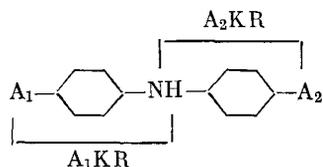


А. В. БЕЛОЦВЕТОВ, В. А. ИЗМАЙЛЬСКИЙ, Н. А. БУНИНА,
М. К. ВЕРЗИЛИНА, О. П. ЛОБОВА

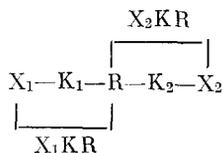
**О БАТОХРОМНЫХ ЭФФЕКТАХ, НЕОБЪЯСНИМЫХ ПОСРЕДСТВОМ
ОСНОВНЫХ ПРАВИЛ ТЕОРИИ ЦВЕТНОСТИ.
ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСАНИЛИДА**

(Представлено академиком М. И. Кабачником 6 IV 1972)

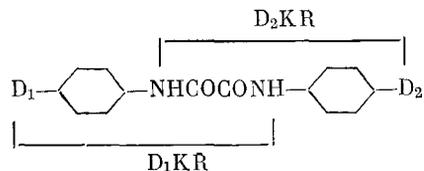
Основные правила теории цветности связаны с теориями π -сопряжения и мезомерии (¹⁻³). Согласно спектроскопическим данным (⁴⁻⁷), имеются явления батохромных эффектов, в которых проявляются особые виды взаимодействия связанных хромофоров (коллективных хромофорных систем) с их взаимным возмущением. Для их объяснения необходимы подходы с точки зрения физики. Таким новым фактом было неожиданное батохромное смещение λ_{\max} системы *n*-A₁-дифениламина (I, A₁ = NO₂, COOH, COOR) при введении второй, одинаковой группы A₂ (⁴). Молекула приобретает симметричное строение и поэтому эффект был назван эффектом симметричного строения (э.с.с.).



I. A₁ = A₂ = H, NO₂, COOH, COOMe

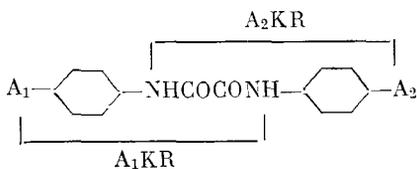


II. R = NH, S, O, CH = CH, N = N, NHCOCONH, CH₂, CH₂NH и др.



IIIa. D₁ = H, OCH₃, NH₂, NMe₂; D₂ = H.

IIIб. D₁ = D₂ = OCH₃, NH₂, NMe₂.



IVa. A₁ = NO₂, A₂ = H.

IVб. A₁ = A₂ = NO₂.

Правило э.с.с. подтверждено на примере производных стильбена и азобензола (⁸), дибензальацетона (⁶) и *n*-двудонорных производных бензола (⁷). Прилагая метод разложения структуры молекулы на составные хромофорные системы (⁸) (квазиавтономные (⁹)), мы можем их представить обобщающей схемой II и рассматривать э.с.с. как следствие взаимодействия двух связанных квазиавтономных систем X₁KR и X₂KR. Влияние на спектр взаимодействия связанных хромофорных систем было установлено А. И. Киприановым (¹⁰) на примере бисцианинов и Дэне (¹¹) — на примере циклических NH₂-производных *n*-хинона, нафтохинона, индиго (Konplung, но не Konjugation).

Для проверки изложенной выше точки зрения и выводов в (^{7a}) представляло интерес исследовать спектры производных оксанилида III и IV, в которых R = NHCOCONH не содержит конъюгирующих двойных связей. Э.с.с. определяется наличием $\Delta\lambda^b +$ (табл. 1) при введении второго

заместителя в симметричное положение. Введение в IIIa ($D_1 = \text{OCH}_3$; NH_2 , NMe_2 ; $D_2 = \text{H}$) второго донора $D_2 = D_1$ дало $\Delta\lambda^a = +7$, $+15^*$, $+6\text{м}\mu$ (табл. 1, №№ 6, 7; 10, 11; 14, 15; 18, 19; рис. 1, 2**). Эти э.с.с. в IIIб ($D_1 = D_2$) мы рассматриваем как следствие взаимодействия связанных кохромофоров (в.с.к.) $D_1\text{KR}$ и $D_2\text{KR}$ (IIIб). Учитывая, что связующая груп-

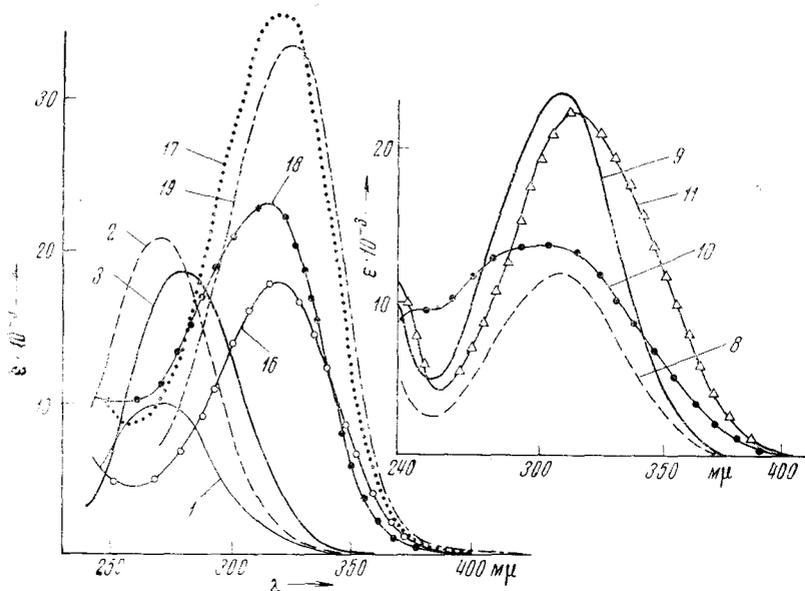


Рис. 1

па $\text{R} = \text{NHCOSONH}$ является общей и входит в состав обоих компонентов, можно было ожидать, что полоса каждой квазиавтономной системы должна присутствовать в спектре (с $\Delta\lambda^a +$ вследствие э.с.с.), а ϵ_{max} симметричной молекулы должна быть близкой к удвоенной величине ϵ_{max} N-фенилоксамида. Вследствие этого для изучения эффекта в.с.к. мы определили $\Delta\lambda^a$ сопоставлением спектра соединения с двумя связанными

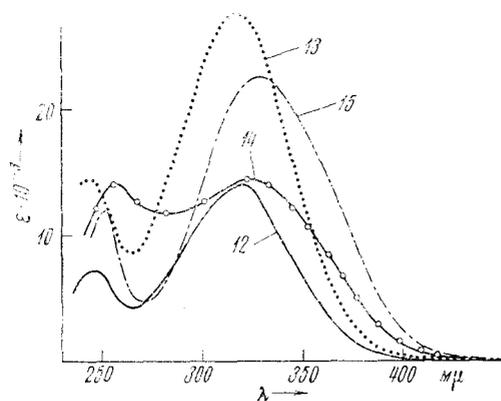


Рис. 2

кохромофорами со спектром, вычисленным для суммы спектров двух квазиавтономных систем (табл. 1). Наши предположения вполне подтвердились. Сопоставление найденных λ_{max}^a и ϵ_{max}^a с вычисленными показало, что во всех случаях для соединений IIIб с $D = \text{H}$, OCH_3 , NH_2 , NMe_2 (табл. 1, №№ 3, 7, 11, 15; рис. 1, 2) батохромный эффект $\Delta\lambda^a +$ около $+10\text{ м}\mu$ ($+10$, $+10$, $+9$, $+11$ соответственно). Что же касается ϵ_{max} , то она действительно приближается к $\epsilon_{\text{max}} \times 2$ исходной квазиавтономной системы (табл. 1, рис. 1, №№ 9, 11;

* Повышение $\Delta\lambda^a$ до $+15\text{ м}\mu$ для NH_2 -производного, возможно связано с влиянием растворителя (образование Н-связи).

** Номера кривых в рисунках соответствуют номерам веществ в табл. 1.

Электронные спектры в диоксане

№№ п.п.	Соединение $\Phi = n-C_6H_4-, C_6H_5-$	Полоса x' (¹²)		Полоса пере- носа заряда (K)		В.с.к.		Э.с.с. в ³ , $\Delta\lambda^B$	ϵ_{\max} , %
		$\lambda x'$	ϵ	λK	ϵ	a^1 , $\Delta\lambda^A$	b^2 , $\Delta\lambda^B$		
1	$\Phi NHCOCONH_2$	—	—	268	9 900	—	0	0	—
2	(№ 1) × 2 вычислено	—	—	268	19 800	0	—	—	100
3	$\Phi NHCOCONH\Phi$	—	—	278	18 500	+10	+ 5	+10	98
4	$MeO\Phi NHCOCONH_2$	—	—	285	11 600	—	0	—	—
5	(№ 4) × 2 вычислено	—	—	285	23 200	0	—	—	100
6	$MeO\Phi NHCOCONH\Phi$	—	—	288	18 400	—	+ 3	0	—
7	$MeO\Phi NHCOCO \cdot$ $\cdot NH\Phi OMe$	—	—	295	22 300	+10	—	+7	96
8	$H_2N\Phi NHCOCONH_2$	—	—	308	11 800	—	0	—	—
9	(№ 8) × 2 вычислено	—	—	308	23 600	0	—	—	100
10	$H_2N\Phi NHCOCONH\Phi$	250	9 400	302	13 900	—	-6	0	—
11	$H_2N\Phi NHCOCO \cdot$ $\cdot NH\Phi NH_2$	~237	~12 200	317	22 400	+9	—	+15	95
12	$Me_2N\Phi NHCOCONH_2$	245	7 000	318	13 700	—	0	—	—
13	(№ 12) × 2 вычислено	245	14 000	318	27 400	0	—	—	100
14	$Me_2N\Phi NHCOCONH\Phi^4$	257	14 200	323	14 400	—	+5	0	—
15	$Me_2N\Phi NHCOCO \cdot$ $\cdot NH\Phi NMe_2$	252	11 900	329	22 650	+11	—	+6	82,5
16	$O_2N\Phi NCOCONH_2$	~277	~7 000	320	17 800	—	0	—	—
17	(№ 16) × 2 вычислено	~277	~14 000	320	35 600	0	—	—	100
18	$O_2N\Phi NHCOCONH\Phi$	~275	~12 300	315	23 000	—	-5	0	—
19	$O_2N\Phi NHCOCO \cdot$ $\cdot NH\Phi NO_2$	~280	~11 800	325	33 600	+5	—	+10	94

¹ Сопоставление со спектром, вычисленным для суммы двух квазиавтономных систем в.с.к. при симметричном строении. ² Влияние введения в $COCONH_2$ фенала. Эффект в.с.к. при несимметричном строении. ³ Влияние введения группы, обеспечивающей симметрию. ⁴ Найдено %: N 15,08; 15,05. $C_{14}H_{17}N_3O_2$. Вычислено %: N 14,89. Т.пл. 202–203°.

100%: 98; 96; 95; 82,5%. Для № 19 (IV) с двумя $A_1 = A_2 = NO_2$ (табл. 1, рис. 1, №№ 17, 19) взаимодействие кохромофоров слабее, так как $\Delta\lambda^A$ только +5 мк, но величина ϵ_{\max} 33 600 также весьма близка к вычисленной 33 600 (94%).

Наши наблюдения, таким образом, четко подтвердили наши предположения: единая сопряженная система отсутствует и в спектре проявляются две одинаковые квазиавтономные системы. Система $O_2N\Phi NCO$ —обладает большей автономностью, что подтверждается тем, что ее λ_{\max} 320 мк совпадает с λ_{\max} для $O_2N\Phi NHCOCH_3$.

В работе (¹⁰) сделан вывод, что спектрально взаимодействуют лишь те связанные хромофорные системы, которые поглощают близкие кванты световой энергии. Поэтому интересно было исследовать несимметричные соединения типа II — соединения с одним заместителем $X_1\Phi NHCOCONH\Phi$ (IIIa $D_2 = H$). В какой степени проявляется здесь взаимодействие систем D_1KR и ΦR (IIIa)? Введение второго арила в N-ариллоксамид вызывало смещение $\Delta\lambda^B$; меньшее чем $\Delta\lambda^A$, причем как в сторону (+), так и (-) (табл. 1 №№ 1, 3; 4, 6; 8, 10; 12, 14; 16, 18).

Интересно, что в спектрах NH_2 - и NMe_2 -производных (табл. 1, рис. 1 и особенно рис. 2, №№ 12, 14) имеется новая полоса в области 237–257 мк. Очевидно, что это x' -полоса (¹²). Это должно быть, связано со сдвигом микроструктуры у $NHCOCONH_2$ (как и у $NHCOCOEt$ (⁷⁶)) в

