

УДК 541.67+547.52+547.245

ХИМИЯ

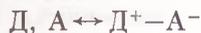
В. А. КУЗНЕЦОВ, А. Н. ЕГОРЧКИН, академик Г. А. РАЗУВАЕВ,
С. Е. СКОБЕЛЕВА, Н. А. ПРИТУЛА

ЭФФЕКТЫ СОПРЯЖЕНИЯ В ВОЗБУЖДЕННОМ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА

Как известно ⁽¹⁾, механизм внутримолекулярного электронного взаимодействия зависит от того, в каком электронном состоянии находится молекула — основном (о.с.) или возбужденном (в.с.). В ненасыщенных системах сопряжение в о.с. характеризуется мезомерным *M*-эффектом, а в в.с. — электромерным *E*-эффектом. Нами показано ⁽²⁾, что влияние заместителей в тиофеновом кольце в о.с. и в.с. можно оценить при сопоставлении химических сдвигов в спектрах я.м.р. (характеризует о.с.) с частотами полос переноса заряда в электронных спектрах поглощения комплексов с переносом заряда (к.п.з.) (характеризует в.с.). В настоящей работе на примере производных бензола мы предлагаем еще один метод сопоставления эффектов сопряжения в о.с. и в.с. Метод основан на сравнении данных колебательной и электронной спектроскопии.

Изучение производных бензола в о.с. проводилось методом и.-к. спектроскопии. Рассматривались величины $\Delta\nu$, которые представляют собой сдвиг частоты валентного колебания связи О—Н фенола при образовании им межмолекулярной водородной связи типа О—Н... π с производными бензола, являющимися π -основаниями. Значения $\Delta\nu$ являются мерой прочности водородной связи ⁽³⁾ и характеризуют величину π -электронной плотности ароматических колец ⁽³⁾, т. е. электронодонорную способность производных бензола при образовании водородной связи в о.с. Из данных табл. 1 видно, что значения $\Delta\nu$ изменяются в широком диапазоне в зависимости от индуктивного и *M*-эффекта заместителей в бензольном кольце (см. также ⁽³⁾).

Для изучения производных бензола в в.с. нами рассмотрены их к.п.з. с тетрацианоэтиленом (ТЦЭ). В к.п.з. ароматическое соединение выступает в качестве π -доноров электронов (Д), а ТЦЭ в качестве π -акцептора (А). Считается ⁽¹³⁾, что при образовании к.п.з. Д и А образуют мезомерную структуру



со значительным переносом электрона от Д к А в в.с. При этом волновые функции о.с. ψ_{oc} и $\psi_{вс}$ могут быть записаны следующим образом:

$$\psi_{oc} = a\psi_0(D, A) + b\psi_1(D^+ - A^-), \quad \psi_{вс} = a'\psi_0(DA) + b'\psi_1(D^+ - A^-).$$

Для рассматриваемых нами слабых $\pi\pi$ -комплексов $a^2 \gg b^2$ и $a'^2 \ll b'^2$. Поэтому о.с. является преимущественно незаряженной структурой, а в.с. — структурой с переносом заряда (т. е. ионным). Переход $\psi_{oc} \rightarrow \psi_{вс}$ приводит к появлению в электронном спектре полосы переноса заряда ($\nu_{пз}$). Для неизменного А (например, ТЦЭ) положение $\nu_{пз}$ связано линейной зависимостью с потенциалом ионизации Д, а также с σ^+ -константами заместителей ⁽²⁾. Таким образом, если значения $\Delta\nu$ отражают влияние заместителей в о.с., то значения $\nu_{пз}$ характеризуют это влияние в в.с. Поэтому корреляция между $\Delta\nu$ и $\nu_{пз}$ позволяет сопоставить электронные эффекты в этих двух состояниях.

Таблица 1

Частоты переноса заряда (ν) и значения $\Delta\nu$ в спектрах изученных соединений

| №№ п.п. | Формула | ν , см ⁻¹ | $\Delta\nu$, см ⁻¹ | $\delta\nu$, см ⁻¹ | $\frac{\delta W}{\nu \text{ ат}}$ моль | $\frac{W_c}{\nu \text{ ат}}$ моль | №№ п.п. | Формула | ν , см ⁻¹ | $\Delta\nu$, см ⁻¹ | $\delta\nu$, см ⁻¹ | $\frac{\delta W}{\text{ккал/}}$ моль | $\frac{W_c}{\text{ккал/}}$ моль |
|------------|---|--------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---|--------------------------------------|------------|--|--------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---|------------------------------------|
| 1 | C ₆ (CH ₃) ₆ | 18500 ⁽⁴⁾ | 106 ⁽¹⁰⁾ | | | | 26 | C ₆ H ₅ Br | 25400 ⁽⁶⁾ | 38 ⁽³⁾ | | | |
| 2 | C ₆ H(CH ₃) ₅ | 19000 ⁽⁴⁾ | 92 ⁽¹⁰⁾ | | | | 27 | C ₆ H ₅ Cl | 26400 ⁽⁶⁾ | 35 ⁽³⁾ | | | |
| 3 | C ₆ H ₂ (CH ₃) _{4-1,2,4,5} | 20800 ⁽⁵⁾ | 85 ⁽¹⁰⁾ | | | | 28 | C ₆ H ₅ F | 27800 ⁽⁶⁾ | 30 ⁽³⁾ | | | |
| 4 | C ₆ H ₃ (CH ₃) _{3-1,3,5} | 21700 ⁽⁵⁾ | 78 ⁽¹⁰⁾ | | | | 29 | C ₆ H ₅ CF ₃ | 30500 ⁽⁶⁾ | 28 ⁽³⁾ | | | |
| 5 | <i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₃ | 24100 ⁽³⁾ | 69 ⁽¹⁰⁾ | | | | 30 | C ₆ H ₃ Cl _{3-1,3,5} | 27900 | 21 | | | |
| 6 | <i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₃ | 22750 ⁽³⁾ | 69 ⁽¹⁰⁾ | | | | 31 | C ₆ H ₅ SiCl ₃ | 27800 | 20 | | | |
| 7 | <i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₃ | 23250 ⁽³⁾ | 68 ⁽¹⁰⁾ | | | | 32 | C ₆ H ₅ CH=CH ₂ | 21300 | 51 ⁽³⁾ | 3800 | 11 | |
| 8 | <i>n</i> -(CH ₃) ₃ SiC ₆ H ₄ Si(CH ₃) ₃ | 23900 ⁽²⁾ | 62 ⁽³⁾ | | | | 33 | C ₆ H ₅ C ₆ H ₅ | 19900 ⁽⁷⁾ | 52 ⁽³⁾ | 5200 | 15 | |
| 9 | C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₃ | 24000 ⁽⁶⁾ | 61 ⁽³⁾ | | | | 34 | C ₆ H ₅ CH ₂ Si(CH ₃) ₃ | 20100 ⁽⁵⁾ | 58 ⁽³⁾ | 4100 | 12 | |
| 10 | <i>o</i> -(CH ₃) ₃ SiC ₆ H ₄ Si(CH ₃) ₃ | 23300 ⁽⁵⁾ | 60 ⁽³⁾ | | | | 35 | C ₆ H ₅ OC ₂ H ₅ | 19300 | 58 ⁽¹¹⁾ | 4900 | 14 | |
| 11 | <i>m</i> -(CH ₃) ₃ SiC ₆ H ₄ Si(CH ₃) ₃ | 23350 ⁽⁵⁾ | 59 ⁽³⁾ | | | | 36 | C ₆ H ₅ OCH ₃ | 19650 | 62 ⁽¹¹⁾ | 4000 | 11 | 7,8 |
| 12 | C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂ | 24130 ⁽⁵⁾ | 58 ⁽³⁾ | | | | 37 | <i>m</i> -C ₆ H ₄ (OCH ₃) ₂ | 18250 ⁽⁸⁾ | 54 ⁽¹¹⁾ | 6500 | 19 | |
| 13 | C ₆ H ₅ C ₂ H ₅ | 24250 | 58 ⁽³⁾ | | | | 38 | <i>n</i> -C ₆ H ₄ (OCH ₃) ₂ | 16000 ⁽⁸⁾ | 68 ⁽¹¹⁾ | 6800 | 19 | |
| 14 | C ₆ H ₅ CH ₃ | 24650 ⁽⁵⁾ | 58 ⁽³⁾ | | | | 39 | C ₆ H ₃ (OCH ₃) _{3-1,3,5} | 18100 ⁽⁸⁾ | 64 ⁽¹¹⁾ | 5300 | 15 | |
| 15 | C ₆ H ₅ Si(C ₂ H ₅) ₃ | 25000 | 55 ⁽³⁾ | | | | 40 | <i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ OCH ₃ | 17800 ⁽⁸⁾ | 68 ⁽¹¹⁾ | 5000 | 14 | 6,3 |
| 16 | C ₆ H ₅ Si(CH ₃) ₃ | 24650 ⁽⁵⁾ | 55 ⁽³⁾ | | | | 41 | <i>o</i> -ClC ₆ H ₄ OCH ₃ | 20350 ⁽⁶⁾ | 26 ⁽¹¹⁾ | 8100 | 23 | |
| 17 | <i>n</i> -(CH ₃) ₂ HSiC ₆ H ₄ SiH(CH ₃) ₂ | 24300 | 54 ⁽³⁾ | | | | 42 | (C ₆ H ₅) ₂ O | 20400 | 48 | 5100 | 15 | 11,3 |
| 18 | <i>n</i> -(C ₂ H ₅) ₂ HSiC ₆ H ₄ SiH(C ₂ H ₅) ₂ | 24900 | 55 ⁽³⁾ | | | | 43 | (C ₆ H ₅) ₂ S | 17000 ⁽⁷⁾ | 46 ⁽¹²⁾ | 8900 | 25 | 7,3 |
| 19 | <i>n</i> -(CH ₃) ₂ (C ₆ H ₅)HSiC ₆ H ₄ SiH· (C ₆ H ₅)(CH ₃) | 24900 | 54 ⁽³⁾ | | | | 44 | C ₆ H ₅ SCH ₃ | 17500 | 48 | 8000 | 23 | 4,4 |
| 20 | C ₆ H ₅ SiH(CH ₃) ₂ | 24650 | 50 ⁽³⁾ | | | | 45 | C ₆ H ₅ NH ₂ | 16400 ⁽⁹⁾ | 59 ⁽³⁾ | 7600 | 22 | |
| 21 | C ₆ H ₅ CH ₂ Cl | 26300 | 49 ⁽³⁾ | | | | 46 | <i>n</i> -(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ CH ₃ | 13900 ⁽⁹⁾ | 86 ⁽¹¹⁾ | 6500 | 19 | |
| 22 | C ₆ H ₆ | 26050 | 49 ⁽³⁾ | | | | 47 | <i>m</i> -(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ CH ₃ | 13800 ⁽⁹⁾ | 90 ⁽¹¹⁾ | 6050 | 17 | |
| 23 | <i>n</i> -(C ₆ H ₅) ₂ HSiC ₆ H ₄ SiH(C ₆ H ₅) ₂ | 25300 | 46 ⁽³⁾ | | | | 48 | <i>o</i> -(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ CH ₃ | 13900 ⁽⁹⁾ | 73 ⁽¹¹⁾ | 82500 | 24 | |
| 24 | (C ₆ H ₅) ₃ SiH | 25800 | 44 | | | | | | | | | | |
| 25 | C ₆ H ₅ J | 22300 ⁽⁶⁾ | 39 ⁽³⁾ | 4400 | 13 | | | | | | | | |

Зависимость между $\Delta\nu$ и $\nu_{\text{пз}}$ является достаточно сложной (рис. 1). Отсутствие единой зависимости, связывающей $\Delta\nu$ и $\nu_{\text{пз}}$, объясняет, в частности, ранее отмеченный факт⁽³⁾ неудовлетворительной корреляции между $\Delta\nu$ и потенциалами ионизации для производных бензола. Для достаточно большой серии соединений вид зависимости $\Delta\nu$ от потенциала ионизации должен быть подобен зависимости $\Delta\nu$ от $\nu_{\text{пз}}$, так как $\nu_{\text{пз}}$ и потенциал ионизации связаны между собой линейным соотношением.

На графике отчетливо видны точки, отвечающие соединениям №№ 1–24 и 26–31, для которых $\Delta\nu$ и $\nu_{\text{пз}}$ связаны линейной зависимостью

$$\Delta\nu = 237 - 0,0074 \nu_{\text{пз}} \quad (1)$$

Из зависимости (1) следует, что при большей величине π -электронной плотности на кольце в о.с. (большие $\Delta\nu$) полоса к.п.з. наблюдается в более длинноволновой области (энергия перехода $\psi_{\text{ос}} \rightarrow \psi_{\text{вс}}$ понижается). Наличие зависимости (1) указывает также на то, что электронные эффекты заместителей для соединений №№ 1–24, 26–31 в о.с. и в.с. не отличаются или линейно связаны друг с другом. Для соединений №№ 32–48, которые имеют заместители, являющиеся типичными электронодонорами при сопряжении с бензольным кольцом, полосы в к.п.з. наблюдаются при более низ-

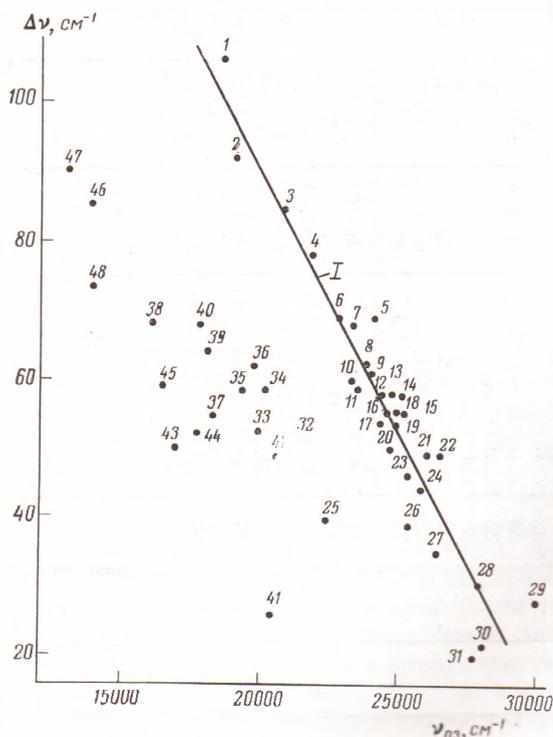
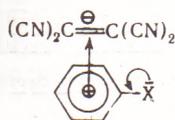


Рис. 1. Зависимость между частотами переноса заряда ν и изменением частоты $\Delta\nu$ в и.-к. спектрах изученных соединений. Нумерация та же, что и в табл. 1

ких значениях ν , чем это можно ожидать на основании (1) (рис. 1, табл. 1 со значениями $\delta\nu = \nu_{\text{вс.п}} - \nu_{\text{в.л.ч}}$). Величины $\delta\nu$ в соединениях со связью S—Ar_{yl} имеют существенно большие значения, чем в соединениях, имеющих связь O—Ar_{yl}. Для производных с фрагментами N—Ar_{yl} наблюдаются примерно промежуточные значения $\delta\nu$. Среди галогенопроизводных большая величина $\delta\nu$ для иодбензола резко уменьшается при переходе к бромбензолу и хлорбензолу. Отмеченное отклонение от корреляционной прямой (1) в сторону малых значений ν указывает на аномально высокий перенос электронной плотности на ароматическое кольцо с заместителей в в.с. по сравнению с о.с. По нашему мнению, причиной этого является наличие в в.с. электромерного +E-эффекта. Механизм действия этого эффекта можно представить как повышение роли эффектов p, π -сопряжения в в.с. по сравнению с о.с. Проявлению +E-эффекта благоприятствует возникновение положительного заряда на кольце при образовании к.п.з.



Как известно, $+E$ -эффект возрастает в группах периодической системы с увеличением атомного номера элемента. Это согласуется с полученными нами данными по $\delta\nu$ в фенилпроизводных элементов VI и VII группы. Эффекты π -, σ - и прямого полярного сопряжения также возрастают при переходе из о.с. в в.с., на что указывают $\delta\nu$ в соединениях №№ 32—34 и 41.

Отклонения от прямой (1) могут быть выражены в ккал/моль (δW в табл. 1). Величины δW , по-видимому, представляют собой увеличение энергии сопряжения при переходе от о.с. к в.с. из-за большего допирования электронной плотности к кольцу по $+E$ -механизму по сравнению с $+M$ -эффектом. Сопоставление значений δW , с значениями энергии p, π -сопряжения в о.с. (¹⁴) (величины W_c в табл. 1) также указывает на значительное повышение роли эффектов сопряжения при переходе к в.с.

Характерно, что величины $\delta\nu$, обусловленные $+E$ -эффектом в производных бензола, имеют большие значения, чем в производных тиофена (²). Напротив, если в производных тиофена наблюдаются значительные $\delta\nu$, вызванные $-E$ -эффектом, то в производных бензола они отсутствуют. (Так, точка № 31 для фенилтрихлорсилана принадлежит прямой (1), что указывает на отсутствие аномального увеличения $d_{\pi-p}$ -взаимодействия в связи Si—C₆H₅ в в.с.). По нашему мнению, это объясняется меньшей величиной π -электронной плотности в производных бензола уже в о.с. (^{3, 15}), что способствует большему проявлению в них $+E$ -эффекта.

Измерения $\Delta\nu$ и $\nu_{\text{пз}}$ проводились по методикам, описанным ранее (^{2, 3}).

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
22 II 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, М., 1973, гл. 2.
² В. А. Кузнецов, А. Н. Егорочкин и др., ДАН, т. 216, № 5 (1974). ³ А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин и др., ЖОХ, т. 42, 904 (1972). ⁴ M. Rosenblum, R. W. Fisch, C. Benoit, J. Am. Chem. Soc., v. 86, 5166 (1964). ⁵ H. Bock, H. Alt, J. Am. Chem. Soc., v. 92, 1569 (1970). ⁶ E. M. Voigt, C. Reid, J. Am. Chem. Soc., v. 86, 3930 (1964). ⁷ T. Matsuo, H. Aiga, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 41, 271 (1968). ⁸ E. M. Voigt, J. Am. Chem. Soc., v. 86, 3611 (1964). ⁹ N. S. Isaacs, J. Chem. Soc. B, 1966, 1053. ¹⁰ Z. Yoshida, E. Osawa, J. Am. Chem. Soc., v. 88, 4019 (1966). ¹¹ В. А. Терентьев, Термодинамика водородной связи, Саратов, 1973, стр. 46. ¹² А. Е. Луцкий, А. П. Багракова, Л. А. Федотова, ЖОХ, т. 42, 1820 (1972). ¹³ R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 72, 600 (1950). ¹⁴ Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, М., 1973, стр. 390. ¹⁵ А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин и др., Хим. гетероциклич. соед., 1057 (1972).