

УДК 541.49:547.48'491'567:544.12.038.2

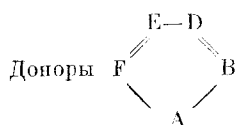
ХИМИЯ

В. Н. ШЕЙНГЕР, А. Д. ГАРНОВСКИЙ, О. А. ОСИПОВ,
Л. С. УТКИНА

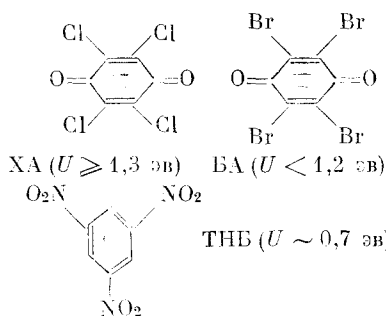
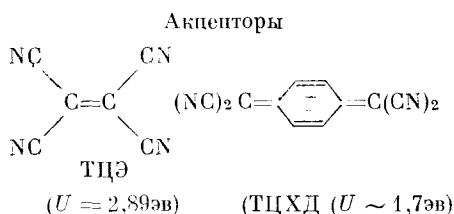
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АЗОЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ π-АКЦЕПТОРАМИ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

(Представлено академиком Н. Я. Носовским 4 III 1975)

С целью исследования процессов образования комплексов переноса заряда (КПЗ) в ряду гетероароматических N-содержащих доноров (Д) нами изучено взаимодействие систематической серии азолов (I—XVII) различной основности (pK_a , табл. 1) с органическими π-акцепторами (тетрацианэтиленом — ТЦЭ, тетрацианхинодиметаном — ТЦХД, хлоранилом — ХА, броманилом — БА и тринитробензолом — ТНБ), обладающими различным сродством к электрону (U) (¹). Исследование проведено в органических растворителях (диоксане, хлористом метиле, дихлорэтане, ацетоне и четыреххлористом углероде), отличающихся по своей полярности и сольватирующей способности, при температурах от 323 до 77° К методами у.-ф., п.-к. и э.п.р. спектроскопии, дипольных моментов и тангенса угла диэлектрических потерь.



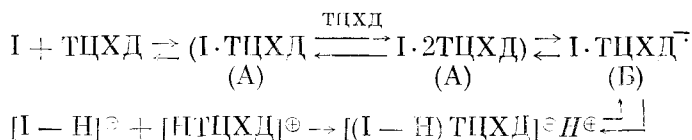
№	A	B	D	E	F
I.	NH	CH	N	CH	CH
II.	NMe	CH	N	CH	CH
III.	NH	CMe	N	CH	CH
IV.	NH	CH	N	CPh	CPh
V.	NH	CH	N	C—C ₆ H ₄ —C	
VI.	NMe	CH	N	C—C ₆ H ₄ —C	
VII.	NEt	CH	N	C—C ₆ H ₄ —C	
VIII.	NH	N	CH	CH	CH
IX.	NH	N	CMe	CH	CMe
X.	NMe	N	CMe	CH	CMe
XI.	NH	N	CH	N	CH
XII.	NMe	N	CH	N	CH
XIII.	NH	N	N	N	CH
XIV.	S	CH	N	CH	CH
XV.	S	CH	N	C—C ₆ H ₄ —C	
XVI.	NH	N	N	C—C ₆ H ₄ —C	
XVII.	O	N	CMe	CH	CMe



Определение состава диэлькометрическими методами показало, что наряду с возникновением простейших продуктов 1:1 в избытке одного из компонентов образуются более сложные соединения: для ТЦЭ — 2Д·1ТЦЭ и 1Д·2ТЦЭ; ТЦХД — 2Д·1ТЦХД, слабых акцепторов (ХА, БА или ТНБ) — 2:1; 3:1 и 4:1.

Впервые установлено, что азолы в неводных средах образуют с органическими π-акцепторами молекулярные комплексные соединения (А) преи-

мущественно $n-p$ -типа, переходящие в ионные (В) и ион-радикальные (Б) структуры. Например,



В пользу $n-p$ -комплексобразования свидетельствует симбатная зависимость констант устойчивости комплексов (K_c), величин $-\Delta H$ (определены спектрофотометрически по методу Индирского (2)) и дипольных моментов (μ) с основностью (pK_a) азолов (табл. 1). Выделенные в твердом

Таблица 1

Свойства комплексов азолов с органическими p -акцепторами в растворах диоксана и дихлорметана*

Донор	pK_a	Тетрацианэтилен						Тетрацианхинодинметан	
		$\lambda_{\max} = 400 \text{ нм}$ (400 нм)		$-\Delta H$, ккал-мол ⁻¹		$\mu_{1:2}$	$\Delta\mu$	$\lambda_{\max} = 470 \text{ нм}$ (845 нм)	
		K_c 1:1	K_c 2:1	1:1	2:1			K_c 1:1	K_c 2:1
I	7,02	43,8(208,3)	26,0(132,6)	14,80(15,67)	25,24(21,02)	7,87	3,88	6,94(49,56)**	3,57(27,15)**
II	7,33	40,1(210,1)	18,31(139,3)	13,40(12,57)	12,97(3,30)	7,37	3,57	1,94(6,78)	0,99(3,16)
III	7,5					14,51	10,46	6,08(51,54)	
IV	5,90					5,05	0,66		
V	5,53	6,54(34,49)	4,38(—)			4,57	0,49		
VI	5,57	1,95(21,42)		(13,25)		4,92	0,82	1,67(2,23)	1,22
VII	5,62					4,82	0,56		
VIII	2,47					2,45	0,24		
IX	4,38	(4,56)	(2,82)	(9,14)		2,84	0,23	1,56(6,75)	0,56(6,37)
X	4,4***	(3,71)	(1,65)			3,34	0,87	2,85(2,49)	1,71(2,19)
XI	2,3	(3,19)	(1,23)			3,61	0,35		
XII	—	1,75(2,57)	1,75(1,29)	(6,86)	(6,38)	3,23	0,64	0,71(1,62)***	0,52(1,58)***
XIII	0					5,18	0,28		
XIV	2,53					0,95	0		
XV	1,41					—	—	1,15(1,73)	0,82(1,39)
XVI	1,6					3,92	0		
XVII	-0,2							(0,66)	(1,37)

* Величины для CH_2Cl_2 приведены в скобках.

** $-\Delta H_{1:1} = 0,65$ в Д. $-\Delta H_{2:1} = 14,32$ в Д.

*** Определено в данной работе.

*** $\lambda_{\max} = 365 \text{ нм}$ в CH_2Cl_2 .

виде комплексы с различными акцепторами (ТЦЭ+I, V, VI, VII, ТЦХД+I, ХА+I, БА+I) обнаруживают в и.-к. спектрах сдвиги также характерные для комплексных соединений азолов, образованных с участием неподеленной пары электронов атома азота пиридинового типа.

Рассмотренный процесс комплексобразования (А→Б) является многостадийным и на скорость его протекания оказывают значительное влияние природа реагирующих компонентов (основность донов, сила акцепторов), растворитель и температура. О реализации на первом этапе малополярного молекулярного комплекса с переносом заряда (А) свидетельствует появление в электронных спектрах поглощения во всех случаях $\lambda_{\text{пз}}$ 470–478 нм. Этот комплекс удается стабилизировать в растворе либо понижением температуры ($<100^\circ\text{K}$), либо использованием малополярных растворителей (например, диоксан). Вместе с тем возможен подбор таких пар слабо взаимодействующих малоосновных азолов ($pK < 3$) и акцепторов с низким сродством к электрону (ТНБ, ХА, БА), в которых независимо от природы растворителя процесс образования молекулярных КПЗ (А) является единственным или преобладающим. Напротив, достаточно сильное взаимодействие между донором и акцептором приводит к перестройке молекулярных КПЗ и образованию ион-радикальных структур Б. Они характеризуются появлением в электронных спектрах поглощения новых

полос (³, ⁴) анион-радикалов при 744, 760 и 845 нм для ТЦХД⁻, и 300, 400, 418 нм для ТЦЭ⁻. Образование формы Б подтверждается как данными спектроскопии э.п.р., так и значительным возрастанием дипольных моментов за те промежутки времени, в которые по данным у.-ф. спектроскопии происходит перестройка молекулярных соединений в ион-радикальные. Причем, если для малополярного растворителя — диоксана процесс образования ион-радикала требует нескольких суток, то в дихлорэтаноле и ацетоне этот переход совершается при комнатных температурах практически мгновенно. Все препаративно выделенные комплексы ТЦЭ и ТЦХД с азолами имеют глубокую окраску и также дают сигнал анион-радикала в спектрах э.п.р.

Комплексы азолов, содержащих свободную N—H-группу (I, V, IX), характеризуются значительно более высокими величинами K_c , $-\Delta H$ и μ , чем их N-метилированные аналоги (табл. 1). Это связано с возможностью образования для них ионных соединений типа В за счет перехода протона от N—H-группы к акцептору.

Поскольку в рассмотренных системах в растворах для каждого состава могут реализоваться структуры А, Б и В (последняя при наличии свободной NH-группы), взаимное содержание которых меняется в зависимости от природы компонентов, среды и температуры, приведенные в табл. 1 величины K_c , $-\Delta H$ и μ являются интегральными. Вместе с тем приведенные выше данные позволяют заключить, что в рассмотренных соединениях, как и в комплексах азолов с солями и карбонилами металлов (⁵), координационная связь локализована на N-атоме пиридинового типа.

Ростовский-на-Дону государственный
университет

Поступило
25 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Энергии разрыва хим. связей. Потенциалы ионизации, М., «Наука», 1974.
- ² К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, Константы нестойкости комплексных соединений, М., Изд-во АН СССР, 1959.
- ³ R. Buvet, P. Dupuis, Bull. Soc. chim. France, 1969, 3991.
- ⁴ R. E. Merrifield, W. D. Phillips, J. Am. Chem. Soc., v. 80, 2778 (1958).
- ⁵ А. Д. Гарновский, О. А. Осипов и др., Усп. хим., т. 42, 177 (1973).