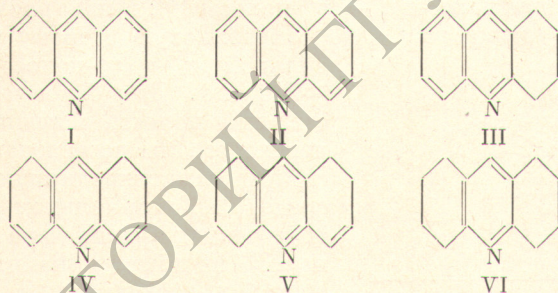


УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ
НЕКОТОРЫХ ГИДРОАКРИДИНОВ

Т. И. Ершова, О. А. Ершов, В. И. Высоцкий и В. А. Стоник

В настоящей работе изучаются электронные спектры поглощения в ряду соединений акридин—октагидроакридин. Наблюдаются закономерные изменения в спектрах в связи с изменением симметрии молекул и характера системы сопряжения. Спектры дигидроакридина, симм.-тетрагидроакридина и гексагидроакридина получены впервые.

В работе исследованы ультрафиолетовые спектры поглощения акридина (I), 1,2-дигидроакридина (II) [1], 1,2,3,4-тетрагидроакридина (III), 1,2,7,8-тетрагидроакридина (IV) [2], 1,2,5,6,7,8-гексагидроакридина (V) [3] и 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридина (VI). Молекулы изучаемого ряда соединений имеют одинаковый остов σ -связей и отличаются по длине системы сопряжения и симметрии. Поэтому появляется возможность проследить характер изменения спектров в зависимости от симметрии и размеров π -электронного облака в молекулах (I—VI).



Спектры поглощения регистрировались в области 240—400 нм на спектрофотометре СФ-4А с использованием стандартной методики. Вещества готовились в виде растворов концентрации 10^{-3} — 10^{-5} моль/л в этаноле и гексане. При переходе от полярного к неполярному растворителю существенных изменений в структуре спектров не наблюдалось. Незначительный батохромный сдвиг спектров в случае полярного растворителя свидетельствовал о том, что наблюдаемые полосы поглощения обязаны своим происхождением $\pi \rightarrow \pi^*$ -электронным переходам [4].

На рис. 1 приведен спектр поглощения раствора акридина в этаноле. Спектр акридина исследовался и ранее [5] и состоит из двух интенсивных полос, обусловленных $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами. Наиболее интенсивные максимумы колебательной структуры обеих полос находятся при $\lambda_{\max} \sim 250$ и 356 нм. На рис. 2, 3 представлены спектры поглощения симм.-тетрагидроакридина (IV) и симм.-октагидроакридина (VI), молекулы которых относятся к той же группе симметрии, что и молекула акридина (C_{2v}). Спектры трех рассматриваемых соединений (рис. 1—3) обнаруживают значительное сходство, особенно в длинноволновой части. Аналогичная длинноволновая полоса поглощения наблюдается в спектре пиридина (кривая 3

на рис. 3), исследованного нами в качестве π -аналога октагидроакридина (см. также [5]). Большое число σ -связей, осуществляемых в молекуле октагидроакридина, приводит к сдвигу его спектра в длинноволновую сторону ($\lambda_{\max} \sim 281$ нм против $\lambda_{\max} \sim 251$ нм; все данные для λ_{\max} приводятся для растворов в этаноле), структура же соответствующих π -полос не меняется. Аналогичная структура, несколько смазанная, наблюдается в π -полосе симм.-тетрагидроакридина ($\lambda_{\max} \sim 320$ нм). По-видимому, во всех

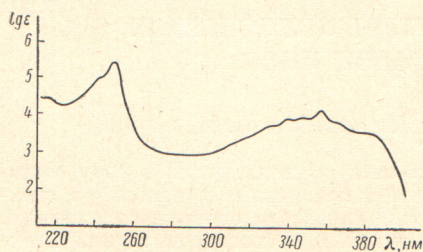


Рис. 1. Спектр поглощения (I) в этаноле.

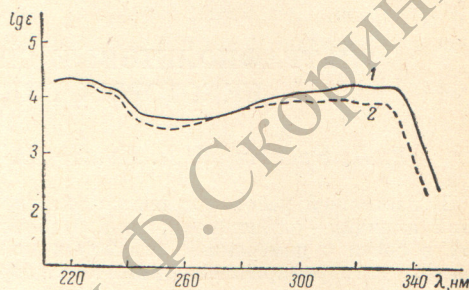


Рис. 2. Спектры поглощения (IV).
1 — в этаноле, 2 — в гексане.

случаях (рис. 1—3) колебательная структура длинноволновых полос имеет одинаковое происхождение (вероятно, является следствием скелетных колебаний пиридинового кольца).

В спектре октагидроакридина в гексане в районе 235 нм проявляется наплыв в длинноволновой части второй π -полосы (кривая 2 на рис. 3) с характерными признаками $n \rightarrow \pi^*$ -полосы [4]: в полярном растворителе наплыв исчезает (сдвигается в коротковолновую сторону и маскируется сильной $\pi \rightarrow \pi^*$ -полосой при $\lambda_{\max} \sim 210$ нм). Для более четкого отождествления полосы, связанной с $n \rightarrow \pi^*$ -переходом, мы исследовали спектр раствора октагидроакридина в кислой среде (0.02 норм. растворе HCl) в районе 235 не имеет никаких перегибов и еще более сдвинута в коротковолновую область. В районе $\lambda \sim 240$ нм начало длинноволновой π -полосы (кривая 4) сдвигается, наоборот, в длинноволновую сторону в соответствии с характерным для $\pi \rightarrow \pi^*$ -полос батохромным сдвигом при переходе к более полярному растворителю [4]. На рис. 4—6 представлены спектры поглощения веществ (II, III, V), молекулы которых относятся к иной группе симметрии (C_2). Более низкая симметрия приводит к разрешению дополнительных переходов, в связи с чем в их спектрах обнаруживается большее число полос поглощения. В спектре дигидроакридина два интенсивных длинноволновых максимума ($\lambda_{\max} \sim 345$ и 330 нм), по-видимому, следует отнести за счет колебательной структуры одной π -полосы. Аналогичные максимумы проявляются в спектре несимм.-тетрагидроакридина ($\lambda_{\max} \sim 322$ и 308 нм). В то же время, согласно расчетам [4, 6], в спектре хинолина, π -аналога несимм.-тетрагидроакридина (кривая 3 на рис. 5), в области $\lambda_{\max} \sim 312$ и 300 нм имеется π -полоса сходной структуры. Большее число σ -связей вызывает лишь батохромный сдвиг в спектре (III). В спектре дигидроакридина можно различить также π -полосы при $\lambda_{\max} \sim 295, 250, 225$ нм, в спектре несимм.-

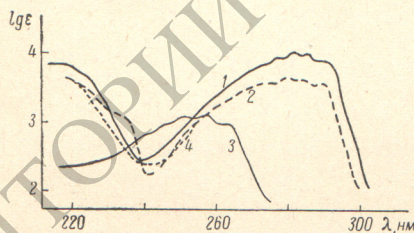


Рис. 3. Спектры поглощения (VI).

1 — в этаноле, 2 — в гексане,
4 — в 0.02 норм. растворе HCl; 3 — спектр поглощения пиридина в этаноле.

тетрагидроакридина — при $\lambda_{\max} \sim 290$ и 237 нм, в спектре гексагидроакридина — при $\lambda_{\max} \sim 300, 260$ и 210 нм. Кроме того, π -полосы меньшей интенсивности ($\epsilon_{\max} \sim 10^3$) проявляются в виде наплывов в самой длинноволновой части спектров дигидроакридина ($\lambda_{\max} \sim 380$ нм) и гексагидроакридина ($\lambda_{\max} \sim 330$ нм). Эти наплывы практически не изменяют своей формы при переходе к полярным растворителям (кривые 1, 3 на рис. 4 и 6). Поэтому можно считать их возникновение обусловленным $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами. Батохромный сдвиг в полярных растворителях также подтверждает это предположение.

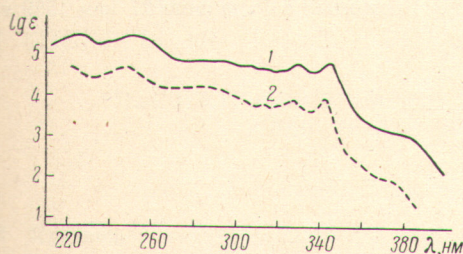


Рис. 4. Спектры поглощения (II).

1 — в этаноле, 2 — в гексане.

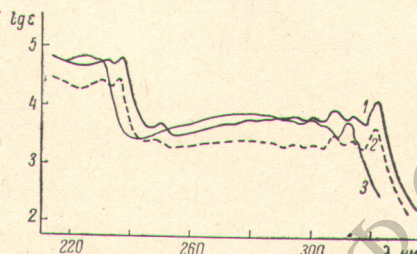


Рис. 5. Спектры поглощения (III).

1 — в этаноле, 2 — в гексане; 3 — спектр хинолина в этаноле.

В заключение отметим некоторые общие закономерности исследованных спектров. В целом уменьшение длины системы сопряжения вызывает гипсохромный сдвиг в ряду (I—VI). Однако сдвиг значителен для спектров соединений в последовательности: (I)—(III) или — (IV)—(V), т. е. существенно зависит от формы цепи сопряжения. Переход от системы сопряжения в молекуле (III) к системе сопряжения в (V) приводит даже к некоторому батохромному сдвигу; а переход от (I) к (II) почти не влияет на положение длинноволновой границы поглощения.

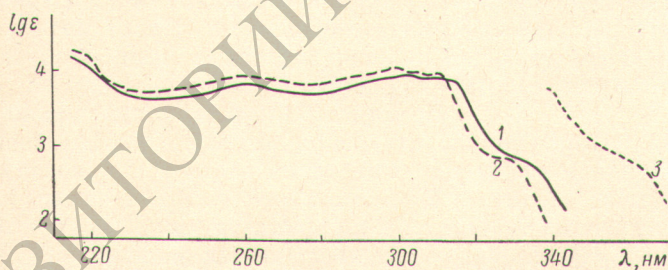


Рис. 6. Спектры поглощения (V).

1 — в этаноле, 2 — в гексане, 3 — в 0.02 норм. растворе HCl.

Второе замечание будет относиться к наблюдаемой аналогии между спектрами изученного ряда соединений и спектрами некоторых ароматических соединений. Аналогия между спектрами пиридина и бензола, хинолина и нафталина, акридина и антрацена обсуждалась ранее [4, 5] и объяснялась одинаковым влиянием атомов N и C на распределение электронной плотности в π -системе рассматриваемых молекул. Теперь представляется возможным усилить этот вывод, исходя из аналогии спектров октагидроакридина (VI) и октагидроантрацена, гексагидроакридина (V) и дигидронафталина, несимм.-тетрагидроакридина (III) и несимм.-тетрагидроантрацена [5].

Литература

- [1] В. А. Стоник, Г. А. Климов, В. И. Высоцкий, М. Н. Тиличенко. Химия гетероцикл. соед., 1969.
- [2] Г. А. Климов, М. Н. Тиличенко. Ж. орг. химии, 2, 1526, 1966.
- [3] Г. А. Климов, М. Н. Тиличенко. Ж. орг. химии, 1, 977, 1965.
- [4] С. Ф. Мейсон. Сб. «Физические методы в химии гетероциклических соединений», под ред. А. Катрицкого, 1966.
- [5] R. Friedel, M. Orchin. U.-V. Spectra of Aromatic Compounds, N. Y., 1951.
- [6] H. C. Longuet-Higgins, C. A. Coulson. Trans. Farad. Soc., 43, 87, 1947.

Поступило в Редакцию 27 мая 1969 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины