1113	1010	1814	1056	1004	1044	932	1884	1882	-	-	-
55	49	-10	-19	93	-28	-46	-318	-334	65	-	72

Tabelul nr. 54. Densități de sarcină Π ($\times 10^3$) și sarcini



Nr. atom	1	2	3	4	5	6	7	8
Substituent	densități de sarcină ($\times 10^3$)							
	sarcini efective totale $\sigma + \Pi$ ($\times 10^3$)							
	1138	1116	1189	1491	1078	1030	1025	1079
	-220	-211	222	-183	118	-263	8	-23
	1138	1114	1188	1492	1074	1017	1031	1049
	-218	-209	215	-182	120	-258	15	-13
	1138	1106	1193	1486	1072	997	1034	1034
	-215	-205	232	-180	122	-252	20	-12
	1136	1092	1198	1481	1063	957	1046	979
	-210	-198	243	-176	126	-238	34	+4
	1138	111	1191	1488	1075	1013	1025	1078
	-217	-207	227	-181	120	-257	13	+7

efective totale $\sigma + \pi$ ($\times 10^3$) calculate pentru benziliden-3-amino-
-1,2,4-triazoli

9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
954	1080	969	1080	954	1814	-	-	-	-	-
-65	-48	31	-48	-65	-249	17	17	70	268	98
953	1046	1014	1046	953	1884	-	-	-	-	-
-55	-34	86	-34	-55	-324	63	-	73	268	99
971	997	1054	997	971	1951	-	-	-	-	-
-52	-45	43	-45	-52	-66	-	-	74	269	100
980	919	1137	919	980	993	1561	1561	-	-	-
-35	-27	114	-27	-35	+9	-171	-171	76	272	103
1013	1050	957	1019	959	1882	-	-	-	-	-
85	-36	-60	-57	-57	-34	260	-	73	269	99

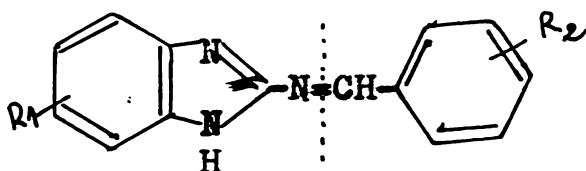
importanță redusă pentru pozitivarea celui benzilidenic. Astfel, în p-dimetilaminobenziliden-2-aminobenzoxazol sarcina este de +0,262 pentru atomul de carbon 1 și +0,011 pentru atomul 3, iar în -2-amino-benzotiazol este de +0,178 și respectiv +0,010, pentru celelalte sisteme heterociclice fiind intermediare.

În ceea ce privește densitatea de electroni π calcularea ei prin procedeul propus ținând seama de sarcina σ a atomilor respectivi, este în general mai scăzută la atomii cu sarcini mari efective negative σ și dimpotrivă mai mari la cei cu sarcini efective pozitive σ . Așa se face ca atomii de azot azolici și iminici au o densitate de electroni π relativ redusă, deși este vorba de atomi mai electronegativi, iar atomii de carbon mai ales cei din poziția 1 și 3 au densitate de electroni π mai ridicată. Astfel, de exemplu, atomul de azot azolic din benziliden-2-amino-6-metoxibenzotiazoli prezintă o sarcină π cuprinsă între +0,055 și +0,095. Dacă avem în vedere că sarcina globală se modifică între -0,278 și -0,240 rezultă că sarcina σ în fapt se modifică între -0,223 și -0,145. Sarcina σ depășește cu destul de mult sarcina π . Un aspect similar se poate observa de exemplu la atomul de carbon 1 pentru aceleași imine, la care sarcina totală ($\sigma + \pi$) se modifică între +0,168 și +0,210 iar π între -0,207 și -0,214. Variația densității de electroni π este paralelă cu o sarcină efectivă totală a atomilor respectivi, dacă avem în vedere influențe structurale.

În tabelele nr. 55, 56 și 57 s-a calculat sarcina globală a sistemului heterociclic implicând și atomul de azot aminic și a sistemului benzilidenic înglobând și atomul de carbon benzilidenic. Relese clar din aceste tabele că aceste molecule se comportă ca un sistem conjugat continuu în care sistemele heterociclice prezintă o sarcină efectivă negativă, iar cele benzilidenice o sarcină efectivă pozitivă. Sarcina negativă a sistemului heterociclic este mărită de substituenți atrăgători de electroni în sistemul benzilidenic sau heterociclic. Această sarcină este mai importantă în cazul ciclului benzoxazolic, scade la cel triazolic, apoi la cel imidazolic și tiazolic fiind cea mai redusă la sistemul benzotiazolic.

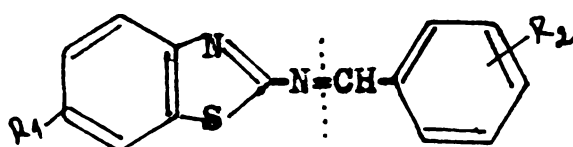
Este interesant de observat că sarcinile π sînt incomparabile mai mici și în general sistemul heterociclic are un deficit de electroni π , cu cîteva excepții pentru sistemele heterociclice

Tabelul nr. 55. Sarcina efectivă totală $\sigma + \pi$ și densitatea de sarcină π ale sistemului amino-benzimidazolic și benzilidenic, calculate în cazul benziliden-2-amino-benzimidazolilor



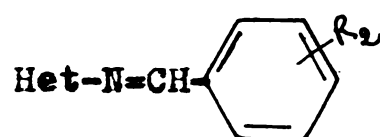
Substituenți		$\sigma + \pi$		π	
R_1	R_2	Het-N=	benziliden-	Het-N=	benziliden.
H	pNMe ₂	-0,163	+0,163	0,000	0,000
H	pOMe	-0,130	+0,130	+0,005	-0,005
H	pCl	-0,113	+0,113	+0,022	-0,022
H	mNO ₂	-0,103	+0,103	+0,048	-0,048
H	pNO ₂	-0,056	+0,056	+0,095	-0,095
5Me	pNMe ₂	-0,163	+0,163	+0,003	+0,003
6Me	pNMe ₂	-0,161	+0,161	0,000	0,000
5Cl	pNMe ₂	-0,164	+0,164	-0,032	+0,032
6Cl	pNMe ₂	-0,164	+0,164	-0,034	+0,034
5NO ₂	pNMe ₂	-0,661	+0,661	-0,120	+0,120
6NO ₂	pNMe ₂	-0,658	+0,658	-0,062	+0,062

Tabelul nr. 56. Sarcina totală $\sigma + \pi$ și sarcina π ale sistemului aminobenzotiazolic și respectiv benzilidenic, calculate în cazul benziliden-2-aminobenzotiazolilor



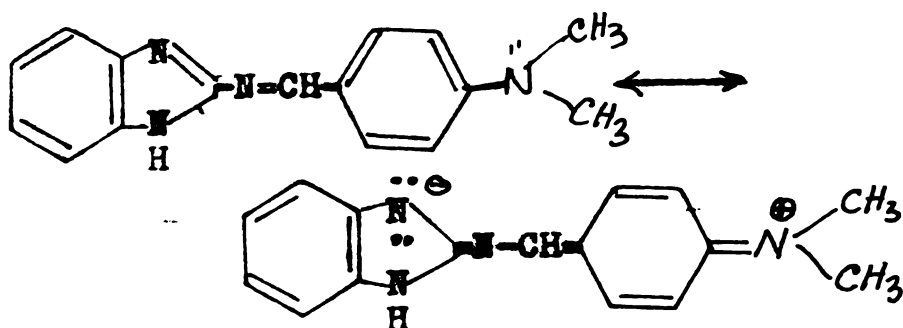
Substituenți		$\sigma + \pi$		π	
R_1	R_2	Het-N=	benziliden	Het-N=	benziliden
H	pNMe ₂	-0,095	+0,095	+0,042	-0,042
MeO	pNMe ₂	-0,200	+0,200	+0,013	-0,013
MeO	pMeO	-0,164	+0,164	+0,024	-0,024
MeO	pCl	-0,114	+0,114	+0,027	-0,027
MeO	NO ₂	-0,053	+0,053	+0,100	-0,100
MeO	mNO ₂	-0,097	+0,097	+0,048	-0,048
MeO	pNO ₂	-0,060	+0,060	+0,105	-0,105
MeO	,p diNO ₂	+0,001	-0,001	+0,168	-0,168
MeO	HO	-0,165	+0,165	+0,014	-0,014

Tabelul nr. 57. Sarcina efectivă totală $\sigma + \pi$ și densitatea de sarcină π ale sistemelor amino-azolice și benzilidenice, calculate în cazul benzilidenaminoazolilor



Het	R ₂	$\sigma + \pi$		π	
		Het-N=	benziliden	Het-N=	benziliden
	pNMe ₂	-0,193	+0,193	-0,068	+0,068
	pNMe ₂	-0,157	+0,157	-0,019	+0,019
	pNMe ₂	-0,172	+0,172	-0,042	+0,042
	pMeO	-0,154	+0,154	-0,023	+0,023
	pCl	-0,229	+0,129	+0,008	-0,008
	pNO ₂	-0,078	+0,078	+0,073	-0,073
	HO	-0,147	+0,147	-0,016	+0,016

cu atomi puternic atrăgători de electroni cum ar fi cel benzoxazolic și cel triazolic. Acest aspect este contrar cu ceea ce s-ar putea deduce prin scrierea unor simple structuri limită, conform acestor structuri limită, sistemul heterociclic ar trebui să aibă o sarcină π importantă negativă :



În fapt, sistemul heterociclic are într-adevăr o sarcină negativă, dar aceasta se datorește mai cu seamă deplasărilor de electroni și nu .

Ordinile de legătură π sînt cuprinse în tabelele 50, 51, 58, 59, 60.

După cum se observă legătura iminică are un ordin de legătură foarte mare, deci categoric caracter de dublă legătură (0,80 - 0,82). Legăturile sistemului heterociclic cu atomul de azot și nucleului benzenic cu atomul de carbon au un caracter de dublă legătură mai puțin pronunțat (în jur de 0,42 - 0,48). Celalalte legături sînt obișnuite pentru sistemele aromatice și heterociclice. În nucleele benzenice ordinul de legătură este de 0,6 - 0,7, iar în nucleele heterociclice ordinul relativ mici de legătură apar între heteroatomul ce participă la conjugare prin electronii săi neparticipanți și atomii vecini. Acestea din urmă pot avea valori în jur de 0,3 - 0,5 pentru atomii de sulf și oxigen și de 0,4 - 0,5 pentru atomii de azot.

Calcululele efectuate de noi pentru moleculele plane demonstrează deci o conjugare continuă la nivelul întregii molecule. Remarcăm un efect oarecare de separare între nucleul benzenic și carbonul benzilidenic respectiv între azotul iminic și sistemul heterociclic.

3.3.4. Corelări dintre rezultatele calculului de orbitali moleculari și caracteristicile fizico-chimice ale iminelor heterociclice

Dintre valorile experimentale care exprimă starea fundamentală a moleculelor dispunem doar de deplasările chimice ale protonilor aldiminici, care sînt rezumate în tabelul nr. 61.

Reprezentînd grafic aceste deplasări chimice în funcție de sarcina efectivă totală $\sigma + \pi$ a atomului de carbon aldiminic se obțin două drepte destul de bune, în limita erorilor experimentale și de calcul. Astfel, compușii benzimidazolici precum și cîte un compus benziazolic și triazolic, care prezintă în nucleul benzilidenic în orto o grupare hidroxilică, se situează pe o dreaptă de forma (figura 16).

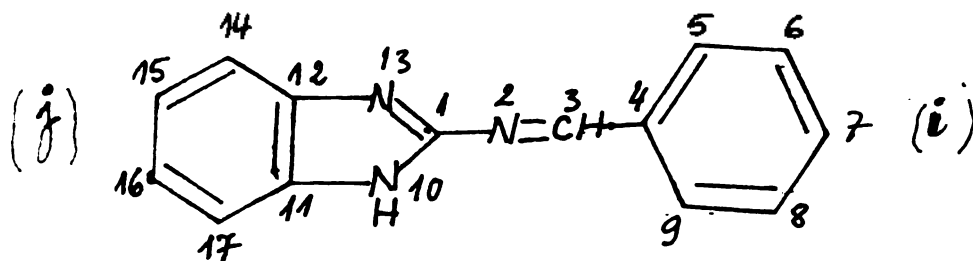
$$\delta_{CH} = 1,738 \cdot \rho_C + 9,045 \quad (r = 0,90)$$

Compușii tiazolici, oxazolici și triazolici se situează pe altă dreaptă, de forma (figura 16).

$$\delta_{CH} = 1,561 \cdot \rho_C + 8,752 \quad (r = 0,890)$$

Diferența între cele două categorii de compuși poate fi explicată printr-un efect anizotropic care firește nu este considerat de un calcul simplu de tip Hückel. Corelarea relativ bună cu densitatea de sarcină totală de la atomul de carbon poate să fie o dovadă experimentală care să confirme dacă nu chiar sarcinile de la acești atomi, măcar variația lor cu modificările structurale.

Tabelul nr. 58. Ordine de legătură $\pi(x10^3)$ calculate



legătura :	Legături ale sistemului benzilidenaminobenzimidazolic											
Substituenți	1.2	2.3	3.4	4.5	5.6	6.7	7.8	8.9	4.9	1.10	10.11	11.12
(i-7)-N ¹⁸ 	416	821	426	596	589	598	598	690	597	470	508	548
(i-7)-O ¹⁸ -CH ₃	416	826	417	606	676	626	626	676	606		510	548
(i-7)-Cl ¹⁸	416	827	415	608	673	646	647	673	608	471	511	547
(i-8)-N ¹⁸ 	416	828	412	601	671	665	599	615	614	469	512	
(i-7)-N ¹⁸ 	421	820	422	601	684	598	598	684	601	468		546
(i-7)-N ¹⁸ 	416	821	426	597	690	598	597	690	594	470	508	548
(j=15)-CH ₃												
(i-7)-N ¹⁸ 	416	821	426	597	690	598	597	689	597	470	508	548
(j=16)-CH ₃												
(i-7)-N ¹⁸ 	417	821	426	596	690	597	597	690	596	470	481	548
(j=15)-Cl ¹⁸												

pentru benziliden-2-amino-imidazoli

Legături ale substituenților

12.13 1.13 12.14 14.15 15.16 16.17 11.17 1.18 18.19 18.20 j.21 21.22 21.23

480 681 566 711 617 715 568 429 - - - - -

482 681 565 712 616 716 567 331 - - - - -

483 565 712 616 716 566 212 - - - - -

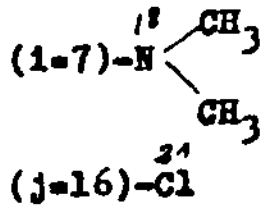
483 679 565 712 615 716 560 381 647 647 - - -

485 675 564 712 615 717 564 384 543 643 - - -

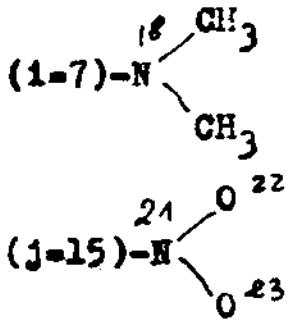
480 682 566 711 618 714 568 429 - - - - -

480 682 566 711 617 715 568 429 - - - - -

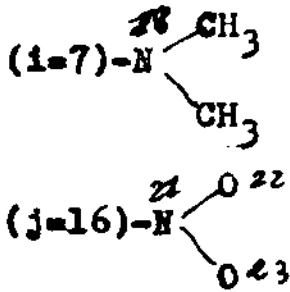
480 567 698 607 708 568 470 - - 201 - -



416 821 426 596 690 597 598 690 596 470 481 549



419 817 431 594 691 596 596 691 594 485 521 542



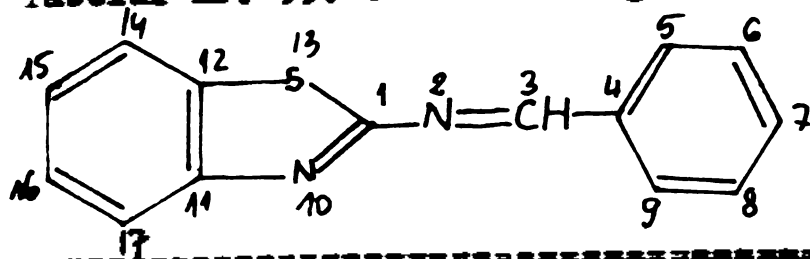
421 802 465 583 694 594 595 694 583 470 500 539

508 602 570 710 609 695 563 470 - - 212 - -

477 673 576 642 568 716 566 433 - - 383 645 645

499 685 559 720 562 585 585 433 - - 384 645 645
=====

Tabelul nr. 59. Ordine de legătură $\bar{M}(x10^3)$ calculate pentru



Legătura : Legături ale sistemului benziliden-anilino-1,2,3,4-tiazolic
Substituenți 1.2 2.3 3.4 4.5 5.6 6.7 7.8 8.9 4.9 1.10 10.11 11.12

(7)-N ¹⁹ -CH ₃ CH ₃	456	805	434	593	691	596	596	691	593	745		586
--------------------------------------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	--	-----

(15)-O-CH ₃ ¹⁸ (7)-N ¹⁹ -CH ₃ CH ₃	455	807	430	596	689	598	598	589	595	747	446	587
---------------------------------------------------------------------------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

(15)-O-CH ₃ ¹⁹ (7)-O-CH ₃	453	812	422	604	676	626	626	676	604	747	448	587
------------------------------------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

(15)-O-CH ₃ ¹⁹ (7)-Cl	453	812	421	605	674	646	646	674	606	745	452	584
---------------------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

(15)-O-CH ₃ ¹⁸ (5)-N ¹⁹ -O ²¹ O ²²	458	803	422	551	615	665	651	669	612	799	458	582
---------------------------------------------------------------------------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

(15)-O-CH ₃ ¹⁸ (6)-N ¹⁹ -O ²¹ O ²²	453	814	417	612	616	599	665	671	600	744	453	583
---------------------------------------------------------------------------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

(15)-O-CH ₃ ¹⁸ (7)-N ¹⁹ -O ²¹ O ²²	457	806	428	599	685	598	598	685	599	740	457	582
---------------------------------------------------------------------------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

(15)-O-CH ₃ ¹⁸ (5)-N ¹⁹ -O ²¹ O ²²												
---------------------------------------------------------------------------------------------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

(7)-N ²³ -O ²⁴ O ²⁵	463	795	441	547	628	611	592	678	603	734	463	579
--------------------------------------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

(15)-O-CH ₃ ¹⁸ (5)-O-H ¹⁹	453	812	420	576	645	655	658	680	601	747	448	587
------------------------------------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

benziliden-amino-benzstiazoli

Legături ale substituenților

1213 1.13 1214 1415 15.16 1617 11.17 1518 1.19 1921 19.22 23.24 23.25 7.23

326 311 629 680 642 695 588 - 432 - - - -

287 303 629 643 612 694 588 336 428 - - - -

329 302 629 643 612 694 589 337 330 - - - -

333 308 628 643 610 696 585 840 213 - - - -

336 309 629 643 608 697 582 342 392 642 642 - - -

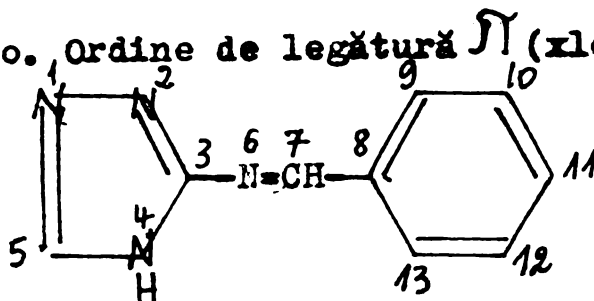
334 308 629 643 610 696 584 340 381 648 648 - - -

335 306 624 642 609 697 583 342 389 643 643 - - -

337 308 630 642 607 698 580 345 383 646 646 648 648 379

329 303 628 643 611 695 587 337 336 - - - -

Tabelul nr. 60. Ordine de legătură Π ($\times 10^3$) calculate pentru



Legătura Legături ale sistemului benzilidenamino-triazolic
 Substituent 1.2 2.3 3.4 4.5 1.5 3.6 6.7 7.8 8.9 9.10 10.11

(11)-N(CH₃)₂ ⁽⁵⁾ ⁽¹⁶⁾ 620 647 509 579 708 402 829 424 587 690 598

(11)-O-CH₃ ⁽¹⁵⁾ 622 640 505 580 706 424 797 475 587 681 623

(11)-Cl ¹⁴ 625 647 508 584 705 401 875 413 609 673 647

(11)-E ¹⁴ ¹⁵ ¹⁶ 630 644 507 591 701 406 831 418 603 683 600

(9)-O-H ¹⁴ 622 647 509 582 707 401 834 414 578 644 655

benziliden-3-amino-1,2,4-triazolă

=====

Legături ale substituenților

11.12 12,13 13.8 9.14 11.14 14.15 14.16

=====

597 690 597 - 430 - -

623 681 587 - 384 - -

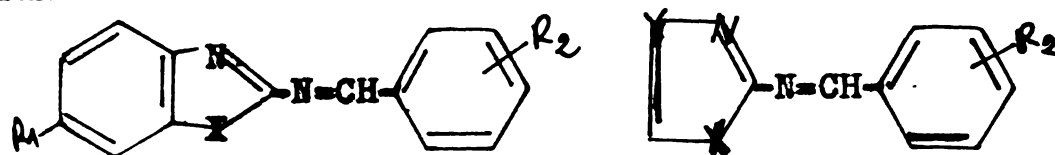
647 673 609 - 213 - -

600 689 603 - 387 643 643

658 680 603 337 - - -

=====

Tabelul nr. 61. Caracteristici fizico-chimice și rezultate



Nr. crt.	X	R ₁	R ₂	pK _a	λ _{max} (nm)	ν _{max} (cm ⁻¹)	δ _{CH} (ppm)
1.	NH	H	pNMe ₂	6,64	392	2551e	9,16
2.	NH	H	pOMe	5,30	352	28409	9,30
3.	NH	H	pCl	5,82	355	28169	9,41
4.	NH	H	mNO ₂	5,43	359	27855	9,51
5.	NH	H	pNO ₂	5,39	386	25907	9,51
6.	NH	5Me	pNMe ₂	6,67	393	25445	9,15
7.	NH	6Me	pNMe ₂	6,67	393	25445	9,15
8.	NH	5Cl	pNMe ₂	6,21	396	25252	9,10
9.	NH	6Cl	pNMe ₂	6,21	396	25252	9,10
10.	NH	5NO ₂	pNMe ₂	6,11	441	22676	9,14
11.	NH	6NO ₂	pNMe ₂	6,11	441	22676	9,14
12.	S	H	pNMe ₂	3,94	404	24752	9,59
13.	S	OMe	pNMe ₂	3,99	409	24450	8,79
14.	S	OMe	pOMe	3,54	373	26809	8,83
15.	S	OMe	pCl	3,26	376	26596	8,98
16.	S	OMe	NO ₂	2,46	390	25641	9,30
17.	S	OMe	mNO ₂	2,47	380	26316	9,15
18.	S	OMe	pNO ₂	2,97	402	24876	-
19.	S	OMe	o,p di NO ₂	1,85	423	23641	-
20.	S	OMe	HO	0,93	384	26042	9,27
21.	O	H	pNMe ₂	3,42	405	24691	9,08
22.	S	CH	pNMe ₂	4,22	391	25575	8,74
23.	N	NH	pNMe ₂	5,42	-	-	8,95
24.	N	NH	pOMe	-	-	-	9,11
25.	N	NH	pCl	-	-	-	9,20
26.	N	NH	pNO ₂	-	-	-	9,27
27.	N	NH	HO	-	-	-	9,35

calculate pentru benzilidenaminoazoli

ϵ_{HOMO} (eV)	ϵ_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	ρ_c	$\frac{k_3}{M^2} \text{ sec}$
8,575	6,549	2,026	0,071	926,8
8,737	6,626	2,111	0,137	3108,0
8,791	6,669	2,122	0,167	3861,0
8,841	6,912	2,101	0,238	5590,0
8,953	7,125	1,801	0,309	7648,8
8,579	6,553	2,026	0,073	1103,3
8,579	6,553	2,026	0,072	1103,3
8,597	6,567	2,030	0,075	616,7
8,599	6,564	2,036	0,075	616,7
8,706	7,076	1,630	0,119	272,6
8,596	6,897	1,699	0,083	272,6
8,623	6,783	1,840	0,099	-
8,685	6,733	1,952	0,039	424,5
8,793	6,803	1,990	0,128	1660,1
8,889	6,878	2,011	0,184	1041,4
9,092	7,231	1,861	0,343	-
8,970	6,950	2,020	-	402,8
9,147	7,230	1,917	-	658,1
9,341	7,434	1,907	-	-
8,788	6,797	1,991	0,089	-
8,704	6,788	1,916	0,112	388,7
8,624	6,705	1,919	0,068	1025,2
8,751	6,509	2,242	0,084	3574,3
-	-	-	0,152	-
-	-	-	0,297	-
-	-	-	0,342	-
-	-	-	0,193	-

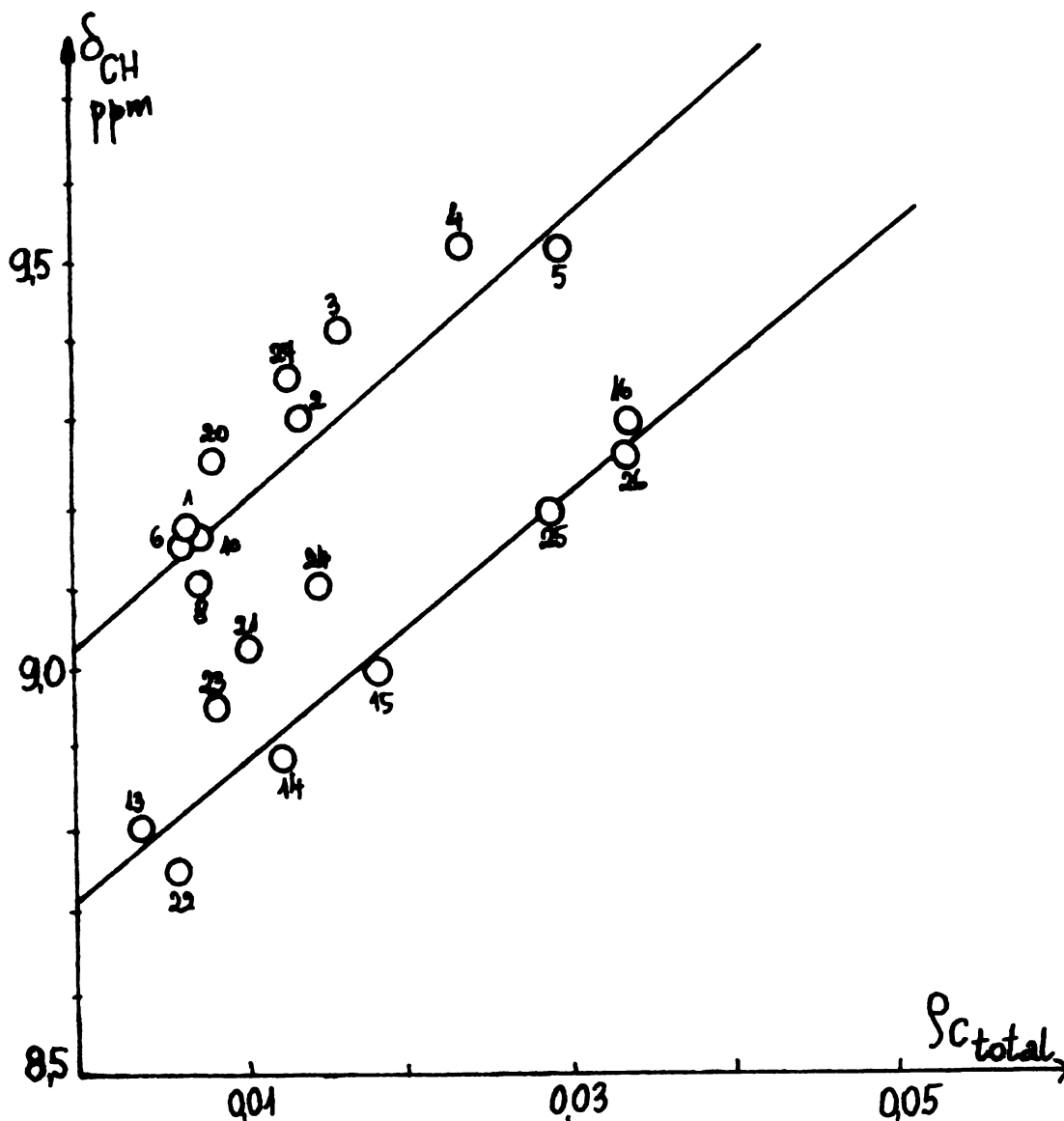


Figura 16. Dependența deplasării chimice a protonilor aldiminici (δ_{CH} , ppm) de sarcina efectivă totală $\sigma + \pi$

Spectrele din domeniul vizibil prezintă informații privind diferența de energie dintre cel mai înalt orbital ocupat și cel mai coborât orbital vacant. Metoda simplă Mückel firește nu poate fi asociată cu calcule de interacții configuraționale. În tabelul nr. 61 se indică corelarea dintre numărul de undă al tranziției de energie cea mai mică și diferența în eV dintre cel mai înalt orbital ocupat și cel mai coborât liber. Corelarea liniară dintre ele corespunde cu relația de forma :

$$\tilde{\nu} = 10.788,6 \cdot \Delta E + 4504,8 \quad (r = 0,841)$$

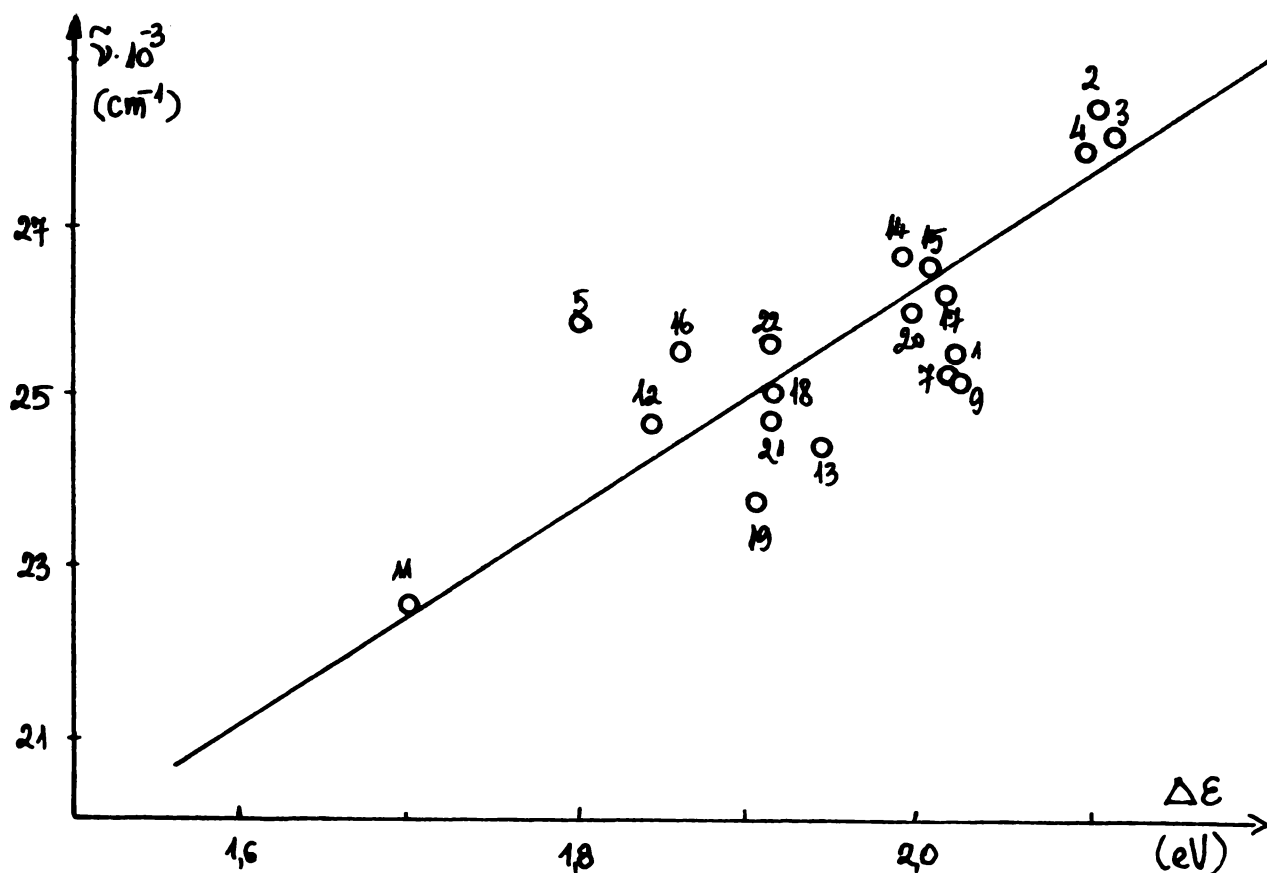


Figura 17 . Dependența numărului de undă (în cm^{-1}) corespunzător maximului de absorbție din VV-Viz al benziliden-anino-azolilor de diferența de energie HOMO și LUMO

Dacă avem în vedere variația foarte mare în structura compușilor studiați precum și numărul destul de mare de heteroatomi din moleculele acestora putem considera că această corelare este foarte bună pentru o metodă de calcul atât de simplă ca metoda Hückel. Prin aceasta se oferă o dovadă experimentală pentru energia orbitalilor moleculari. Chiar dacă nu putem spune nimic despre valoarea absolută a energiei acestor orbitali, variația diferenței de energie dintre orbitali cu structura poate să fie redată în mod corect.

Dintre proprietățile chimice examinate se pot corela

relativ ușor valorile pK_a cu energia orbitalului celui mai înalt ocupat /148/. O astfel de corelare este prezentată în figura 18.

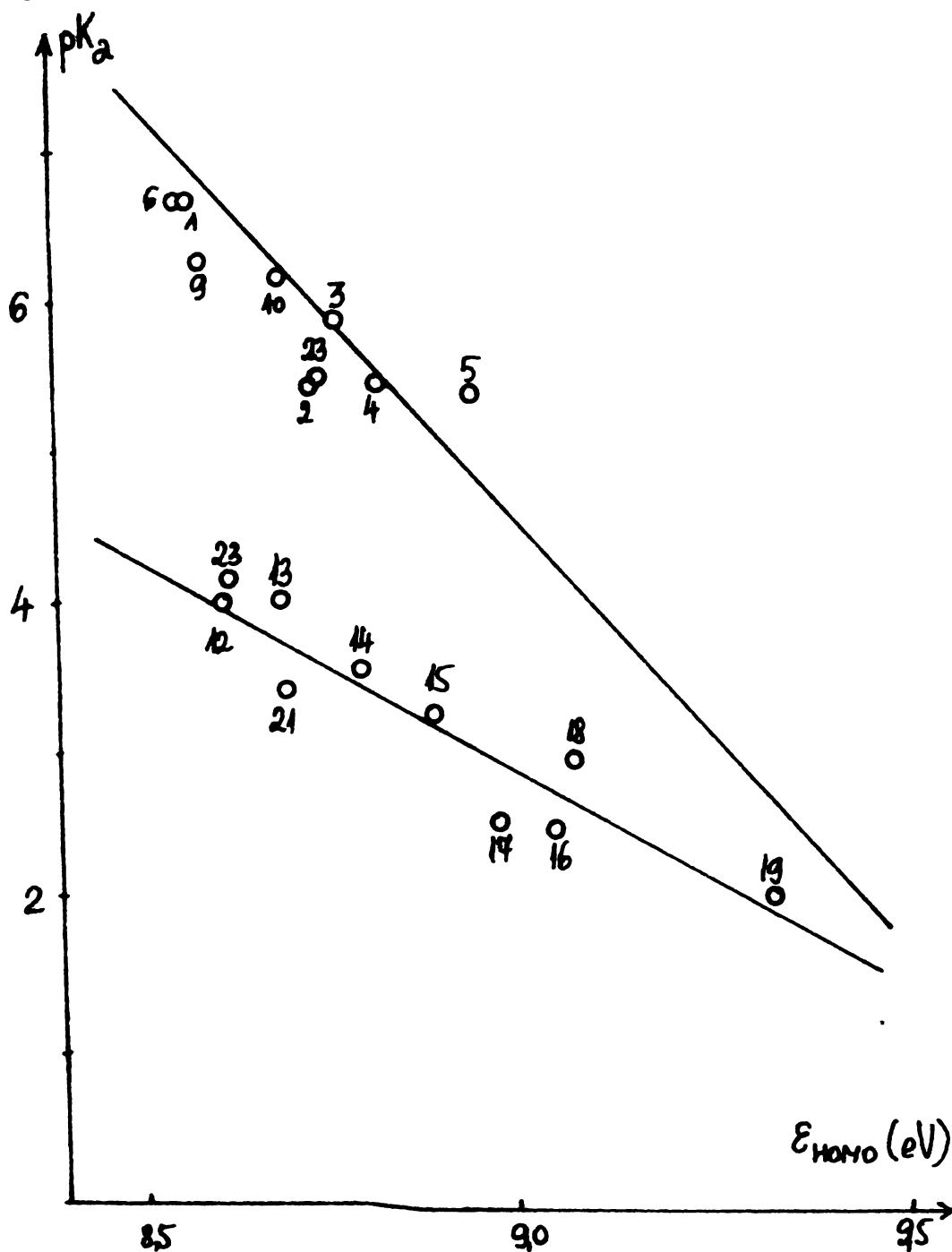


Figura 18 . Corelarea constantelor de bazicitate cu energia orbitalului celui mai înalt ocupat

După cum se vede, punctele se situează destul de bine pe două drepte. Este de remarcat că studii efectuate pentru un număr foarte mare de baze organice cu atomi de azot, au demonstrat că aceste baze se pot situa în corelări pK_a în funcție de HOMO pe trei drepte /148/. Două din acestea corespund cu cele găsite pentru compuşii discutați în prezenta teză.

Dreptele de corelare sînt :

- pentru benzimidazoli și triazoli :

$$pK_a = 34,089 - 3,231 \cdot \epsilon_{\text{HOMO}} \quad (r = 0,846)$$

- pentru benzotiazoli, oxazol și tiazoli :

$$pK_a = 28,998 - 2,902 \cdot \epsilon_{\text{HOMO}} \quad (r = 0,927)$$

Diferența de comportare dintre cele două categorii de baze trebuie pusă pe seama efectelor de solvatare.

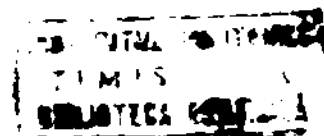
Pentru stabilirea atomului care se protonează efectiv este importantă localizarea celui mai înalt orbital ocupat. S-a demonstrat /148/ că protonarea are loc la atomul care prezintă cel mai mare coeficient în orbitalul cel mai înalt ocupat. În cazul compușilor benziliden-aminoazolici orbitalul cel mai înalt ocupat este fără excepție într-o măsură importantă localizat la atomul de azot azolic. După cum am arătat, prin cercetările experimentale deja discutate, protonarea are loc la acest atom.

Prin aceste corelări se aduce deci o confirmare experimentală a energiei orbitalului celui mai înalt ocupat precum și a localizării sale.

Este de asemenea interesant să se încerce o corelare dintre valorile calculate și constantele de viteză de reacție. Astfel conform mecanismului propus, constantele de hidroliză a benziliden-aminoazolilor catalizate de ionul de hidroniu și de tampon (k_3) (vezi pag 85) trebuie să fie egale cu produsul dintre constantele de bazicitate (k_b) și constantele reprezentînd atacul nucleofil (k_N) al ionului de ftalat pentru o variantă de mecanism și a moleculei de apă în asistența nucleofilă a ftalatului pentru cealaltă variantă.

$$k_3 = k_b \cdot k_N$$

După cum am arătat pK_a -urile corelează liniar cu energia orbitalului celui mai înalt ocupat. Firește că o corelare cu același parametru trebuie să apară și în cazul $\lg k_3$. Logaritmul constantei atacului nucleofil se poate presupune că va corela cu energia celui mai coborît orbital liber, deoarece acest orbital este implicat în procesul nucleofil. Încercîndu-se o astfel de corelare s-a găsit că ea este pe deplin satisfăcătoare pentru toți



benziliden-2-aminobenzimidazoliu studiată (1-6, 8, 11 tabelul nr. 61) indiferent de natura și poziția substituenților, benziliden-2-amino-6-metoxibenstiazoliu substituiți în poziția p a nucleului benzilidenic prin grupări donoare de electroni (pNMe₂, pMeO, 13,14, tabelul nr. 61) precum și p-dimetilaminobenziliden-2-amino-tiazol (22, tabelul nr. 61) și -3-amino-1,2,4-triazol (23, tabelul nr. 61) și are formă :

$$\lg k_3 = -26,686 + 4,272 \cdot \epsilon_{\text{HOMO}} - 1,090 \cdot \epsilon_{\text{LUMO}}$$

$$(r = 0,901)$$

De remarcă că în această corelare se încadrează toți compuși pentru care mecanismul propus este prezentat de un preechilibru rapid de protonare și de un atom nucleofil lent al ionului de ftalat.

Pentru trei compuși din clasa benziliden-2-aminobenzimidazolilor (15,17,18 tabelul nr. 61) pentru care a fost propus mecanismul în varianta a doua, adică având ca etapă lentă atacul nucleofil al moleculei de apă în asistența nucleofilă a ionului de ftalat, corelarea de același tip are forma :

$$\lg k_3 = 57,588 - 13,171 \cdot \epsilon_{\text{HOMO}} + 9,087 \epsilon_{\text{LUMO}}$$

Aceste din urmă trei combinații nu pot fi în nici un caz încorporate în prima corelare, fără o scădere foarte importantă a coeficientului de corelare (0,305).

Pentru celelalte tipuri de constante de viteză determinate la hidroliza benziliden-aminazolilor astfel de corelări cu structura sînt relativ greu de făcut, datorită preciziei insuficiente de determinare experimentală a constantelor.

4. Partea experimentală

4.1. Sinteza iminelor heterociclice

4.1.1. Sinteza și caracterizarea unor imine ale 2-aminobenzimidazolilor 5(6)-substituiți

Sinteza benziliden-a-aminobenzimidazolilor 5(6) substituiți (rețetă generală)

- În 100 ml amestec dioxan-toluen (1 : 1/vol : vol) se dizolvă 10 m moli de 2-aminobenzimidazol 5(6)-substituit 1 și respectiv 10 m moli de benzaldehidă 2. Se adaugă cca $4 \cdot 10^{-3}$ m moli de acid p-toluensulfonic și se refluxează timp de 15 ore îndepărtând continuu apa din reacție și adăugând solvent proaspăt. Apoi solventul a fost distilat pînă cînd volumul amestecului de reacție a ajuns la circa 1/3 din volumul inițial. Prin răcirea lentă a concentratului cristalizează imina. Cristalele se filtrează și se spală cu eter de petrol. Se recristalizează din toluen sau p-xilen. Randamentul este cuprins între 68 - 85 %. Randamentul poate fi mărit prin recuperarea iminei din soluția mamă prin precipitare cu eter de petrol.

Pe această cale au fost sintetizați următorii compuși :

-p-dimetilaminobenziliden-2-aminobenzimidazol 3Aa din 2-aminobenzimidazol 1A și p-dimetilbenzaldehydă 2a, reflux 4 ore (fără acid p-toluensulfonic 30 % randament, cu catalizator 80,4 %) cristalele aciculare galbene cu reflexe verzui, p.t. 239 - 41°C, $C_{16}H_{16}N_4$
M = 264,32 calc. % C 72,70 ; % H 6,10, % N 21,20 găsit % C 72,38, % H 6,15 % N 21,28 ;

-p-Metoxibenziliden-2-aminobenzimidazol 3Ab, din 2-aminobenzimidazol 1A și aldehidă anisică 2b, reflux 14,5 ore, randament 78,4 % ; cristale galbene, p. t. 225 - 7°C ; $C_{15}H_{13}N_3O$ (M = 251,2 a)
calc. % C 71,70, % H 5,21 ; % N 16,72 ; găsit % C 70,59, % H 5,42 ; % N 17,47 ;

-p-Clorbenziliden-2-aminobenzimidazol 2Ac, din 2-aminobenzimidazol 1A și p-clorbenzaldehydă 2c, reflux 5,5 ore, randament

82,1 % ; cristale aciculare galbene, p.t. 217 - 9°C ; $C_{14}H_{10}N_3Cl$
(M = 255,71) calc. % C 65,76 ; % H 3,94 ; % N 16,43 ; găsit % C
64,42, % H 4,04, % N 16,86 ;

- m-Nitrobenziliden-2-amino-benzimidazol 3Ad, din 2-amino-
benzimidazol 1A și m-nitrobenzaldehydă 2d, reflux 1,5 ore, randament
80,6 %, cristale aciculare brun-roșcate, p.t. 192 - 5°C ; $C_{14}H_{10}N_4O_2$
(M = 266,26) calc. % C 63,15, % H 3,79 ; % N 21,04 ; găsit % C 63,05,
% H 3,94 ; % N 20,94 ;

- p-Nitrobenziliden-2-aminobenzimidazol 3Ae, din 2-amino-
benzimidazol 1A și p-nitrobenzaldehydă 2e, reflux 4 ore, randament
84,5 %, cristale portocaliu-brun, p.t. 230°C ; $C_{14}H_{10}N_4O_2$ (M =
266,26), calc. % C 63,15, % H 3,79, % N 21,04, găsit % C 62,53,
% H 3,83, % N 21,49 ;

- p-Dimetilaminobenziliden-2-amino-5(6)-metilbenzimidazol 3Ba
din 2-amino-5(6)-benzimidazol 1B și p-dimetilaminobenzaldehydă 2a,
reflux 7 ore, randament 73,4 %, cristale brune, p.t. 132 - 5°C ;
 $C_{17}H_{18}N_4$ (M = 278,36) calc. % C 73,35, % H 6,52, % N 20,13 ;
găsit % C 72,93, % H 6,52, % N 19,47 ;

- p-Dimetilaminobenziliden-2-amino-5(6)-clorbenzimidazol 3Ca
din 2-amino-5(6)-clorbenzimidazol 1c și p-dimetilaminobenzaldehydă
2a, reflux 7,5 ore, randament 68,5 %, cristale aciculare portocalii,
p.t. 227 - 9°C, $C_{16}H_{15}N_4Cl$ (M = 298,78) calc. % C 64,32, % H 5,06
% N 18,75 ; găsit % C 63,16, % H 4,74, % N 18,14

- p-Dimetilaminobenziliden-2-amino-5(6)-nitrobenzimidazol 3Da
din 2-amino-5(6)-nitrobenzimidazol 1D și p-dimetilaminobenzaldehydă
2a, reflux 15,5 ore, randament 78,9 %, cristale brune, p.t. 180 - 4°C.

Spectrele de infraroșu ale pastilelor de KBr au fost înre-
gistrate pe un IR 75 SPECORD (Carl Zeiss Jena).

Spectrele de UV au fost trasate de un CARY 17 (VARIAN) și
cele de 1H -RMN de un Tesla BS 487 C (80 MHz). Probele au fost di-
zolvate în DMSO- d_6 (Conc. oca 1 - 5 % în funcție de solubilitate)

utilizând ca standard intern hexametildisiloxanul. Spectrele au fost analizate ca sisteme de ordinul întâi obținându-se deplasările chimice aproximative și în unele cazuri constantele de cuplaj.

Analizele elementare au fost efectuate cu un aparat Perkin Elmer (Elemental Analyzer Modell 240 B).

Punctele de topire au fost efectuate cu ajutorul unui aparat Boethius.

4.1.2. Sinteza și caracterizarea unor imine ale 2-amino-benzotiazolului, -6-metoxibenzotiazolului, -benzoxazolului, -tiazolului și 3-amino-1,2,4-triazolului

Sinteza unor benziliden-aminobenzotiazoli, -benzoxazoli și -tiazoli (rețetă generală)

Se dizolvă 9 m moli de amină heterociclică și 9 m moli de benzaldehidă 2 în 50 ml toluen și se refluxează în prezența catalitică a acidului p-toluensulfonic ($4 \cdot 10^{-3}$ m moli) timp de 2 - 9 ore, îndepărtând prin distilare azeotropă apa de reacție pe măsură ce se formează. Amestecul se concentrează la 1/2 din volumul său inițial. La răcire cristalizează produsul, care este filtrat, spălat cu eter de petrol, recristalizat. Randamentul este de 60 - 98 %. Din soluția mamă rămasă se mai poate obține produs prin precipitare cu eter de petrol. Pe această cale au fost sintetizați următorii compuși :

- p-Dimetilaminobenziliden-2-aminobenzotiazol 3Aa din 2-amino-benzotiazol 1A și p-dimetilbenzaldehydă 2a, reflux 6 ore, randament 91,2 % prisme galben-portocalii, p.t. (toluen) 184,5 - 7°C (lit. 184 - 6 /67/); $C_{16}H_{18}N_3S$ (M = 281,38), calc. % C 68,30, % H 5,37, % N 14,93, exp. % C 68,33, % H 5,33, % N 14,81;

- p-Dimetilaminobenziliden-2-amino-6-metoxibenzotiazol 3Ba din 2-amino-6-metoxibenzotiazol 1B și p-dimetilaminobenzaldehidă 2a, reflux 9 ore fără catalizator, randament 8,9 %, reflux 5 ore fără eliminarea apei, randament 70,6 %, reflux 5 ore cu eliminarea apei randament 82,2 %, cristale aciculare portocalii, p.t. 196,5 - 197,5°; $C_{17}H_{17}N_3OS$ (M = 311,41), calc. % C 65,57, % H 5,50, % N 13,49 ; exp. % C 64,47 , % H 5,34, % N 13,68 ;

- p-Metoxibenziliden-2-amino-6-metoxibenztiazol 3 Bb din 2-amino-6-metoxibenztiazol 1B și aldehydă anisică 2b, reflux 8 ore, randament 52,6 %, ace galbene, p.t. 145,5 - 6,5°C ; $C_{16}H_{14}N_2O_2S$ (M = 298,37), calc. % C 64,41, % H 4,73, % N 9,39, exp. % C 63,59, % H 4,71, % N 9,30 ;

- p-Clorbenziliden-2-amino-6-metoxibenztiazol 3 Be din 2-amino-6-metoxibenztiazol 1B și p-clorbenzaldehydă 2c, reflux 7,5 ore, randament 91 %, cristale galbene, p.t. (toluen) = 145 - 6°C, $C_{15}H_{11}ClN_2OS$ (M = 302,79), calc. % C 59,50, % H 3,66, % N 9,25, exp. % C 59,40, % H 3,56, % N 9,21 ;

- o-Nitrobenziliden-2-amino-6-metoxibenztiazol 3 Bd din 2-amino-6-metoxibenztiazol 1B și o-nitrobenzaldehydă 2d, reflux 4,5 ore, randament 91 %, cristale aciculare roșii, p.t. (toluen) 178 - 81°C, $C_{15}H_{11}N_3O_3S$ (M = 313,34), calc. % C 57,50 %, % H 3,54, % N 13,41, exp. % C 57,30, % H 3,52, % N 13,55 ;

- m-Nitrobenziliden-2-amino-6-metoxibenztiazol 3 Be din 2-amino-6-metoxibenztiazol 1B și m-nitrobenzaldehydă 2e, reflux 7 ore, randament 87,5 %, cristale portocalii, p.t. 197 - 199°C (toluen), $C_{15}H_{11}N_3O_3S$ (M = 313,34), calc. % C 57,50, % H 3,54, % N 13,41, exp. % C 57,14, % H 3,42, % N 13,45 ;

- p-Nitrobenziliden-2-amino-6-metoxibenztiazol 3 Bf din 2-amino-6-metoxibenztiazol 1B și p-nitrobenzaldehydă 2f, reflux 0,5 ore, randament 80 %, prisma galbene, p.t. (toluen) 250 - 252°C (lit. 253 - 5° /106/), $C_{15}H_{11}N_3O_3S$ (M = 313,34), calc. % C 57,50, % H 3,54, % N 13,41, exp. % C 56,81, % H 3,56, % N 13,62 ;

- o,p-Dinitrobenziliden-2-amino-6-metoxibenztiazol 3 Bg din 2-amino-6-metoxibenztiazol 1B și o,p-dinitrobenzaldehydă 2g, reflux 2,5 ore, randament 88 %, ace roșii, p.t. (toluen) 190 - 192°C ;

- o-Hidrobenziliden-2-amino-6-metoxibenztiazol 3 Bh din 2-amino-6-metoxibenztiazol 1B și aldehydă salicilică 2h, reflux în etanol fără catalizator 7 ore, randament 14,6 %, reflux în etanol cu catalizator 2 ore, randament 77,3 %, reflux în benzen

cu catalizator 8 ore, randament 60,4 %, ace galbene, p.t. (etanol) 148,5 - 149°C (lit. 147 - 9°C /106/);

- p-Dimetilaminobenziliden-2-aminobenzoxazol 3 Ca din 2-aminobenzoxazol 1C și p-dimetilaminobenzaldehidă 2a, reflux în o-xilen 8 ore, fără catalizator, randament 50,2 %, foițe portocalii, p.t. (o-xilen) 221 - 3°C, $C_{16}H_{15}N_3O$ (M = 265,32), calc. % C 72,43, % H 5,70, % N 15,84; exp. % C 72,40, % H 5,54, % N 16,40;

- p-Dimetilaminobenziliden-2-aminotiazol 3 Da, din 2-aminotiazol 1D și p-dimetilaminobenzaldehidă 2a, reflux în toluen-dioxan (1:1) timp de 3,5 ore, trei extracții cu hexan, randament 8 %, cristale galben - portocalii, p.t. (hexan) 118 - 9°, (lit. 118 - 9° /67/).

Sinteza benziliden-3-amino-1,2,4-triazolilor (rețetă generală)

Se dizolvă 12 m Moli de 3-amino-1,2,4-triazol și 12 m Moli de benzaldehidă a în 50 ml piridină și se refluxează timp de 6 - 10 ore. Amestecul de reacție se concentrează la 1/4 din volumul inițial. La răcire cristalizează produsul. Randamentul sintezei este de 74 - 95 %. Pe această cale au fost sintetizați următorii compuși :

- p-Dimetilaminobenziliden-3-amino-1,2,4-triazol 3 Fa din 1 și o-dimetilaminobenzaldehidă 2a, reflux 10 ore, randament 74,3 % cristale verzui, p.t. 234 - 5°C, $C_{11}H_{13}N_5$ (M = 215,26), calc. % C 61,38 %, H 6,09 %, %N 34,53, exp. % C 61,34 %, % H 6,18, % N 32,10;

- p-Metoxibenziliden-3-amino-1,2,4-triazol 3 Fb din 1 și aldehidă anisică 2b, reflux 6 ore, randament 79,5 %, cristale gălbui, p.t. 201 - 3°C, $C_{10}H_{10}N_4O$ (M = 202,22), calc. % C 59,40, % H 4,98, % N 27,71, exp. % C 59,96, % H 5,26, % N 28,21;

- p-Clorbenziliden-3-amino-1,2,4-triazol 3 Fc din 1 și p-clorbenzaldehydă 2c, reflux 6 ore, randament 80,9 %, cristale albe, p.t. 188 - 190°C; $C_9H_7N_4Cl$ (M = 206,63)

- o-Nitrobenziliden-3-amino-1,2,4-triazol 3 Fd, din 1 și

o-nitrobenzaldehydă 2d, reflux 6 ore, randament 74,3 %, cristale galbui, p.t. 240 - 2°C, $C_9H_7N_5O_2$ (M = 217,19), calc. % C 49,77, % H 3,25, % N 32,25, exp. % C 50,18, % H 3,43, % N 32,47 ;

- o-Hidroxi-benziliden-3-amino-1,2,4-triazol 3 Fe, din 1 și salicilaldehidă 2e, reflux 8 ore, randament 96,1 %, cristale galbui, p.t. 135 - 7°C, $C_9H_8N_4O$ (M = 188,19), calc. % C 57,44, % H 4,29, % N 29,77, exp. % C 57,59, % H 4,71, % N 28,57.

Spectrele de IR ale pastilelor de KBr au fost înregistrate cu un IR 75 SPECORD (Carl Zeiss Jena). Spectrele UV au fost înregistrate cu un Pye Unicam SP 8000, iar cele de 1H -RMN cu un TESLA BS 487 C (80 MHz).

Multipletele protonilor aromatici s-au considerat sisteme de ordinul întâi. Astfel, s-au putut determina valori aproximative ale deplasărilor chimice și ale constantelor de cuplaj.

Punctele de topire au fost determinate cu ajutorul unui aparat Boethius.

Analizele elementare au fost efectuate cu un aparat Perkin Elmer (Elemental Analyser Modell 240 B).

4.2. Studiul protonării și comportării la hidroliză a iminelor heterociclice

4.2.1. Determinarea constantelor de aciditate ale unor imine heterociclice din clasa benziliden-amino-benzotiazolilor, -benzoxazolilor, -benzimidazolilor, -tiazolilor și 3-amino-1,2,4-triazolului

Determinarea dependenței mărimii H de aciditatea mediului

S-au înregistrat spectrele în ultraviolet ale soluțiilor de indicator (crisoidină, p-dimetilaminoazobenzen) în dioxan ($[I]_T = 10^{-5}$ M/l) în prezența unor cantități variabile de acid trifluoracetic anhidru ($[CF_3COOH] = 0 - 23$ M/l) la temperatura de 25°C. S-au determinat coeficienții molari de extincție în absența și în prezența unor cantități crescânde de acid trifluoracetic,

din care pe baza relației (4) s-a calculat raportul concentrațiilor corespunzătoare indicatorului protonat și respectiv liber (tabelul nr. 31 pg. 59 respectiv tabelul nr. 32 pg. 60).

Mărimea H s-a calculat din acest raport $[IH^+]/[I]$ pe baza relației (2) (pg. 57) luându-se pentru K_{IH^+} valori date în literatură (5,30 /49/ pentru p-dimetilaminoazobenzen, 3,17 /49/ pentru crisoidină). Dependența mărimii H de aciditatea mediului calculată prin metoda celor mai mici pătrate este dată de relația (5) (pg. 59) pentru crisoidină și respectiv (6) (pg. 60) pentru dimetilaminoazobenzen.

Determinarea constantelor de aciditate ale iminelor heterociclice

S-au înregistrat spectrele de ultraviolet ale iminelor heterociclice dizolvate în dioxan anhidru ($[B]_T = 10^{-5}$ M/l) în absența și în prezența acidului trifluoracetic ($[CF_3COOH] = 0-2,3$ M/l). Deoarece iminele heterociclice hidrolizează foarte ușor în mediu acid (în prezența urmelor de apă) și hidroliza fiind practic totală după circa 5 - 10 minute după acidularea soluției inițiale, s-a recurs la următoarea tehnică : s-a înregistrat spectrul de ultraviolet al soluției dioxanice de imină heterociclică stabilindu-se maximum de absorbție al acesteia ; apoi aparatul a fost fixat pe lungimea de undă constantă și egală cu cea a maximumului de absorbție, iar soluția iminei heterociclice a fost acidulată cu acid trifluoracetic, urmărindu-se variația coeficientului molar de extracție al soluției în timp. Valoarea coeficientului molar luat în calcul a fost cel obținut prin extrapolare la timp zero de hidroliză.

Din ecuația de bilanț

$$[B]_T = [BH^+] + [B]$$

și legea Lambert Dear

$$\epsilon_T [B]_T = \epsilon_{BH^+} [BH^+] + \epsilon_B [B]$$

rezultă relația de calcul al raportului concentrațiilor corespunzătoare iminei libere și respectiv protonate :

$$\frac{[B]}{[BH^+]} = \frac{\epsilon_T - \epsilon_{BH^+}}{\epsilon_B - \epsilon_T}$$

In aceste relații ϵ_{BH^+} , ϵ_B și ϵ_T reprezintă coeficienți molari de extincție corespunzători formei protonate și formei libere a iminei și respectiv la o concentrație intermediară de acid trifluoroacetic.

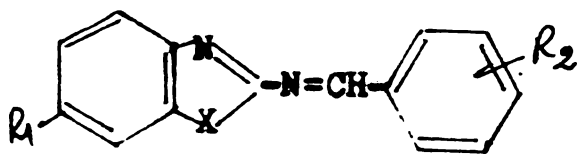
Din valoarea raportului $[B]/[BH^+]$ cu ajutorul relației :

$$K_{BH^+} = \frac{[B]}{[BH^+]} \cdot H$$

se calculează constanta de aciditate corespunzătoare acidului conjugat al iminei heterociclice. Valoarea mărimii H s-a luat din etalonările făcute ; dimetilaminoazobenzen pentru cazul iminelor mai puțin bazice și crisoidina pentru aminele mai bazice. In aceste ultime cazuri însă, datorită vitezei foarte ridicate a hidrolizei, coeficienții molari de extincție obținuți prin extrapolare la timp mare sînt afectați de erori mai mari.

In tabelul nr. 62 sînt indicate valorile măsurate ale coeficienților molari de extincție precum și valorile pK_a calculate pentru iminele heterociclice.

Tabelul nr. 62 Determinarea constantelor de aciditate ale iminelor heterociclice

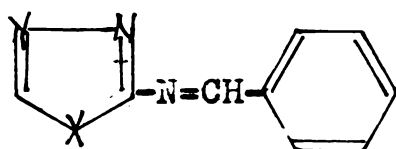


X-	R ₁ -	R ₂ -	λ (nm)	$[CF_3COOH]$ M/l	$\epsilon_T \cdot 10^4$ l/M cm	$\frac{[B]}{[BH^+]}$	pK_a	pK_a med	
0	1	2	3	4	5	6	7	8	
NH	H	pNMe ₂	452 ^{a)}	0,000	0,2208	-			
				0,0044	5,1653	0,297	6,64	6,64	
				2,2568	6,6210				
NH	H	pCl	350 ^{a)}	0,000	1,9760	-			
				0,04401	2,2290	2,025	5,82	5,82	
				0,4275	2,7432				

o	1	2	3	4	5	6	7	8
NH	H	mNO ₂	359 ^{b)}	0,00 0,1251 2,0403	1,7070 1,5089 1,1772	- 1,674	5,43	5,43
NH	H	pNO ₂	386 ^{b)}	0,00 0,2072 1,8197	1,6312 1,4815 1,3101	- 1,145	5,39	5,39
NH	5(6)Me	pNMe ₂	393 ^{b)}	0,00 0,04195 2,0403	2,5202 1,3346 0,9825	- 0,297	6,67	6,67
NH	5(6)Cl	pNMe ₂	396 ^{b)}	0,00 0,2208 0,4344 0,6412 0,8416 2,1040	4,1794 1,7088 1,5186 1,4764 1,4433 1,3189	- 0,1578 0,0751 0,0583 0,0455	6,22 6,25 6,19 6,18	6,21 ± 0,03
NH	5(6)NO ₂	pNMe ₂	414 ^{b)}	0,00 0,2208 0,4344 0,6412 0,8416 2,1040	4,4760 2,5067 2,2436 2,0647 2,0289 1,9038	- 0,289 0,137 0,0526 0,0371	5,96 5,99 6,23 6,27	6,11 ± 0,16
S	H	pNMe ₂	404 ^{b)}	0,00 0,4344 0,6818 0,8416 2,104	4,0990 2,7073 2,1131 1,7136 0,7785	- 1,3860 0,672 0,392	3,95 3,90 3,98	3,94 ± 0,04
S	6MeO	pNMe ₂	409 ^{b)}	0,00 0,2208 0,4344 0,6412 0,8416 2,1040	3,9970 3,3914 2,6398 2,2152 1,8610 0,9447	- 4,040 1,249 0,713 0,429	4,10 4,02 3,93 3,91	3,99 ± 0,09

o	1	2	3	4	5	6	7	8
S	6MeO	pMeO	373 ^{b)}	0,00 0,4344 0,6412 0,8416 2,1040	2,4193 2,2171 2,0651 1,9019 1,4207	- 3,938 1,819 0,930	3,52 3,52 3,57	3,54 ± 0,03
S	6MeO	pCl	376 ^{b)}	0,00 0,4344 0,6412 0,8412 2,2000	1,8890 1,8388 1,6884 1,6053 1,1956	- 12,820 2,457 1,444	3,01 3,39 3,38	3,26 ± 0,22
S	6MeO	oNO ₂	390 ^{b)}	0,00 1,1221 2,0717 2,8855 7,9556	1,2347 1,1834 1,1442 1,1591 0,9900	- 3,767 1,703 2,238	2,72 2,53 2,12	2,46 ± 0,30
S	6MeO	mNO ₂	380 ^{b)}	0,00 0,2208 0,6412 0,8416 1,9237 6,7329	1,6586 1,6575 1,6398 1,6070 1,3547 0,8091	- 74,81 44,193 15,46 1,795	2,83 2,13 2,35 2,57	2,46 ± 0,30
S	6MeO	pNO ₂	402 ^{b)}	0,00 0,4344 0,8416 1,9237 6,7329	1,5812 1,5538 1,4913 1,3140 1,1447	- 14,918 3,8565 0,6334	2,94 2,96 3,02	2,97 ± 0,04
S	6MeO	o,p di NO ₂	423 ^{b)}	0,00 1,9080 4,4886 7,6947	1,1961 1,1702 1,1162 0,9561	- 8,251 2,002	1,91 1,79	1,85 ± 0,09
S	6MeO	oHO	384 ^{b)}	0,00 1,8966 3,9932	2,0075 1,9946 0,9651	- 80,075	0,93 0,93	0,93

o	1	2	3	4	5	6	7	8
0	H	pNMe ₂	405 ^{b)}	0,00	4,5056	-		
				0,4344	4,0570	4,601	3,45	3,42
				0,6412	3,7743	2,436	3,39	±0,03
				0,8416	3,4378	1,355	3,41	
				2,1040	1,9930	-		



X	Y	λ (nm)	[CF ₃ COOH] M/l	$\epsilon_T \cdot 10^{-4}$ l/M cm	$\frac{[B]}{[BH^+]}$	pK _a	pK _a med ±
S	CH	391 ^{b)}	0,00	3,4598	-		
			0,2208	2,5481	2,118	4,38	
			0,4344	1,8232	0,737	4,25	4,23 ±
			0,6412	1,4801	0,436	4,14	0,13
			0,8416	1,2302	0,275	4,10	
			1,9237	0,6170	-		
NH	N	371 ^{b)}	0,00	3,2194	-		
			0,0440	2,8780	6,590	5,30	
			0,0877	2,3332	1,924	5,53	
			0,1312	2,2890	1,785	5,39	5,42 ±
			0,1743	2,0779	1,270	5,42	0,07
			0,2598	1,8104	0,839	5,42	
			0,4275	1,4942	0,502	5,43	
			2,1375	0,6282	-		

a) a speciei protonate

b) a speciei libere

4.2.2. Cinetica și mecanismul reacțiilor de hidroliză ale iminelor heterociclice din clasa benziliden-aminobenzotiazolilor, -benzoxazolului, -benzimidazolilor, -tiazolului și -3-amino-1,2,4-triazolului

4.2.2.1. Izolarea produşilor de reacţie

Se dizolvă 1 g de p-dimetilamino-benziliden-2-amino-benzazol în 50 ml dioxan - apă ($[H_2O] = 11,11 M/1$) la temperatura de $60^\circ C$. Se acidulează cu 0,5 ml HCl concentrat. Culoarea amestecului trecînd din portocaliu în roşu închis. Temperatura amestecului se menţine la $58 - 62^\circ C$ timp de două ore, apoi volumul soluţiei este redus la circa 5 - 7 ml prin evaporare în vid a solventului. La răcire cristalizează un produs a cărui spectru de infraroşu este identic cu cel al unei probe autentice de p-dimetilaminobenzaldehidă.

Soluţia rămasă după filtrarea aldehidei şi tratată cu acelaşi volum de apă depune un al doilea produs cristalin, care tot prin compararea spectrului său de infraroşu cu cel al unor probe autentice se dovedeşte a fi clorhidrat de 2-aminobenzazol. Experimentele de mai sus au fost efectuate pe rînd cu p-dimetilamino-benziliden-2-aminobenzimidazol, p-dimetil-aminobenziliden-2-aminobenzoxazol, p-dimetilaminobenziliden-2-amino-6-metoxibenzotiazol şi p-nitrobenziliden-2-amino-6-metoxibenzotiazol.

4.2.2.2. Urmărirea reacţiei de hidroliză (RMN)

Soluţia 5 % de p-dimetilaminobenziliden-2-aminobenzimidazol în DMSO- d_6 s-a acidulat în momentul iniţial cu CF_3COOH (concentraţia CF_3COOH în amestec fiind de 0,4 M/l) şi s-au înregistrat spectrele de 1H -RMN utilizînd drept standard intern HMDS.

4.2.2.3. Măsurători cinetice. Calculul constantelor de viteză

10 ml din soluţia iminei heterociclice în dioxan anhidru ($[imină] = 3 \cdot 10^{-3} - 10^{-2} M/1$) s-au injectat în momentul iniţial al reacţiei în 2,5 ml soluţie dioxan - apoasă ($[H_2O] = 55 - 22,2 M/1$) de tampon ftalat acid de potasiu ($[tampon] = 0,01 - 0,03 M/1$), care în prealabil cu acid clorhidric concentrat a fost adus la un anumit pH (4,5 - 5,0). S-a înregistrat din timp în timp spectrul de ultra-violet al acestei soluţii în domeniul 250 - 450 nm. Din dependenţa

de timp a extincției benzii corespunzătoare maximului de absorbție al iminei heterociclice pe baza modelului monomolecular de mai jos, se calculează constante de viteză de ordinul 1.

- ecuația diferențială a proceselor monomoleculare

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)$$

în forma integrată :

$$kt = \ln \frac{a}{a - x}$$

unde a - concentrația inițială de imină

$a - x$ - concentrația momentană de imină

sau, înlocuind concentrațiile cu extincții, rezultă

$$kt = \ln \frac{E_0 - E_i}{E_t - E_i}$$

unde E_0 , E_i și E_t reprezintă extincția inițială, extincția finală și respectiv extincția momentană a amestecului de reacție.

Constantele de viteză au fost deci calculate pe baza relației de mai sus, cu ajutorul unui program de calcul redactat pentru un minicalculator TEXAS INSTRUMENTS TI 55, utilizând metoda celor mai mici pătrate. Coeficienții de corelare au fost în toate cazurile peste 0,99.

Modelul monomolecular a fost corespunzător în toate cazurile până la conversii de 75 - 90 %.

Un exemplu de calcul al constantelor de viteză de ordin unu este redat în cele ce urmează :

substrat : p-clor-benziliden-2-amino-6-hidroxi-benzotiazol

$$\lambda_{\max} = 376 \text{ nm}$$

concentrația de apă în dioxan : 11,11 M/l

concentrația de tampon (ftalat acid de K) : 0,02 M/l

pH : 4,5

temperatura 50°C

Variația extincției benzii de la 376 nm este redată în figura 19 .

Din această variație, pe baza modelului monomolecular de calcul s-au calculat datele cuprinse în tabelul nr. 63 .

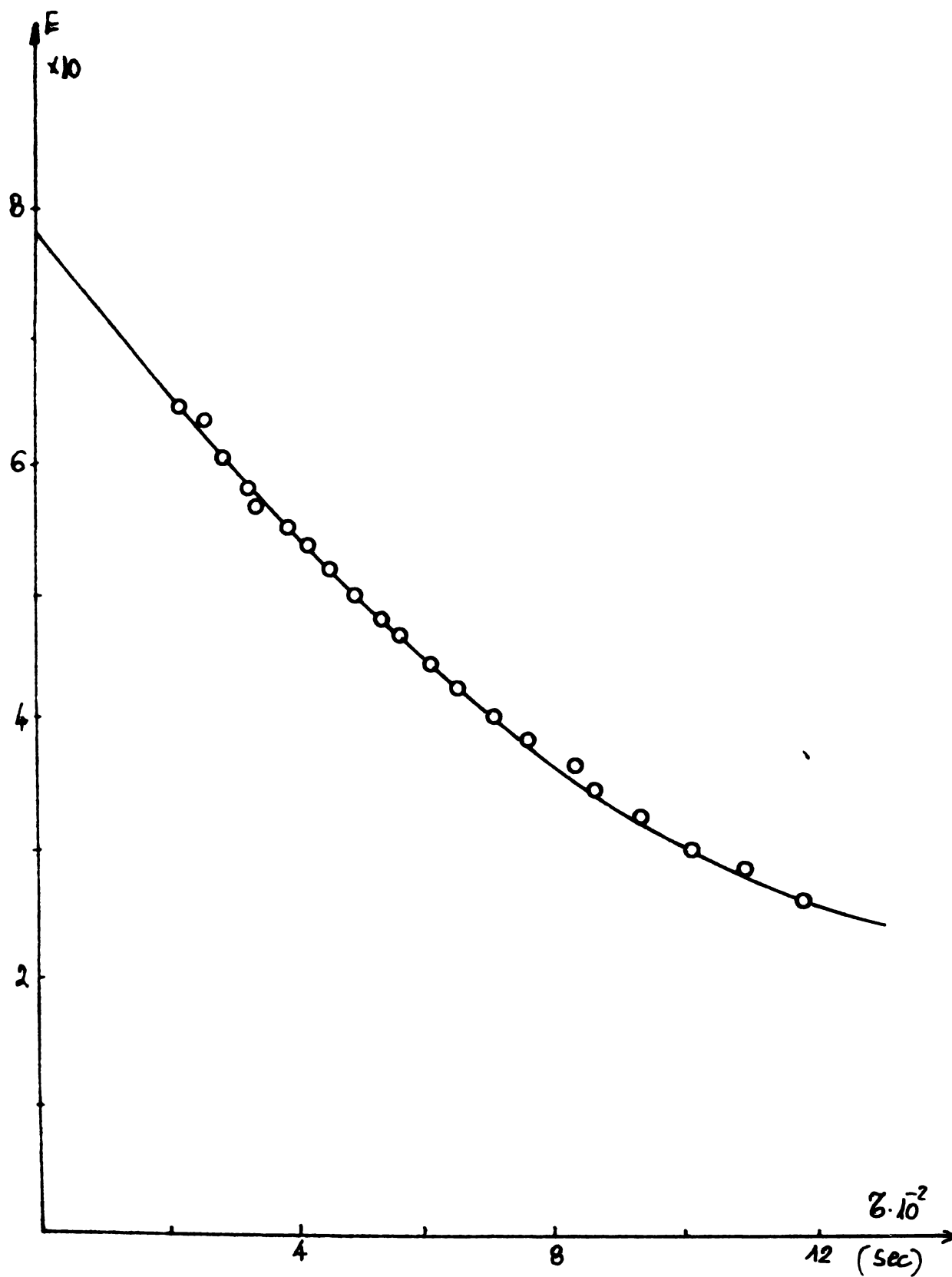


Figura 19 . Variația extincției benzii de la 376 nm al 4-clor-benziliden-2mino-6-metoxibenzotiazolului în cazul exemplului de calcul prezentat în tabelul nr. 63 .

Tabelul nr. 63. Exemplu de calcul al constantei de viteză de ordinul întâi în cazul hidrolizei p-clor-benziliden-2-amino-6-metoxibenstiazolului în dioxan - apă

Nr. crt.	timp (sec)	E_t	$\ln \frac{E_0 - E_i}{E_t - E_i}$
1.	0	0,775 ^{a)}	-
2.	220	0,641	0,2191
3.	259	0,629	0,2413
4.	292	0,600	0,2971
5.	324	0,580	0,3374
6.	339	0,560	0,3794
7.	391	0,544	0,4143
8.	421	0,530	0,4459
9.	452	0,515	0,4809
10.	494	0,492	0,5371
11.	529	0,475	0,5808
12.	563	0,460	0,6209
13.	613	0,438	0,6829
14.	650	0,418	0,7428
15.	709	0,397	0,8098
16.	760	0,380	0,8676
17.	832	0,360	0,9401
18.	862	0,342	1,0101
19.	936	0,320	1,1030
20.	1019	0,299	1,2006
21.	1096	0,279	1,3032
22.	1183	0,259	1,4176 ^{c)}
23.		0,094 ^{b)}	-

a) E_0

b) E_1

c) conversie de 75,8 %

Expresia $\ln \frac{E_0 - E_1}{E_t - E_1}$ variază liniar cu timpul, precum re-

sultă din figura .

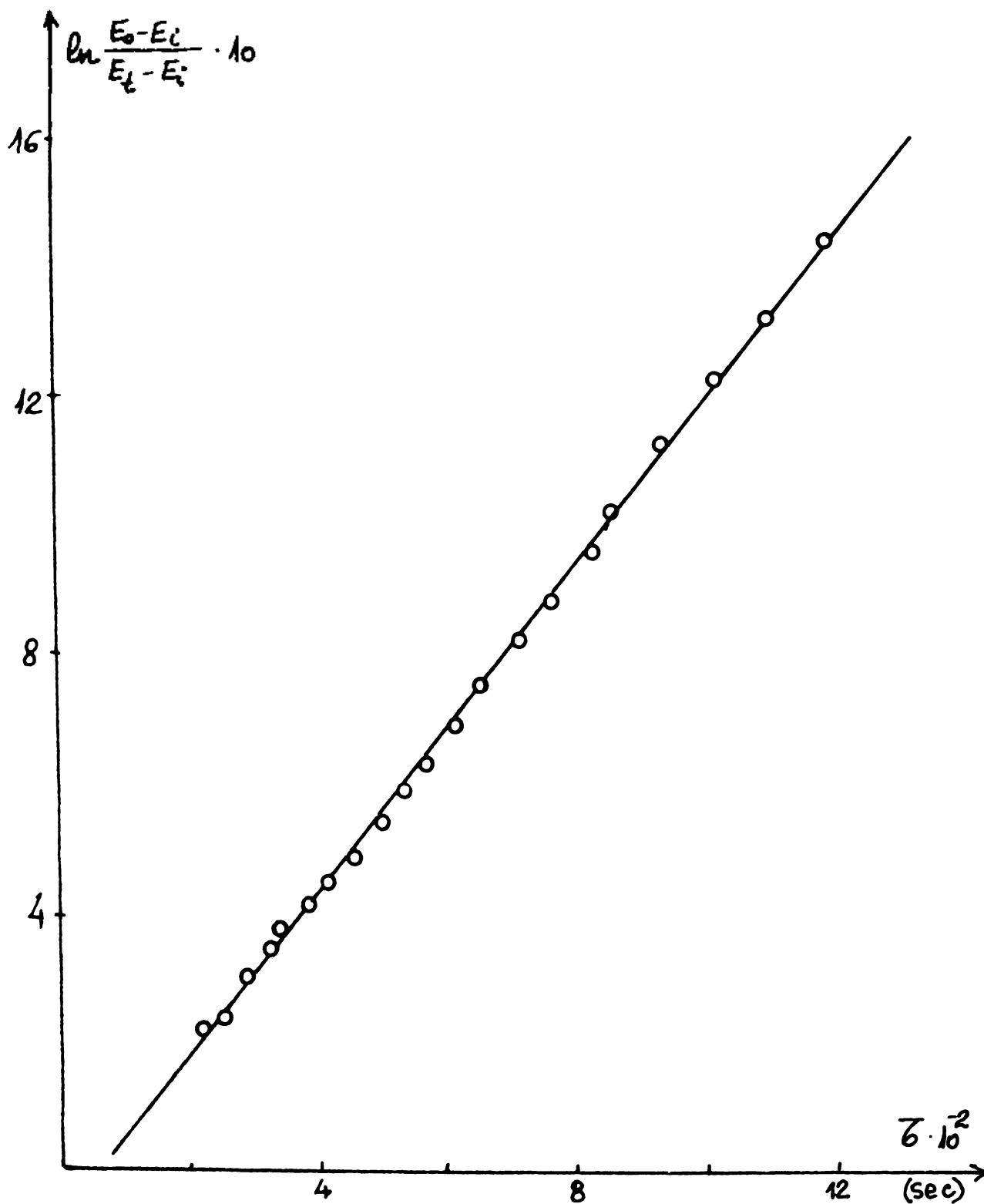


Figura. 10. Dependența raportului $\ln \frac{E_0 - E_t}{E_1 - E_2}$ de timp în cazul exemplului de calcul prezentat în tabelul nr. .

Calculând panta dependenței de mai sus prin metoda celor mai mici pătrate rezultă :

$$\ln \frac{E_0 - E_1}{E_t - E_1} = 1,248 \cdot 10^{-3} t - 7,24 \cdot 10^{-2} \quad (r = 0,9995)$$

Coordonata în origine a acestei dependențe poate fi practic neglijată, iar panta reprezintă constanta de viteză de ordinul 1.

Din dependențele liniare ale constantei de viteză observate de concentrația tamponului rezultă cele două constante de viteză globale, de ordinul 2 (k_2^0) și respectiv de ordinul unu (k_1^0). În tabelul nr. 37 se dau constantele de viteză primare, cât și cele două constante globale, determinate pentru hidrolizele iminelor heterociclice în cele mai diverse condiții.

Parametrii aparenti de activare s-au calculat din energia de activare și factorul preexponențial obținuți din relația lui Arrhenius :

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

pe baza cunoscutelor relații din teoria complexului activat :

$$\Delta H^\ddagger = E - 0,6 \quad (\text{Kcal/mol})$$

$$\Delta S^\ddagger = 1,9865 \cdot \ln A - 58,53 \quad (\text{cal/MK})$$

... ..

$$f = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{2} x^2 \right) = x$$

... ..

$$\frac{1}{2} x^2 = \frac{1}{2} x^2$$

... ..

$$\Delta f = \frac{\partial f}{\partial x} \Delta x$$

$$\Delta f = \frac{\partial f}{\partial x} \Delta x$$

5. Concluzii

Cercetările abordate în teza de doctorat de față cuprind trei direcții principale :

- Studiul sintezei unor imine heterociclice din clasele benziliden-2-aminobenzimidazolilor, -2-aminobenzotiazolilor, -2-aminobenzoxazolului, -2-aminotiazolului, -3-amino-1,2,4-triazolului și caracterizarea fizico-chimică a acestor produse ;

- studiul comportării acestor imine heterociclice la protonare și la hidroliză ;

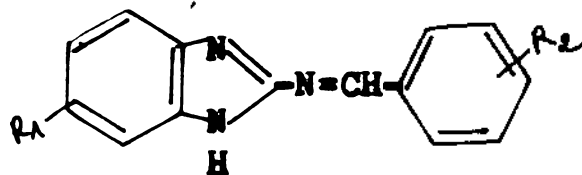
- calcule de orbitali moleculari pentru moleculele sintetizate și corelarea mărimilor calculate cu rezultatele unor măsurători fizico-chimice și de cinetică chimică.

Rezultatele cercetărilor întreprinse fac obiectul unui număr de 5 note științifice în curs de publicare /107, 116, 117, 149, 150/.

Cercetările prezentate în această teză cuprind următoarele contribuții cu caracter original de natură teoretică și aplicativă :

1. Se prezintă sintezele unui număr de 24 de imine heterociclice dintre care 20 nu sînt descrise la literatura de specialitate. Compușii sintetizați s-au caracterizat prin punct de topire, analiză elementară, spectroscopie de infraroșu, de ultra-violet-vizibil și de rezonanță magnetică nucleară protonică.

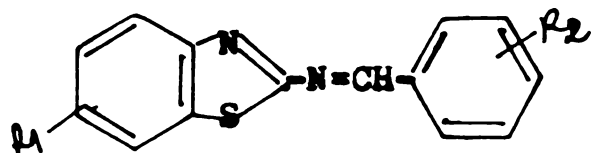
Compușii sintetizați și caracterizați fac parte din următoarele clase :



R_1 : CH_3 , H, Cl, NO_2

R_2 : pNMe_2 , pMeO , pCl , mNO_2 ,
 pNO_2

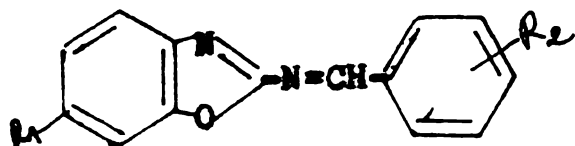
benziliden-2-aminobenzimidazoli



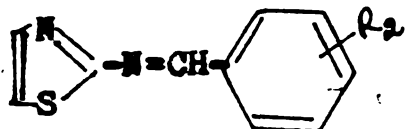
R_1 : H, MeO

R_2 : pNMe_2 , pMeO , pCl , $\sigma\text{-NO}_2$,
 mNO_2 , pNO_2 , O,p-dino_2 , OH

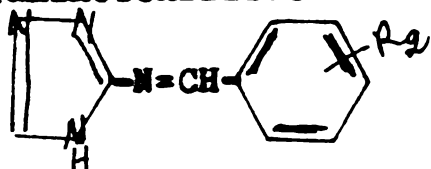
benziliden-2-aminobenzotiazoli



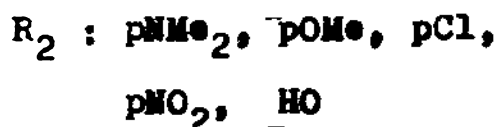
p-dimetilaminobenziliden-2-aminobenzoxazol



p-dimetilaminobenziliden-2-aminotiazol



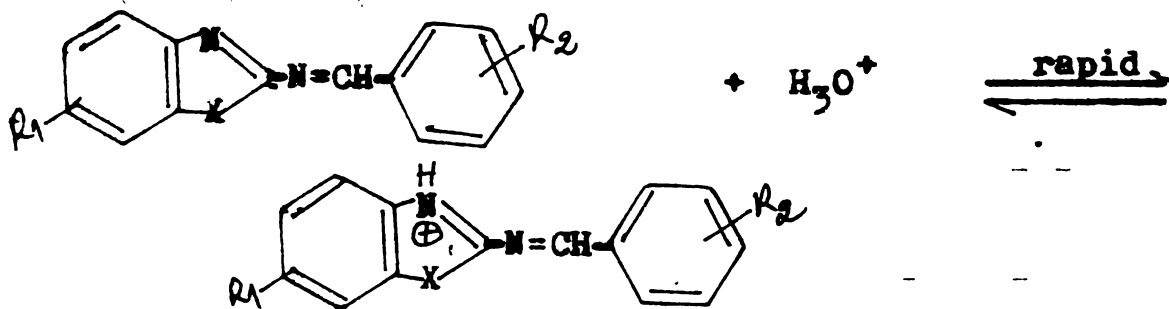
benziliden-3-amino-1,2,4-triazol



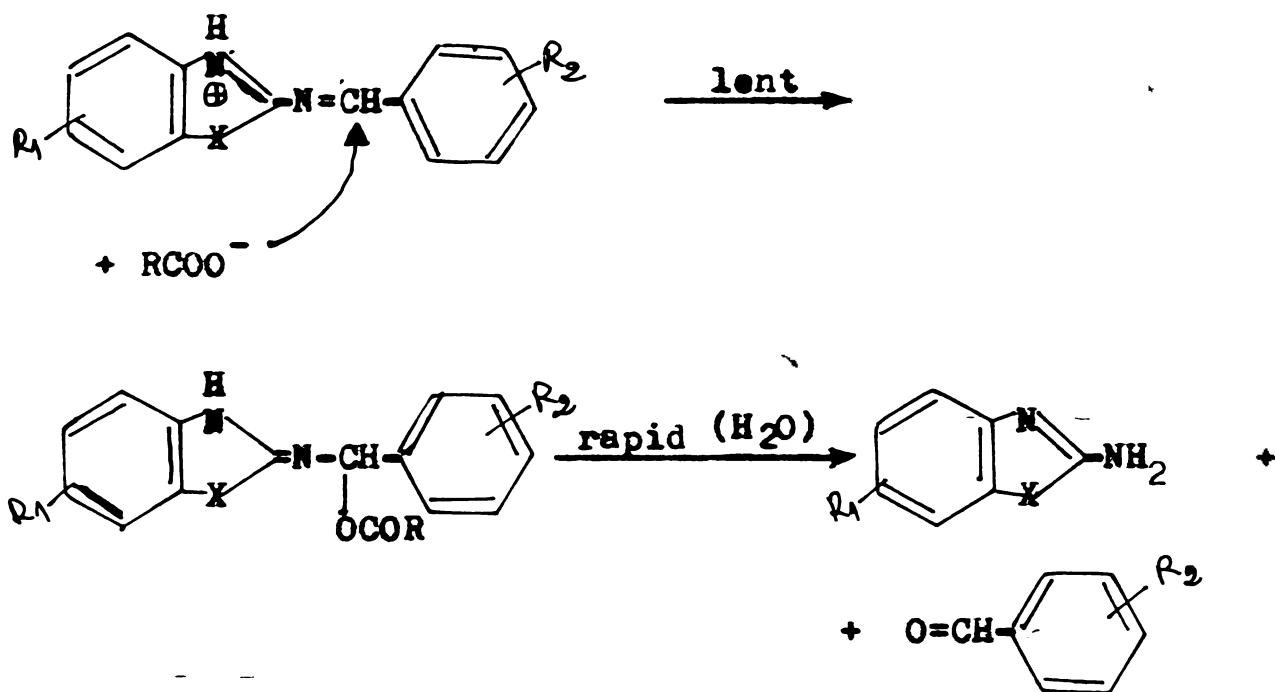
2. S-au determinat constantele de bazicitate pentru majoritatea iminelor sintetizate, prin metoda spectro-fotometrică cu indicator de pK_a cunoscut. Constantele de bazicitate au fost corelate cu parametrii de substituent și a fost discutată influența naturii restului heterociclic asupra lor.

3. S-a studiat cinetica hidrolizei benziliden-amino-azolilor sintetizați, în soluții dioxan-apoase în prezența tamponului biftalat, la pH-uri cuprinse între 4,5 și 5,0. S-au determinat astfel trei constante de viteză ale unor procese paralele catalizate de ioni de hidroniu și de tampon, tampon și respectiv ioni de hidroniu. A fost examinată influența structurii, temperaturii și polarității solventului asupra acestor constante în vederea precizării mecanismului de reacție. Cele trei procese paralele prezintă următoarele mecanisme posibile :

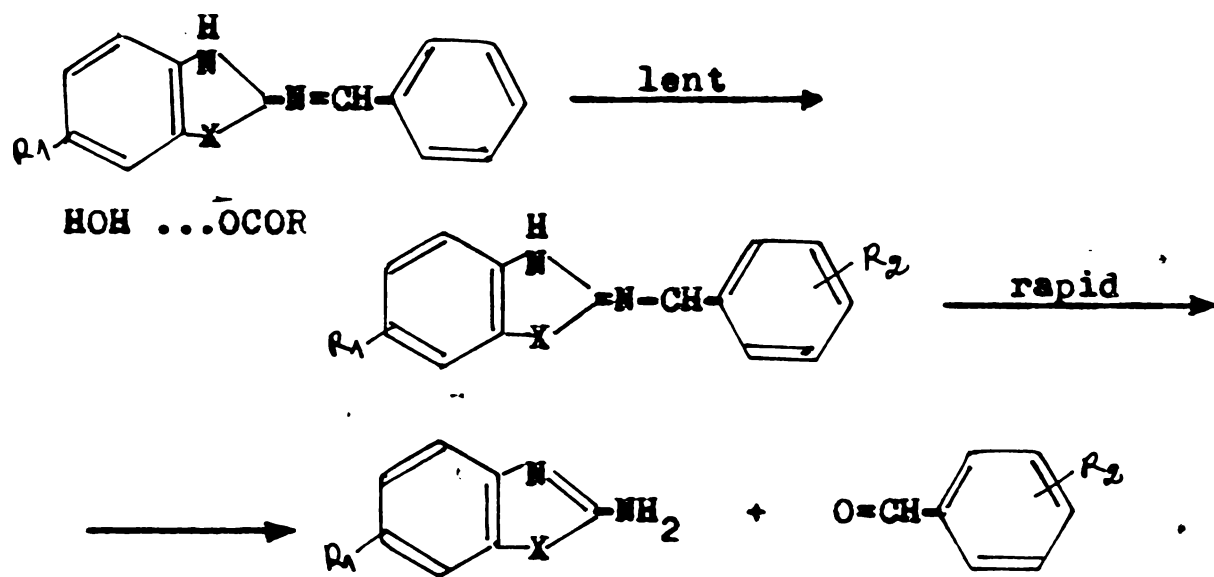
a). un proces catalizat de acid și de tampon, care constă într-un preechilibru rapid de protonare al iminei heterociclice



urmat de atacul nucleofil lent al anionului tamponului

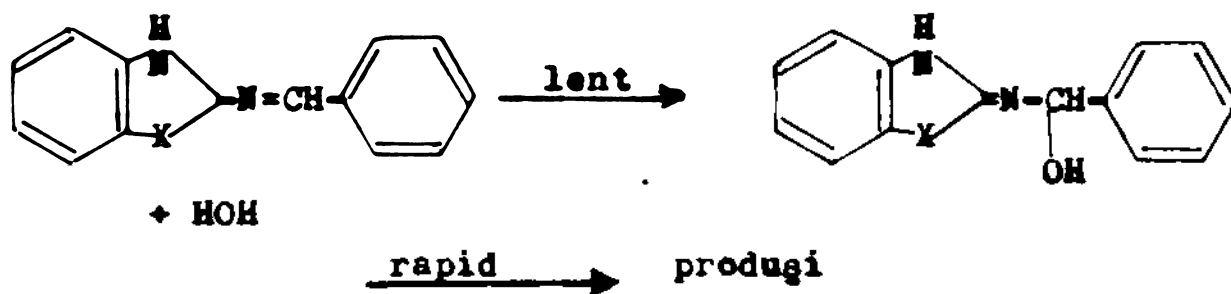


sau de atacul nucleofil al unei molecule de apă, în asistența nucleofilă a anionului tamponului :

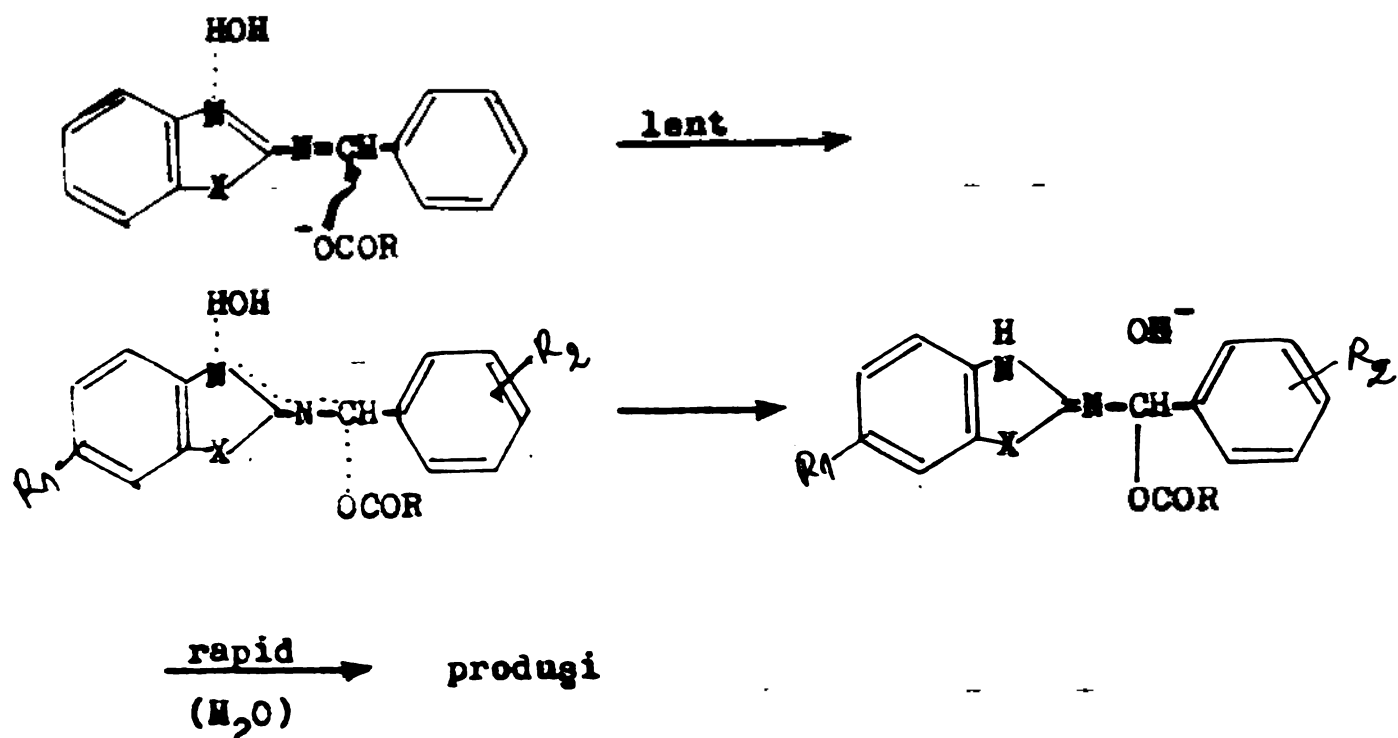


Primul mecanism a fost găsit comun pentru majoritatea produsilor, cel de-al doilea doar pentru cazul a trei benziliden-2-amino-6-metoxibenzotiazoli cu substituenți R_2 atrăgători de electroni.

b). un proces catalizat numai de acid, care constă într-un preechilibru rapid de protonare al iminei heterociclice, urmat de atacul nucleofil lent al apei :



c). un proces catalizat numai de tampon, care constă în atacul nucleofil al anionului de tampon la imina asociată cu o moleculă de apă :



4. S-au efectuat calcule de orbitali moleculari prin metoda MO SP (orbitali moleculari prin parametrizare specifică) determinându-se pentru toate iminele sintetizate energia orbitalilor moleculari (în β și în eV), coeficienții Hückel, densitățile de sarcină π , sarcina efectivă totală $\sigma + \pi$, ordinele parțiale de legătură π . S-au stabilit corelări între parametri calculați și unele proprietăți fizico-chimice ale iminelor, cum sînt :

- corelarea între maximul de absorbție în UV-vizibil și diferența de energie între orbitalul cel mai înalt ocupat (HOMO) și cel mai coborît liber (LUMO) ;

- corelarea între deplasare chimică a semnalului CH- aldiminic din spectrele $^1\text{H-RMN}$ și sarcina efectivă totală $\sigma + \pi$ a atomului de carbon benzenic ;

- corelarea pK_a și energia orbitalului cel mai înalt ocupat (HOMO) ;

- corelarea biparametrică între $\lg k_2$ (constanta de viteză a procesului de hidroliză catalizat prin acid și tampon) și energia orbitalului cel mai înalt ocupat (HOMO) și energia orbitalului cel mai coborît liber (LUMO).

6. Bibliografie

1. J. Linares, J.P. Galy, R. Faure și E.J. Vincent, Can. J. Chem. 57, 937 (1979)
2. J. Sam, J.N. Plampin și G.I. Poos, J. Chem. Soc. 1958, 23, 1500
3. O. Attanasi și G. Bartoli and P.E. Todesco, Tetrahedron 32, 401, 1976
4. A.R. Katritzky, Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, Academic Press London 1963
5. J. Sam și J.N. Plampin, J. Pharm. Sci., 53(5), 538 (1964) ; C.A. 61, 43340 (1964)
6. P.T. Breivogel, brevet SUA 3, 161, 649, C.A. 62, 77630 (1965)
7. P. Biddle, E.S. Lane și J.L. Williams, J. Chem. Soc. 1960, 2369
8. Beilstein - Prager - Jacobson - Handbuch der Organischen Chemie, Vierte Auflage - Berlin, Verlag Julius Springer, 1930
 - a- 24, pag. 116
 - b- 24, pag. 240
 - c- 27, pag. 117
 - d- 27, pag. 182
9. I. Bacaloglu, T.T. Ky, C. Boeriu, H.H. Glatt, H. Graubaum, R. Bacaloglu, D. Martin și C. Csunderlik, Bul. I.P.T. Iași 1982 (în curs de publicare)
10. D. Martin și R. Bacaloglu. Organische Synthesen mit Cyan-säureester, Akademie Verlag, Berlin, 1980, p. 64
11. K. Harsanyi și P. Toffler. Ann. Chim. (Roma), 54(11), 1060 (1964) ; C.A. 62, 10424f (1965)
12. S. Palazzo și B. Tornetta, Ann. Chim. (Roma), 48, 657 (1958) ; C.A. 53, 62060 (1959)

13. J. Sam, brevet SUA 2, 780, 653 ; C.A. 52, 444e (1958)
14. I. Bacaloglu, T.T. Ky, H.H. Glatt, C. Boerlu, R. Bacaloglu și D. Martin. Rev. Roum. Chim. 26(5), 1135 (1981)
15. T. Nagano, M. Itoh și K. Matsumura, J. Am. Chem. Soc., 75(6), 2770 (1953) ; Z.B. 125, 8345 (1954)
16. R.H. Acheson și N.P. Taylor, J. Chem. Soc., 1956, 4727
17. H.T. Clecak și R.J. Cox, Brevet RFG 1963196 ; C.A. 73, 13199k (1970)
18. J.T. Cassaday și E.I. Hoegberg, brevet SUA 2575614 Z.B. 124, 4943 (1953)
19. L.S. Wittenbrook, J. Heterocycl. 12(1), 37 (1975)
20. I. Tănăsescu, I. Deneș și G. Rusu. Chem. Ber., 90(7), 1295 (1957)
21. J. Dick și D. Pîrvu, Rev. Chim (București), 25(12), 1020 (1974)
22. I.A. Kaye, W.T. Burlant și L. Price, J. Org. Chem. 16, 1421 (1951) ; Z.B. 123, 3664 (1952)
23. R. Pohloudek - Fabini și M. Schüssler, Pharm. Zentralh. Dent. 107(2), 116 (1968) ; C.A. 68, 11448or (1968)
24. G. Kaufmann, Arch. Pharm. 266, 197 (1928) ; Z.B. 99, I 2615 (1928)
25. M.W. Lichoscherstov și A.A. Petrov, Kim. Zh. Ser. A., Zh. Obščei. Kim. 3(65), 759 (1933) ; Z.B. 105 II, 3620 (1934)
26. T. Takahashi, T. Okada și Y. Yamamoto, Yaku Gaku Zasshi 77, 645 (1957) ; Z.B. 132, 16827 (1961)
27. R.P. Weltman, Ukrain. Khim. Zh., 22, 363 (1956) ; Z.B. 128, 7634 (1957)
28. M. Colona și A. Risalita, Gazz. chim. ital. 82 (1), 31 (1952) ; Z.B. 123, 7172 (1952)
29. T. Takahashi, T. Naito și S. Inoune, Chem. pharmac. Bull., 1958, 6, 334 ; Z.B. 132, 7578 (1961)

30. R. Pohloudek - Fabini și M. Selchan, Arch. Pharm, 302(7) 511 (1969)
31. K. Sawatari, T. Mukai, K. Suenobu, S. Kamenosono și T. Ike, brevet Japonia 7616669 ; C.A. 85, 63069e (1976)
32. P.P. Actor și J.E. Pagano, brevet SUA 7628403 ; C.A. 84, 4949y (1976)
33. R.J. Gyumik și V.J. Theodorides, brevet SUA 3915986 ; C.A. 84, 31074r (1976)
34. P.S. Koklew, G.D. Sokolova, N.M. Burmakin și S.G. Zhemguzin, Khim. Geterotsikl. Soedin, 11, 1548 (1974) ; C.A. 82, 72881d (1975)
35. T.T. Ky, Teza de doctorat Timișoara, 1979
36. F.L. Scott, Chem. and Industry 1956, 547 ; C.A. 51, 1152 c (1957)
37. D.H. Porter, Brevet SUA 2, 780.628 Feb. 5, 1957 ; C.A. 52, 444 d (1958)
38. L.R. Davidenkov, Pdraikoshits - Zhur. Obschei. Khim., 26, 868 (1956); C.A. 50, 14712 h (1956)
39. Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds (editori) : J.G. Grasseli, W.M. Ritchey, C.R.S. Press Inc. Cleveland - Ohio 1975
40. K.S. Suresh și P. Mukherjee, J. Vikram. Univ. 2(1), 127 (1958)
41. L. Pentimalli, Chim. Ind. (Milano), 39, 7(1957) ; C.A. 51, 7044 i (1957)
42. P.M. Bhargava și B.T. Baliga, J. Ind. Chem. Soc. 35, 807 (1958) ; C.A. 53, 18941 f (1959)
43. W. Ried și E. Schmidt - Ann. 676, 114 (1964) ; C.A. 61, 14675. b (1964)
44. A.H.E. Raeymakers, J.L.H. Van Gelder, L.F.C. Roevens, P.A.J. Janssen, Drug. Res., 28, 586 (1980)

45. P.N. Preston "Benzimidazoles and Congeneric tricyclic Compounds" J. Wiley 1981
46. H.H. Glatt, Teza de doctorat, Timișoara, 1981
47. M. Ichikawa și T. Hisano, Chem. Pharm. Bull. 25(2), 358 (1977)
48. H. Lettau, Chemie der Heterocyclen, Leipzig, 1980
49. D.D. Perrin, Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution, Butterworth, London 1965
50. A. Simonov, Khim. Geterotsikl. Soedin 1982, (12), 1589
51. P.K. Srivostava, J.S. Upadhyaya și M.B. Gata, Cu Sci. 50(7), 305 (1981) C.A. 95, 42993 t (1981)
52. R.J. Stedman, brevet SUA 3455948 ; C.A. 71, 81369 t (1963)
53. A.M. Simonov, Y.V. Koshtenko, G.M. Suvorova, B.A. Tertov și E.N. Malshева, Khim. Geterotsikl. Soedin, 1976, (11), 1391
54. Y.K. Gawa, Synthesis 1981, (2), 124
55. A.F. Pozharskii, E.A. Zvezdina, Y.P. Andreischikov, A.M. Simonov, V.A. Anasimova și S.F. Popova, Khim. Geterotsikl. Soedin, 1970, (9), 1267 ; C.A. 75, 5804 y (1971)
56. N.D. Vitkevich și A.M. Simonov, Zh. Obshchei. Khim., 29, 2614 (1959)
57. G. Theodorescu, Bul. Inst. Politeh. "Gheorghe Gheorghiu-Dej" București 31(3), 51 (1969)
58. J.W. jr. Dehn, R. Pizarello și E. Eltenhead, brevet SUA, 3090789 ; C.A. 59, 5291 f (1963)
59. J. Metzger și H. Planck, Bull. Soc. Chim., 1962(6), 1956; C.A. 63, 6993 f (1956)
60. A.L. Kandzhoyan, A.A. Aroyan, M.A. Kaldikyan, T.R. Ovsepyan și R.S. Arshakyan, Izv. Akad. Nauk. Arm. SSSR, Khim. Nauki, 17(2), 204 (1964) ; C.A. 61, 8298 d (1964)

61. G. Tsatsas și M. Vasilidou, Bull. Soc. Chim., 1962, 736 ; C.A. 57, 13750 a (1962)
62. P. Bhargava și P. Ram, Indian J. Appl. Chem., 24, 181 (1961)
63. M.V. Wahid, P.K. Srivastava și S.C. Mehra, J. Chem. Eng. 14(1), 110 ; C.A. 70, 87640 a (1969)
64. M.H. Zakaria, brevet Africa de Sud 68, 04748 ; C.A. 71, 81345 g (1968)
65. V.S. Miskra și R.S. Varma, J. Indian Chem. Soc., 39 (3), 208 (1962); C.A. 63, 6993 f (1956)
66. J. Bodeker și P. Koeckritz, J. prakt. Chem. 320(6), 1043 (1978)
67. J. Bodeker și K. Conrault, J. prakt. Chem. 392(2), 336 (1980)
68. S. Avramovici, I. Ciocoiu, A. Airinei și I. Soifer, Analele St. Univ. "Alex. I. Cuza" Iași 26, 61 (1972)
69. G.R. Dixon și R.F. Yang, Can. J. Chem. 48(11), 1722 (1970)
70. Chemische Werke Albert, brevet Anglia 1008264 ; C.A. 64, 3544 c (1966)
71. Methoden der organischen Chemie (Houben Weyl) Stickstoff Verbindungen Vol. 10/3; Edit: Georg Thieme, Stuttgart, 1965
72. R. Gawinecki și P. Muzalewski, Polish. J. Chem. 54, 1177 (1980)
73. P. Muzalewski și R. Gawinecki, Polish. J. Chem. 55, 565 (1981)
74. V.I. Minkin, Y.A. Zhdanov, E.A. Medyantzeva și Y.A. Ostroumov, Tetrahedron 23, 3651 (1967)
75. M. Kozutsumi, Y. Miyasawa, J. Matsumura și M. Gonda, brevet Japonia 74 33945 ; C.A. 82, 139625 n (1975)

76. E.L. Strebek, brevet RFG 2ol7727 ; C.A. 74, 42155 n (1971)
77. N. Duffant și J.P. Dupin, Bull. Soc. Chim. Fr: 1966 (10), 3205 ; C.A. 66, 37479 h (1967).
78. E. Niwa, H. Aoki, K. Munakata și N. Namuri, Chem. Ber., 99(12), 3932 (1966) ; C.A. 66, 55305 w (1967).
79. R. Albrecht, G. Kresze și B. Mlacher, Chem. Ber., 97(2), 483 (1964) ; C.A. 60, 9185 c (1964)
80. G. Kresze și R. Albrecht, Angew. Chem. 74, 781 (1962) ; C.A. 58,5628 g (1963)
81. H. Sato, H. Kozu și T. Arai, brevet Japonia 77 148035 ; C.A. 88, 136310 a (1978)
82. J. Itakura, S. Kojima și A. Onishi, brevet Japonia 74 135936 ; C.A. 82, 155775 y (1975)
83. S. Kojima, H. Tanaka și J. Itakuro, brevet Japonia 77 89636 ; C.A. 83, 62143 z (1978)
84. R. Isumura și T. Abe ; C.A. 87, 134459 n (1977)
85. A.P.M. IQBAL ; C.A. 86, 72175 j (1977)
86. H.S. Koslov, V.D. Pak și L.V. Chuklinov, Zh. Obshch. Khim. 1970, 40(1), 194 ; C.A. 72, 100217 f (1970)
87. E.H. Cordes și W.P. Jenks, J. Am. Chem. Soc. 84, 832 (1962)
88. R.L. Reeves, J. Am. Chem. Soc. 84(17), 3332 (1962)
89. R.L. Reeves și W.P. Smith, J. Am. Chem. Soc. 85, 724 (1963)
90. E.H. Cordes și W.P. Jencks, J. Am. Chem. Soc., 85(18), 2843 (1963)
91. K. Koehler, W. Sandstrom, și E.H. Cordes, J. Am. Chem. Soc. 86, 2413 (1964)
92. W. Bruyneel, J.J. Charette și E. De Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 88(16), 3808 (1966)
93. Chaturvedi, R.K. și E.H. Cordes, J. Am. Chem. Soc. 89(5), 230 (1967)

94. I.R. Bellobono și G. Favini, *Tetrahedron*, **25**, 57 (1969)
95. M. Masui, H. Ohmori, C. Veda și M. Yamauda, *J. Chem.Soc. Perkin Tr II*, 1974, 1448
96. M. Brault, R.H. Kayser și R.M. Pollack, *J. Org. Chem.*, **43**, 4709 (1978)
97. H. Ohmari, C. Veda și M. Masui, *J. Chem. Soc., Perkin Tr. II*, 1979, 720
98. R.L. Reeves, *J. Org. Chem.* **30**, 3129 (1965)
99. S. Miyano, N. Abe, A. Abe și K. Hamachi, *Chem. Pharm. Bull.* 19(7), 1131 (1971)
100. P. Nagy, *Magy. Chem. Foly.* 77(1), 53 (1971) ; *C.A.* 74, 14133 k (1971)
101. P. Nagy, *Szegedi Tamarkepző Főiskola Ind. Közlem.* 1971, 147 ; *C.A.* 78, 110 162 x (1973)
102. J.L. Moreau și M. Gaudemar, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 275 (20), 1201 (1972)
103. V.M. Cherkasov și N.A. Kapran, *Khim. Geterotsikli. Soedin.* (2), 281 (1973) ; *C.A.* 78, 136233 w (1973)
104. S.V. Kessar, M. Singh, P. Jit, G. Singh și V. Lumb, *Tetrahedron Lett.*, (6), 471 (1971); *C.A.* 75, 5661 z (1971)
105. M. Sakamoto și Y. Tomimatsu, *Yakugaku Zasshi* 90(11), 1386 (1970)
106. H.O. Hankovszky, K. Hideg, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 53(4), 405 (1967)
107. H.H. Glatt, M.F. Barry, C. Csunderlik, R. Bacaloglu, L. Medeleanu, M. Lantos, *Rev. Roum. Chim.*, 1984 (depus spre publicare)
108. A.M. Simonov, M.D. Vitkevich, *Zh. Obščh. Khim.* 30, 590 (1960)
109. A.M. Simonov, A.F. Pozharskii, *Zh. Obščh. Khim.* **31**, 3970 (1961)

110. G. Vergoten, G. Fleurig, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 30, 213 (1975)
111. L.E. Clougherty, J.A. Sousa, C.M. Wyman, J. Org. Chem. 22, 462 (1957)
112. K. Nakanishi, P.H. Solomon, Infrared Absorption Spectroscopy, Holden - Day, San Francisco, 1977, p. 19
113. A.T. Balaban, M. Banciu, I. Pogany, Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică, Editura științifică și enciclopedică, București, 1983, p. 44
114. J.E. Leffer, E. Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, J.Wiley, New - York, 1963, p. 173
115. I. Silberg, Spectrometria RMN a compușilor organici, Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1978, p. 210
116. H.H. Glatt, M.F. Barry, C. Csunderlik, R. Bacaloglu, M. Botoacă, S. Savu-Botoacă, D. Fehete, Rev. Roum. Chim. 1984
117. M.F. Barry, H.H. Glatt, R. Bacaloglu, C. Csunderlik, Rev. Roum. Chim. 1984 (în curs de publicare)
118. P. Badea, Mecanisme de reacție în chimia organică, ediția a II-a, Editura științifică, București, 1973, p. 82
119. L.P. Hammett, Physical Organic Chemistry, Reaction Rates, Equilibria and Mechanisms 2-nd Ed., Mc. Graw-Hill, New - York 1970, p. 266
120. W.P. Jencks, Progr. Phys. Org. Chem. 2, 63 (1964)
121. E.H. Cordes și W.P. Jencks, J. Am. Chem. Soc., 84, 826 (1962)
122. L. Holleck și B. Kastening, Z. Elektrochem., 60, 127 (1956)
123. B. Kastening, L. Holleck și G.A. Melkonian, Z. Elektrochem., 60, 130 (1956)
124. A.V. Willi și R.E. Robertson, Canad. J. Chem. 31, 361 (1953)
125. A.V. Willi, Helv. Chim. Acta, 39, 1193 (1956)

126. A. Willi și J.F. Siman, *Can. J. Chem.* 46, 1589 (1969)
127. O. Bloch - Chaudé, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 239, 804 (1954)
128. M.T.A. Behme și E.H. Cordes, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 260 (1965)
129. L.De Amaral, W.A. Sandstrom și E.H. Cordes, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2225 (1965)
130. H.H. Jaffé, *Chem. Rev.*, 53, 208 (1953)
131. R. L. Hill și T.I. Crowell, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2284 (1956)
132. G.M. Santerre, C.J. Hanarote și T.I. Crowell, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1254 (1958)
133. I.V. Kononenko, V.I. Dmitrieva și V.D. Bezuli, *Zh. org. khim*, 38, 223 (1968)
134. N. Ebara, *Bull. Chem. Soc. Yapan.* 34, 1151 (1961)
135. R. Bacaloglu, *Bul. șt. tehn. Inst. Politeh. "Traian Vuia" (Timișoara)*, *Rev. Chim*, 28(42), 77 (1983)
136. R. Bacaloglu și I. Bacaloglu, *Bul. șt. tehn. Inst. Politehn. "Traian Vuia" (Timișoara)*, *Rev. Chim.*, 29(43), 427 (1984)
137. J. Gasteider și M. Marsili, *Tetrah. Lett.* 1978, 3181
138. J. Gasteiger și M. Marsili, *Tetrahedron* 36, 3219 (1980)
139. M. Marsili, *Teză de doctorat, München*, 1980
140. J. Hinze și H.H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 540 (1962)
141. J. Hinze, M.A. Whitehead și H.H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 148 (1963)
142. J. Hinze și H.H. Jaffé, *J. Phys. Chem.*, 67, 1501 (1963)
143. R.S. Multiken, C.A. Reike, D. Orloff și H. Orloff, *J. Chem. Phys.* 17, 1248 (1949)
144. H. Wiberg, *Physical Organic Chemistry*, New York 1964
145. J. Pople și D. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital theory*, Mc. Graw - Hill, New York, 1976
146. T. Koopmans, *Physica* 1, 104 (1933)

147. C.R. Brundle și M.B. Robin, "Photoelectron Spectroscopy" în "Determination of Organic Structures by Physical Methods" vol. 3., Acad. Press New York 1971
148. R. Bacaloglu, Rev. Roum. Chim., în curs de publicare
149. M.F. Barry, H.H. Glatt, R. Bacaloglu, S. Țimofei-Țițescu, Rev. Roum. Chim., în curs de publicare
150. R. Bacaloglu, H.H. Glatt, M.F. Barry, Rev. Roum. Chim., în curs de publicare

7. Anexă

Programul MOSP/3 scris pentru calculatorul SINCLAIR ZX 81

Matrici

Generale : Natura atomilor TS (20,2)

Caracteristicile atomilor

C(7,20)

C(1,x) C(2,x) C(3,x)

Coefficienți caracteristici
sistemelor saturate

C(4,x) C(5,x) C(6,x)

Coefficienți caracteristici
sistemelor nesaturate

C(1,x) + C(2,x) Q(x) + C(3,x) Q(x) Q(x) idem sisteme nesaturate
C(7,x) - parametri necesari integralei de acoperire

Moleculare : Dimensiuni N- număr atomi P - număr atomi

Matricea caracteristică moleculei S (8,N)

S(1,x) - Codul tipului atomului conform TS (20,2)

S(2,x) - Coordonatele - X

S(3,x) - atomului în plan Y

S(4,x)

S(5,x) Vecinii atomului

Matricea sarcinilor inițiale

S(6,x) în moleculă

I(N)

S(7,x)

S(8,x) Numărul de sarcini pozitive ale atomului în sistem

Matricea sarcinilor atomilor Q (N)

Matricea ocupare orbitali O (P)

Matricea momentelor dipol M (9)

De lucru

Matricea A (P,P) - matricea Hückel - integrale coulombiene și de rezonanță

- densități de sarcină și ordine de legătură

C (P,P) - coeficienții orbitalilor

V (N) - electronegativitate reală atom

V (P) - auxiliari de diagonalizare

W (N) - electronegativitate reală cation

W (P) - energia orbitalilor moleculari

K (N) - corecții de sarcină

K (P) - auxiliar la ordonarea orbitalilor

Variabile

Generale

N - numărul atomi
P - număr atomi cu electroni
DM - diferență de moment dipol
MX componente M - moment dipol
MY moment dipol

A - index B - index
R - suma diagonalei coeficienților
U - a doua sumă a diagonalei coeficienților
C = Q X = I Y = J Z = K
D = P E = SPQ
F = CSA G = SNA
H = HKI

A = AT
B = XT
SA - suma sarcinii
SE - sume electronegativități

Ocazionale

AS - tip atom pentru introducerea date
A Atomi anteriori pentru
B calculul coordonatelor
R - distanțe calcul coord.
U - unghi calc. coordonate
C E G I
D F H

A - numărul at. ptr. sarc.
B - numărul at. vecini
C - atomul cel mai puțin electronegativ
D - diferență de sarcină

A - tip atom
A - tip atom 1
B - tip atom 2
C - al doilea atom al legăturii
D - parametrii Wieberg H_1
E - corelații sarcină H_2
F = TWieberg
G = A Wieberg
H = B Wieberg
J = P Wieberg
U - SNH


```
10 Introduce date generale
1 REM
10 DIM T$ (20, 2)
20 DIM C(7, 20)
30 Let T$ (1) = "H1"a)
31 Let T$ (2) = "C4"a)
32 Let T$ (3) = "C3"a)
33 Let T$ (4) = "C2"a)
34 Let T$ (5) = "O2"a)
35 Let T$ (6) = "O1"a)
36 Let T$ (7) = "N3"a)
37 Let T$ (8) = "N2"a)
38 Let T$ (9) = "N1"a)
39 Let T$ (10) = "F1"a)
40 Let T$ (11) = "Cl"a)
41 Let T$ (12) = "Br"
42 Let T$ (13) = "I1"
43 Let T$ (14) = "S2"
44 Let T$ (15) = "S1"
45 Let T$ (16) = "P3"
46 Let T$ (17) = "P2"
47 Let T$ (18) = "S4"
48 Let T$ (19) = "S3"
49 Let T (20) = "B1"
50 Let C (1,1) = 7,17b)
51 Let C (2,1) = 6,24
52 Let C (3,1) = -0,56
53 Let C (1,2) = 7,975
54 Let C (2,2) = 9,185
55 Let C (3,2) = 1,888
56 Let C (1,3) = 8,785
```

a) Tipuri de atomi

b) Caracteristicile orbitalilor atomici (coeficienți pentru calculul electronegativității în funcție de sarcina orbitalilor atomici)

- 57 Let C (2,3) = 9.33
- 58 Let C (3,3) = 1.52
- 59 Let C (1,4) = 10.38
- 60 Let C (2,4) = 9.445
- 61 Let C (3,4) = 0.735
- 62 Let C (1,5) = 14.18
- 63 Let C (2,5) = 12.92
- 64 Let C (3,5) = 1.39
- 65 Let C (1,6) = 17.07
- 66 Let C (2,6) = 13.788
- 67 Let C (3,6) = 0.463
- 68 Let C (1,7) = 11.54
- 69 Let C (2,7) = 10.82
- 70 Let C (3,7) = 1.355
- 71 Let C (1,8) = 12.87
- 72 Let C (2,8) = 11.143
- 73 Let C (3,8) = 0.843
- 74 Let C (1,9) = 15.68
- 75 Let C (2,9) = 11.698
- 76 Let C (3,9) = 0.258
- 77 Let C (1, 10) = 14.66
- 78 Let C (2,10) = 13.85
- 79 Let C (3,10) = 2.31
- 80 Let C (1,11) = 11
- 81 Let C (2,11) = 9.69
- 82 Let C (3,11) = 1.35
- 83 Let C (1,12) = 10.08
- 84 Let C (2,12) = 8.47
- 85 Let C (3,12) = 1.16
- 86 Let C (1,13) = 9.9
- 87 Let C (2,13) = 7.96
- 88 Let C (3,13) = 0.96
- 89 Let C (1,14) = 10.135
- 90 Let C (2,14) = 9.13
- 91 Let C (3,14) = 1.38

92 Let C (1,15) = 10.88
93 Let C (2,15) = 9.485
94 Let C (3,15) = 1.32
95 Let C (1,16) = 8.905
96 Let C (2,16) = 8.238
97 Let C (3,16) = 0.953
98 Let C (1,17) = 9.665
99 Let C (2,17) = 8.53
100 Let C (3,17) = 0.735
101 Let C (1,18) = 7.3
102 Let C (2,18) = 6.568
103 Let C (3,18) = 0.658
104 Let C (1,19) = 7.905
105 Let C (2,19) = 6.748
106 Let C (3,19) = 0.443
107 Let C (1,20) = 6.335
108 Let C (2,20) = 7.168
109 Let C (3,20) = 1.523
110 Let C (4,3) = 5.595
111 Let C (5,3) = 8.525
112 Let C (6,3) = 2.945
113 Let C (4,4) = 5.645
114 Let C (5,4) = 8.575
115 Let C (6,4) = 2.978
116 Let C (4,5) = 16.73
117 Let C (5,5) = 13.428
118 Let C (6,5) = 0.358
119 Let C (6,5) = 2.878
122 Let C (4,7) = 12.32
123 Let C (5,7) = 11.198
124 Let C (6,7) = 1.338
125 Let C (4,8) = 7.95
126 Let C (5,8) = 9.723
127 Let C (6,8) = 2.663
128 Let C (4,9) = 7.92
129 Let C (5,9) = 9.775
130 Let C (6,9) = 2.685

131	Let C (4,10)	=	14.66
132	Let C (5,10)	=	13.85
133	Let C (6,10)	=	2.31
134	Let C (4,11)	=	11.00
135	Let C (5,11)	=	9.69
136	Let C (6,11)	=	1.35
137	Let C (4,12)	=	10.08
138	Let D (5,12)	=	8.47
139	Let C (6,12)	=	1.16
140	Let C (4,13)	=	9.9
141	Let C (5,13)	=	7.96
142	Let C (6,13)	=	0.96
143	Let C (4,14)	=	10.88
144	Let C (5,14)	=	9.358
145	Let C (6,14)	=	1.203
146	Let C (4,15)	=	7.73
147	Let C (5,15)	=	8.158
148	Let C ((,15)	=	1.808
149	Let C (4,16)	=	9.47
150	Let C (5,16)	=	8.525
151	Let C (6,16)	=	0.935
152	Let C (4,17)	=	6.72
153	Let C (5,17)	=	7.41
154	Let C (6,17)	=	1.59
155	Let C (4,19)	=	5.585
156	Let C (5,19)	=	6.018
157	Let C (6,19)	=	1.433
158	Let C (4,20)	=	4.88
159	Let C (5,20)	=	6.258
160	Let C (6,20)	=	2.093
161	Let C (7,3)	=	1.625
162	Let C (7,4)	=	1.625
163	Let C (7,5)	=	2.275
164	Let C (7,6)	=	2.275
165	Let C (7,7)	=	1.95
166	Let C (7,8)	=	1.95
167	Let C (7,9)	=	1.95
168	Let C (7,10)	=	2.6

```
169 Let C (7,11) = 2.033
170 Let C (7,12) = 2.054
171 Let C (7,13) = 1.90
172 Let C (7,14) = 1.817
173 Let C (7,15) = 1.817
174 Let C (7,16) = 1.6
175 Let C (7,17) = 1.6
176 Let C (7,19) = 1.383
177 Let C (7,20) = 1.30
178 RETURN
```

Introduce date ale moleculei și calculează coordonatele
carteziene

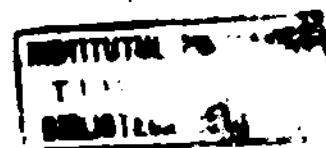
```
200 GOSUB 10
205 PRINT "N="
```

Introduce date ale moleculei și calculează coordonatele
carteziene

```
210 INPUT N
220 PRINT TAB 5, N
230 PRINT "P="
240 INPUT P
250 PRINT TAB 5, P
260 DIM S (8, N)
270 DIM Q (N)
275 DIM O (P)
276 DIM I (N)
280 PRINT "N"; TAB 4; "T"; TAB 8; "A1"; TAB 12; "A2"; TAB 16;
    "R2"; TAB 23; "U 12"; TAB 40; "A3"; TAB 44; "A4";
    TAB 48; "A5"; TAB 52; "Q"; TAB 59; "E"
```

Date pentru coordonate carteziane

```
290 FOR X = 1 TO N
300 PRINT X
310 INPUT AS
320 PRINT TAB 4; AS
330 FOR Y = 1 TO 20
340 IFA$ = T$(Y) THEN GOTO 360
350 NEXT Y
```



```
360 Let S (1, X) = Y
370 INPUT A
380 PRINT TAB 8 ; A
390 INPUT B
400 PRINT TAB 12 ; B
410 INPUT R
420 PRINT TAB 16 ; R
430 INPUT U
440 PRINT TAB 23 ; U
450 IF X <> 1 THEN GOTO 480
460 Let S (2,1) = 0
470 Let S (3,1) = 0
480 IF X <> 2 THEN GOTO 510
490 Let S (2,2) = R
500 Let S (3,2) = 0
510 IF X <> 3 THEN GOTO 535
520 Let S (2,3) = S (2,2) - R * Cos (U * PI/180)
530 Let S (3,3) = R * Sin ((180-U) * PI/180)
535 IF X < 4 THEN GOTO 650
540 Let C = S (2,B) - S (2, A)
550 Let D = S (3, B) - S (3, A)
560 Let E = SQR (C * C + D * D)
570 Let F = C/E
580 Let G = D/E
590 Let H = -R * Cos (U * PI/180)
600 Let I = R * Sin (U * PI/180)
610 Let S (2,X) = H * F - I * G + S (2, B)
620 Let S (3,X) = H * G + I * F + S (3, B)
650 Let S (4, X) = B

Introduce matricea vecinilor
660 INPUT S (5, X)
670 PRINT TAB 40 ; S (5, X)
680 INPUT S (6, X)
690 PRINT TAB 44 ; S (6, X)
700 INPUT S (7, X)
710 PRINT TAB 48 ; S (7, X)
720 INPUT Q (X)
```

```
725 Let I (X) = Q (X)
730 PRINT TAB 52 ; R (X)
731 INPUT S (8, X)
732 PRINT TAB 59 ; S (8, X)
733 NEXT X
734 STOP
735 Let A = 0
736 Let B = 0
737 CLS
738 FOR Z = 1 TO N
739 Let X = 4 * S (2, Z) + A
740 Let Y = 4 * S (3, Z) + B
741 PLOT X, Y
742 NEXT Z
743 INPUT A
744 INPUT B
745 GOTO 737

752 PRINT "ORB" ; TAB 5 ; "EL"
753 FOR X = 1 TO P
754 PRINT X
755 INPUT O (X)
756 PRINT TAB 5 ; O (X)
757 NEXT X
760 PRINT "DM="
770 INPUT DM
780 PRINT TAB 5 ; DM
790 FAST
795 DIM M (20)
800 FOR I = 2 TO 20
805 GOSUB 10
810 DIM V (N)
820 DIM W (N)
830 DIM A (P,P)
840 FOR X = 1 TO 10
850 DIM K (N)
860 FOR Y = 1 TO N
870 Let A = S(1, Y)
```

```
880 Let V (Y) = C (1,A) + C(2,A) * Q(X) + C(3,A) * Q(Y)
    * Q (Y)
890 IFA <> 1 THEN GOTO 920
900 Let W (Y) = 20.02
910 GOTO 930
920 Let W (Y) = C(1,A) + C(2,A) + C (3,A)
930 NEXT Y
```

Calculează corecția de sarcină pentru toți atomii

```
940 FOR Y = 1 TO N
950 FOR Z = 4 TO 7
960 Let B = S (Z, Y)
970 IF B = 0 THEN GOTO 1050
980 IF ABS (V(B) - V(Y)) <= 1 E - 8 THEN GOTO 1050
990 IF V(B) > V(Y) THEN GOTO 1020
```

Stabilește care dintre atomi este mai puțin electronegativ

```
1000 Let C = B
1010 GOTO 1030
1020 Let C = Y
1030 Let K (Y) = K (Y) - (V(Y) - V(B)) * (.5 ** X) / (W(C))
```

Calculează corecția de sarcină pentru toți atomii

```
1050 NEXT Z
1060 NEXT Y
1070 FOR Y = 1 TO N
Corelează sarcina atomilor
1080 Let Q(Y) = Q(Y) + K(Y)
1090 NEXT Y
1100 FOR Y = 1 TO N
1110 IF ABS (K(Y)) > 1E - 4 THEN GOTO 1140
1120 NEXT Y
1130 GOTO 1150
1140 NEXT X
```

Calculează integralele coulombiene

```
1150 FOR X = 1 TO P
1160 Let A = S (1, X)
1170 Let W(X) = C(4,A) + C (5,A) * Q(X) + C(6,A) * Q(X)
    * Q(X)
1180 IF W(X) < 1E-6 THEN GOTO 1210
```


1190 Let A(X,X) = -1.81166 + 0.3238 * W(X)

1200 GOTO 1920

1210 Let A(X,X) = 0

1220 NEXT X

Calculează integralele de rezonanță

1230 FOR X = 1 TO P

1240 Let A = S(1, X)

1250 FOR Y = 4 TO 7

1255 Let C = S(Y, X)

1260 Let C = S(Y, X)

1270 IF C = 0 THEN GOTO 1420

1280 IF C > P THEN GOTO 1420

1290 IF A(X, C) < > 0 THEN GOTO 1420

1300 Let B = S(1, C)

1320 Let D = C(7, A) + 0.175 * Q(X)

1330 Let E = C(7, B) + 0.175 * Q(C)

1340 Let F = ABS(D - E) / (D + E)

1350 Let R = SCR((S(2,X) - S(2,C)) * (S(2,X) - S(2,C) +
(S(3,X) - S(3,C)) * (S(3,X) - S(3,C)))

1360 Let G = 0.989763 - 0.47648 * F - 1.082135 * F * F -
- 6.002775 * F * F * F + 2.975111 * F * F * F
* F

1370 Let H = 0.567945 - 0.031722 * T - 0.631349 * T * T -
0.921545 * T * T * T + 0.382121 * T * T * T * T

1380 Let I = (D + E) * R / 1.058

1390 Let U = EXP(G - H * I)

1400 Let A(X, C) = U * (0.125 * (W(X) + W(C)) - 0.418) /
0.259

1410 Let A(C, X) = A(X, C)

1420 NEXT Y

1430 NEXT X

Diagonalizarea matricii Hückel

1450 DIM S(1)

1455 DIM C(P, P)

1460 DIM V(P)

Inițializarea matricei coeficienților

1470 FOR X = 1 TO P

1480 Let C(X,X) = 1

1490 NEXT X

1500 Let A = P - 1

1510 Let R = 0

Calculează suma pătratelor termenilor de iteratie

1520 FOR X = 1 TO P

1530 Let R = R + A(X,X) * A(X,X)

1540 NEXT X

1550 FOR X = 1 TO A

1560 Let B = X + 1

1570 FOR Y = B TO P

1580 Let C = ABS (A(X,X) - A(Y,Y))

1590 IF ABS (A(X,Y)) < 10⁻¹⁰ THEN GOTO 1930

1600 IF C < 1E - 10 THEN GOTO 1660

1610 Let D = 2 * A(X,Y) * C / (A(X,X) - A(Y,Y))

Calculează Cos 0 și sin 0 din matricea de rotație în vederea anulării axy

1620 Let E = SQR (D * D) + C * C

1630 Let F = SQR ((1 + C/E)/2)

1640 Let G = D / (2 * F * E)

1650 GOTO 1680

1660 Let F = 1/SQR 2

1670 Let G = F

1680 FOR Z = 1 TO p

Modifică coloanele X și Y a matricei de transformare

1690 Let H = C (Z,X)

1700 Let C(Z,X) = H * F + C(Z,Y) * G

1710 Let C(Z,X) = H * G - C(Z,Y) * F

1720 NEXT Z

Modifică elementele din rîndurile X și Y

1730 FOR Z = 1 TO P

1740 IF Z = Y THEN GOTO 1800

1750 Let V(Z) = A(X,Z)

1760 Let A(X,Z) = F * V(Z) + G + A(Z,Y)

1770 IF Z <> Y THEN GOTO 1790

1780 A(Y,Z) = G * V (Z) - F * A(Y,Z)

```
1790 GOTO 1830
1800 Let H = A(X,Z)
1810 Let A(X,Z) = F*H + G*A(Y,Z)
1820 Let A(Y,Z) = G*H - F*A(Y,Z)
1830 NEXT Z
```

Modifică elementele X și Y ale matricei A

```
1840 Let V(Y) = G*V(X) - F*V(Y)
1850 FOR Z = 1 TO Y
1860 IF Z = X THEN GOTO 1890
1870 Let A(Z,Y) = G*V(Z) - F*A(Z,Y)
1880 GOTO 1920
1890 Let H = A(Z,X)
1900 Let A(Z,X) = F*H + G*A(Z,Y)
1910 Let A(Z,Y) = G*H - F*A(Z,Y)
1920 NEXT Z
1930 Let A(X,Y) = 0
1940 NEXT Y
1950 NEXT X
```

Calculează suma pătratelor termenilor diagonali după
iterație și verifică terminarea

```
1960 Let U = 0
1970 FOR X = 1 TO P
1980 Let U = U + A(X,X)*A(X,X)
1990 NEXT X
2000 IF (1 - R/U) <= 1E-5 THEN GOTO 2050
2010 Let R = U
2020 GOTO 1950
2050 DIM K(P)
```

Ordonarea energiilor orbitalilor moleculari și a coefi-
cienților aferenți după valori crescătoare ale energiei

```
2060 DIM W(P)
2070 FOR X = 1 TO P
2080 Let W(X) = -A(X,X)
2090 IF ABS(W(X)) < 1E-3 THEN Let W(X) = 0
2100 FOR Y = 1 TO P
2110 IF ABS(C(X,Y)) < 1E-3 THEN Let C(X,Y) = 0
```

2120 NEXT Y

2130 NEXT X

Caută valoarea $B(X)$ mai mică decât prima valoare $B(1)$ și le ordonează

2140 FOR X = 1 TO P

2150 Let A = W(X)

2160 Let B = X

2170 FOR Y = X TO P

2180 IF W(Y) >= A THEN GOTO 2210

2190 Let A = W(Y)

2200 Let B = Y

2210 NEXT Y

2220 Let W(B) = W(X)

2230 Let W(X) = A

Schimbă coloanele cu coeficienții în mod corespunzător cu energia orbitalilor

2240 FOR Z = 1 TO P

2250 Let F(Z) = C(Z,B)

2260 Let C(Z,B) = C(Z,X)

2270 Let C(Z,X) = K(Z)

2280 NEXT Z

2290 NEXT X

2295 DIM A(P,P)

Calculează densități de sarcină și ordine de legătură

2300 FOR X = 1 TO P

2310 FOR Y = 1 TO X

2320 FOR Z = 1 TO P

2340 Let A(X,Y) = A(X,Y) + C(X,Z) * C(Y,Z) * O(Z)

2350 NEXT Z

2360 NEXT Y

2370 NEXT X

Calculează momentul dipol

2380 Let MX = 0

2390 Let MY = 0

2400 FOR X = 1 TO N

2410 Let MX = MX + S(2,X) * Q(X)

```
242o Let MY = MY + S(3,X)*Q(X)
243o NEXT X
244o Let MX = -4,8*MX
245o Let MY = -4o8*MY
246o Let M(I) = SQB (MX*MX + MY*MY)
247o Let A = 1
```

Verifică momentul dipol

```
2475 IF I < 3 THEN GOTO 249o
248o IF ABS (M(I) - M(A)) <= DM THEN GOTO 257o
2485 IF I = 2o THEN GOTO 257o
```

Corectează sarcinile cu sarcini

```
249o FOR X = 1 TO P
25oo Let Q(X) = S(8,X) - A(X,X)
251o NEXT X
252o FOR X = P + 1 TO N
253o Let Q(X) = I(X)
254o NEXT X
255o NEXT I
257o SLOW
2575 FOR X = 2 TO 2o
2573 PRINT X ; TAB 5 ; M(X)
2574 NEXT X
```

Redă rezultatele după încheierea calculului momentul dipol

```
2575 PRIN "I=" ; TAB 5 ; I
258o PRIN "MX=" ; TAB 5 ; MX
259o PRINT "MY=" ; TAB 5 ; MY
2595 PRINT "MT=" ; TAB 5 ; M(I)
2596 PRINT
26oo FOR X = 1 TO P
261o PRINT TAB 1 ; "E" ; TAB 4 ; X ; TAB 8 ; W(X)
262o FOR Y = 1 TO P
263o PRINT "C" ; TAB 2 ; X ; TAB 5 ; Y ; TAB 12 ; C(Y,X)
264o NEXT Y
265o NEXT X
2655 PRINT
266o FOR X = 1 TO P
267o FOR Y = 1 TO X
```

```
2680 IF A(X,Y) < 1E-2 THEN GOTO 2700
2690 PRINT D ; TAB 2 ; X ; TAB 5 ; Y ; TAB 8 ; A(X,Y)
2700 NEXT Y
2710 NEXT X
2715 PRINT
2720 Let SA = 0
2722 FOR X = 1 TO N
2725 Let SA = SA + Q(X)
2730 PRINT "S" ; TAB 2 ; TAB 5 ; Q(X)
2740 NEXT X
2745 PRINT
2747 PRINT "SA TOT=" ; TAB 8 ; SA
2748 PRINT
2750 Let EP I = 0
2760 FOR X = 1 TO P
2770 Let EP I = EP I - W(X) * Q(X)
2790 NEXT X
2790 PRINT "EPI=" ; TAB 6 ; EPI
2795 STOP
2800 PAST
2805 DIM U(P,P)
2810 FOR X = 1 TO P
2820 FOR Y = 1 TO P
2830 Let U(X,Y) = C(X,Y)
2840 NEXT Y
2850 NEXT X
2860 GOSUB 10

Recalculează matricea electronegativității atomilor

2870 DIM V(P)
2880 FOR X = 1 TO P
2890 Let A = S(1,X)
2900 Let V(X) = C(4,A) + C(5,A) * Q(X) + C(6,A) * Q(X) * Q(X)
2910 NEXT X
2920 DIM W(P)
```

Calculează electronegativitatea orbitală

```
2940 FOR X = 1 TO P
2950 FOR Y = 1 TO P
2960 Let W(X) = W(X) + U(Y,X) * V(Y,X) * V(Y)
2980 NEXT Y
2990 NEXT X
3000 SLOW
3005 PRINT TAB 5 ; "ORB" ; TAB 10 ; "ELNEG"
3007 Let SE = 0
3010 FOR X = 1 TO P
3020 PRINT TAB 5 ; X ; TAB 10 ; W(X)
3022 Let SE = SE + W(X) * O(X)
3030 NEXT X
3040 PRINT "SELNEG=" ; TAB 9 ; SE
```

Tipărește coordonatele atomilor

```
3080 FOR X = 1 TO N
3090 PRINT TAB 4, X
3100 PRINT S (2, X)
3110 PRINT S (3, X)
3120 NEXT X
```