

УДК 547.182.4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. Я. ОСОКИН, И. А. САФИН, Б. И. БУЗЫКИН, Ю. П. КИТАЕВ

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ АЗИНОВ И ГИДРАЗОНОВ ПО ДАННЫМ ЯДЕРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 20 II 1975)

Изучение ядерного квадрупольного резонанса (я.к.р.) в азинах (I–IV) и арилгидразонах (V–VII) представляет интерес для уточнения электронного строения молекул этих соединений ⁽¹⁾ и определения степени взаимодействия орбитали неподеленной пары электронов (н.п.э.) атома азота с π -системой.

В случае, когда атом азота образует две эквивалентные связи, т. е. молекула имеет плоскость симметрии в ближайшем окружении атома азота, константа квадрупольной связи (к.к.с.) e^2Qq_{zz} и параметр асимметрии градиента электрического поля (г.э.п.) η определяются через заселенности валентных орбиталей и степени их гибридизации по формулам, приведенным в работе ⁽²⁾. Решение их для разностей населенностей имеет вид:

$$n_b - n_c = \frac{q}{2(1-s_b^2)} \left[(1 \pm \eta) - \sqrt{\left(1 \mp \frac{\eta}{3}\right)^2 - \frac{8}{3} \frac{s_a^2 s_b^2}{2s_c^2} \eta \left(\frac{\eta}{3} \pm 1\right)} \right], \quad (1)$$

$$n_a - n_c = q \frac{1 \pm \eta}{1-s_a^2} - (n_b - n_c) \frac{1-s_b^2}{1-s_a^2}, \quad (2)$$

где n_a и s_a , n_b и s_b , n_c и s_c — соответственно населенность и s -характер орбитали н.п.э., орбитали неэквивалентной σ -связи и орбиталей двух эквивалентных σ -связей и $q = e^2Qq_{zz}/(e^2Qq_{zz})_{\text{ат}}$. В азинах все четыре валентные орбитали неэквивалентны, но сохраняется плоскость симметрии в распределении электронной плотности вблизи атома азота (плоскость σ -остова). В этом случае формулы (1) и (2) заменяются на:

$$\begin{aligned} n_a - n_c &= \frac{1}{(1-s_a^2)^2} \left[(n_b - n_c) (s_c^2 - s_b^2 s_a^2) \pm \right. \\ &\quad \left. \pm \sqrt{q^2 \left(1 \mp \frac{\eta}{3}\right)^2 (1-s_a^2) - 4(n_b - n_c) s_a^2 s_b^2 s_c^2} \right], \\ n_\pi - n_c &= \frac{1}{2} [(1-s_a^2)(n_a - n_c) + (1-s_b^2)(n_b - n_c) - q(1 \pm \eta)], \end{aligned} \quad (3)$$

где n_a и s_a , n_b и s_b , n_c и s_c — соответственно населенность и s -характер орбитали н.п.э. и двух σ -связей (N–N и N–C) и n_π — населенность π -орбитали.

Систему (3) нельзя использовать для расчетов, так как имеется два уравнения и три неизвестных ($n_a - n_c$), ($n_\pi - n_c$) и ($n_b - n_c$). Хотя имеется третье уравнение

$$n_b - n_c = \frac{(1-s_a^2) \left(1 \mp \frac{\eta}{3}\right)}{2\sqrt{2}s_a s_b s_c} q \cdot \sin 2\theta, \quad (4)$$

где θ — угол между главной осью Z тензора г.э.п. и направлением орбитали н.п.э., однако, определение угла θ связано с большими эксперимен-

Параметры квадрупольной связи ядер ^{14}N и ^{35}Cl при 77°K и населенности орбиталей атома азота

№	Соединение	ν_+ , МГц	ν_- , МГц	e^2Qq , МГц	η	Населенности для имино-групп					ν_{Cl} , МГц
						$n_a - n_\sigma$	$n_\pi - n_\sigma$	n_a	n_σ	n_π	
населенности для амино-групп											
$n_a - n_c$	$n_c - n_{\text{N-N}}$	n_a	n_c	$n_{\text{N-N}}$							
I	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NN}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	3,5541	2,8739	4,2745 ^a	0,3131 ^a	0,787	0,099	1,909	1,122	1,221	
II	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{NN}=\text{CHCH}_3$	3,5268	2,8686								
III	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)\text{C}=\text{NN}=\text{C}(\text{CH}_3)\cdot$	3,6162	3,2292	4,5636	0,1696	0,804	0,057	1,926	1,122	1,179	
	$\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (*)	3,6492	3,1757	4,5499	0,2081	0,811	0,070	1,933	1,122	1,192	
IV	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NN}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ (*)	3,6102	3,0210	4,4208	0,2656	0,802	0,087	1,924	1,122	1,209	
V	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{Cl})=\text{NNHC}_6\text{H}_5$	3,6906	3,4027	4,7289	0,1218	0,820	0,043	1,942	1,122	1,165	
VI	$\text{CH}_3\text{C}(\text{Cl})=\text{NNHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-4$	3,8667 ^b	3,1523	4,6793	0,3053						32,249
		4,3003 ^b	2,9931	4,8623	0,5377	0,610	0,277	1,872	1,262	0,985	
VII	$\text{CH}_3\text{C}(\text{Cl})=\text{NNHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-2$	3,8435 ^b	3,0377	4,5875	0,3513						31,878
		4,2318 ^b	3,0377	4,8463	0,4927	0,619	0,254	1,858	1,239	0,985	
VIII	1,4-Дихлорфтолазин	3,8901 ^b	3,0195	4,6064	0,3780						31,887
		4,1070 ^b	2,9850	4,7382 ^a	0,4801 ^a	0,608	0,243	1,836	1,228	0,985	32,085
		4,1377 ^г									
IX	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ (*)	3,9560	2,2537	4,7902 ^a	0,2997 ^a	0,878	0,106	2	1,122	1,228	35,056
		3,9457	3,2152								35,656
IX	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ (*)	4,9096	3,2365	5,4307	0,6162	0,662	0,353	2	1,338	0,985	
		4,7474	2,9542	5,1344	0,6985						

a — среднее значение; б — данные для иминогруппы; в — данные для аминогруппы; г — вероятно, линии ν_- для имино- и аминогрупп в данном соединении совпадают.

тальными трудностями. Приближенное решение уравнений (4) и (3), когда $\sin^2 2\theta \ll 4$ и $s_b^2 = s_c^2$, имеет вид

$$n_a - n_\sigma = q \frac{1 \pm \eta/3}{1 - s_a^2}, \quad n_\pi - n_\sigma = \pm^2/3 q \eta, \quad (5)$$

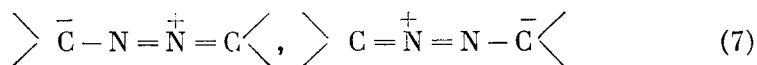
где $n_\sigma = \frac{n_\sigma s_b^2 + n_b s_c^2}{1 - s_a^2}$. Для тригональной гибридизации ($s_a^2 = s_b^2 = s_c^2 = 1/3$)

$$n_a - n_\sigma = {}^3/2 q \left(1 \pm \frac{\eta}{3} \right); \quad n_\pi - n_\sigma = \pm^2/3 q \eta; \quad n_\sigma = (n_b + n_c)/2. \quad (6)$$

Угол θ , определенный по расщеплениям микроволновых спектров в пиридазине, равен $\sim 9^\circ$ (3). Азины (I—IV) и пиридазин имеют аналогичное электронное строение вблизи атома азота и, следовательно, $\sin^2 2\theta \ll 4$.

Параметры квадрупольной связи ядер ^{14}N и значения разностей населенностей валентных орбиталей атома азота приведены в табл. 1. При расчетах населенностей величина к.к.с. для одного p -электрона (e^2Qq_{zz})_{ат} атома азота принята равной 9 МГц, а гибридизация иминного и аминного атомов азота соответственно sp^2 и sp^3 . Для выбора знака в (6) (знак плюс соответствует $n_\pi > n_\sigma$, т. е. расположению главной оси Y в плоскости симметрии, а знак минус $n_\pi < n_\sigma$, т. е. расположению оси X в этой плоскости) построена для азинов (I—IV) зависимость $|n_\pi - n_\sigma|$ от суммы резонансных констант ($\Sigma\sigma_c$) заместителей (4) R и R' (рис. 1). Так как более отрицательные константы σ_c соответствуют большей π -донорной способности заместителей, то из рис. 1 следует $n_\pi > n_\sigma$. Аналогичное соотношение получено для молекул замещенных пиридинов (3), имеющих близкое электронное строение окружения атома азота.

В молекуле 1,4-дихлорфалазина (VIII) н.п.э. атома азота лежат в плоскости кольца и их взаимодействие с π -системой затруднено. Принимая $n_a=2$, найдем $n_\sigma=1,122$ и $n_\pi=1,228$. Предполагая, что в азилах (I–IV) n_σ изменяется мало и принимая ее равной 1,122 можно получить значения n_π для азинов (см. таблицу). Величина n_π изменяется в пределах 1,91–1,94, что соответствует 6–9% вкладу резонансных структур



Величину вклада подобной структуры в гидразонах (V–VII) можно получить из сравнения данных я.к.р. группы $NHSC_6H_5$ в фенилгидразине

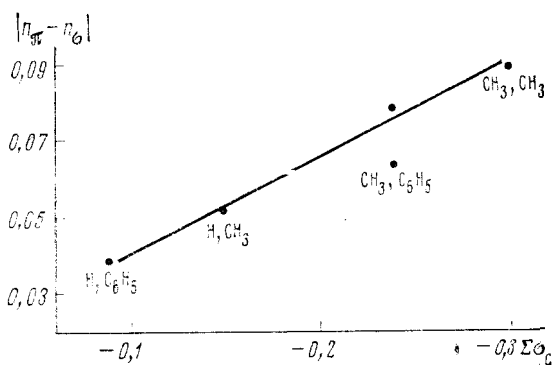


Рис. 1. Зависимость модуля разности $n_\pi - n_\sigma$ от суммы резонансных констант заместителей для азинов (соед. I–IV табл. 1)

(IX) и соединениях (V–VII). Все связи атома азота в этой группе неэквивалентны, и, следовательно, не только главная ось Z тензора г.э.л. отклоняется от направления орбитали н.п.э., но также осей X и Y не совпадают с проекциями направлений орбиталей связей на плоскость XY . Пренебрегая этим отклонением, используем для расчета формулы (1) и (2), принимая гибридизацию атома азота тетраэдрической.

$$n_a - n_c = {}^2/{}_3 q (1 - \eta + \sqrt{1 + \eta}); \quad (8)$$

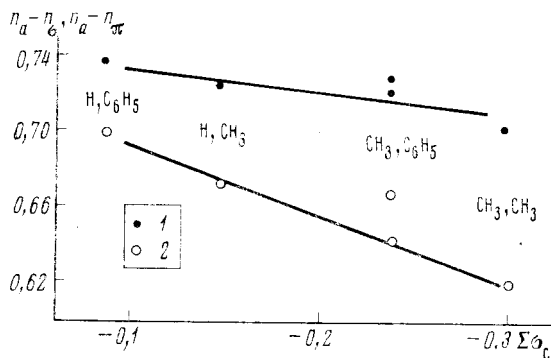


Рис. 2. Зависимость разности $n_a - n_\sigma$ от суммы резонансных констант заместителей для азинов (соед. I–IV табл. 1): 1 – $n_a - n_\pi$, 2 – $n_a - n_\sigma$

$$n_a - n_{N-N} = {}^2/{}_3 q (1 - \eta - \sqrt{1 + \eta}),$$

где $n_c = {}^1/{}_2 (n_{N-H} + n_{N-C})$. Предполагая, что величины n_{N-N} в фенилгидразине и в соединениях V–VII равны, получим электронный дефицит на орбитали н.п.э. 0,13 в соединении V, 0,14 в соединении VI и 0,16 в соединении VII относительно значения n_a в IX. Соответственно кратность связи N–N в этих соединениях лежит в пределах 1,13–1,16, если принять, что она равна единице в фенилгидразине.

Разность $n_a - n_\pi$ для азинов линейно падает с ростом π -донорных свойств заместителей ($-\Sigma\sigma_c$) (рис. 2). Следовательно, электронная плотность на π -орбитали атома азота определяется способностью заместителей к сопряжению. Аналогичная зависимость наблюдается для разности $n_a - n_\sigma$ (рис. 2), что можно объяснить переносом части электронной плотности с π -орбитали на σ -связь. Этому соответствует меньший (≈ 3 раза) наклон прямой $n_a - n_\sigma$, чем прямой $n_a - n_\pi$.

Из данных я.к.р. ^{14}N следует, что кратность связи N–N в азилах лежит в пределах 1,04–1,09, а в гидразонах в пределах 1,13–1,16, вследствие взаимодействия орбитали н.п.э. атома азота с π -системой. Меньшая крат-

ность связи в азилах, по-видимому, объясняется большим s -характером орбитали н.п.э. Электронная плотность на π -орбитали определяется, в основном, свойствами заместителей. σ -электронная плотность атома азота также зависит от резонансных свойств заместителей, вероятно, вследствие поляризации σ -связей π -системой.

Казанский физико-технический институт и
Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
5 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. П. Китаев, Б. И. Бузыкин, Гидразоны, М., «Наука», 1974. ² Д. Я. Осокин, И. А. Сафин, И. А. Нуретдинов, ДАН, т. 190, 357 (1970). ³ E. A. C. Lucken, Nuclear Quadrupole Coupling Constants, London — N. Y., 1969. ⁴ Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд. Ростовск. ун-ва, 1966. ⁵ E. G. Sauer, P. J. Bray, J. Chem. Phys., v. 56, 820 (1972). ⁶ E. G. Sauer, P. J. Bray, J. Chem. Phys., v. 57, 3807 (1972).