

УДК 547.546

АВТОКОМПЛЕКСЫ ДИНИТРОБЕНЗОИЛЬНОГО РЯДА: СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

И. Г. Ильина, О. А. Краснянская, Е. В. Иванова, К. П. Бутин

(кафедра органической химии)

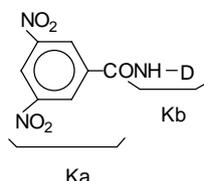
Взаимодействием хлорангидрида 3,5-динитробензойной кислоты с некоторыми ароматическими и гетероциклическими аминами осуществлен синтез серии автокомплексов динитроарильного ряда. Спектральными методами изучены закономерности реализации внутримолекулярного переноса заряда в синтезированных соединениях. Полученные соединения, первоначально отнесенные к автокомплексам с двучленным мостиком вида CO–NH, должны быть рассмотрены как автокомплексы с одночленным мостиком NH с отнесением карбонильной группы к акцепторному фрагменту.

Органические соединения с внутримолекулярным переносом заряда (автокомплексы) общей формулы Д–Х–А, где Д – донорный, А – акцепторный фрагменты, Х – изолирующая мостиковая группировка, являются удобными модельными системами для изучения всякого

рода межгрупповых взаимодействий в молекуле и их влияния на реакционную способность сложных органических веществ. Свойства автокомплексов в первую очередь зависят от силы взаимодействия между донорными и акцепторными фрагментами, т.е. от степени переноса

заряда в молекуле. Последнее определяется как силой донорных и акцепторных фрагментов, так и длиной и природой изолирующей мостиковой группировки X.

Ранее мы сообщали о синтезе и физико-химическом исследовании серии автокомплексов амидного типа, полученных на основе тринитрофлуоренонкарбоновой кислоты. Эти соединения, рассмотренные первоначально как автокомплексы с двучленным мостиком вида CO–NH, по данным спектральных исследований были отнесены к соответствующим структурам с NH-мостиковой группировкой [1]. Поскольку интерпретация электронных спектров подобных соединений была не всегда однозначной, представляло интерес синтезировать и изучить автокомплексы амидного типа с акцепторным фрагментом, структурно повторяющим элементы тринитрофлуоренового фрагмента. Развивая это направление, мы синтезировали и исследовали серию автокомплексов (I–V) на основе 3,5-динитробензойной кислоты, сохраняя при этом характер ряда донорных компонент:



D = 6-метил-2-пиридил (I), 2-метил-5-хинолил (II), 2-нафтил (III), 4-CH₃OC₆H₄ (IV), 4-(CH₃)₂NC₆H₄ (V).

Синтез автокомплексов (I–V) осуществлен кипячением хлорангирида 3,5-динитробензойной кислоты с двукратным избытком соответствующего амина в растворе хлороформа.

Состав и строение синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа (табл. 1)

и результатами физико-химических исследований. В ИК-спектрах, снятых в вазелиновом масле, для всех соединений (I–V) в области 1540–1520 и 1360–1340 см⁻¹ присутствуют полосы валентных колебаний нитрогрупп, связанных с бензольным ядром. В области 1670–1710 см⁻¹ наблюдаются полосы колебания амидного карбонила, а в области 3100–3400 см⁻¹ – группы NH. Синтезированные автокомплексы представляют собой ярко окрашенные кристаллические вещества с четкими температурами плавления, хорошо кристаллизующиеся из этилацетата. Наиболее важные результаты получены при изучении спектральных свойств синтезированных автокомплексов. Электронные спектры измерены в растворе диметилформамида (из-за низкой растворимости в других органических растворителях) при концентрации раствора 5·10⁻⁴ моль/л. Отнесение полос в электронных спектрах выполнено на основе эмпирического метода [2], в основе которого лежит принцип разложения структуры молекулы на исходные полярные хромофорные группировки и который позволяет без сложных квантовохимических расчетов проводить определение числа полос и их происхождение в электронных спектрах полизамещенных бензола донорно-акцепторного типа. Правомочность применения этого метода для интерпретации электронных спектров соединений типа автокомплексов была показана нами ранее на примере пикрильных производных с одночленными NH- или O-мостиками [3–5]. В табл. 2 приведены значения длин волн максимумов поглощения (λ_{макс}) и молярных показателей поглощения (ε) полос переноса заряда (ПЗ) изучаемых соединений (I–V), полученные экспериментальным путем по методу [2], а также известные по литературным данным [6, 7] величины энергий ионизации (E_и, эВ) модельных донорных фрагментов. Анализ электронных спектров соединений

Таблица 1

Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа синтезированных автокомплексов (I–V)

Номер соединения	T _{пл.} , °C	Выход, %	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
			C	H	N		C	H	N
I	89	65	50.00	3.30	17.96	C ₁₃ H ₁₀ N ₄ O ₅	50.66	3.34	18.50
II	221	70	57.44	3.92	–	C ₁₇ H ₁₂ N ₄ O ₅	57.95	3.43	–
III	240	85	61.07	3.34	12.02	C ₁₇ H ₁₁ N ₅ O ₃	60.05	3.30	12.50
IV	234	79	52.47	3.33	12.74	C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₆	53.00	3.49	13.20
V	250	84	55.15	4.21	17.25	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O ₅	54.54	4.27	16.97

Т а б л и ц а 2

Электронные спектры [$\lambda_{\text{макс}}(\epsilon)$] автокомплексов (I–V) в диметилформамиде ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и модельные энергии ионизации ($E_{\text{и}}$, эВ) донорных фрагментов [6, 7]

Номер соединения	$E_{\text{и}}$, эВ	$\lambda_{\text{макс}}(\epsilon)$ для полос	
		I(ПЗ) _{NHD} ^{CO}	II(ВПЗ)
I	9.26	300(1412)*	
II	9.28	265(12560)	330(6000)
III	8.26	275(12200)	перекрыта
IV	8.20	280(18000)	перекрыта
V	7.30	320(11200)	390–400(3500)

*Полоса носит комплексный характер.

(I–V) показывает, что все они содержат две полосы поглощения: коротковолновую полосу I в области 260–320 нм и длинноволновую полосу II в области 330–400 нм. Согласно литературным данным [8], полоса I является следствием внутримолекулярного взаимодействия хромофорных систем Ка и Кб за счет общего смещения электронов от донорного фрагмента к акцепторному по цепи сопряжения. Эта полоса обусловлена переносом заряда по цепи сопряжения из донорной замещенной аминогруппы (NH–D) в акцепторную карбонильную группировку (ПЗ_{NHD}^{CO}) с вкладом перехода в ароматическом хромофоре типа ¹L_B. Длинноволновый максимум II в области 330–400 нм, испытывающий батохромный сдвиг по мере усиления донорной компоненты, представляет

собой полосу внутримолекулярного переноса заряда (ВПЗ), являющегося следствием такого конформационного состояния молекулы, когда донорная и акцепторная компоненты молекулы пространственно сближены. Доказательством природы этой полосы как ВПЗ служит наличие линейной зависимости энергии этой полосы от величины энергии ионизации модельного донорного фрагмента в соответствии с уравнением, коэффициент корреляции которого равен 0.979. Синтезированные автокомплексы спектрально ведут себя аналогично ранее изученным, структурно подобным автокомплексам тринитрофлуоренового ряда [1] с той только разницей, что полосы переноса заряда наблюдаются в более коротковолновой области спектра за счет меньшей акцепторной способности динитрофенильного фрагмента. Следовательно, данные соединения также следует рассматривать как автокомплексы с одночленным мостиком NH с отнесением карбонильной группы к акцепторному фрагменту.

Экспериментальная часть

Хроматографический контроль хода реакций и чистоты полученных соединений проводили методом тонкослойной хроматографии на пластинах *Silufol UV-254*. ИК-спектры сняты в вазелиновом масле на приборе «UR-20». УФ-спектры зарегистрированы на спектрофотометре «Сагу-219» в диметилформамиде при концентрации растворов $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Синтез автокомплексов (I–V) (табл. 1) осуществляли кипячением с обратным холодильником в течение 0.5 ч хлорангидрида 3,5-динитробензойной кислоты с двукратным количеством соответствующего амина в растворе хлороформа. Выделяющиеся при охлаждении растворов окрашенные осадки отфильтровали и кристаллизовали из этилацетата или его смеси с гексаном в соотношении 1:3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ильина И.Г., Михалев О.В. // ЖОрХ. 1997. **33**. С. 1504.
- Миллиареси Е.Е., Ручкин В.Е., Орлова Т.И., Ефремов В.В. // ДАН СССР. 1972. **205**. С. 353.
- Ильина И.Г., Михалев О.В., Потапов В.М. // Органические полупроводниковые материалы. Пермь, 1984. Вып. 7. С. 42.
- Ильина И.Г., Иванова Е.В., Михалев О.В., Потапов В.М. // Электроника органических материалов. М., 1985. С. 228.
- Ильина И.Г., Забазнова С.В., Иванова Е.В., Бутин К.П. // ЖОрХ. 1994. **30**. Вып. 2. С. 281.
- Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. М., 1970. С. 353.
- Веденев В.Н., Гурвич Л.В. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., 1974. С. 229.
- Маленковская М.А., Белоцветов А.В., Пичугина Л.С. Физико-химические свойства органических веществ и их связь со строением и микроструктурой. М., 1973. С. 143.

Поступила в редакцию 02.03.98