

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ХРОМОФОРА α, β -НЕПРЕДЕЛЬНОЙ АЗОГРУППЫ

О. В. Свердлова, Н. В. Спевак и К. Н. Зеленин

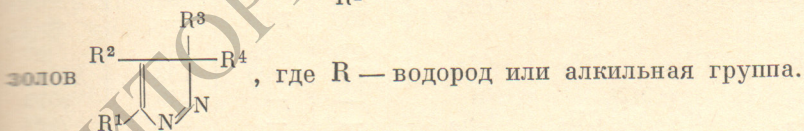
Изучено влияние растворителя и заместителей на поглощение α, β -непредельной азогруппы в ультрафиолетовой области. При $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходе происходит увеличение дипольного момента молекулы, смещение электронной плотности в направлении азогруппы, а при $n \rightarrow \pi^*$ -переходе — его уменьшение. Электронные спектры надежно доказывают s-транс-анти-конфигурацию 1,2-диазациенов-1,3.

Подробное исследование проявления межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий в электронных спектрах молекул дает возможность достаточно полно характеризовать поглощающие группы с точки зрения их строения в основном и возбужденном состояниях.

Мы исследовали характеристики хромофора $-\dot{N}=\dot{N}-C=C<$, представляющего интерес как одна из простейших систем, содержащих сопряженные связи и n -электроны.

В настоящее время опубликовано большое число работ, посвященных α, β -непредельным азосоединениям [1-3], однако спектральные данные использовались только в целях идентификации.

Мы обратились к простейшим представителям 1,2-диазациенов-1,3 общей формулы $R^1-N=N-C=C$ и их циклических аналогов (3Н)-пиролов



В табл. 1 и 2 представлены данные о положении максимумов полос поглощения и коэффициентах экстинкции в различных растворителях ряда соединений (для I—XIII, XVIII, полученные нами, для XIV—XVII, XIX, заимствованные из литературных источников).

Спектры в области 200—500 нм получены на спектрофотометрах СФД-2 и Perkin—Elmer 402. Использованы растворы концентрации $\sim 10^{-2}$ и 10^{-4} моль/л в спектрально чистых растворителях, толщина слоя от $2 \cdot 10^{-2}$ до 1 см, для паров — 10 см. Препараты I—XIII, XVIII синтезированы по методикам [4-7], чистота препаратов контролировалась методом ГЖХ.

α, β -Непредельные азосоединения являются изоэлектронными аналогами сопряженных диеновых и α, β -непредельных карбонильных соединений, их отличительной характеристикой является наличие электронов свободных пар у смежных атомов азота. Взаимодействие этих электронов приводит к двум молекулярным орбиталям с различной энергией, одна из которых соответствует симметричной комбинации орбиталей неподелен-

Таблица 1
Характеристики электронных полос поглощения 1,2-диазиденов-1,3
и (3Н)-пиразолов

Номер вещества	$\begin{array}{c} R^1-N=N \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad C=C \\ \quad \quad \quad / \\ R^2 \quad \quad R^3 \end{array}$				Растворитель			
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	н.-гексан		этанол	
					λ, нм	ε, л/ МОЛЬ·СМ	λ, нм	ε, л/ МОЛЬ·СМ
I	C ₂ H ₅	H	H	H	393 222	25 6150	388 224	30 6500
II	н.-C ₃ H ₇	H	H	H	398 221	40 11100	392 227	45 9300
III	C ₃ H ₇	H	H	H	395 223	40 11500	390 225	40 8750
IV *	C ₃ H ₇	H	H (CH ₃)	CH ₃ (H)	386 233	45 13050	375 242	65 12500
IVa	C ₃ H ₇	H	CH ₃	H	387 232	50 16110	377 242	67 14400
V	C ₃ H ₇	H	CH ₃	CH ₃	395 250	65 15800	385 254	70 11900
VI *	C ₂ H ₅	H	H (C ₂ H ₅)	(C ₂ H ₅) H	388 235	45 15300	— —	— —
VII	CH ₃	CH ₃	H	H	395 230	45 9800	390 234 232 ^[11]	45 55 7700 6060
VIII	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	397 231	45 8800	392 235	40 9000
IX	C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	400 232	50 10800	— —	— —
X	C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	397 232	50 8500	393 236	50 9800
XI	C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	406 230	55 13000	403 231	50 7750
XII *	C ₃ H ₇	CH ₃	H (CH ₃)	CH ₃ (H)	391 243	50 10500	— —	— —
XIIa	C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	H	390 242	70 8300	— —	— —
XIIб	C ₃ H ₇	CH ₃	H	CH ₃	402 250	50 7800	— —	— —
XIII	C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃	400 258	85 18800	398 263	95 13750
XIV ^[11]	CH ₃	(CH ₂) ₄	H	H	—	—	249	9570
XV ^[11]	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	—	—	252	7490
XVI ^[11]	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	—	—	262	7240
XVII ^[11]	CH ₃	CH ₃	(CH ₃)H	H (CH ₃)	—	—	249	8300
XVIII					359 248	230 2350	345 257 257 ^[7]	210 2200 270 2250
XIX ^[7]					— —	— —	347 272	300 2950

* Смесь изомеров.

Таблица 2

Положение длинноволновой полосы метилизопропенилдиимида (VII) в различных растворителях

Растворитель	λ_{\max} , нм	ϵ_{\max} , л/моль·см
Пары	390	45
н.-Гексан	395	45
Четыреххлористый углерод	396	50
Изопропиловый спирт	392	45
Этиловый спирт	390	50
Диметилформамид	394	50
Ацетонитрил	394	44
Диметилсульфоксид	394	50
Смесь воды и этилового спирта $d_4^{20}=0.945$	382	50
Хлороформ	390	45

ных пар соседних атомов азота, вторая — антисимметричной. В зависимости от конфигурации молекул (цис- или транс-замещения азогруппы) могут быть разрешены переходы с первого или второго уровня на вакантный π^* -уровень [10]. Следует ожидать в близкой ультрафиолетовой области полос, соответствующих $n \rightarrow \pi^*$ - и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам.

Спектры исследуемых веществ характеризуются двумя широкими (с полушириной порядка 5000 см^{-1}) бесструктурными полосами. Интенсивная коротковолновая полоса по положению и интенсивности напоминает $\pi \rightarrow \pi^*$ -полосу диенов и α, β -непредельных карбонильных соединений, длинноволновая, по-видимому, является $n \rightarrow \pi^*$ -полосой.

Отнесение полос мы проводили на основании изучения влияния растворителя на их положение в спектре.

Согласно теории универсальных межмолекулярных взаимодействий [8], смещение полос поглощения может быть приближенно выражено формулой

$$\nu_{\text{раств.}} - \nu_{\text{газ}} = C_1 \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} - \frac{r n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} + B \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (1)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость растворителя; n — его показатель преломления; C_1 и B — константы, характеризующие поглощающую молекулу

$$C_1 = \frac{2\mu_g (\mu_g - \mu_e \cos \varphi)}{hcr^3},$$

где μ_g и μ_e — дипольные моменты поглощающей молекулы в основном и возбужденном состояниях соответственно, φ — угол между их направлениями, r — вандерваальсовский радиус молекулы.

Образование водородной связи (специфическое взаимодействие) связывает неподеленные пары электронов и приводит к смещению в коротковолновую сторону полос, соответствующих $n \rightarrow \pi^*$ -переходам. Полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов под действием водородной связи могут смешаться как в длинноволновую, так и в коротковолновую сторону, в зависимости от того, акцептором или донором протона является поглощающая молекула [9].

Положение коротковолновой полосы в спектре алифатического α, β -непредельного азосоединения и ее интенсивность (λ_{\max} 230 нм, ϵ_{\max} 10000 л/моль·см) близки полосе $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода диеновых (λ_{\max} 220 нм, ϵ_{\max} 20000 моль·см) и α, β -непредельных карбонильных соединений (λ_{\max} 230 нм, ϵ_{\max} 40000 л/моль·см). При переходе от гексанового раствора к спиртовому эта полоса смещается в длинноволновую сторону в пределах 700—900 см^{-1} у α, β -ненасыщенных кетонов, ~500 см^{-1} у диенов и 400—800 см^{-1}

у α, β -непредельных азосоединений. Отсюда полосу при 230 нм в 1,2-диазадиенах-1,3 можно отнести к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу.

Применение формулы (1) к полосе вещества I дает возможность оценить изменение дипольного момента молекулы при возбуждении, а именно он увеличивается от 0.5 ± 0.1 до $3 \pm 1 D$, если принять $r^3 = 50 \text{ \AA}^3$. Куб вандерваальсовского радиуса рассчитывается из значений плотности и молекулярного веса вещества, дипольный момент в основном состоянии определен вторым методом Дебая в гексановом растворе.

Длинноволновая полоса была исследована в парах и большом числе различных растворителей полярных, неполярных, протонодонорных и непротонодонорных. В табл. 2 приведены данные для вещества VII, смещения полос всех соединений однотипны. По положению ($\lambda_{\max} = 390 \text{ нм}$) и интенсивности ($\epsilon_{\max} \approx 50$) эту полосу можно отнести к $n \rightarrow \pi^*$ -переходу по аналогии со спектрами предельных азосоединений [10], где $\lambda_{\max} = 360 \text{ нм}$, $\epsilon_{\max} = 20$. Смещение в длинноволновую сторону на 40 нм (2500 см^{-1}) свидетельствует о понижении нижнего вакантного π^* -уровня. Если предположить, что положение n -уровней мало меняется при сопряжении, эта величина согласуется со смещением $\pi \rightarrow \pi^*$ -полосы при переходе от этиленовых к диеновым соединениям на 5000 см^{-1} , которое определяется как понижением верхнего уровня, так и повышением нижнего, т. е. его величина должна быть в два раза больше.

Отнесение полосы к $n \rightarrow \pi^*$ -переходу подтверждается сдвигом ее в коротковолновую сторону при переходе от гексанового раствора к спиртовому и водному за счет образования водородной связи, о наличии которой свидетельствуют ИК спектры. В то же время смещение полосы в зависимости от диэлектрических свойств растворителя дает возможность оценить изменение электронной плотности при возбуждении молекулы. Обработка данных для апротонных растворителей, приведенных в табл. 2, при помощи формулы (1) приводит к значению $\mu_e = 0 \pm 0.1 D$. Это означает, что при возбуждении дипольный момент молекулы уменьшается и даже меняет знак, т. е. при $n \rightarrow \pi^*$ -переходе электронная плотность смещается от азогруппы к связи C=C. Коэффициент B в формуле (1) определяется величиной дисперсионных, индукционных и динамических взаимодействий [8]. Предположив, что дисперсионные взаимодействия являются преобладающими, поскольку полоса малоинтенсивна и дипольный момент молекулы при возбуждении меняется незначительно, можно оценить изменение поляризуемости молекулы при переходе в возбужденное состояние. Оно составляет $\sim 10 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Поляризуемость молекулы вещества VII в основном состоянии, рассчитанная по значению молекулярной рефракции, составляет $110 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Следовательно, при возбуждении она увеличивается в пределах всего 10%.

Полосы растворов в воде, этиловом и изопропиловом спиртах смещены в коротковолновую сторону на 800, 250 и 200 см^{-1} соответственно относительно положения, определяемого формулой (1) с константами, вычисленными для апротонных растворителей. Естественно предположить, что этот сдвиг определяется водородной связью, приближенно характеризующая разность энергии водородной связи для невозбужденной и возбужденной молекулы диметида с водой и спиртом.

Приведенные в табл. 1 данные дают возможность оценить влияние алкильных заместителей на хромофор $-\dot{N}=\dot{N}-C=C-$. Полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода практически не зависит от размеров заместителя при азоте и находится в гексановом растворе при $222 \pm 1 \text{ нм}$. Введение любого алкильного заместителя в C=C группу в α положение к азогруппе (R^2) смещает эту полосу в длинноволновую сторону на 9 нм до $231 \pm 1 \text{ нм}$. Мы располагали двумя дизамещенными соединениями, представляющими собой смесь изомеров цис- и транс- β -замещенных по отношению к N=N связи. В этих соединениях полоса смещена в длинноволновую сторону на $12 \pm 1 \text{ нм}$. В трехзамещенных 1,2-диаза-диенах-1,3 положение полосы зависит от конфигурации при двойной связи. Заместитель, находящийся в цис-положении к азогруппе (R^4), смещает полосу на 20 нм, в транс-положе-

230 нм в 1,2-

возможность оце-
ценки, а именно
 $\lambda^3 = 50 \text{ \AA}^3$. Куб
и плотности и
ном состоянии
е.

большом числе
нодонорных и
ства VII, сме-
($\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ нм}$)
 $\rightarrow \pi^*$ -переходу
де $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ нм}$,
 2500 см^{-1}) сви-
е. Если предпо-
пряжении, эта
переходе от эти-
ределяется как
е, т. е. его ве-

сдвигом ее
створа к спир-
наличия кото-
е полосы в за-
возможность
ии молекулы.
ных в табл. 2,
Это означает,
дается и даже
сть смещается
определяется
их взаимодей-
вия являются
льный момент
жно оценить
денное состоя-
улы вещества
улярной реф-
буждении она

ртах смещены
ственно отно-
тами, вычис-
оложить, что
характеризуя
возбужденной

ить влияние
лоса $\pi \rightarrow \pi^*$ -
при азоте и
бого алкиль-
(R³) смещает
Мы распола-
с собой смесь
вязи. В этих
а $12 \pm 1 \text{ нм}$.
сы зависит
дийся в цис-
анс-положе-

нии (R³) на 10 нм.¹ Наконец, введение четвертого заместителя сдвигает полосу еще на 10 нм в длинноволновую сторону. Таким образом, влияние заместителя на положение $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода характеризуется следующими инкрементами: R² — 10 нм, R³ — 10 нм, R⁴ — 20 нм.

Полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода более чувствительна к заместителю при атоме азота, смещаясь в длинноволновую сторону при увеличении молекулярного веса заместителя. Сдвиг составляет 5 нм при переходе от этильной к изопропильной группе (I, II) и 10 нм при переходе от метильной группы к трет.-бутильной (VII—XI). При введении CH₃-группы в α -положение полоса смещается в длинноволновую сторону в пределах 2—3 нм. Введение алкильного радикала в транс- β -положение относительно азогруппы приводит полосу к коротковолновому сдвигу на 8—10 нм, в цис- β -положение (R⁴) к длинноволновому на 5—10 нм.

Соединения циклического строения, имеющие цис-замещенную азогруппу (3H-пиразолы), имеют спектр, качественно отличный от спектра алифатических соединений. Полоса $n \rightarrow \pi^*$ смещена в коротковолновую сторону ($\Delta\lambda \sim 50 \text{ нм}$) и интенсивнее примерно в 5 раз, $\pi \rightarrow \pi^*$ -полоса значительно менее интенсивна (в 5 раз) и смещена на 10 нм в длинноволновую сторону.

Батохромный и гипохромный эффекты полосы при переходе от транс-соединенных к цисоидным диенам достаточно хорошо изучен и используется для определения конформации. Подобное явление в 1,2-диазадиенах-1,3 следует приписать их *s*-транс-конформации.

С другой стороны, при переходе от син-азосоединений к их более устойчивым анти-изомерам в производных азометана и азобензола наблюдается смещение $n \rightarrow \pi^*$ -полосы в длинноволновую сторону и резкое падение ее интенсивности [10]. Аналогичное поведение этой полосы в 1,2-диазадиенах-1,3 свидетельствует, что они представляют собой анти-изомеры, неподеленные пары электронов находятся в транс-положении в связи N-N. *s*-Транс-анти-конфигурация, вытекающая из данных по электронным спектрам, подтверждается также спектрами ПМР [6].

Таким образом, исследование электронных спектров 1,2-диазадиенов-1,3 в большом числе растворителей позволяет качественно охарактеризовать изменения электронной структуры молекулы при возбуждении и дать рекомендации для анализа строения и конфигурации молекул по спектральным данным.

Литература

- [1] К. Н. Зеленгин, З. М. Матвеева. ДАН СССР, 184, 1105, 1969.
- [2] L. Caglioti, Q. Rosini, P. Tundo, A. Vegebani. Tetrahedron, Lett., 2349, 1970.
- [3] J. Buckingham. Quart. Rev., 23, 37, 1969.
- [4] З. М. Матвеева, А. П. Кочетов, З. И. Сергеева, Б. В. Иоффе, К. Н. Зеленгин. ЖОрХ, 5, 424, 1969.
- [5] К. Н. Зеленгин, З. М. Матвеева, Л. Ю. Ермолаева. ЖОрХ, 6, 723, 1970.
- [6] К. Н. Зеленгин, Н. В. Спевак, В. А. Никитин. ЖОрХ, 7, № 6, 1971.
- [7] G. L. Closs, H. Neun. Tetrahedron, 22, 463, 1966.
- [8] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин, И. В. Питерская. Опт. и спектр., 24, 301, 1968.
- [9] Т. Г. Мейстер. «Электронные спектры многоатомных молекул». Изд. ЛГУ, 1969.
- [10] H. Susuki. «Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules». Academic Press, 1967.
- [11] B. T. Gillis, J. D. Hagarty. J. Am. Chem. Soc., 87, 4576, 1965.

Поступило в Редакцию 1 октября 1970 г.

¹ Смесь изомеров дает полосу, отвечающую преобладающему транс-изомеру, что подтверждается сравнением спектров смеси и чистых изомеров (XII и XII «а» и «б»).