

УДК 543.422.4+546.622+541.636+547.288

ХИМИЯ

З. С. ТИТОВА, С. А. ФЛЕГОНТОВ, О. А. РАЕВСКИЙ,
В. И. МИНКИН, Ю. П. КИТАЕВ

К ВОПРОСУ О $p-\pi$ -ВЗАИМОДЕЙСТВИИ В МОЛЕКУЛАХ АЗИНОВ АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 28 XII 1970)

Результаты исследования дипольных моментов и спектров п.м.р. азинов жирного ряда привели нас ранее (¹, ²) к выводу об акопланарности азометиновых фрагментов. При этом было высказано предположение, что ответственным за такую геометрию молекул является взаимодействие типа $p-\pi$, т. е. взаимодействие неподеленной электронной пары одного атома азота с π -электронами соседней азометиновой связи и неподеленной пары последней с π -электронами первой. Степень такого взаимодействия харак-

Таблица 1

$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagup \\ C=N-N=C \\ \diagdown \\ R_2 \end{array}$		$\nu_{as}C=N$, см ⁻¹	$A^*_{\nu C=N}$, ·10 ⁴ , моль ⁻¹ ·л. ·см ⁻²	$\nu_s C=N$, см ⁻¹	$I_{C=N}$, ·10 ⁻⁴	$\Delta\nu$, см ⁻¹	$\Delta H C-D \dots N=$, ккал/моль	pK_a
R_1	R_2							
H	CH ₃	1663	0,65	1625	22	22	2,4	9,48
CH ₃	CH ₃	1653	0,78	1625	29	27	1,6	10,87
CH ₃	C(CH ₃) ₃	1630	0,66	1612	24	18	1,6	10,10
		1643	1,47	1614	59	34	3,5	11,54
		1663	1,10	1627	51	38	2,5	11,52

* Расчет A осуществлялся по методу Рамзая (*).

теризуется плотностью электронного облака на атомах азота, которая определяет их протодонорные свойства. Таким образом, основность азинов, а также данные о прочности водородной связи с каким-либо протодонором можно использовать как экспериментальные показатели типа внутримолекулярного взаимодействия. Естественным было сопоставление этих данных с характеристиками колебательных спектров азинов.

В настоящей работе мы изучили в этом плане некоторые азины жирного ряда. В табл. 1 приведены частоты антисимметричных валентных колебаний (ν_{as}) $C=N$ -связей, проявляющихся в и.к. спектрах, и их абсолютные интегральные интенсивности (A), частоты симметричных колебаний (ν_s) $C=N$ -связей и их относительные интегральные интенсивности (I) в спектрах комбинационного рассеяния света, разности частот колебаний свободной $C-D$ -группы дейтерохлороформа и связанной с $>C=N-N=C<$ -фрагментом ($\Delta\nu$); энергия водородной связи азинов с дейтерохлороформом в растворах ΔH (значения ΔH рассчитывались по методике (³)) и определенные потенциометрическим титрованием (по методике (⁴)) значения pK_a .

Сопоставление данных, приведенных в табл. 1, свидетельствует о взаимосвязанности различных характеристик, привлеченных к изучению азидов.

Прежде всего отметим, что частоты ν_{as} и ν_s , обычно привлекаемые для суждений о влиянии различных факторов на кратную связь, не могут дать достаточно убедительных сведений из-за возможного эффекта массы заместителей. Представляет, однако, интерес минимальная разница между

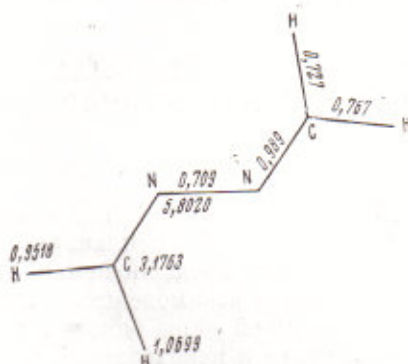


Рис. 1. Молекулярная диаграмма для плоской конформации молекулы азина формальдегида

ν_{as} и ν_s в случае азина метил-трет.-бутилкетона, свидетельствующая о меньшем механическом взаимодействии в этом случае колебаний азометиновых групп по сравнению с азидами других кетонов. Для этого соединения, вследствие большего объема заместителей при С, можно ожидать увеличения угла разворота азометиновых фрагментов. Экспериментальным подтверждением этого служит большее значение дипольного момента азина метил-трет.-бутилкетона (2,10D), определенного нами в настоящей работе, по сравнению с моментами других азидов жирного ряда (1,7—1,8) (1).

Наиболее интересным представляется факт параллельности изменений абсолютных интегральных интенсивностей ν_{as} C=N в и.-к. спектрах и относительных интегральных интенсивностей ν_s C=N в спектрах к.р. При отсутствии электронных взаимодействий азометиновых фрагментов влияние заместителей при атоме углерода привело бы к обратной зависимости интенсивностей в спектрах и.-к. и к.р. Действительно, увеличение электронной плотности под влиянием заместителей на атоме азота привело бы к большему изменению дипольного момента в процессе колебания (A должна увеличиться) и к меньшему изменению поляризуемости (при этом I должна уменьшаться). Экспериментально наблюдаемое увеличение значения I свидетельствует о делокализации электронного облака, которая может осуществиться лишь в условиях p — π -взаимодействия.

Приведенные в табл. 1 значения pK_a азидов, сравнимые с определенной в тех же условиях величиной pK_a бензилиденанилина (5), где неподеленная пара азота сопряжена с π -электронами анилинового кольца, указывают на существенное взаимодействие p -электронов азотов с π -электронами соседних азометиновых связей, что возможно только лишь при угле разворота последних на угол, близкий к 90° .

Вывод об аюпланарности азометиновых фрагментов обсуждался нами и с помощью квантовомеханических расчетов. Так был проведен расчет по методу МО ЛКАО для азина ацетона (1).

Энергетическая кривая, полученная в интервале $\phi = 0-180^\circ$ с учетом эффектов стерического отталкивания несвязанных протонов метильных групп по Симмонсу, имеет минимум, отвечающий значению энергии системы с углом ϕ разворота плоскостей двух C=N-связей, равным $60-70^\circ$, что хорошо согласуется с углом, вычисленным по данным дипольных моментов.

В настоящей работе для более полного отображения сложных взаимодействий, имеющих место в молекулах указанных соединений, в частности, для определения степени делокализации неподеленных пар атомов азота проведены расчеты конформаций молекулы азина формальдегида, отличающихся на углы в 15° .

Расчеты выполнены по методу Гофмана на ЭВМ-М-220.

Применялись следующие значения кулоновских интегралов: $H_{1s} = -13,60$, $C_{2s} = -21,43$, $C_{2p} = -11,42$, $N_{2s} = -27,50$, $N_{2p} = -14,49$.

Недиагональные элементы вычислены по формуле

$$H_{ij} = \frac{1,75}{2} (H_{ii} + H_{jj}) S_{ij},$$

где S_{ij} — интеграл перекрывания.

На рис. 1 представлена молекулярная диаграмма для плоской конформации, на рис. 2 — графическое изображение изменения значений полной энергии системы от угла разворота плоскостей $\angle C=N$ -фрагментов относительно $N-N$ -связи.

Как видно из рис. 2, энергетическая кривая имеет два минимума значений энергии, отвечающих соответственно углам $\varphi = 60^\circ$ и $\varphi = 120^\circ$. Конформация с углом разворота в 60° на 13,3 ккал/моль энергетически более выгодна по сравнению с плоской конформацией. Разница же в энергиях конформаций с $\varphi = 60^\circ$ и $\varphi = 120^\circ$ составляет 0,8 ккал/моль в пользу первой.

Необходимо отметить, что такой ход зависимости характерен для системы с минимальным стерическим взаимодействием. Замена атома водорода на метильную группу должна приводить к повышению энергии системы по мере увеличения угла φ . Вероятно, именно по этой причине нет второго минимума на кривой потенциальной энергии, полученной нами ранее для азина ацетона, и отсутствует изомерное равновесие в обсуждаемых соединениях.

Следует упомянуть об имеющихся в литературе выводах о возможной геометрической изомерии азинов. Так, в работе (6) предполагается наличие двух изомеров в азине ацетальдегида на основании некоторой несимметричности полосы

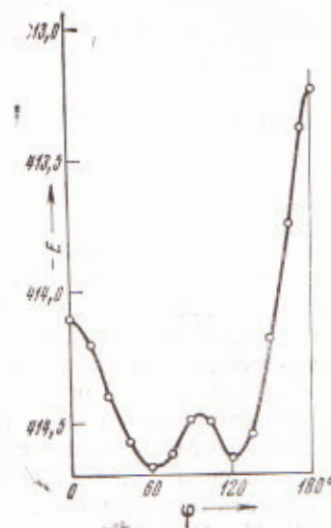


Рис. 2. Значения полной энергии системы по мере увеличения угла разворота φ относительно $N-N$ -связи

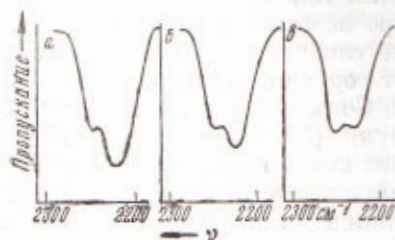


Рис. 3. И.-к. спектры комплекса азина уксусного альдегида с дейтерохлороформом ($CDCl_3$) в растворе *n*-декана при 299° (а), 331° (б) и при 377° К (в)

$\nu_{C=N}$ в и.-к. спектрах со стороны меньших частот. Однако отсутствие изменений формы полосы в проведенных нами температурных съемках (до 400° К) позволяет считать, что некоторая асимметричность полосы обусловлена наложением на $\nu_{C=N}$ какого-нибудь другого колебания.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова
Академии наук СССР
Казань

Поступило
16 XII 1970

Ростовский-на-Дону государственный университет

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. П. Китаев, Л. Е. Ниворожкин и др., ДАН, 178, № 6, 1328 (1968).
- ² Б. А. Арбузов, Ю. Ю. Самитов, Ю. П. Китаев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 56.
- ³ В. А. Терентьев, Н. Х. Штивель, ЖФХ, 41, № 2, 499 (1967).
- ⁴ J. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, J. Am. Chem. Soc., 87, 4428 (1965).
- ⁵ В. И. Минкин, В. А. Брень, Реакционная способность орг. соед., 4, в. 1, 112 (1967).
- ⁶ M. P. de Mauret, D. Mermillod-Blardet, C. R., 268, 1898 (1969).
- ⁷ И. Кесслер, Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе, М., 1964, стр. 196.