

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРОВ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ 2,6-ДИ-(4'-АЗИДОБЕНЗАЛЬ)-ЦИКЛОГЕКСАНОНА

А. В. Олейник, Л. Л. Померанцева и Р. Н. Щукин

Методом ССП МО ЛКАО рассчитаны электронные спектры десяти стереоизомеров 2,6-ди-(4'-азидобензаль)-циклогексанона и их дипольные моменты. Экспериментально стереоизомеры разделены на три хроматографические фракции. Сняты ИК и УФ спектры фракций, определены дипольные моменты.

Ароматические азиды представляют большой интерес в связи с их светочувствительностью. 2,6-Ди(4'-азидобензаль)-циклогексанон (I) описан [1] как инициатор фотополимеризации. Однако соединение I может существовать в виде 10 пространственных стереоизомеров (рис. 1), фотохимические свойства которых могут быть различными. Поэтому представляло интерес попытаться разделить стереоизомеры I и изучить их свойства в отдельности.

Методом ССП МО ЛКАО был осуществлен предварительный расчет всех 10 стереоизомеров. Рассчитаны были π -электронные плотности на каждом из атомов, входящих в π -систему, дипольные моменты всех стереоизомеров, а также энергии переходов $S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_3$, $S_0 \rightarrow T_2$ и

$S_0 \rightarrow T_3$. Применение метода ССП МО ЛКАО для системы π -электронов с заполненными оболочками сводится к задаче определения собственных значений и собственных векторов матрицы F

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} \pm \frac{1}{2} \rho_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu} + \delta_{\mu\nu} \sum_{\sigma \neq \mu} (\rho_{\sigma\sigma} - n_{\sigma}) \gamma_{\mu\sigma},$$

$H_{\mu\nu}$ определялся по полуэмпирической формуле [2]

$$H_{\mu\nu} = -0.5 S_{\mu\nu} (H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}),$$

где $S_{\mu\nu}$ — теоретически вычисленный интеграл перекрывания между слетеровскими $2p_z$ АО, локализованными на центрах μ и ν . Двухцентровые интегралы $\gamma_{\mu\nu}$ рассчитывались согласно аппроксимации соприкасающихся заряженных сфер [3]. Одноцентровые интегралы $\gamma_{\mu\mu}$ вычислялись как разность между потенциалом ионизации и электронным сродством μ -того атома

$$\gamma_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - A_{\mu\mu}.$$

Использованные нами значения $H_{\mu\mu}$, $A_{\mu\mu}$ и эффективные заряды атомов приведены в табл. 1. Z_{μ} вычислено по правилу Слетера, $H_{\mu\mu}$

Таблица 1

Использованные потенциалы
ионизации, электронное сродство
и эффективные заряды

Атом	Z_{μ}	$H_{\mu\mu}$, эв	$A_{\mu\mu}$, эв
C	3.25	11.54	0.46
N	4.25	28.86	12.26
O	4.50	17.44	3.41

и $A_{\text{вр}}$ взяты из работы [4]. Межатомные расстояния и валентные углы во всех стереоизомерах взяты на основании данных [5].

Результаты расчета собраны в табл. 2. При вычислении дипольного момента было учтено смещение σ -электронов с атома углерода к атому азота по известному дипольному моменту и длине связи в молекуле

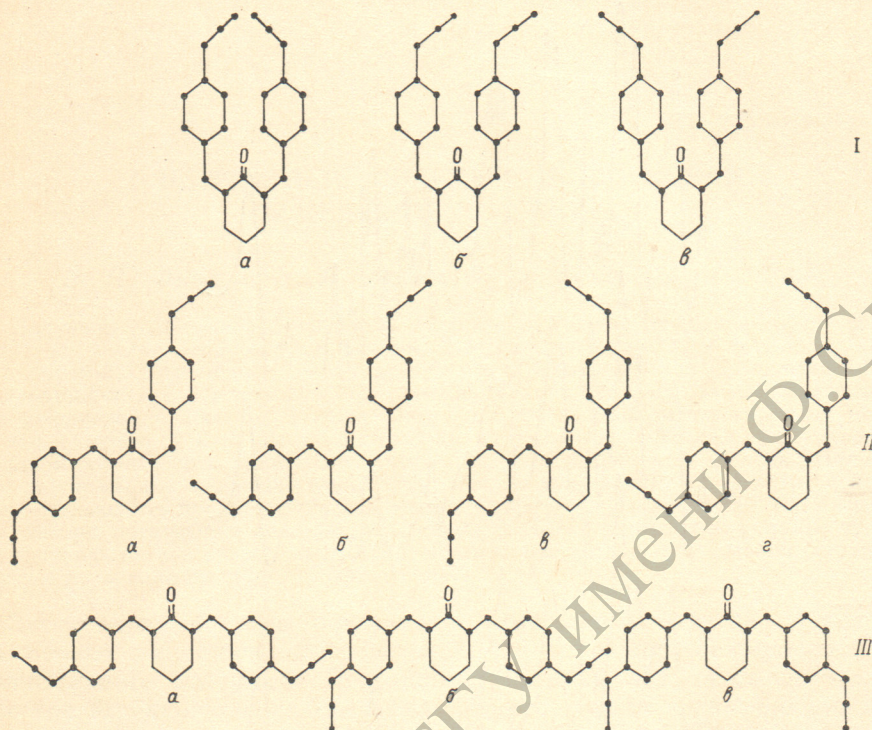


Рис. 1. Пространственные конфигурации стереоизомеров. Верхний ряд — группа I, средний — 2, нижний — 3. Точками помечены атомы, входящие в π -систему.

CH_3NH_2 . В работе [6] показано, что учет смещения σ -электронов мало влияет на другие характеристики молекулы, поэтому при расчете энергии переходов это смещение не учитывалось.

Экспериментально удалось разделить стереоизомеры I лишь на три хроматографические фракции, соответствующие, очевидно, трем группам стереоизомеров. ИК спектры фракций представлены на рис. 2. Материаль-

Таблица 2

Энергии переходов и дипольные моменты стереоизомеров I

Группа стереоизомеров	Дипольный момент, D		Энергии переходов, эв					
			$S_0 \rightarrow S_2$		$S_0 \rightarrow S_3$		$n \rightarrow \pi^*$	
	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	эксп.	
1	a	—	4.51	—	5.48	—	—	
	б	2.3	4.51	4.72	5.62	5.28	3.48	
	в	—	4.35	—	5.64	—	—	
2	a	—	4.66	—	5.70	—	—	
	б	2.94	4.64	4.75	5.70	5.32	3.36	
	в	—	4.47	—	5.58	—	—	
	г	—	4.47	—	5.58	—	—	
3	a	—	4.95	—	5.82	—	—	
	б	3.03	4.98	4.80	5.86	5.35	3.32	
	в	—	4.97	—	5.85	—	—	

ный баланс фракций $1 : 2 : 3 = 0.91 : 0.025 : 0.03$. Остальное составляют потери и загрязнения. Измерены дипольные моменты групп стереоизомеров и сняты их УФ спектры. Результаты представлены в табл. 2. В спектрах имеется интенсивная полоса поглощения в области 3.5 эв, обусловленная переходом электрона, локализованного на азидной группе на

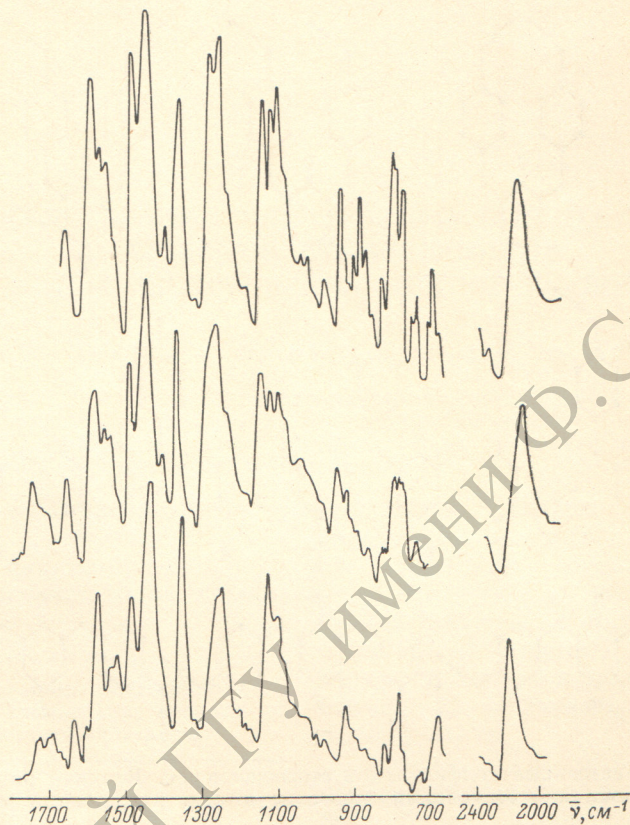


Рис. 2. ИК спектры фракций стереоизомеров. Верхний спектр — фракция № 1, средний — 2, нижний — 3.

делокализованную π^* -орбиталь (так называемый $n \rightarrow \pi^*$ -переход). Теоретический расчет показывает, что стереоизомеры I можно рассматривать состоящими из слабо взаимодействующих фрагментов: азидной группы, фенила, этилена и карбонила. Это позволяет считать, что переходы $S_0 \rightarrow S_2$ и $S_0 \rightarrow S_3$ связаны с переносом заряда (около 0.3 ат. ед.) с азидной группы на остальную часть молекулы и что спектр поглощения стереоизомеров I представляет собой возмущенный спектр поглощения фенилазида.

Литература

- [1] Патент США № 2940853.
- [2] O. Matsucka, Y. I'Naya. Molec. Phys., 8, 455, 1964.
- [3] R. Pariser, R. Parr. J. Chem. Phys., 21, 466, 767, 1953.
- [4] W. F. Smith. J. Phys. Chem., 68, 1501, 1964.
- [5] J. H. Boyer, F. C. Canter. Chem. Rev., 54, 1, 1954.
- [6] Р. Н. Щукин, Г. А. Домрачёв. ТЭХ, 5, 573, 1969.

Поступило в Редакцию 11 февраля 1970 г.