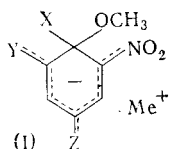


Э. Г. КАМИНСКАЯ, С. С. ГИТИС, А. Я. КАМИНСКИЙ
КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ σ -КОМПЛЕКСОВ
ПОЛИНИТРОСОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 29 XI 1974)

При взаимодействии ароматических полинитросоединений с нуклеофильными агентами получены продукты присоединения, строение которых как σ -комплексов типа (I) однозначно доказано различными методами (¹⁻⁴). Известно, что и.к. спектры этих соединений не являются суммой спектров исходных компонентов; их наиболее характерная черта — отсутствие полос ν_s и ν_{as} нитрогруппы около 1350 и 1550 см^{-1} и появление очень сильных полос в области 1050–1250 см^{-1} , которые различными авторами отнесены: к симметричным (⁵⁻⁷), симметричным и асимметричным (⁸) валентным колебаниям отрицательно заряженных нитрогрупп или валентным колебаниям C—O—C-связей ацеталей (⁹). В отличие от традиционных представлений, высказаны предположения (¹⁰), согласно которым для нитрогрупп, несущих отрицательный заряд, частота симметричного колебания должна быть больше частоты колебания асимметричного. Однако до настоящего времени ни одно из указанных отнесений не получило экспериментальных доказательств.

Для выяснения вопроса об отнесении наиболее интенсивных полос в колебательных спектрах σ -комплексов мейзенгеймеровского типа нами исследованы продукты присоединения метилатов ряда щелочных металлов к 1,3,5-тринитробензолу (ТНБ), 2,4-динитроанизолу (ДНА) и 2,4,6-тринитроанизолу (ТНА).



- а) X=OCH₃, Y=Z=NO₂, Me=Li, Na, K, Pb, Cs.
б) X=OC₂H₅, Y=Z=NO₂, Me=K
в) X=OCH₃, Y=H, Z=NO₂, Me=K
г) X=OCH₃, Y=NO₂, Z=H, Me=K, Cs.

Изучение и.к. спектров показало (табл. 1), что для всех тринитросоединений рассматриваемая полоса в растворе, как и в твердой фазе, наблюдается вблизи 1200 см^{-1} , а для динитросоединений вблизи 1100 см^{-1} . Результаты количественных измерений (табл. 1) показывают, что величины интегральных интенсивностей (B) указанных полос значительно превышают известные в и.к. спектроскопии значения B для самых интенсивных колебаний (¹¹⁻¹³). Такая высокая интенсивность свидетельствует о том, что эти полосы соответствуют колебаниям заряженных групп, для которых возможно весьма значительное изменение дипольного момента по колебательной координате (¹⁴). В исследуемых σ -комплексах такими группами, несомненно, являются нитрогруппы, на которых локализована большая часть отрицательного заряда аниона (^{15, 16}). Подтверждением этого отнесения является то, что для всех изученных соединений величина B , пропорциональная количеству (n) нитрогрупп (табл. 1). Значительное смещение этих полос от положения полос $\nu_s\text{NO}_2$ исходных нитросоединений, по-видимому, обусловлено увеличением

Таблица 1

		И.к. спектры						Спектры к. р.									
№ п/п	X	$\nu_s \text{NO}_2, \text{см}^{-1}$			$\nu_{as} \text{NO}_2, \text{см}^{-1}$			$\delta_s \text{NO}_2, \text{см}^{-1}$			$\nu_{as} \text{NO}_2, \text{см}^{-1}$						
		тв. фаза	раствор в ДМСО	$\Delta\nu/2$	тв. фаза	раствор в ДМСО	$B \cdot 10^{-4}$	тв. фаза	раствор в ДМСО	ν_s	тв. фаза	раствор в ДМСО	ν_s				
1	OCH_3	1250	1242	1234	1214	46,5	3,60	11,9	1520	1498	1496	1496	1496	1496	1496	8,7	6/7
2	OCH_3	1260	1245	1234	1219	43,6	2,80	11,3	1523	1496	1493	1493	1493	1493	1493	11,4	6,2/7
3	H	1260	1248	1237	1207	56,4	3,20	12,2	1520	1485	1480	1480	1480	1480	1480	11,4	6,2/7
4	OCH_3	1260	1248	1237	1207	56,4	3,20	12,2	1520	1485	1480	1480	1480	1480	1480	11,4	6,2/7
5	OCH_3	1260	1248	1237	1207	56,4	3,20	12,2	1520	1485	1480	1480	1480	1480	1480	11,4	6,2/7
6	OCH_3	1260	1248	1237	1207	56,4	3,20	12,2	1520	1485	1480	1480	1480	1480	1480	11,4	6,2/7
7	OCH_3	1260	1248	1237	1207	56,4	3,20	12,2	1520	1485	1480	1480	1480	1480	1480	11,4	6,2/7
8	OCH_3 (тв)	1172	1155	1178	1136	30,5	2,44	12,0	1502	1495	1487	1485	1485	1485	1485	1,7	—
9	OCH_3 (тв)	1193	—	1184	—	24,2	1,48	17,3	8,7	1500	—	1515	—	1515	1,9	—	
10	ТНБ	1350	—	1347	—	11,5	1,12	3,8	1,27	1550	—	1516	—	1516	1,35	5,4	
11	2,4,6-ТНА	1349	—	1350	—	17,6	0,88	4,2	1,40	1550	—	1550	—	1550	1,00	5,4	
12	2,4-ДНА	1350	—	1344	—	16,7	0,65	3,6	1,80	1534	—	1531	—	1531	0,54	3,9	

* Величина ϵ для более интенсивной из двух полос.

σ -Комплексы производных Х (Таб.)

№ п/п	X	тв. фаза		раствор в ДМСО		тв. фаза		раствор в ДМСО		тв. фаза		раствор в ДМСО	
		ν_s	ν_s	ν_s	ν_s	ν_s	ν_s	ν_s	ν_s	ν_s	ν_s	ν_s	ν_s
1	OCH_3	1250	1242	1234	1214	46,5	3,60	11,9	1520	1498	1496	1496	1496
2	OCH_3	1260	1245	1234	1219	43,6	2,80	11,3	1523	1496	1493	1493	1493
3	H	1260	1248	1237	1207	56,4	3,20	12,2	1520	1485	1480	1480	1480
4	OCH_3	1260	1248	1237	1207	56,4	3,20	12,2	1520	1485	1480	1480	1480
5	OCH_3	1260	1248	1237	1207	56,4	3,20	12,2	1520	1485	1480	1480	1480
6	OCH_3	1260	1248	1237	1207	56,4	3,20	12,2	1520	1485	1480	1480	1480
7	OCH_3	1260	1248	1237	1207	56,4	3,20	12,2	1520	1485	1480	1480	1480
8	OCH_3 (тв)	1172	1155	1178	1136	30,5	2,44	12,0	1502	1495	1487	1485	1485
9	OCH_3 (тв)	1193	—	1184	—	24,2	1,48	17,3	8,7	1500	—	1515	—
10	ТНБ	1350	—	1347	—	11,5	1,12	3,8	1,27	1550	—	1516	—
11	2,4,6-ТНА	1349	—	1350	—	17,6	0,88	4,2	1,40	1550	—	1550	—
12	2,4-ДНА	1350	—	1344	—	16,7	0,65	3,6	1,80	1534	—	1531	—

полярности нитрогруппы за счет делокализации заряда аниона (15, 16).

Известно (11, 12, 17), что увеличение полярности нитрогруппы при ее сопряжении с донорными заместителями приводит к уменьшению частоты и увеличению интенсивности полос $\nu_s \text{NO}_2$. Исходя из этого, полосы нитрогрупп, несущих отрицательный заряд, должны иметь значительно более низкие частоты и высокие интенсивности, чем наблюдаемые обычно для нитросоединений, что соответствует полученным экспериментальным данным. Такая интерпретация подтверждается квантовохимическими расчетами, согласно которым образование σ -комплексов приводит к росту двоевязности связи C-N (от 0,21 для исходного ТНБ до 0,45 для его σ -комплекса (14) и от 0,31 для м-ДНБ (18) до 0,52 для его σ -комплекса (14)). При этом доля заряда аниона на каждой из нитрогрупп в случае σ -комплексов ди- и тринитросоединений также различна, так что большему π -заряду нитрогруппы в динитросоединениях соответствует наблюдающееся для них большее смещение полосы $\nu_s \text{NO}_2$.

Детальные квантовохимические расчеты (16) указывают на неравноценность нитрогрупп в σ -комплексах типа (I), что должно сказаться на положении соответствующих полос в и.к. спектрах. Действительно, исследование формы

полос в области $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ показывает, что они имеют сложный контур (рис. 1), отдельные составляющие которого, по-видимому, соответствуют колебаниям нитрогрупп, несущих различную долю заряда аниона. В случае σ -комплексов ТНВ (Ia, б) двум нитрогруппам в положениях 2 и 6 с одинаковым π -зарядом ($q_\pi = -0,121$, рассчитано методом ППП (¹⁵)) отвечает более интен-

сивная полоса, имеющая высокочастотный максимум. Нитрогруппе в положении 4, по-видимому, соответствует низкочастотная полоса, проявляющаяся в виде перегиба, которая смещена сильнее благодаря большей величине π -заряда ($q_\pi = -0,174$). Такое положение двух полос, очевидно, и обуславливает очень большую полуширину суммарного контура (табл. 1). Для σ -комплекса (Iв) аналогичная неравноценность зарядов нитрогрупп ($q_\pi = -0,189$ и $-0,217$ в положениях 2 и 4 соответственно) приводит к уширению и расщеплению на две составляющие полосы около 1100 см^{-1} (рис. 1), тогда как для (Iг), где обе нитрогруппы равноценны ($q_\pi = -0,165$), в и.к. спектре наблюдается одна полоса (рис. 1). Как видно из рис. 2, между величинами q_π и положением соответствующих полос независимо от агрегатного состояния (табл. 1), наблюдается линейная зависимость. На эти же прямые ложится точка, соответствующая частоте $\nu_s\text{NO}_2$ исходных нитросоединений. (Поскольку в σ -комплексах избыточная электронная плотность на нитрогруппах обусловлена делокализацией заряда аниона в π -системе, при сопоставлении с ними заряд нитрогрупп исходных нейтральных молекул следует принять равным нулю.) Наличие такой общей линейной зависимости (рис. 2) является подтверждением справедливости приведенного выше отнесения указанных полос к симметричным валентным колебаниям отрицательно заряженных нитрогрупп. Поскольку известно, что $\nu_{as}\text{NO}_2$ менее чувствительны к эффектам сопряжения (¹¹, ¹²), к симметричным колебаниям заряженной нитрогруппы σ -комплексов можно отнести полосы средней интенсивности вблизи 1500 см^{-1} , положение которых при комплексообразовании меняется гораздо меньше. В большинстве случаев наблюдаются две полосы, суммарная интенсивность которых (как пиковая, так и интегральная) близки к интенсивности полос $\nu_{as}\text{NO}_2$ исходных нитросоединений (табл. 1). Таким образом, результаты исследования частот и интенсивностей в и.к. спектрах σ -комплексов типа (I) позволяют считать обоснованным отнесе-

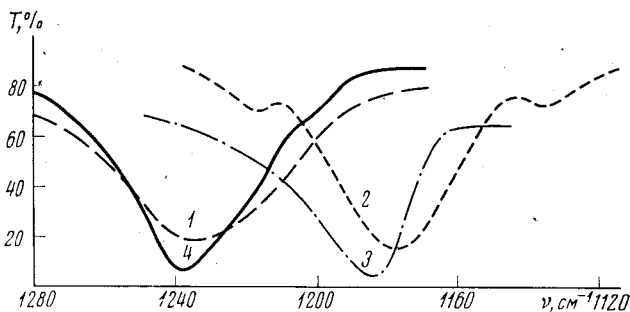


Рис. 1. Полоса $\nu_s\text{NO}_2$ в колебательных спектрах растворов в ДМСО продуктов присоединения CH_3OK к: 2,4,6-ТНА (1), 2,4-ДНА (2), 2,6-ДНА (3) (и.к. спектры); 2,4,6-ТНА (4) (спектр к.р.)

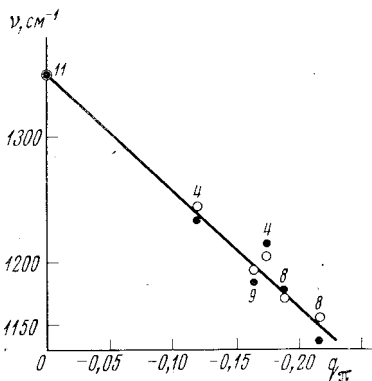


Рис. 2. Зависимость положения полосы $\nu_s\text{NO}_2$ от величины π -заряда (q_π) соответствующей нитрогруппы для σ -комплексов Ia, в, г. Номера точек соответствуют номерам соединений в табл. 1. Кружки — твердая фаза, точки — растворы в ДМСО

там сопряжения (¹¹, ¹²), к симметричным колебаниям заряженной нитрогруппы σ -комплексов можно отнести полосы средней интенсивности вблизи 1500 см^{-1} , положение которых при комплексообразовании меняется гораздо меньше. В большинстве случаев наблюдаются две полосы, суммарная интенсивность которых (как пиковая, так и интегральная) близки к интенсивности полос $\nu_{as}\text{NO}_2$ исходных нитросоединений (табл. 1). Таким образом, результаты исследования частот и интенсивностей в и.к. спектрах σ -комплексов типа (I) позволяют считать обоснованным отнесе-

ние наиболее интенсивных полос в области 1100–1300 см⁻¹ к симметричным валентным колебаниям NO₂-групп, несущих частичный отрицательный заряд аниона.

С целью дополнительной проверки этих выводов изучены спектры к.р. ряда σ -комплексов типа (Ia). При этом во всех случаях обнаружена полоса в интервале 1200–1250 см⁻¹, интенсивность которой на порядок выше интенсивности полосы ν_{as} NO₂ (1350 см⁻¹) исходного ТНА, а также полос σ -комплексов при 1050–1060 и 1520–1530 см⁻¹, отнесенных по аналогии с и.-к. спектрами к ν C–O–C и ν_{as} NO₂. Как и в случае и.-к. спектров в этой полосе можно выделить два максимума, что приводит к уширению контура. Эти факты позволяют считать, что указанная полоса в спектрах к.р. также соответствует ν_{as} NO₂⁻⁵. Весьма убедительным подтверждением этого являются результаты поляризационных измерений, которые показали, что степень деполяризации (ρ) этой полосы для всех изученных σ -комплексов равна 5/7 (табл. 1). Причем сохранение формы и ширины полосы ~1250 см⁻¹ при измерении направления поляризации подтверждает принадлежность ее составляющих к колебаниям одной и той же природы. Вместе с высокой интенсивностью полосы эти данные позволяют достаточно уверенно говорить о том, что полоса ~1250 см⁻¹ в спектре к.р. соответствует полносимметричным колебаниям (19) очень легко поляризующихся групп в молекуле σ -комплекса, которыми являются нитрогруппы, несущие отрицательный заряд.

В спектрах к.р. σ -комплексов наблюдаются также полосы в интервале 1490–1530 см⁻¹, для которых малая интенсивность и отсутствие поляризации (степень деполяризации 6/%) подтверждают низкую симметрию соответствующего колебания. В то же время отношение интенсивностей этих полос к полосам C–O–C вблизи 1050 см⁻¹ в σ -комплексах ($I_{1500}/I_{1050}=0,8$) гораздо выше, чем ($I_{as}NO_2$) (I_{C-O-C}) в исходном ТНА (0,22), что указывает на значительное увеличение в σ -комплексах полярности группы, обуславливающей появление полос ~1500 см⁻¹. Это согласуется с отнесением данной полосы к ν_{as} отрицательно заряженной нитрогруппы.

Таким образом, все приведенные результаты исследования и.-к. и к.р. спектров целого ряда σ -комплексов мейзенгеймеровского типа согласованно свидетельствует о том, что весьма интенсивные полосы в области 1200–1250 см⁻¹ обусловлены симметричным валентным колебанием нитрогрупп, несущих частичный отрицательный заряд. К их антисимметричным колебаниям можно отнести полосу в интервале 1490–1530 см⁻¹.

Авторы выражают благодарность А. В. Иогансену и Б. В. Рассадину.

Тулский государственный педагогический институт
им. Л. Н. Толстого

Поступило
12 XI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. R. Crampton, Adv. Phys. Org. Chem., v. 7, 211 (1969). ² G. M. J. Strauss, Chem. Rev., v. 70, № 6, 667 (1970). ³ С. С. Гитис, А. Я. Каминский и др., Журн. орг. хим., т. 9, 10, 2091 (1973). ⁴ А. Я. Каминский, С. С. Гитис и др., Журн. орг. хим., т. 10, 6, 1836 (1974). ⁵ L. K. Dyal, J. Chem. Soc., 1960, 5160. ⁶ R. Foster, D. L. Hammick, J. Chem. Soc., 1954, 2153. ⁷ С. С. Гитис, А. Я. Каминский и др., Журн. орг. хим., т. 4, 12, 1979 (1968). ⁸ A. R. Norris, H. F. Churwell, Canad. J. Chem., v. 47, 22, 4267 (1969). ⁹ W. E. Byrne, E. J. Fendler et al., J. Org. Chem., v. 32, 8, 2506 (1967). ¹⁰ С. С. Новиков, В. А. Шляпочников и др., ЖФХ, т. 44, 11, 2748 (1970). ¹¹ А. В. Иогансен, Г. Д. Лиговченко, ДАН, т. 153, № 6, 1367 (1963). ¹² А. В. Иогансен, Г. Д. Лиговченко, Журн. прикл. спектроскоп., т. 2, 3, 243 (1965); т. 3, 6, 38 (1965). ¹³ M. St. Flett, Spectrochim. acta, v. 18, 12, 1537 (1962). ¹⁴ T. L. Brown, Chem. Rev., v. 58, 3, 581 (1958). ¹⁵ H. Wennerström, O. Wennerström, Acta chem. scand., v. 26, 7, 2883 (1972). ¹⁶ H. Hosoya, S. Hosoya, S. Nakagura, Theor. chim. acta, v. 12, 2, 117 (1968). ¹⁷ Я. С. Бобович, Н. М. Белявская, Оптика и спектроскопия, т. 19, 2, 198 (1965). ¹⁸ G. Hafelinger, Ber., v. 103, № 11, 3370 (1970). ¹⁹ И. Брандмюллер, Г. Мозер, Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света, М., 1964, стр. 147.