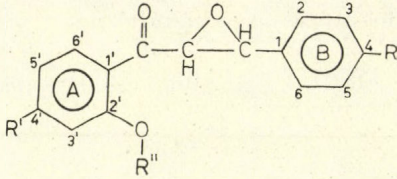


Flavonoidok és modellvegyületeik infravörös spektroszkópiai vizsgálata, V.*

4- és 4'-monoszubsztituált, illetve 2'-benziloxi-4-szubsztituált kalkon-epoxidok infravörös spektroszkópiai vizsgálata**

DINYA ZOLTÁN, LITKEI GYÖRGY, BOGNÁR REZSŐ és MÁTYÁS GYÖNGY

Korábban beszámoltunk a B-gyűrűben szubsztituált 2'-OR'' védőcsoportot



tartalmazó kalkon-epoxidok savas közegben lejátszódó kémiai átalakításairól¹. Megállapítottuk, hogy a B-gyűrű 4-R szubsztituenseinek elektromegnegativitásától függően, a különböző epoxidok sósavas éterrel, illetve bór-trifluorid-éteráttal flavanon-3-olt vagy klórhidrint, illetve izoflavont vagy flavanon-3-olt adnak. A preparatív vizsgálatok eredménye szerint a reakció irányát a 4-R által determinált töltésseloszlás határozza meg. Ezen vegyületek töltésseloszlására vonatkozó kvantumkémiai számításaink folyamatban vannak. Az elméleti számítások mellett szükségesnek látszik a kérdést fizikai módszerekkel is megvizsgálni. Legalkalmasabbnak bizonyult a szubsztituenshatások vizsgálatára az infravörös spektroszkópia, miután az NMR-spektrumok nem tükrözik a karbonilcsoport körüli töltéssűrűség-változást. A kalkon-epoxidok infravörös spektroszkópiai vizsgálatáról számos szerző beszámolt^{2a, b, c, d}. A vizsgálatok elsősorban a karbonil-vegyértékrezgési (továbbiakban $\nu_{C=O}$) sáv tanulmányozására irányultak. Nem vizsgálták azonban, hogy a 2'-OR'' csoport szterikus hatása hogyan befolyásolja a konjugációs viszonyokat és az oxirángyűrű karakterisztikus sávjainak megjelenését. Ezért szükségesnek látszott a vegyületsorozat részletes spektroszkópiás vizsgálata.

Kísérleti rész

A vegyületeket a megfelelő kalkonokból lúgos hidrogén-peroxidos oxidációval állítottuk elő^{1, 3}. Valamennyi vizsgált vegyület *transz*-konfigurációjú volt, amit az NMR-vizsgálatok igazoltak.

* IV. közlemény: Z. Dinya and Gy. Litkei: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., megjelenés alatt.

** Elhangzott előadás: Vegyészkonferencia 1971. aug. 30 – szept. 1. Debrecen.

¹ Gy. Litkei, R. Bognár and Z. Dinya: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 71. 401. 1972.

^{2a} N. H. Cromwell and G. V. Hudson: J. Amer. Chem. Soc., 75. 872. 1953. — ^b N. H. Cromwell and R. A. Setterquist: J. Amer. Chem. Soc., 76. 5752. 1954. — ^c N. H. Cromwell, R. E. Bambury and I. L. Adelfang: J. Amer. Chem. Soc., 82. 4241. 1960. — ^d N. H. Cromwell, F. H. Schumacher and I. L. Adelfang: J. Amer. Chem. Soc., 83. 974. 1961.

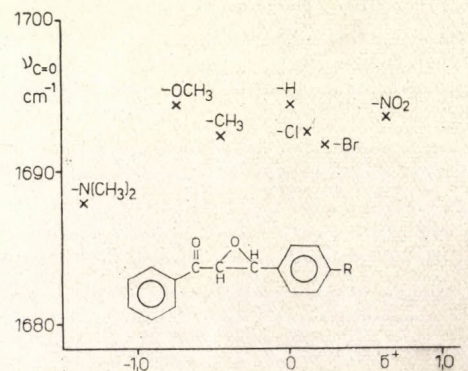
³ R. Bognár and Gy. Litkei: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 67. 83. 1971.

Az infravörös felvételeket Zeiss UR-10 W spektrofotométerrel KBr-tablettában illetve szén-tetrakloridos oldatok alkalmazásával ($c = 0,05 \text{ mól/dm}^3 - 0,3 \text{ mól/dm}^3$ $d = 0,1 - 0,5 \text{ mm}$) készítettük. Mérési pontosság: $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

A vizsgálati eredmények értékelése

a) A $\nu_{C=O}$ sávok vizsgálata

Sohár és Sipos⁴ a 4-, illetve 4'-monoszubsztituált kalkon-epoxidok konfigurációjának vizsgálatánál lineáris összefüggést említ a karbonilcsoport vegyértékrezgésének hullámszámértéke s a szubsztituensek elektronaffinitása között. A 4'-R esetben (2'-OR'' = H) valóban fellépő összefüggés az A-gyűrű 4'-helyzetű szubsztituenseinek elektromegnegativitása és a $\nu_{C=O}$, illetve a $\nu_{Ar-C(O)}$ értékek között várható, mivel a molekulának ez a része szerkezetileg azonos a megfelelő acetofenon, illetve kalkon hasonló egységével, melyeknél ezeket az összefüggéseket kimutatták^{5a-f}. A B-gyűrű 4-R szubsztituenseinek esetében a $\nu_{Ar-C(O)}$ értéke az 1200–1300 cm^{-1} -es tartományban a felvételi hibahatáron kívül nem változik a szubsztituensek elektromegnegativitásával. A KBr-felvételeken mért $\nu_{C=O}$ értékeket ábrázolva (1. ábra) a σ^+ függvényében⁶ látható, hogy nem kaptunk lineáris összefüggést. Ez, összhangban Cromwell és munkatársai² vizsgálataival azt mutatja, hogy szilárd



1. ábra

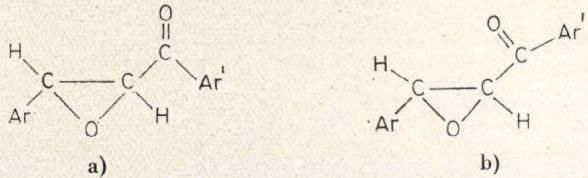
A $\nu_{C=O}$ értékeinek függése a σ^+ -tól 4-R esetben (KBr)

⁴ P. Sohár and Gy. Sipos: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 67. 365. 1968.

^{5a} R. N. Jones, W. F. Ferber and W. A. Mueller: Can. J. Chem., 35. 505. 1967. — ^b Z. Dinya and S. Szabó: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 72. 65. 1972. — ^c S. V. Tsukerman, L. A. Kutylja, V. F. Lavrusin i M. T. Nguyen: Zs. Fiz. Him., 42. 1930. 1938. — ^d A. Perjessy: Chim. Zvesti, 23. 441. 1969. — ^e N. L. Silver and D. V. Boykin: J. Org. Chem., 35. 759. 1970. — ^f Dinya Z. és Bognár R.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., 37. 1. 1972.

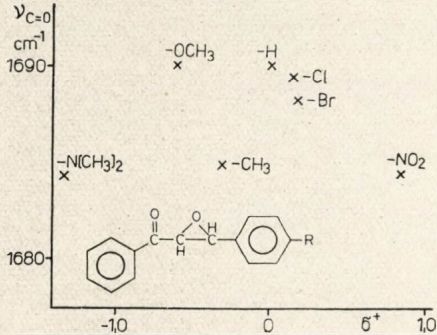
⁶ C. G. Swain and E. C. Lupton: J. Amer. Chem. Soc., 90. 4329. 1968.

állapotban a *transz*-kalkon-epoxidok a nem konjugált *gauche* [2. a) ábra] formában vannak, a B aromás gyűrű része a konjugált rendszernek, de a szubsztituens már nem. Az általános feltétele a háromtagú gyűrűs rendszer és a $\nu_{C=O}$ konjugációjának, hogy az aroil rendszer síkja közel merőleges legyen a háromtagú gyűrűs síkjára, vagyis a kapcsolódó csoportok P_{π} -pályáinak tengelyei közel párhuzamosak legyenek a háromtagú gyűrűk síkjával és közel szimmetrikus elrendeződésűek legyenek a *bent bond* kötésekkel^{2, 7}.



2. ábra
Kalkon-epoxidok rotációs izomerei

A *transz*-kalkon-epoxidok oldatokban kettős $\nu_{C=O}$ sávot adnak, ami egy konformer egyensúllyal értelmezhető². Cromwell és munkatársai² a nagyobb frekvenciájú és intenzívebb sávot az ún. *gauche* [2. a) ábra] a kisebb frekvenciájút az ún. *ciszoid* [2. b) ábra] rotációs izomerhez rendelik. Az utóbbi izomer a konjugált forma. Ha a CCl_4 felvételeinkben jelentkező kettős $\nu_{C=O}$ sáv közül a nagyobb frekvenciájú hullámszámértékeit ábrázoljuk a 4-R σ^+ értékeinek függvényében, a 3. ábrát kapjuk. A szilárd állapotban mért értékek-



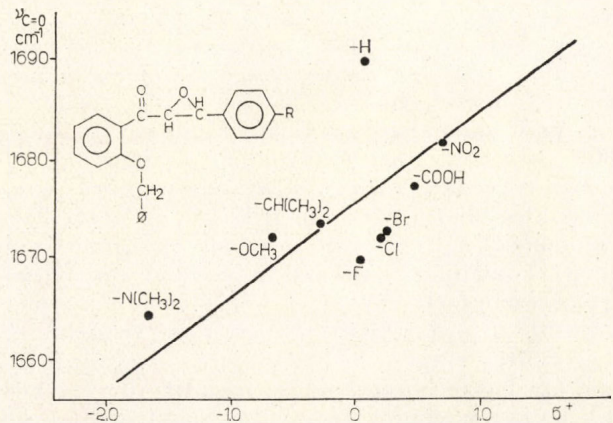
3. ábra
A $\nu_{C=O}$ értékeinek függése σ^+ -tól 4-R esetben (CCl_4)

hez hasonlóan (1. ábra) jellegtelen elosztást kaptunk. Ez a tény is alátámasztja Cromwell és munkatársai azon feltételezését, hogy ez a sáv a nem konjugált *gauche* formához [2. a) ábra] tartozik.

Vizsgálataink szerint — ellentétben Cromwell és munkatársai² megállapításával — az kisebb frekvenciájú és konjugált *ciszoid* formához tartozó $\nu_{C=O}$ sáv viselkedését a szubsztituensek elektromegnegativitásától függően egyértelműen nem sikerült kimutatni. Ugyanis ez a sáv gyakran mint egy „váll” jelentkezik, s így helyzetét megállapítani — figyelembe véve az effektusok igen kicsiny voltát — megbízható pontossággal nem tudtuk.

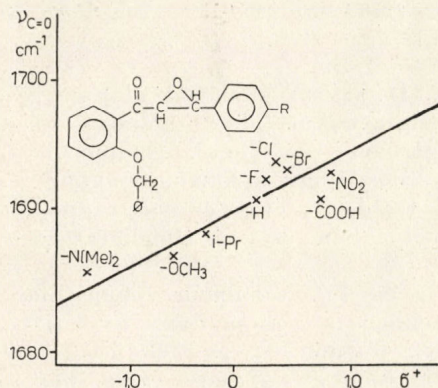
⁷ N. H. Cromwell and M. A. Graff: J. Org. Chem., 17, 414. 1962.

Más eredményt kaptunk a nagy térkitöltésű 2'-OR" jelenlétében. Ha a 2'-helyzetben benziloxi-csoport van, akkor a B-gyűrű 4-R szubsztituenseinél mért $\nu_{C=O}$ értékek a σ^+ függvényében KBr-felvételeknél a 4. ábrát adták.



4. ábra
A $\nu_{C=O}$ értékeinek függése a σ^+ -tól 2'-benziloxi-4-R esetben (KBr)

Megállapítható, hogy a mért $\nu_{C=O}$ értékek a szubsztituensek növekvő elektronaffinitásával lineárisan növekvő tendenciájú összefüggést mutatnak. — CCl_4 -oldatokban a 2'-benziloxi-4-R-származékok egyetlen $\nu_{C=O}$ sávot adnak, amelyeket a σ^+ függvényében ábrázolva lineáris összefüggést kaptunk (5. ábra).



5. ábra
A $\nu_{C=O}$ értékeinek függése a σ^+ -tól 2'-benziloxi-4-R esetben (CCl_4)

A vizsgálati eredmények alapján az észlelt sajátosságok úgy értelmezhetők, hogy a 2'-benziloxi-csoport szterikus hatása miatt ezek a vegyületek már szilárd formában is a konjugált „*ciszoid*” konformációban léteznek. Ugyanezen szterikus hatások miatt oldatban is csak az egyik — konjugált — konformer van jelen, tehát konformer-egyensúly nem alakul ki.

Ezek az összefüggések is azt mutatják, hogy az oxirángyűrű megfelelő feltételek esetén továbbítja a konjugációs effektusokat, befolyásolja a molekula elektroneloszlását, illetve reakciókészségét összhangban a preparatív kísérleti eredményeinkkel¹.

Hasonló megállapításokat eredményeztek a legutóbbi időben elvégzett NMR-vizsgálatok is^{4, 8}.

b) Az oxirángyűrű karakterisztikus sávjainak vizsgálata

A kalkon-epoxidok oxirángyűrűje jellemző sávjainak szisztematikus vizsgálatáról eddig még nem számoltak be.

Az irodalomban^{9a-g} 1200–1300 cm⁻¹, illetve 800–910 cm⁻¹ tartományokban asszignálnak jellemző sávokat, melyeket az oxirángyűrű szimmetrikus, illetve aszimmetrikus $\nu_{C=O}$ rezgéséhez rendelnek^{9c, d}. Helyesebb azonban az újabb eredmények alapján^{9f, g} ezeket a sávokat az oxirángyűrű szimmetrikus [$\nu_{s(gyűrű)}$], illetve aszimmetrikus [$\nu_{as(gyűrű)}$] vegyértékrezgéséhez rendelni. A $\nu_{s(gyűrű)}$ rezgést a szerzők^{9f, g} az oxirángyűrű ún. „lélegzős” rezgésének tekintik lényegében. (A kalkon-epoxidok infravörös spektrumaira vonatkozóan találunk néhány asszignációt az említett tartományokban^{10a-c}.)

A kalkon-epoxidok oxirángyűrűjének vizsgálatára Bomstein¹¹, ún. „jód-komplexos” módszerét alkalmaztuk. A transz-kalkon-epoxidokra az I. táblázatban közölt sáv tartományokat találtuk jellemzőnek.

I. táblázat

| I. cm ⁻¹ | II. cm ⁻¹ | III. cm ⁻¹ | IV. cm ⁻¹ | V. cm ⁻¹ |
|---------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|---------------------|
| 1400 ± 10 | 1230 ± 20 | 890 ± 15 | 790 ± 15 | 590 ± 20 |

A II. és III. sáv az analógiák alapján az oxirángyűrű szimmetrikus, illetve aszimmetrikus vegyértékrezgéséhez rendelhető. (Felmerülhet azonban a kérdés, hogy a kalkon-epoxidok esetében nem helyesebb-e ezeket csoportrezgésekhez rendelni, melyekben ezek a meghatározó komponensek?)

Az I. és IV. tartományokban más típusú vegyületekben is asszignáltak sávokat^{9b, 10b}. Az I. sáv eredetét illetően egyértelmű bizonyítékaink nincsenek, feltehetően csatolt rezgéshez tartozik. A IV. és V. sávok (az irodalom^{9f, g} alapján) az

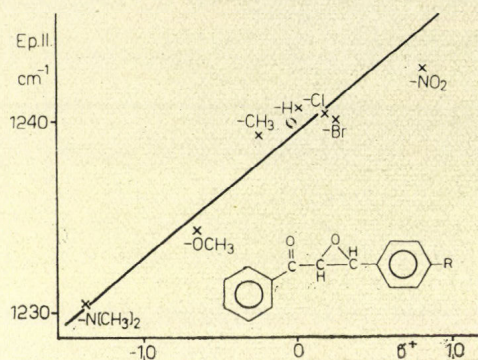
⁸ A. B. Turner, R. E. Lutz, N. S. McFarlane and D. W. Boykin: J. Org. Chem., 36. 1107. 1971.

^{9a} J. E. Field, J. O. Cole and D. E. Woodford.: J. Chem. Phys., 18. 1298. 1950. — ^b O. Schreve, M. Heether, H. Knight and D. Swern: Anal. Chem., 23. 277. 1951. — ^c G. M. Barrow and S. Searles: J. Amer. Chem. Soc., 75. 1175. 1953. — ^d C. N. R. Rao: Chem. Appl. IR Spectroscopy. AP. NY. 1963. — ^e L. J. Bellamy: The IR spectra of Complex Molecules. Methuen Ltd. London, 1962. — ^f M. C. Tobin: Spectr. Acta, 16. 1108. 1960. — ^g H. A. Szymanski: Interpreted IR Spectra Vol. 3. Plenum, N. N. 1967.

^{10a} Bognár R. és Stefanovszky J.: Magy. Kém. Folyóirat, 68. 296. 1962. — ^b J. Chopin et P. Durual: Bull. Soc. Chim. France, 851. 1965. — ^c B. L. Verma and M. M. Bokadia: J. Ind. Chem. Soc., 42. 399. 1965. — ^d V. F. Beljaev, A. I. Abraszevics i V. P. Prokopovics: Zs. Org. Him., 6. 1647. 1968. — ^e V. F. Beljaev i A. I. Abraszevics: Zs. Org. Him., 7. 352. 1969.

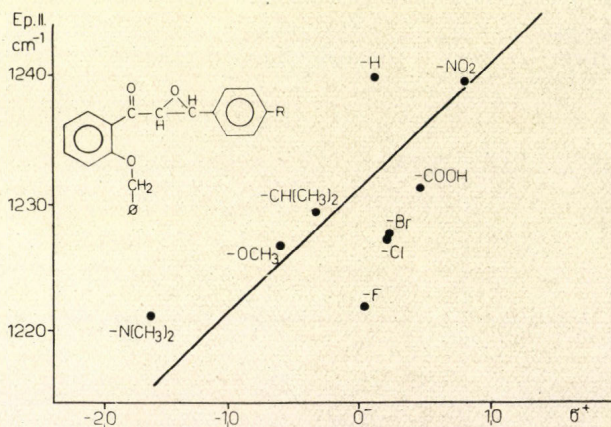
¹¹ I. Bomstein: Anal. Chem., 30. 544. 1959.

oxirángyűrű deformációs rezgéséhez tartoznak. A vizsgálatunk szerint a B-gyűrű 4-R szubsztituensei karakterisztikusan befolyásolják a II. és III. sáv megjelenését. A többi sáv esetében jellemző sajátosságokat nem tapasztaltunk. Az A-gyűrű 4'-R szubsztituensei gyakorlatilag nem befolyásolják az oxirángyűrű jellemző sávjainak megjelenését. A 4-R, illetve a 2'-benziloxi-4-R szubsztituált vegyületek II. sávjának hullámszámértékeit a σ^+ függvényében ábrázoltuk (6., illetve 7. ábra). Látható, hogy mindkét esetben a növekvő elektronegativitással nő a sáv hullámszámértéke.



6. ábra

A $\nu_{s(gyűrű)(II)}$ sáv hullámszámértékének σ^+ függése 4-R esetben (CCl₄)



7. ábra

A $\nu_{s(gyűrű)(II)}$ sáv hullámszámértékének σ^+ függése 2'-benziloxi-4-R esetben (CCl₄)

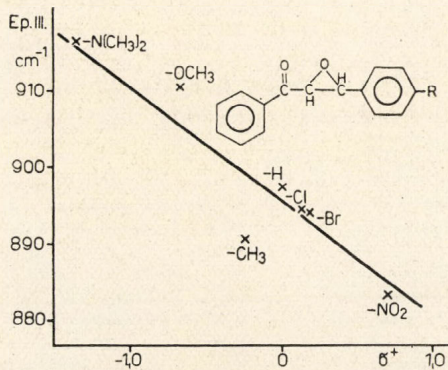
A $\nu_{as(gyűrű)(III)}$ sávnál hasonló összefüggéseket kaptunk (8. és 9. ábra).

A $\nu_{as(gyűrű)(III)}$ sáv esetében csökkenő, az előbbiekkal ellentétes jellegű lineáris összefüggéseket kaptunk. A jelenségek értelmezésekor figyelembe vettük a háromtagú gyűrű kötéseinek ún. bent bond típusát^{7, 12a, b, c} valamint azt, hogy kvantummechanikai számítások szerint az elektronsűrűség a gyűrű külső szélén a maximális, belül pedig a legkisebb^{13a, b, c}. Így a B-gyűrű

^{12a} A. D. Walsh: Nature, 159. 165. 712. 1947. — ^b C. A. Coulson and W. E. Moffitt: J. Chim. Phys., 15. 151. 1947. — ^c C. A. Coulson and T. H. Goodwin: J. Chem. Soc., 1962. 2851.

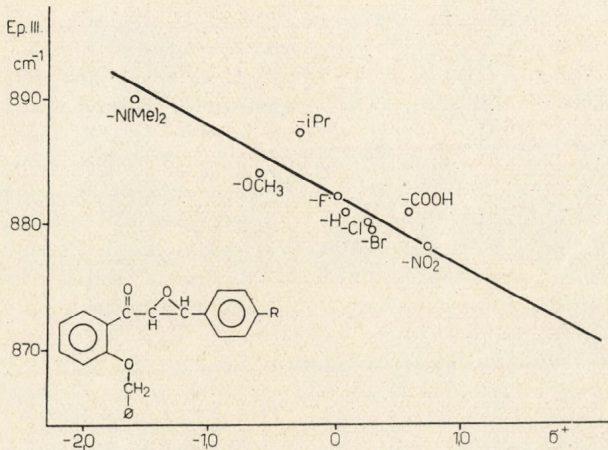
^{13a} R. E. Parker and N. S. Isaacs: Chem. Rev., 59. 737. 1959. — ^b A. A. Frost and R. A. Rouse: J. Amer. Chem. Soc., 90. 1965. 1968. — ^c D. T. Clark: Teor. Chim. Acta (Berlin), 10. 111. 1968.

szubsztituensének növekvő elektronszívásakor lecsökken az O körüli töltéssűrűség, a magános elektronpárok is mintegy „behúzódnak” a gyűrűbe, vagyis bizonyos jelleggel kötő karaktert vesznek fel. Az oxirángyűrű $\nu_{s(\text{gyűrű})}(\text{II})$, $\nu_{as(\text{gyűrű})}(\text{III})$ rezgései a 10. ábrával szemléltethető¹⁴ (10. ábra).



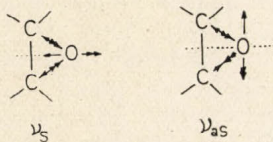
8. ábra

A $\nu_{as(\text{gyűrű})}(\text{III})$ sáv hullámszámértékeinek σ^+ függése 4-R esetben (CCl_4)



9. ábra

A $\nu_{as(\text{gyűrű})}(\text{III})$ sáv hullámszámértékeinek σ^+ függése 2'-benziloxi-4-R esetben (CCl_4)



10. ábra

Az oxirángyűrű $\nu_{s(\text{gyűrű})}(\text{II})$ és $\nu_{as(\text{gyűrű})}(\text{III})$ rezgései

Ha a 4-R szubsztituens-elektronszívás miatt megnő a gyűrűben az elektronsűrűség, a $\nu_{s(\text{gyűrű})}(\text{II})$ rezgésben — amely lényegében egy ún. „lélegző” rezgés — megnő a mozgást akadályozó erő, azaz a rezgés frekvenciája.

A $\nu_{as(\text{gyűrű})}(\text{III})$ esetében — az oxigénatom mozgásirányára nézve ugyanis lecsökken az elektronsűrűség — lecsökken a mozgást akadályozó erő, azaz a rezgés frekvenciájának a növekvő σ^+ értékkel csökkennie kell. Ezeket a feltételezéseinket a korábban bemutatott összefüggések (6., 7., 8. és 9. ábra) kielégítik.

Összefoglalás

A szerzők infravörös vizsgálatokkal megállapították, hogy a kalkon-epoxidok B-gyűrűjének 4-R szubsztituenshatásait az oxirán gyűrű megfelelő szterikus körülmények között továbbítja a C = O csoport felé. 2'-benziloxi-4-R kalkon-epoxidok szilárd és oldott állapotban is a konjugált *cisoid* konformációban léteznek.

Vizsgálták a kalkon-epoxidok oxirángyűrűjéhez rendelhető karakterisztikus sávokat. Ellentétes jellegű lineáris összefüggéseket találtak az 1200 – 1250 illetve a 870 – 900 cm^{-1} -es sáv tartományok sávjainak hullámszámértékei s a szubsztituens elektronegativitása között. Az észlelt összefüggéseket elméleti úton értelmezték.

Infrared spectroscopic investigations of flavonoids and their model compounds, V. Infrared study of 4- and 4'-substituted and 2'-benzyloxy-4-substituted chalcone epoxides. Z. Dinya, Gy. Lütkei, R. Bognár and Gy. Mátyás

IR spectroscopic evidence shows that substituent effects in the B-ring of chalcone epoxides are transmitted to the carbonyl group by the oxirane ring when proper steric requirements are fulfilled. 2'-Benzyloxy-4-R-chalcone epoxides exist in a conjugated „*cisoid*” conformation in both solution and the solid phase. The characteristic absorption bands of the oxirane ring of the chalcone epoxides have also been investigated. The wave number values increase in the 1200 – 1250 cm^{-1} and decrease in the 870 – 900 cm^{-1} regions with increasing electronegativity. A theoretical interpretation of the experimental results is given.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1972. II. 14.

¹⁴ Hs. Günthard: Helv. Chim. Acta, 1950. 1809.