

Е. Е. МИЛЛИАРЕСИ, В. Е. РУЧКИН, Т. И. ОРЛОВА,
В. В. ЕФРЕМОВ

ЭМПИРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧИСЛА ПОЛОС И ИХ ПРОИСХОЖДЕНИЯ В У.-Ф. СПЕКТРАХ ТРИ-, ТЕТРА- И ПЕНТАЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА

(Представлено академиком М. И. Кабачником 5 I 1972)

Закономерности, полученные при исследовании спектров нитропроизводных анилина и фенола (¹⁻³), позволили нам предложить эмпирический метод определения числа полос и их происхождения в спектрах три-, тетра- и пентазамещенных бензола, исходя из структуры молекулы и не прибегая к экспериментальным исследованиям и квантовохимическим расчетам. Метод применим к производным бензола (I), в которых электронодонорные ($D=NH_2$, $NHalk$, OH , $Oalk$, SH , $Salk$) и электроноакцепторные ($A=NO_2$) группы расположены лишь в *о*- и *п*-положениях относительно друг друга, причем, если D-группа занимает положение-1, то остальные D-группы занимают нечетные, а A-группы четные положения кольца. Хорошие результаты получены для соединений I, в которых заместители удерживаются в плоскости кольца внутримолекулярными водородными связями (в.в.с.) или присутствуют только небольшие пространственные затруднения. Метод использует принцип разложения структуры молекулы по (⁴) и заключается в следующем.

1. Структура молекулы разлагается на составные *о*- и *п*-системы донорно-акцепторного типа, а *м*-двудонорные и *м*-двуакцепторные системы

Таблица 1

Спектры поглощения в гексане ($C = 10^{-4} - 10^{-5}$ мол/л, λ в м μ) *

№№ п.п.	Соединение (Ф-бензольное кольцо)	Полоса переноса заряда						Полосы локального возбуждения кольца	
		о-система * $\pi D \rightarrow \pi_o-NO_2$		п-система * $\pi D \rightarrow \pi_n-NO_2$		система нитробензола * $\pi_K \rightarrow \pi NO_2$			
		λ	ϵ	λ	ϵ	λ	ϵ	λ	ϵ
1	2,4-(NO ₂) ₂ ФNH ₂ -1	360	5100	310	14700	250	11100	223	13300
2	2,4-(NO ₂) ₂ ФN ₂ Et ₂ -1	—	—	350	15800	—	—	~225	12200
3	2,4-(NO ₂) ₂ ФSH-1	~345	4200	301	13100	260	9000	225	11500
4	2,4-(NO ₂) ₂ ФСMe-1	~347	7200	320	12950	264	6000	225	11000
5	2,4-(NO ₂) ₂ ФОН-1	334	3250	~275	10500	256	15550	—	—
6	2,4-(NO ₂) ₂ ФОMe-1	~340	440	281	11550	—	—	~240	8400
7	4,6-(NO ₂) ₂ Ф(NH ₂) ₂ -1,3 **	391	9300	317	25600	—	—	235	6900
8	4,6-(NO ₂) ₂ Ф(NHEt) ₂ -1,3	395	10600	335	23900	—	—	~240	5800
9	4,6-(NO ₂) ₂ Ф(SMe) ₂ -1,3	~370	6700	310 311	28600 26800	—	—	~250	4000
10	4,6-(NO ₂) ₂ Ф(OH) ₂ -1,3	342	6650	276	20800	—	—	~235	5600
11	4,6-(NO ₂) ₂ Ф(OEt) ₂ -1,3	~340	1900	~275	10450	—	—	221	17650
12	2,4,6-(NO ₂) ₃ Ф(NHMe) ₂ -1,3	312 401	6400 10200	256 341	14900 16700	—	—	~250	7000
13	2,4,6-(NO ₂) ₃ Ф(OH) ₂ -1,3	335	5300	305 273	22000 18200	—	—	Перекрыта	

* Спектры поглощения измерены на спектрофотометре «Перкин-Эльмер 402». Температура плавления исследуемых соединений соответствует литературным данным.

** Из-за плохой растворимости спектр соединения № 7 измерен в диоксане.

не учитываются. Причем, если D -группа (OH , SH , NHalk) расположена между двумя группами $o\text{-NO}_2$, учитывается лишь одна o -система с в.в.с.

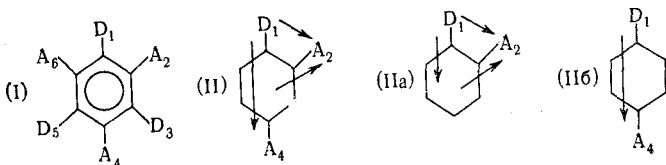
2. Для каждой составной o - и n -системы устанавливаются теоретически возможные полосы переноса заряда (полосы п.з.) и их направление поляризации.

3. Полосы п.з. составных систем суммируются. Не учитываются лишь полосы, являющиеся частью более сложного перехода с тем же вектором возбуждения. Так, полосы п.з. из D -группы в кольцо ($\pi_D \rightarrow \pi_K^*$) и из кольца в группу n -А ($\pi_K \rightarrow \pi_{n-A}^*$) не учитываются, если присутствует переход $\pi_D \rightarrow \pi_{n-A}^*$.

4. Спектр исследуемого соединения складывается из оставшихся полос п.з. составных o - и n -систем, энергия которых увеличивается в следующем порядке: $\pi_D \rightarrow \pi_{o-A}^*$, $\pi_D \rightarrow \pi_{n-A}^*$, $\pi_K \rightarrow \pi_A^*$, $\pi_D \rightarrow \pi_K^*$.

5. Дополнительные коротковолновые полосы, обнаруживаемые в спектре, относятся к полосам локального возбуждения бензольного кольца.

Использование эмпирического метода для предсказания числа полос и их происхождения в у.-ф. спектрах мы иллюстрируем тремя примерами. В исследуемой молекуле типа II с тремя заместителями выделяются o - и n -системы донорно-акцепторного типа (IIa, б) и устанавливаются для них возможные полосы п.з. и направление поляризации. При суммировании не учитывается переход $\pi_{D_1} \rightarrow \pi_K$ (в квадратных скобках), так как он является составной частью перехода $\pi_{D_1} \rightarrow \pi_{A_4}^*$. Следовательно, для II метод позволяет предсказать наличие трех полос п.з. в порядке увеличения энергии возбуждения: $\pi_{D_1} \rightarrow \pi_{A_2}^*$ (o -полоса), $\pi_{D_1} \rightarrow \pi_{A_4}^*$ (n -полоса) и $\pi_K \rightarrow \pi_{A_2}^*$ (нитробензольная полоса). В спектрах 2,4-динитроанилина, -тиофенола и -фенола



Количество групп

$D = 1, 2, 3$	$\pi_{D_1} \rightarrow \pi_{A_2}^*$	$\pi_{D_1} \rightarrow \pi_{A_2}^*$	$\pi_{D_1} \rightarrow \pi_{A_4}^*$
$A = 1, 2, 3$	$\pi_{D_1} \rightarrow \pi_{A_4}^*$	$\pi_K \rightarrow \pi_{A_2}^*$	
$D + A = 3, 4, 5$	$\pi_K \rightarrow \pi_{A_2}^*$	$[\pi_{D_1} \rightarrow \pi_K]$	

действительно присутствуют все три предсказанные полосы п.з. Дополнительную четвертую полосу λ 222—227 мμ следует относить к полосе локального возбуждения кольца, а не к полосе $\pi_D \rightarrow \pi_K^*$, как было сделано ранее ⁽¹⁾ (№№ 1, 3, 5, табл. 1, рис. 1) *. В спектре № 5 в гексане полоса $\pi_K \rightarrow \pi_{A_2}^*$ перекрывает полосу n -системы, но в диоксане наблюдается разделение полос (5a, рис. 1). В соединениях №№ 1, 3, 5 присутствует в.в.с. ⁽⁵⁻⁷⁾, и все заместители расположены в плоскости кольца.

Предложенный метод позволяет сделать выводы о конформации стерически затрудненных молекул на основании отсутствия или понижения некоторых полос, предсказанных для планарных систем. Сравнением спектров №№ 1, 2 (табл. 1, рис. 1) можно сделать вывод, что в спектре № 2 отсутствуют полосы п.з. системы IIa, в которых принимает участие 2- NO_2 -группа ($\pi_{D_1} \rightarrow \pi_{A_2}^*$, $\pi_K \rightarrow \pi_{A_2}^*$). Из этого следует, что пространственные затруднения в 2,4-динитродиаэтиланилине устраняются за счет поворота 2- NO_2 -группы, и спектр становится аналогичным n -нитродиаэтиланилину.

* Здесь и далее номера соединений соответствуют номерам в табл. 1 и на рис. 1.

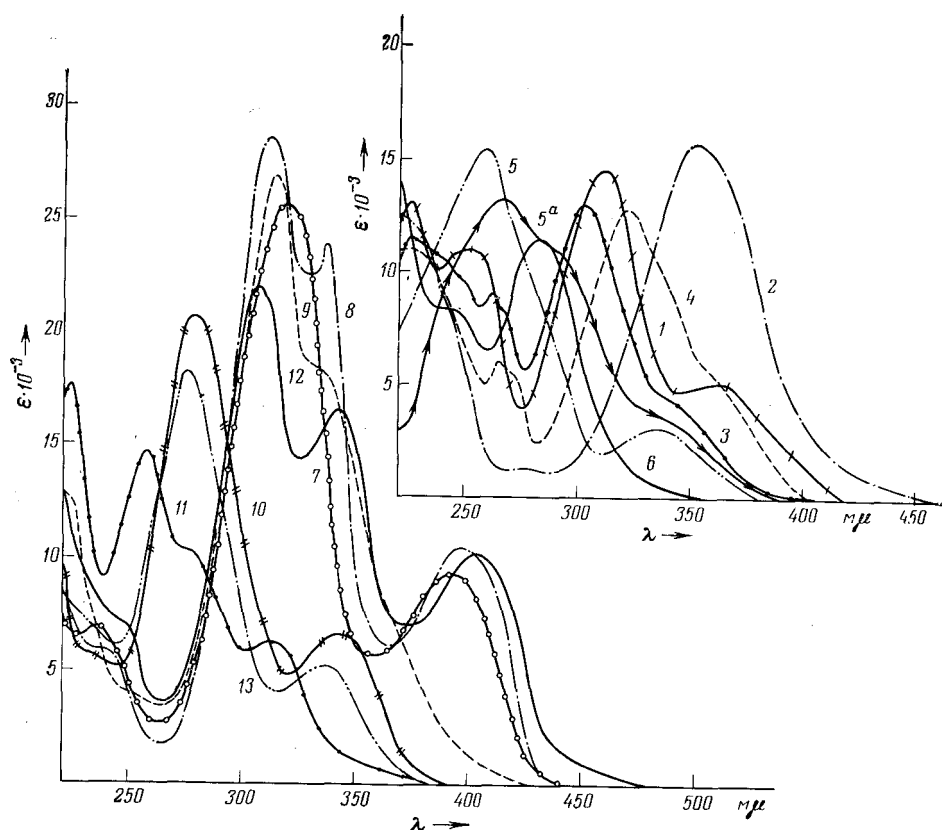
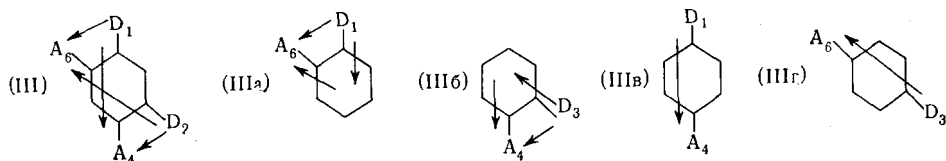


Рис. 1. Спектры поглощения в гексане

Этот вывод был сделан нами ранее ⁽¹⁾ и подтвержден ⁽⁸⁾. Аналогичным путем можно сделать вывод о сильном повороте 2-NO₂-группы в 2,4-динитроанизоле и меньшем в 2,4-динитротизоанизоле (№№ 3—6, табл. 1, рис. 1).

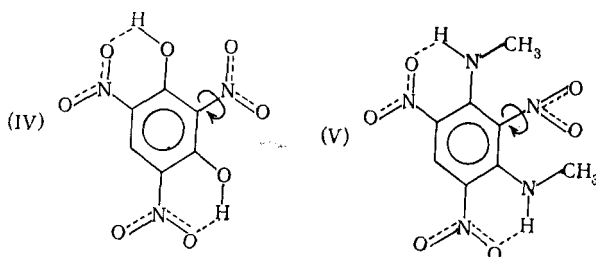
В структуре молекулы типа III с 4 заместителями следует выделить две *o*- и две *n*-системы (IIIa—г). Из 8 полос п.з. исходных систем IIIa—г при суммировании не следует учитывать 4 перехода (в квадратных скобках), так как они являются составной частью более сложных полос п.з. в *n*-системах IIIв, г. Поэтому в спектре III можно было бы ожидать 4 полосы п.з., но так как молекула имеет ось симметрии и две *o*- и *n*-системы попарно равноценны, следует ожидать наложения полос, и в спектре могут проявиться лишь две полосы п.з. повышенной интенсивности: $\pi_D \rightarrow \pi_{o-A}$ и $\pi_D \rightarrow \pi_{n-A}$. В спектрах 4,6-динитро-1,3-диамино- и 4,6-динитро-1,3-диокси-



$$\begin{array}{l}
 o \left\{ \begin{array}{ll} \pi_{D_1} \rightarrow \pi_{A_6}^* & \pi_{D_1} \rightarrow \pi_{A_4}^* \\ \pi_{D_3} \rightarrow \pi_{A_4}^* & [\pi_K \rightarrow \pi_{A_6}^*] \end{array} \right. &
 \begin{array}{ll} \pi_{D_3} \rightarrow \pi_{A_4}^* & \pi_{D_1} \rightarrow \pi_{A_4}^* \\ [\pi_K \rightarrow \pi_{A_4}^*] & \end{array} \\
 n \left\{ \begin{array}{ll} \pi_{D_1} \rightarrow \pi_{A_4}^* & [\pi_D \rightarrow \pi_K^*] \\ \pi_{D_3} \rightarrow \pi_{A_6}^* & [\pi_{D_3} \rightarrow \pi_K^*] \end{array} \right. &
 \begin{array}{ll} \pi_{D_3} \rightarrow \pi_{A_6}^* & \pi_{D_1} \rightarrow \pi_{A_4}^* \\ \pi_{D_3} \rightarrow \pi_{A_6}^* & \end{array}
 \end{array}$$

бензола, в которых из-за наличия в.в.с. все заместители расположены в плоскости кольца, мы и в самом деле обнаруживаем две предсказанные интенсивные полосы п.з. Дополнительные коротковолновые полосы λ 235 м μ следует отнести к полосе локального возбуждения кольца (№№ 7, 10, табл. 1, рис. 1). Подтверждением того, что каждая полоса в спектре III образована наложением двух полос, могут служить спектры соединений №№ 8, 9, 11, где наблюдается в спектре № 11 расщепление *o*- и *n*-полос, а в спектрах №№ 8, 9 расщепление *n*-полос (табл. 1, рис. 1). Расщепление полос можно объяснить взаимодействием расположенных под углом и сопряженных между собой двух равноценных *n*-систем. Это расщепление аналогично наблюдавшемуся ранее ⁽⁹⁾ для нелинейных бискрасителей с сопряженными хромофорами.

Для молекулы 2,4,6-тринитро-1,3-диоксибензола с пятью заместителями, учитывая данные и.-к. спектров (одна полоса ν OH 3118 см⁻¹ в растворе CCl₄), можно предположить, что наиболее благоприятной будет конформация с двумя равноценными в.в.с. (IV). Ранее было указано, что при разложении структуры молекулы на составные системы предпочтение отдается *o*-системам с в.в.с. Поэтому при разложении IV не следует рассматривать *o*-системы, в которых участвует 2-NO₂-группа. Следовательно, для IV эмпирический метод предсказывает те же полосы п.з., что и для III. Это подтверждается сходством спектров IV и 4,6-динитро-1,3-диоксибензола (III) (№№ 10, 13, табл. 1, рис. 1).



Отсутствие в спектре IV полосы п.з. $\pi_K \rightarrow \pi_{2-NO_2}^*$ указывает на то, что 2-NO₂-группа повернута около связи C—NO₂ из-за электростатического отталкивания от соседних атомов кислорода и влияет на спектр лишь индуктивным путем. Вышесказанное подтверждается спектром соединения V, который аналогичен спектру 4,6-динитро-1,3-бис-(этиламино)-бензола III, так как в V 2-NO₂-группа также выведена из плоскости молекулы по стерическим причинам ⁽¹⁰⁾ (№№ 8, 12, табл. 1, рис. 1).

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
4 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Е. Миллиареси, В. А. Измаильский, ДАН, 146, 1094 (1962).
- ² Е. Е. Миллиареси, В. В. Ефремов, В. А. Измаильский, ДАН, 179, 349 (1968).
- ³ Е. Е. Миллиареси, В. Е. Ручкин, ДАН, 198, 108 (1971).
- ⁴ В. А. Измаильский, а) Тр. IV совещ. по анилиноокрасочной химии, 1939, Изд. АН СССР, 1941, стр. 41, 57; б) ДАН, 26, 906, 912 (1940).
- ⁵ V. C. Farmer, R. H. Thompson, Spectrochim. acta, 16, 559 (1960).
- ⁶ В. А. Гранжан, С. В. Семенов, П. М. Зайцев, Журн. прикл. спектроскоп., 9, 407 (1968).
- ⁷ А. Е. Луцкий, А. К. Кульчицкая и др., ЖОХ, 36, 1577 (1966).
- ⁸ M. J. Kamlet, H. G. Adolph, J. C. Hoffsommer, J. Am. Chem. Soc., 86, 4018 (1964).
- ⁹ А. И. Киприанов, И. Л. Мухомоло, Журн. орг. хим., 1, 744 (1965); А. И. Киприанов, Усп. хим., 11, 1283 (1971).
- ¹⁰ R. R. Minesinger, M. J. Kamlet, J. Am. Chem. Soc., 91, 4155 (1969).