

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА γ -ПИРОНА

1. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

А. А. Ефимов, Р. Н. Нурмухаметов и А. И. Толмачев

Измерены спектры поглощения (20°C) растворов производных γ -пирона (пирон, хромон, 7-метил-хромон, флаван, изофлаван, α -нафтофлаван, α -нафтофлаван) в гексане и этиловом спирте. Идентифицированы $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ -полосы. Отмечается, что $n\pi^*$ -полоса соединений γ -пиронового ряда в неполярном растворителе лежит в более коротковолновой области ($30\,000$ — $27\,000\text{ см}^{-1}$), чем у ароматических кетонов. Увеличение π -системы приводит к сильному смещению $\pi\pi^*$ -полосы и небольшому смещению $n\pi^*$ -полосы в область меньших частот, так что у нафтофлавонов последняя оказывается скрытой интенсивной $\pi\pi^*$ -полосой. В ряду соединений γ -пирон—хромон—ксантон $n\pi^*$ -полоса смещается в сторону меньших частот, тогда как у ароматических кетонов положение этой полосы практически не меняется, а в ряду соответствующих хинонов смещается в противоположную сторону. Такая зависимость у γ -пиронов объяснена уменьшением электронодонорного влияния эфирного мостика на кето-группу при увеличении π -системы. Обнаружена определенная корреляция между положением $n\pi^*$ -полосы и основностью соединений γ -пиронового ряда, не имеющих электронодонорных или электроноакцепторных заместителей.

В формировании спектрально-люминесцентных свойств карбонил-содержащих соединений большую роль играют $n\pi^*$ -переходы кето-группы. В то время как роль $n\pi^*$ -переходов достаточно хорошо выявлена для ароматических альдегидов и кетонов [1-3], производные γ -пирона, за исключением ксантона [4], в этом отношении изучены мало. В работах [5-7], посвященных исследованию спектров поглощения и флуоресценции производных хромона, флавона и изофлавона, обсуждено лишь влияние заместителя на эти спектры без учета природы электронных переходов.

Соединения пиронового ряда составляют большую группу природных красителей, физиологически активных веществ, рекомендованы в качестве светостабилизаторов [8, 9] и антиоксидантов. Представляет интерес выяснить, каковы характерные особенности поглощения и люминесценции производных γ -пирона в зависимости от строения их молекул и роль $n\pi^*$ -переходов в формировании этих свойств.

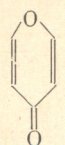
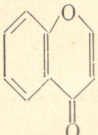
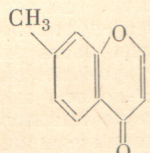
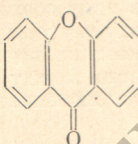
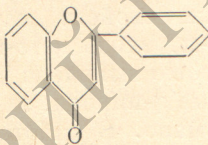
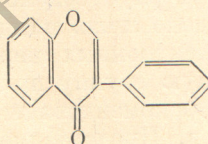
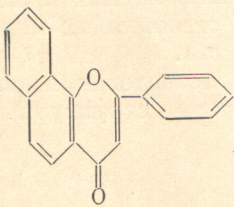
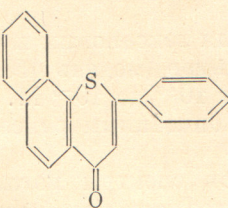
В первом сообщении изложены результаты исследования спектров поглощения некоторых производных ряда γ -пирона, структурные формулы которых приведены в таблице.

Экспериментальная часть

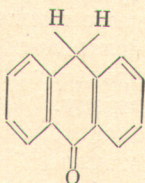
Спектры поглощения измерялись при 20°C для гексановых и спиртовых растворов на спектрофотометре Перкин—Эльмер (модель 450). Концентрации растворов варьировались в пределе от 10^{-3} до 10^{-5} М. Синтез и очистка соединений проведены по методикам, описанным ранее одним из нас [10].

Для большинства изученных нами γ -пиронов спектры поглощения известны [11, 12], однако они не содержат $n\pi^*$ -полос, так как были изме-

Энергия $S_{\pi\pi^*}$ - и $S_{n\pi^*}$ -уровней (в обратных сантиметрах) производных γ -пирона в гексановых растворах

№ п/п	Структурная формула	$S_{\pi\pi^*}$	$\Delta \nu$	$\lg \epsilon$	$S_{n\pi^*}$	$\Delta \nu$
I		Плечо 38250	—	3.48	30000	—
II		33250	5000	3.97	28500	1500
III		33500	4750	3.97	28450	1550
IV		29570	8680	4.07	27000	3000
V		Плечо 32500	5750	4.00	27750	2250
VI		32500	5750	3.93	27750	2250
VII		29500	8750	3.84	—	—
VIII		28500	9750	3.82	—	—

Продолжение

№ п/п	Структурная формула	$S_{\pi\pi^*}$	$\Delta \nu$	$\lg \epsilon$	$S_{n\pi^*}$	$\Delta \nu$
IX		37250	6000	—	26250	3750

Примечание. $\Delta \nu$ — величина смещения полосы (в см^{-1}) по отношению к соответствующей ($\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ -) полосе γ -пирона. Нумерация соединений в таблице соответствует нумерации на рисунках и в тексте.

рены в области значений $\lg \epsilon \geq 2.5$. Результаты наших измерений совпали с литературными данными, что служило дополнительным критерием чистоты использованных нами соединений. С целью выявления малоинтенсивных полос, обусловленных $n\pi^*$ -переходами, мы измерили поглощение этих соединений до $\lg \epsilon \approx 0.5$.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Спектры поглощения гексановых растворов соединений I—VI содержат малоинтенсивную длинноволновую полосу, расположенную в области $27\,000\text{--}30\,000\text{ см}^{-1}$ (рис. 1, 2). Эта полоса обладает грубой колебательной

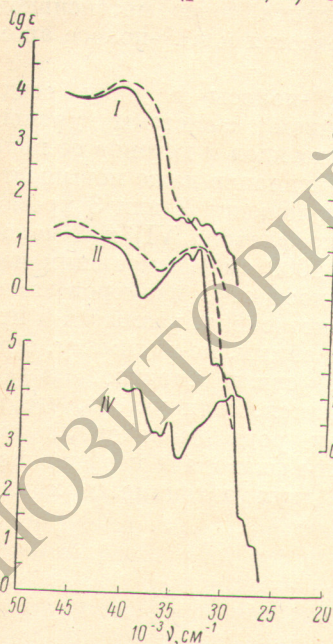


Рис. 1. Спектры поглощения γ -пирона (I), хромона (II) и ксантона (IV) [4] в гексане (сплошная кривая) и спирте (штриховая).



Рис. 2. Спектры поглощения 7-метилхромона (III), флавона (V) и изофлавона (VI) в гексане (сплошная кривая) и спирте (штриховая).

структурой с разностью между пиками $\sim 1240\text{ см}^{-1}$ (эта разность близка к частоте валентного колебания карбонильной группы в возбужденном $n\pi^*$ -состоянии) и частично перекрыта второй, более интенсивной полосой,

имеющей в случае хромена, 7-метилхромена, изофлавона и ксантона грубую колебательную структуру с разностью между пиками $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$. В спиртовом растворе интенсивная полоса смещена к меньшим частотам, колебательная структура ее размывается и в спектрах соединений II—VI она полностью перекрывает малоинтенсивную полосу, которая не испытывает аналогичного смещения, а, вероятнее всего, даже смещена к более высоким частотам (как это видно для спектра поглощения γ -пирона). Вид и смещение малоинтенсивной полосы при переходе от неполярного к полярному растворителю указывает на ее $n\pi^*$ -природу.

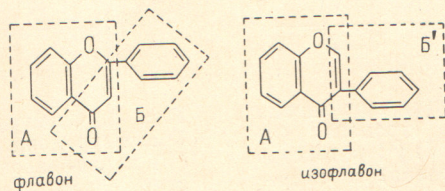
Отметим, что она расположена при несколько более коротких длинах волн, чем $n\pi^*$ -полоса ароматических альдегидов и кетонов [1-3]. Коротковолновое смещение $n\pi^*$ -полосы следует приписать, согласно принятым в литературе представлениям [13], электронодонорному эффекту эфирного мостика —O—, приводящему к повышению энергии $n\pi^*$ -перехода.

В спектрах соединений VII—VIII (α -нафтофлавоны) с более развитой π -системой интенсивная $\pi\pi^*$ -полоса лежит в области больших длин волн, а малоинтенсивная $n\pi^*$ -полоса перекрывается $\pi\pi^*$ -полосой и не выступает.

Рассмотрим, как меняется энергия $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ -переходов в ряду производных γ -пирона с изменением π -системы. Аннелирование бензольного кольца к γ -пироновому циклу приводит к уменьшению энергии $\pi\pi^*$ -перехода и $n\pi^*$ -перехода. Энергии последних у хромена понижены по сравнению с энергиями аналогичных переходов у γ -пирона на 5000 и 1500 см^{-1} соответственно. Добавление второго кольца (молекула ксантона) вызывает дополнительное уменьшение энергии $\pi\pi^*$ -перехода на 3500 см^{-1} , а $n\pi^*$ -перехода на 1500 см^{-1} . В результате такого смещения $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ -полоса в спектре ксантона почти скрыта более интенсивной $\pi\pi^*$ -полосой, а по положению своему приближается к $n\pi^*$ -полосе ароматических кетонов ($\sim 26\,000 \text{ см}^{-1}$).

Интересно отметить, что частота $n\pi^*$ -полосы в ряду соединений γ -пирон—хромен—ксантон с увеличением π -системы уменьшается, в то время как в ряду ароматических альдегидов и кетонов ее положение практически сохраняется [1-3], а в ряду хинонов даже повышается [11].

При введении фенильного кольца в положение 2 или 3 хромена (соответственно молекулы флавона V и изофлавона VI) $n\pi^*$ -полоса смещается на 750 см^{-1} , а $\pi\pi^*$ -полоса — на 1000 см^{-1} к меньшим частотам. Однако по виду и интенсивности $\pi\pi^*$ -полосы этих изомеров заметно отличаются. У флавона $\pi\pi^*$ -полоса более интенсивна, размытая и представляет собой суперпозицию двух полос, связанных, по-видимому, с разными электронными переходами. Понимание связи спектров поглощения со строением этих двух молекул облегчается, если учесть, что мостики —O— и $>C=O$ являются в некотором роде изоляторами сопряжения [14, 15]. С учетом сказанного молекулы флавона и изофлавона можно рассматривать как бы состоящими из двух автономных хромофоров, выделенных на схеме



Включение в хромофор I пирольной двойной связи обусловлено ее влиянием на состояние неподеленной пары электронов мостика —O—, участвующего в сопряжении. Поэтому в случае флавона за наиболее длинноволновую часть $\pi\pi^*$ -полосы (плечо при $32\,500 \text{ см}^{-1}$, $\lg \epsilon = 4.00$),

по-видимому, ответствен «хромоновый» (А) хромофор молекулы; за коротковолновую часть с максимумом при $35\,500\text{ см}^{-1}$ и $\lg \epsilon = 4.28$ ответствен правый, «халконовый» (Б) хромофор. Действительно, длинноволновая $\pi\pi^*$ -полоса халкона имеет максимум при $32\,750\text{ см}^{-1}$ с $\lg \epsilon = 4.31$ [12].

Длинноволновая $\pi\pi^*$ -полоса изофлавона представлена только «хромоновой» хромофорной частью. «Стирольная» (Б') же часть должна поглощать в более коротковолновой области, чем «халконовая» во флаване.

Дополнительным подтверждением такой трактовки служит сходство грубой колебательной структуры $\pi\pi^*$ -полос хромона и изофлавона.

При дальнейшем увеличении π -системы путем ангулярного аннелирования (структуры VII, VIII) длинноволновой полосой становится $\pi\pi^*$ -полоса с разрешенной колебательной структурой (разность между пиками $\sim 1400\text{ см}^{-1}$). По отношению к $\pi\pi^*$ -полосе флавона она смещена на $\sim 3000\text{ см}^{-1}$ в сторону меньших частот. В спиртовом растворе эта полоса

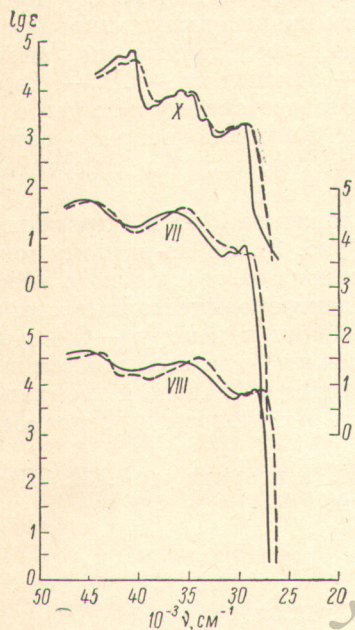


Рис. 3. Спектры поглощения α -нафтофлавоны (VII), α -нафтофлавоны (VIII) и β -нафталдегида (X) [3] в гексане (сплошная кривая) и спирте (штриховая).

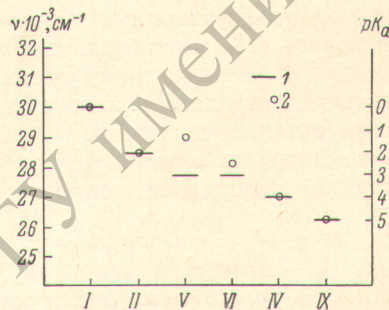


Рис. 4. Диаграмма энергии $n\pi^*$ -перехода и величины pK_a для соединений, представленных в таблице.

1 — положение $n\pi^*$ -уровня, 2 — значение pK_a .

претерпевает bathochromic shift на меньшую величину ($\Delta\nu \sim 500\text{ см}^{-1}$) по сравнению с $\pi\pi^*$ -полосами других производных γ -пирона ($\Delta\nu \sim 1500\text{ см}^{-1}$); колебательная структура ее размывается, но не полностью.

Длинноволновая полоса поглощения этих α -нафтофлавонов очень сходна по своим характеристикам (интенсивность, колебательная структура, малый сдвиг под влиянием полярного растворителя) с p -полосой ароматических полициклических углеводородов. Сходство этой полосы с соответствующей $\pi\pi^*$ -полосой поглощения β -нафталдегида [3] (рис. 3) позволяет заключить, что она обусловлена $\pi\pi^*$ -переходом, локализованным преимущественно на π -системе β -нафтилкетонной части молекулы.

Спектры поглощения соединений VII и VIII по виду очень сходны. Замена мостика $-\text{O}-$ на $-\text{S}-$ приводит лишь к понижению энергии $\pi\pi^*$ -перехода на $\sim 1000\text{ см}^{-1}$.

Остановимся на вопросе о смещении $n\pi^*$ -полосы в соединениях ряда γ -пирона с увеличением π -системы молекулы. В связи с этим заметим, что более коротковолновое положение $n\pi^*$ -полосы и повышенная основность γ -пирона по сравнению с ароматическими кетонами [16] обусловлены общей причиной — электронодонорным влиянием эфирного мостика.

Известно, что изменение π -системы в ряду ароматических кетонов мало изменяет положение $n\pi^*$ -полосы [1, 2] и их основность [17]. Длинноволновое смещение $n\pi^*$ -полосы у производных γ -пирона с бензольными ядрами (по сравнению с незамещенным γ -пироном), по-видимому, обусловлено уменьшением электронодонорного влияния эфирного мостика на кетогруппу при увеличении π -системы молекулы. В пользу последнего свидетельствует и тот факт, что основность изученных соединений тоже уменьшается с увеличением π -системы (рис. 4). Ксантон — основание на 2 порядка более слабое, чем хромон и на 4 порядка — чем γ -пирон [16, 18]. Как видно из рис. 4, наблюдается хорошая корреляция между понижением $n\pi^*$ -уровня и уменьшением основности производных γ -пирона с жестким скелетом молекулы. Примечательно, что данные по антрону (ν_{π^*} [4]; pK_a [18]), у которого мостик $—O—$ заменен на $—CH_2—$, хорошо укладываются в найденную корреляцию. Это все свидетельствует о том, что при увеличении π -системы молекулы электронодонорное влияние эфирного мостика на кетогруппу ослабляется, как бы «рассеиваясь» на π -системе.

Присоединение фенильного ядра по положению 2 или 3 хромона вызывает одинаковое смещение $n\pi^*$ -полосы (рис. 3), но по-разному меняет значение pK_a [16]. Большая основность флавона по сравнению с изофлавоном, по-видимому, связана с тем, что электроноакцепторные свойства фенильного заместителя в «мета» (3)-положении к донору $—O—$ выше, чем в «орто» (2)-положении, как это установлено для ароматических соединений [17]. Однако даже учитывая сказанное о флаване и изофлаване, отсутствие корреляции между положением $n\pi^*$ -полосы и основностью флавона остается неясным.

В заключение авторы благодарят Д. Н. Шигорина и А. И. Шатенштейна за обсуждение результатов работы.

Литература

- [1] В. Л. Ермолаев. Опт. и спектр., 1, 523, 1956.
- [2] F. Dörr. Z. Electrochem., 61, 950, 1957.
- [3] Р. Н. Нурмухаметов. Опт. и спектр., 23, 383, 1967.
- [4] Р. Н. Нурмухаметов, Л. А. Милешина, Д. Н. Шигорин. Опт. и спектр., 22, 740, 1967.
- [5] S. K. K. Jatkar, B. N. Mattoo. J. Indian Chem. Soc., 33, 599, 623, 641, 1956.
- [6] Р. Е. Давид, В. Сабо, М. Ракош. Вісник Київськ. унів. Сер. фіз. та хімії, № 7, 176, 1967.
- [7] D. R. Ratel, S. R. Ratel. J. Indian Chem. Soc., 45, 703, 1968.
- [8] R. A. Coleman, J. A. Weicksel. Mod. Plast., 36, 117, 119, 121, 198, 200, 1959.
- [9] В. П. Лаврищев. Канд. дисс., М., 1961.
- [10] А. И. Киприанов, А. И. Толмачев. ЖОХ, 29, 2868, 1958.
- [11] Landolt-Börnstein. Phys. Chem. Tabellen, 1, 3, Molekeln 2, Berlin, 1951.
- [12] L. Láng. Absorption spectra in the Ultraviolet and Visible Region, 1, Budapest, 1959.
- [13] J. N. Murrell. Theory of the Electronic Spectra Organic Molecules, London, 1963.
- [14] А. А. Ефимов, Р. Н. Нурмухаметов. Опт. и спектр., 28, 58, 1970.
- [15] Р. С. Цеханский. Ж. прикл. спектр., 5, 316, 1966.
- [16] А. И. Толмачев, Л. М. Шулежко, А. А. Кисиленко. ЖОХ, 35, 1707, 1965.
- [17] А. Альберт, Е. Сергент. Константы ионизации кислот и оснований. Л., 1964.
- [18] Dissociation constants of organic bases in aqueous solution, London, 1965.