

В. А. ИЗМАЙЛЬСКИЙ, О. И. ЛОБОВА

**СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ДВУДОНОРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
БЕНЗОЛА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУХ
СИММЕТРИЧНО СВЯЗАННЫХ КОХРОМОФОРОВ***

(Представлено академиком М. И. Кабачником 21 XII 1971)

Долгое время необходимым условием для батохромного смещения спектра считалось строение типа $D-K-A$, $D-\Phi-A$ с полярно противоположными хромофорами электронодонорными D (¹) и электроноакцепторными A по концам конъюгированной системы K , или бензольного ядра Φ . Однако в 1937 г. (²) установлено, что введение второй группы D_2 в *пара*- (или четном) положении к первой D_1 может дать сильный батохромный эффект и при отсутствии NO_2 -акцептора в системах типа D_1KD_2 , $D_1\Phi D_2$. Этим было расширено правило Кауффманна *Verteilungssatz der Auxochrome* **. Для объяснения выдвинута гипотеза контра-поляризованного строения. Хотя изучению спектров двудонорных производных бензола посвящен ряд работ, но наше правило не было обсуждено. Вообще не было проведено систематического изучения влияния относительного расположения двух D -групп на смещение отдельных полос. Нами изучены величины смещений при введении D_2 отдельно для каждой полосы $\Delta\lambda_{\max}^1, \Delta\lambda_{\max}^2$ (см. табл. 1), считая родоначальной системой кохромофор с более сильным донором ***.

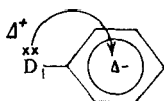
Рассмотрим влияние дополнительных D_2 -групп на спектр диметиланилина ($I, D_1 = NMe_2$) с сильным мезомерным эффектом в основном состоянии. По орбитальной теории (⁴, ⁵) при возбуждении молекулы светом имеет место перенос электрона со связывающей орбиты атома донора на одну из антисвязывающих орбит бензола. Согласно (⁵), в бензольном ядре возникает трансферное (передаточное) состояние (т.с.) с соответствующей электронной плотностью в ядре (I). Вместо знаков D^+ и $\ominus$ в бензольном ядре (⁵) мы считаем целесообразным знаки частичных зарядов $\Delta+$, $\Delta-$, $\delta+$, $\delta-$ ($I-III$). Как следствие т.с. в спектре ΦNMe_2 проявляются две полосы. Полоса-1 переноса заряда ($n_D \rightarrow \pi_K^*$) $\lambda_{\max}^1$ 255 мμ (Et) и длинноволновая полоса-2 локального возбуждения бензола $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ с $\lambda_{\max}^2$ 290 мμ (Et) (№ 1, табл. 1). Наше исследование можно рассматривать как экспе-

* Термин кохромофор предложен для краткости вместо «сложная коллективная хромофорная система» для устранения неточностей, встречающихся в литературе. Термин хромофор целесообразно применять только для хромофорных компонент: групп электронодонорных, электроноакцепторных и амфотерных, входящих в состав сложной конъюгированной хромофорной системы кохромофора (¹).

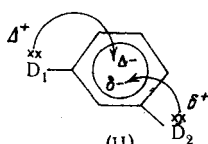
** Аналогичное правило распределения было дано для кохромофоров с электроноакцепторными хромофорами в системах АКА и *n*-АФА (²), значительно раньше Вицингера (³).

*** Чтобы иметь более чистые эффекты влияния D_2 на спектр $D_1\Phi$, не усложненные водородными связями и стерическими факторами, мы ограничились изучением *n*- и *m*-производных $D_1\Phi D_2$ с группами NMe_2 , NH_2 и OMe , исключив *o*-изомеры и OH -группу. Спектры сопоставлялись в этаноле (Et) и углеводородах гексане (Г) или циклогексане (ЦГ).

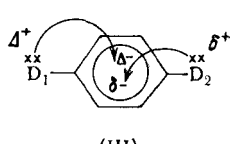
риментальное подтверждение правильности такого отнесения полос.



(I)



(II)



(III)

Основываясь на изложенной выше концепции, можно было предположить, что при введении в FNMe_2 второго донора D_2 заряд δ^- — будет вызывать в I уменьшение степени электронного смещения от NMe_2 в ядро (Δ^-). Взаимодействие двух т.с. должно проявиться в гипсохромном смещении λ'_{max} . При введении более слабых, чем NMe_2 , доноров $\text{D}_2 = \text{OMe}$, NH_2 в m -положение II гипсохромный сдвиг еще мал: для $\text{D}_2 = \text{OCH}_3$ $\Delta\lambda'_{\text{max}} -3(\text{Et})$, $-2(\text{ЦГ})$, для $\text{D}_2 = \text{NH}_2$ $\Delta\lambda'_{\text{max}} -3(\text{Et})$, $-1(\text{ЦГ})$ (табл. 1, №№ 2, 4). Но если мы действительно имеем в I полосу переноса заряда, то при введении D_2 в n -место III величина гипсохромного эффекта должна повышаться. Это подтвердилось: для $\text{D}_2 = \text{OCH}_3$, NH_2 $\Delta\lambda'_{\text{max}} -8$, $-5(\text{Et})$ соответственно. Можно было предположить, что при введении более сильного донора $\text{D}_2 = \text{NMe}_2$ в n -место III диметиланилина, гипсохромное смещение будет

Таблица 1

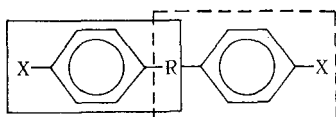
№№ п.п.	Соединение $\Phi = \text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_5$	Растворитель	Полоса переноса заряда $n_D \rightarrow \pi_{K^*}$				Полоса локального возбуждения бензола $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$				Источник
			λ'_{max} , мμ	ϵ'_{max}	$\Delta\lambda'_{\text{max}}$		λ'_{max} , мμ	ϵ'_{max}	$\Delta\lambda'_{\text{max}}$		
1	$\text{Me}_2\text{N}-\Phi$	ЦГ	253	14600	0	—	300	2400	0	—	*
		Et	255	16300	—	0	290	4500	—	0	*
2	$m\text{-Me}_2\text{N}-\Phi-\text{OMe}$	ЦГ	251	11750	-2	—	294	3020	-6	—	(11)
		Et	252	10000	—	-3	298	2510	—	+8	(12)
3	$n\text{-Me}_2\text{N}-\Phi-\text{OMe}$	ЦГ	250	13500	-3	—	314	2570	+14	—	(12)
		Et	247	10000	—	-8	307	1995	—	+17	(11)
4	$m\text{-Me}_2\text{N}-\Phi-\text{NH}_2$	ЦГ	250	8910	-3	—	300	3390	0	—	(12)
		Et	~254	7940	—	-1	298	2510	—	+8	(13)
5	$n\text{-Me}_2\text{N}-\Phi-\text{NH}_2$	ЦГ	256	12000	+3	—	323	2240	+23	—	(12)
		Et	250	15850	—	-5	313	1995	—	+23	(13)
6	$m\text{-Me}_2\text{N}-\Phi-\text{NMe}_2$	ЦГ	~253	14100	0	—	305	4070	+5	—	(13)
		Et	~254	12600	—	-1	303	2510	—	+13	(13)
7	$n\text{-Me}_2\text{N}-\Phi-\text{NMe}_2$	ЦГ	264	16200	+11	—	327	2455	+27	—	(12)
		Et	261	15850	—	+6	317	1585	—	+27	(13)
8	$m\text{-Me}_2\text{N}-\Phi-\text{OEt}$	ЦГ	253	14800	0	—	295	3235	-5	—	(12)
		Г	249	12300	-4	—	313	2400	+13	—	(12)
9	$n\text{-Me}_2\text{N}-\Phi-\text{OEt}$	Г	235	10500	0	—	289	2350	0	—	*
		Et	236	9100	—	0	287	1930	—	0	*
10	$\text{H}_2\text{N}-\Phi$	Г	236	8200	+1	—	288	2560	-1	—	*
		Et	237	7540	—	+1	287	2240	—	0	*
11	$m\text{-H}_2\text{N}-\Phi-\text{OMe}$	Г	237	9700	+2	—	307	2530	+18	—	*
		Et	236	9250	—	0	303	2200	—	+16	*
12	$n\text{-H}_2\text{N}-\Phi-\text{OMe}$	ЦГ	~240	7080	+5	—	293	2630	+4	—	(14)
		Et	~240	8560	—	+4	295	2850	—	+8	*
13	$m\text{-H}_2\text{N}-\Phi-\text{NH}_2$	ЦГ	246	8510	+11	—	315	1995	+26	—	(14)
		Et	244	4170	—	+8	312	1120	—	+25	(15)
14	$n\text{-H}_2\text{N}-\Phi-\text{NH}_2$	ЦГ	246	8510	+11	—	315	1995	+26	—	(14)
		Et	244	4170	—	+8	312	1120	—	+25	(15)
15	$\text{MeO}-\Phi$	Г	220	5900	0	—	272	1570	—	—	*
		Et	221	6650	—	0	273	1580	0	—	*
16	$m\text{-MeO}-\Phi-\text{OMe}$	Г	222	8600	+2	—	275	1820	—	0	*
		Et	223	7300	—	+2	281	2620	+3	—	*
17	$n\text{-MeO}-\Phi-\text{OMe}$	Г	221	6650	—	0	273	1820	—	0	*
		Et	223	7300	—	+2	281	2620	+3	—	*
18	$m\text{-MeO}-\Phi-\text{OMe}$	ЦГ	226	9500	+6	—	294	2900	+15	—	*
		Et	226	9600	—	+5	290	2800	—	+11	*

* Наши данные.

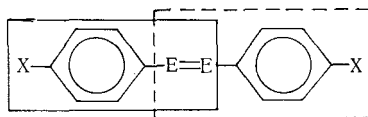
большим по сравнению с $D_2 = \text{OCH}_3, \text{NH}_2$. Однако наблюдается обратный эффект: четкое bathochromное смещение 1-й полосы: $\Delta\lambda_{\text{max}}^1 +11(\text{ЦГ}), +6(\text{Et})$, тогда как для $m\text{-Me}_2\text{N}-\text{Ф}-\text{NMe}_2$ $\Delta\lambda_{\text{max}}^1 0(\text{ЦГ}), -1(\text{Et})$ (табл. 1, №№ 6, 7). В этом четком bathochromном сдвиге λ_{max}^1 в $n\text{-Me}_2\text{N}-\text{Ф}-\text{NMe}_2$ по сравнению с m -изомером мы встречаемся с особым явлением: эффектом симметричного строения (э.с.с.), установленным нами ⁽⁴⁾ на основании изучения спектров производных дифениламина (IV, R = NH).

В значительно более яркой степени э.с.с. проявился в bathochromном смещении полосы-2 ($A_{1g} \rightarrow B_{2u}$), зависящей от электронной плотности в ядре. Взаимодействие двух т.с. в II, III определяет соответственно Δ и δ , что должно повысить результирующую трансферную электронную плотность в ядре. Чем больше она будет, тем больше снизится энергия перехода $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ и тем больше будет bathochromный эффект $\Delta\lambda_{\text{max}}^2$. Эти предположения отчетливо подтвердились. В случае $n\text{-Me}_2\text{N}-\text{Ф}-\text{NMe}_2$ $\Delta\lambda_{\text{max}}^2 +27(\text{ЦГ}), +27(\text{Et})$, тогда как для m -изомера $+5, +13$ (№№ 6, 7). Наглядно проявляется э.с.с. и для $n\text{-H}_2\text{N}-\text{Ф}-\text{NH}_2$: $\Delta\lambda_{\text{max}}^2 +26(\text{ЦГ}), +25(\text{Et})$, а для m -изомера $+4, +8$ (№№ 13, 14). Даже для $n\text{-MeO}-\text{Ф}-\text{OMe}$ со слабым донором OMe $\Delta\lambda_{\text{max}}^2 +15(\text{ЦГ}), +11(\text{Et})$, для $meta$ $+3$, $+3$ (№№ 16, 17).

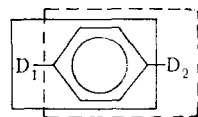
В нашем исследовании описаны новые факты, с одной стороны, подтверждающие значение теории мезомерных смещений для объяснения э.с.с., с другой стороны, указывающие на существование электронных взаимодействий особого типа — взаимного возмущения двух симметрично связанных квазиавтономных хромофоров. Присоединяясь к выводу ⁽¹⁾ о необходимости увязывания концепции мезомерного эффекта с орбитальной теорией спектров, мы рассматриваем взаимодействие двух доноров с точки зрения взаимодействия двух трансферных состояний и трансферной электронной плотности, которая определяет энергию переходов.



(IV) R = NH, CH₂



(V) -E=E- = -N=N-, -CH=CH-



(VI)

Подтверждение э.с.с. при взаимодействии симметрично связанных хромофоров* было дано на производных стильбена и азобензола V ⁽⁷⁾, связанных через общую группировку R и $-\text{E}=\text{E}-$, а также в ⁽⁸⁾ на производных дибензальацетона. Первое объяснение в ⁽⁸⁾ должно быть дополнено. Предполагая, что открытые в 1960 г. явления э.с.с. на примере IV ⁽⁶⁾ родственны явлениям, открытым А. И. Киприановым, Н. А. Мушкало ^(9, 10) ** на примере симметричных бисцианинов, мы описали э.с.с. как следствие взаимодействия двух энергетически близких хромофорных систем, соединенных друг с другом или наложенных друг на друга ⁽⁷⁾. В схемах IV и V взаимодействующие системы обведены линиями. Эту концепцию можно было бы применить и к соединениям типа $n\text{-D}_1-\text{Ф}-\text{D}_2$, рассматривая электронное состояние как результат взаимодействия наложенных друг на друга квазиавтономных хромофоров ДФ через общее бензольное ядро (VI). Эта концепция должна быть изучена экспериментально и теоретически.

Лаборатория химии красителей и проблемы цветности
при Московском государственном педагогическом институте
им. В. И. Ленина

Поступило
20 XII 1971

* Термин связывание мы вводим, учитывая термины Дәне ⁽¹⁶⁾ gegenläufige Kopplung, примененный для объяснения описанного им взаимодействия двух связанных одинаковых мероцианиновых систем. Термины сопряжение, конъюгация следует резервировать для взаимодействий при помощи π -связей.

** В интересный обзор А. И. Киприанова ⁽¹⁰⁾ работы ⁽⁶⁻⁸⁾ не вошли.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Измаильский, Журн. Всесоюзн. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, **3**, 232 (1958).
- ² В. А. Измаильский, Е. А. Смирнов, ЖОХ, **7**, 535 (1937).
- ³ R. Wizinger, *Chimia*, **19**, 339 (1965).
- ⁴ J. N. Murrell, *Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*, 1963, p. 211, 228, 278.
- ⁵ R. Grinter, E. Heilbronner, *Helv. chim. acta*, **45**, 2496 (1962).
- ⁶ В. А. Измаильский, К. А. Нуридджанян, Ю. М. Мошковский, Физические проблемы спектроскопии (XIII совещ., Л., 1960), **1**, Изд. АН СССР, 1962, стр. 262; К. А. Нуридджанян, Кандидатская диссертация, М., 1960.
- ⁷ В. А. Измаильский, А. Я. Кожевникова, Э. Н. Федорова, ДАН, **163**, № 2, 341 (1968).
- ⁸ Р. К. Магдеева, А. В. Белодцветов, Изв. высш. учебн. завед., Хим. и технол., **13**, 656 (1970).
- ⁹ А. И. Киприанов, Н. А. Мушкало, Журн. орг. хим., **35**, 744, 750 (1965).
- ¹⁰ А. И. Киприанов, Усп. хим., **40**, 1283 (1971).
- ¹¹ P. Grammaticakis, *Bull. Soc. chim. France*, (5), **18**, 220 (1951).
- ¹² A. Mangini, A. Tundo, *Boll. sci. fac. ind. Bologna*, **16**, 67 (1958).
- ¹³ P. Grammaticakis, *Bull. Soc. chim. France*, (5), **18**, 534 (1951).
- ¹⁴ W. F. Forbes, J. R. Leckie, *Canad. J. Chem.*, **36**, 1371 (1958).
- ¹⁵ B. K. Singh, B. S. Saxena, *J. Indian. Chem. Soc.*, **37**, 273 (1960).
- ¹⁶ S. Dähne et al., *Tetrahedron Letters*, № 45, 3359 (1964); *Monatsber. Dsch. Akad. Wiss.*, **9**, 112 (1967).