

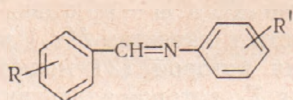
УДК 543.862:543.42:541.572

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. Н. МАЦКЕВИЧ, А. В. ЛЕЩЕНКО, В. В. ПРЕЖДО,
Е. П. ТРАИЛИНА, академик В. И. СПИЦЫН

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ АРОМАТИЧЕСКИХ ШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ

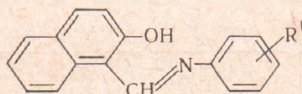
В продолжение работ (¹⁻³) по изучению физико-химических свойств ароматических шиффовых оснований в настоящем сообщении приведены результаты измерения дипольных моментов, а также у.-ф. спектров и спектров люминесценции для некоторых из них:



I R = 4-Br; R' = 2'-OH

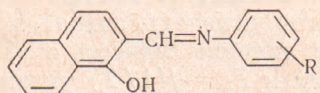
II R = 2-OH; R' = 4'-NHCOCH₃

III R = 2-OH; R' = 4'-COOH



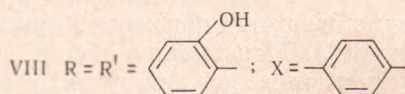
IV R' = 4'-NHCOCH₃

V R' = 2'-COOH

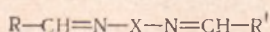


VI R' = 2'-COOH

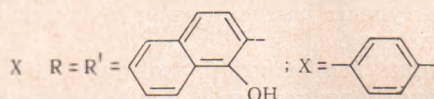
VII R' = 2'-CH₃



VIII R = R' = ; X =



IX R = R' = ; X = -CH₂-CH₂-



X R = R' = ; X =

Так как большинство исследуемых соединений (I—X) практически нерастворимы в неполярных растворителях, дипольные моменты были измерены в диоксане при 25°С. Следует отметить, что сравнение величин дипольных моментов *n*-бромбензаль-*o*-аминофенола (I) в бензоле 2,39—2,42 D (⁴) и в диоксане (табл. 1, 2,34 D) позволяет предполагать, что для изучаемых соединений (I—X) диоксанный эффект относительно невелик и, следовательно, не будет вносить существенных погрешностей при сравнительной оценке измеренных для них дипольных моментов и рассчитанных по аддитивной векторной схеме (⁵). В табл. 1, наряду с опытными величинами дипольных моментов, приведены также и рассчитанные для наиболее вероятных углов поворота между альдегидными и аминными ядрами молекул. Анализ этих данных приводит к выводу о заметном влиянии альдегидного фрагмента на копланарность, а следовательно, и на полярность молекул изучаемых соединений в целом. Так, для

соединения II расчет показывает, что угол поворота аминного ядра близок к 90° , в то время как в соединении IV, производного нафталальдегида, он составляет 30° . Следовательно, усложнение альдегидного компонента соединения IV ведет к уменьшению степени аюопланарности и повышению его полярности.

Выводы, полученные на основе данных о дипольных моментах, согласуются с результатами у.-ф. спектров и спектров люминесценции о влиянии степени аюопланарности на интенсивность и положение максимумов поглощения ($6-9$). Действительно, максимум поглощения, обусловленный электронными переходами по всей молекуле в целом (К-полоса), у соединения IV значительно смещен в длинноволновую область по сравнению с соединением II, что связано с уменьшением угла поворота аминного ядра, вызванное, по-видимому, ослаблением сопряжения азометинового дублета с этим ядром. Такая же тенденция наблюдается и для максимумов люминесценции (см. табл. 1).

Таблица 1

Дипольные моменты в диоксане при 25°C

Соединение	$\mu_{\text{оп. D}}$	$\mu_{\text{расч D}^*}$	λ_{max} люминесценции, м μ	λ_{max} у.-ф. спектров, м μ
I	2,34	2,32 (30)	—	270, 355
II	4,78	4,77 (90)	150	270, 360
III	3,19	—	550—575	280, 330, 345
IV	6,41	6,08 (30)	560	270, 330, 395
V	5,56	—	—	270, 320, 410
VI	5,17	—	—	270, 320, 410
VII	2,62	2,70 (90)	—	270, 320, 380, 440
VIII	3,81	3,75 (60)	574	270, 375
IX	3,24	3,36 (90)	560—530	270, 320
X	4,90	4,82 (0) (чис-)	606	270, 325, 420

* В скобках приведены наиболее вероятные величины углов (в градусах) поворота между аминными и альдегидными фрагментами молекул.

К аналогичному выводу приводит и сопоставление $\mu_{\text{оп}}$ и $\mu_{\text{расч}}$ для бисазометинов (VIII—X). Если у дисалицидаль-*n*-фениледиамина (VIII) угол поворота одной альдегидной части молекулы по отношению к другой составляет 60° , то для 1-окси-2-нафталальдегидного производного (X) предпочтительной оказывается плоская конфигурация. Учитывая, что в такого рода молекулах наряду с сопряжениями между аминной и альдегидной частями молекул возможны также взаимодействия между азометинными группами через систему сопряженных связей, то, следовательно, суммарный эффект сопряжения при увеличении числа конденсированных ядер в альдегидном фрагменте благоприятствует упрощению молекулы. При этом как в у.-ф. спектрах поглощения, так и в спектрах люминесценции максимумы поглощения симбатно капланарности молекулы сдвинуты в длинноволновую область. Замена в молекуле VIII фениленового ядра на группу $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (IX), сопровождающаяся разрывом цепи сопряжения, создает возможность внутреннего вращения вокруг связи C—C. Однако, учитывая влияние пространственных факторов, следует ожидать наиболее выгодной в энергетическом отношении конфигурации с поворотом одной из альдегидных частей молекул на 90° , что и подтверждается как величиной дипольного момента, так и гипсохромным смещением максимумов у.-ф. поглощения и люминесценции.

Оценить пространственное строение молекул соединений II, V, VI из величин дипольных моментов не представляется возможным, так как в

(⁵) нет надежных данных о групповом моменте для карбоксильной группы в ароматических соединениях. И хотя у.-ф. спектры соединений V—V по своему характеру идентичны, что, видимо, связано с одинаковой длиной цепи сопряжения, все же различное положение окси-группы в альдегидном ядре приводит к некоторому различию полярности их молекул.

Таким образом, данные, полученные для соединений I—X как по дипольным моментам, так и по у.-ф. спектрам и спектрам люминесценции позволяют сделать некоторые предположения о возможном пространственном строении их молекул.

Азометины (I—X) синтезированы по методике, описанной в (¹). Дипольные моменты определяли по методу Дебая в неводных растворителях (⁵). Диэлектрическую проницаемость измеряли на установке «Диполь» ДП-1 ОКБА. Атомную поляризацию принимали равной 10% от электронной. Поляризацию при бесконечном разбавлении находили по экстраполяционной формуле Гедестранда (¹⁰). Методика снятия спектров люминесценции описана нами ранее (³). У.-ф. спектры снимались на спектрофотометре СФД-2.

Ворошиловградский машиностроительный институт

Поступило

Харьковский политехнический институт

27 XI 1972

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. Н. Мацкевич, Е. П. Трапилина, И. В. Савич, Вестн. Моск. ун-ва, химия, № 3, 52 (1968); № 3, 333 (1970). ² Т. Н. Мацкевич, Е. П. Трапилина и др., ДАН, 190, № 1, 104 (1970). ³ Т. Н. Мацкевич, Л. А. Шантер и др., ДАН, 205, № 3, 593 (1972). ⁴ О. А. Осипов, В. И. Минкин, А. Д. Гарновский. Справочник по дипольным моментам, М., 1965. ⁵ В. И. Минкин, О. А. Осипов, Ю. А. Жданов, Дипольные моменты в органической химии, Л., 1968. ⁶ Б. М. Красовицкий, Б. М. Болотин, Р. Н. Нурмухамедов, ЖОХ, 34, 11, 3784 (1964). ⁷ Б. М. Красовицкий, И. Ф. Левченко и др. Сборн. Азометины, 1967, стр. 21. ⁸ P. Brocklehurst, Tetrahedron, 18, 299 (1962). ⁹ E. A. Braude, F. Sondheimer, J. Chem. Soc., 1955, 3754. ¹⁰ G. Gedestrand, Zs. phys. Chem., 132, 428 (1929).