

УДК 535.34:547.565+547.546

ХИМИЯ

Е. Е. МИЛЛИАРЕСИ, В. Е. РУЧКИН

КВАЗИАВТОНОМНЫЕ СИСТЕМЫ В СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛА И РЕЗОРЦИНА

(Представлено академиком М. И. Кабачником 28 X 1970)

Ранее было показано, что в длинноволновой части спектров поглощения производных бензола с несколькими нитро- и аминогруппами в *о*- и *п*-положениях друг к другу, независимо от числа нитро- и аминогрупп, проявляются полосы поглощения двух типов: полосы, связанные с миграцией электронов из amino- в *о*-нитрогруппу $\pi_{NH_2} \rightarrow \pi^*_{o-NO_2}$ и из amino- в *п*-нитрогруппу $\pi_{NH_2} \rightarrow \pi^*_{p-NO_2}$ (¹⁻³). В данной работе была поставлена цель проследить генетическую связь спектров поглощения нитропроизводных фенола и резорцина (табл. 1), провести отнесение полос поглощения к индивидуальным электронным переходам на основе принципа разложения структуры молекулы на полярные хромофорные системы (⁴) в области λ 250—450 мμ, а также сделать вывод о преимущественных конформациях изучаемых соединений.

Таблица 1

Спектры поглощения нитропроизводных фенола Ph и резорцина R в гексане (λ_{max} в мμ, $C = 5-8 \cdot 10^{-5}$ мол/л)

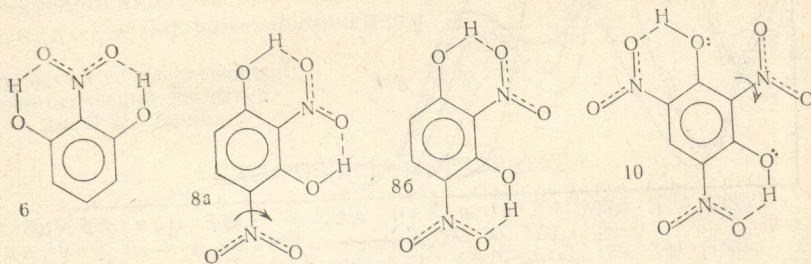
№ п.п.	Соединение, Ph=C ₆ H ₄ OH; C ₆ H ₃ OH, C ₆ H ₂ OH; R=C ₆ H ₃ (OH) ₂ , C ₆ H ₂ (OH) ₂ , C ₆ H(OH) ₂ -1,3	Полосы переноса заряда						Коротковол- новые полосы	
		о-система *		п-система *		система нитробензола *			
		$\pi_{OH} \rightarrow \pi^*_{o-NO_2}$		$\pi_{OH} \rightarrow \pi^*_{n-NO_2}$		$\pi_{\Phi} \rightarrow \pi^*_{NO_2}$			
		λ	ϵ	λ	ϵ	λ	ϵ	λ	ϵ
1	2-NO ₂ Ph	346	3940	—	—	270	8000	230	4000
2	4-NO ₂ Ph	—	—	286	10690	—	—	224	9140
3	2,4-(NO ₂) ₂ Ph	335	2860	~270	~12000	256	16800	—	—
4	2,6-(NO ₂) ₂ Ph	345	5220	—	—	~260	~7400	228	10800
5	2,4,6-(NO ₂) ₃ Ph	335	4240	—	—	~250	~15000	231	18750
6	2-NO ₂ R	408	1630	—	—	315	10600	~225	~7650
7	4-NO ₂ R	338	8650	298	9550	—	—	232	6360
8	2,4-(NO ₂) ₂ R	349	7500	~290	8800	269	10400	—	—
9	4,6-(NO ₂) ₂ R	343	6650	277	20800	—	—	—	—
10	2,4,6-(NO ₂) ₃ R	335	5300	273	18200	—	—	—	—

В спектрах хорошо изученных 2-нитро- и 4-нитрофенолов наблюдаемые полосы поглощения классифицируют как полосы переноса заряда (^{5, 6}). Спектр поглощения 2,4-нитрофенола № 3 * должен складываться из полос двух исходных квазиавтономных систем 2- и 4-нитрофенолов (⁷), но из-за рассеивания мезомерного эффекта (⁸) и понижения электронной плотности бензольного кольца в основном состоянии возрастает энергия длинноволно-

* Здесь и далее номера соединений в тексте и на рис. 1 соответствуют номерам соединений в табл. 1. Отнесение полос дано на основе изучения спектров в этаноле и диоксане с добавлением конц. серной кислоты и в гексане, где внутримолекулярная водородная связь сохранена. Спектры измерялись на спектрофотометре Perkin—Elmer 402.

вых переходов и полоса $\pi_{OH} \rightarrow \pi_{4-NO_2}^*$ проявляется лишь в виде изгиба $\lambda \sim 270$ мμ, так как перекрывается полосой $\pi_{\Phi} \rightarrow \pi_{2-NO_2}^*$ (№№ 1—3, табл. 1, рис. 1). В молекуле 2,6-динитрофенола № 4 лишь одна нитрогруппа связана внутримолекулярной водородной связью (в.в.с.) с гидроксильной группой. Сходство спектров №№ 3 и 4 и сравнительно небольшое повышение интенсивности длинноволновой полосы в № 4 позволяет предположить, что вторая нитрогруппа в 2,6-динитрофеноле из-за взаимодействия sp^2 -электронных облаков атомов кислорода OH- и NO₂-групп повернута вокруг связи C—N и выведена из плоскости молекулы, что подтверждается п.к. спектрами (9).

Молекулу пикриновой кислоты № 5 можно рассматривать как совокупность двух взаимодействующих систем 4-нитро- и 2,6-динитрофенолов. Учитывая, что в № 5 одна из нитрогрупп, как и в 2,6-динитрофеноле, выведена из плоскости молекулы, можно было предположить, что спектры №№ 3 и 5 будут сходными, что и подтвердилось (табл. 1, рис. 1А). Полоса $\pi_{OH} \rightarrow \pi_{2-NO_2}^*$ в пикриновой кислоте проявляется в той же области, что и в № 3, а полосы $\pi_{OH} \rightarrow \pi_{4-NO_2}^*$ в обоих случаях перекрыты полосой переноса заряда $\pi_{\Phi} \rightarrow \pi_{2-NO_2}^*$.



В спектрах моонитросоединений с двумя донорными группами №№ 6 и 7 мы наблюдаем особенности, требующие пояснения. В молекуле 2-нитрорезорцина № 6 все заместители находятся в плоскости кольца, так как NO₂-группа связана одновременно в.в.с. с двумя гидроксильными группами с образованием двух плоских шестичленных циклов. Это приводит к повышению электронной плотности бензольного кольца в сравнении с 2-нитрофенолом и к сильному уменьшению энергий электронных переходов $\pi_{OH} \rightarrow \pi_{NO_2}$ и $\pi_{\Phi} \rightarrow \pi_{NO_2}^*$, $\Delta\lambda = \sim +60$ и $+45$ мμ соответственно (№№ 3, 6, табл. 1, рис. 1А). В растворе этанола слабые в.в.с. в № 6 разрываются, NO₂-группа выводится из плоскости кольца, и интенсивность полос поглощения сильно снижается.

Казалось, что спектр 4-нитрорезорцина № 7 должен быть аналогичен спектру 2,4-динитрофенола № 3, так как имеет аналогичные исходные хромофорные системы 2- и 4-нитрофенолов. Однако сходство не совсем полное.

В спектре № 7 присутствуют полосы $\pi_{3-OH} \rightarrow \pi_{4-NO_2}^*$ (o-система), $\pi_{1-OH} \rightarrow \pi_{4-NO_2}^*$ (n-система), но не проявляется полоса нитробензола, связанная с переходом из кольца в нитрогруппу $\pi_{\Phi} \rightarrow \pi_{NO_2}^*$ (№№ 1, 3, 7, табл. 1, рис. 1). Последнее объясняется тем, что в n-положении к нитрогруппе находится гидроксильная группа, что приводит к возникновению полосы $\pi_{1-OH} \rightarrow \pi_{4-NO_2}^*$ вместо нитробензольной полосы *. В то же время в соединениях №№ 1, 3, 7, табл. 1, рис. 1).

* В спектре 4-нитрофенола полоса типа $\pi_{\Phi} \rightarrow \pi_{NO_2}^*$ в явном виде не наблюдается, но квантовохимический расчет (5) указывает, что данный электронный переход возможен с небольшой вероятностью.

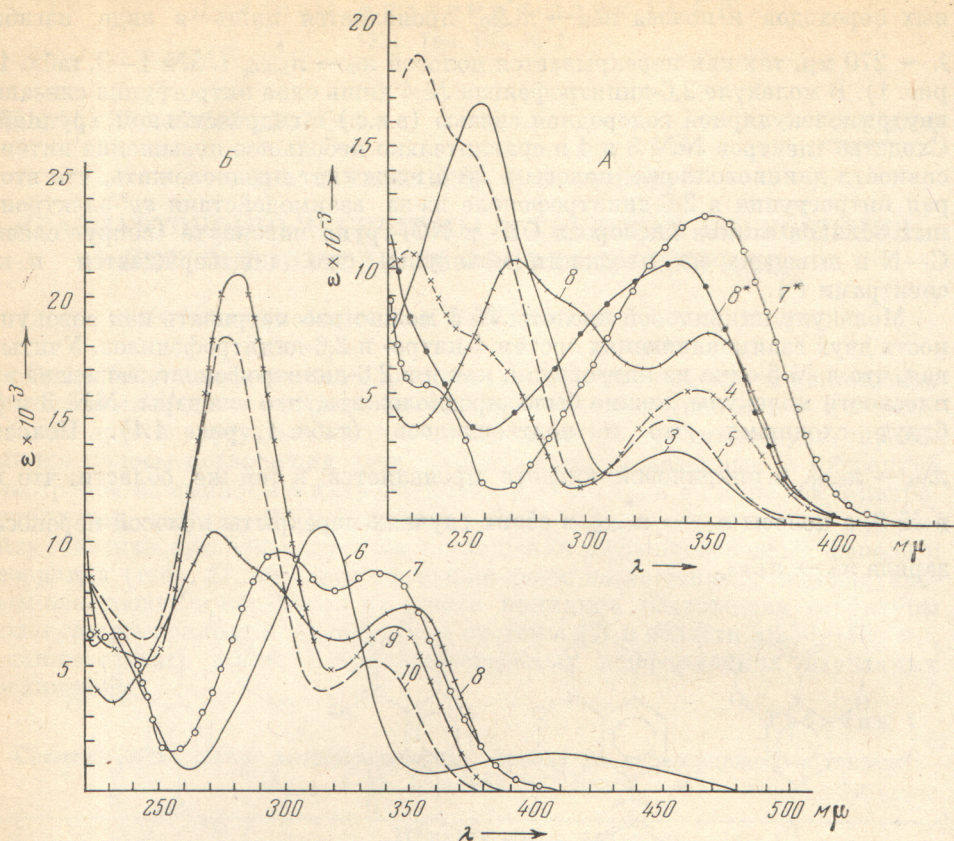


Рис. 1

3—6, в которых присутствует хотя бы одна NO_2 -группа, расположенная в плоскости кольца и не имеющая заместителей в n -положении, всегда наблюдают полосу поглощения исходной системы нитробензола $\pi_{\Phi} \rightarrow \pi_{\text{NO}_2}^*$. В.в.с. в 4-нитрорезорцине значительно прочнее, чем в № 6, что подтверждается и.к. спектрами и тем, что она сохраняется в растворе этанола.

Для молекулы 2,4-динитрорезорцина можно представить две вероятные конформации № 8а, б. Отсутствие длинноволновой полосы λ_{max} 408 мμ, принадлежащей исходной системе 2-нитрорезорцина, сразу позволяет отдать предпочтение конформации № 8б. Исследуя эту конформацию, можно предположить наличие следующих переходов: два перехода в o -системах

($\pi_{1-\text{OH}} \rightarrow \pi_{2-\text{NO}_2}^*$ и $\pi_{3-\text{OH}} \rightarrow \pi_{4-\text{NO}_2}^*$), один переход в n -системе и, наконец, переход в системе нитробензола, который должен присутствовать, так как в n -положении к 2- NO_2 -группе нет сильного донорного заместителя. Изучение спектра № 8 позволяет обнаружить все указанные электронные переходы (№ 8, табл. 1, рис. 1Б). Предлагаемая нами конформация № 8б с двумя в.в.с. отличается от таковой, полученной ⁽¹⁰⁾ на основе сравнения экспериментальных и вычисленных дипольных моментов. Две в.в.с. № 8б неравноценны и более слабая из них (1-OH, 2- NO_2) в спирте разрывается, 2- NO_2 -группа выводится из плоскости кольца и спектр становится подобным спектру 4-нитрорезорцина (№№ 7*, 8* в этаноле, № 8 в гексане, рис. 1А).

В молекуле 4,6-динитрорезорцина № 9 присутствуют две системы o -нитрофенола, стабилизированные в.в.с. и две системы 4-нитрофенола, поэтому высокая интенсивность полос переноса заряда закономерна. В молекуле № 9 нет NO_2 -группы, способствующей переходу $\pi_{\Phi} \rightarrow \pi_{\text{NO}_2}$, поэтому интен-

сивная полоса λ 277 м μ , ϵ 20 800 связана лишь с двумя переходами в системах *n*-нитрофенолов (№ 9, табл. 1, рис. 1Б). В.в.с. в № 9 сохраняются в этаноле.

Исследование структуры молекулы 2,4,6-тринитрорезорцина № 10 позволяет утверждать, что наиболее выгодна конформация, аналогичная конформации молекулы № 9. Учитывая, что гидроксильные группы 1,3 будут связаны в.в.с. с NO₂-группами 6,4, а *sp*²-электронные облака атомов кислорода гидроксильных групп 1,3 и нитрогруппы 2 отталкиваются, центральная NO₂-группа сравнительно легко выведется из плоскости молекулы, так как в *n*-положении к ней нет донорного заместителя, стремящегося удержать ее в плоскости кольца. Поэтому неудивительно, что спектр № 10 очень похож на спектр № 9 (№№ 9, 10, табл. 1, рис. 1Б). Предлагаемая нами конформация стифниновой кислоты противоречит данным ⁽¹⁰⁾, где авторы исходят из плоской структуры молекулы.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что в спектрах нитропроизводных фенола и резорцина №№ 1—10 в области λ 250—450 м μ , независимо от числа гидроксильных и нитрогрупп, присутствуют полосы трех типов: $\pi_{\text{OH}} \rightarrow \pi_{\text{O-NO}_2}^*$, $\pi_{\text{OH}} \rightarrow \pi_{\text{n-NO}_2}^*$ и $\pi_{\text{F}} \rightarrow \pi_{\text{NO}_2}^*$. Полоса переноса заряда из бензольного кольца в нитрогруппу проявляется в спектрах тех соединений, которые содержат расположенную в плоскости кольца NO₂-группу со свободным *n*-положением.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
25 X 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Е. Миллиареси, В. А. Измаильский, ДАН, 146, 1094 (1962). ² Е. Е. Миллиареси, В. А. Измаильский, ЖОХ, 35, 776 (1965). ³ Е. Е. Миллиареси, В. В. Ефремов, В. А. Измаильский, ДАН, 179, 349 (1968). ⁴ В. А. Измаильский, а) Тр. IV совещ. по анилинокрасочной химии, 1939, Изд. АН СССР, 1939, стр. 41, 57; б) ДАН, 26, № 9, 906, 912 (1940). ⁵ V. E. Sahini, E. Keplinger, M. Hillebrand, Rev. Roumaine Chim., 12, 361 (1967). ⁶ J. C. Dearden, W. F. Forbes, Canad. J. Chem., 38, 896 (1960). ⁷ L. Skulski, Bull. acad. polon. sci., 14, 23 (1966). ⁸ В. А. Измаильский, ДАН, 26, 906, 912 (1940). ⁹ В. А. Гранжан, С. В. Семененко, П. М. Зайцев, Журн. прикл. спектроскоп., 9, 407 (1968). ¹⁰ A. J. Owen, Tetrahedron, 25, 3693 (1969).