

ЕНАМИНОДИКЕТОНЫ

IV. УФ СПЕКТРЫ 3-АМИНО-2-АЦЕТИЛЦИКЛОГЕКСЕН-2-ОНОВ-1

А. В. МХИТАРЯН

Ереванский государственный университет

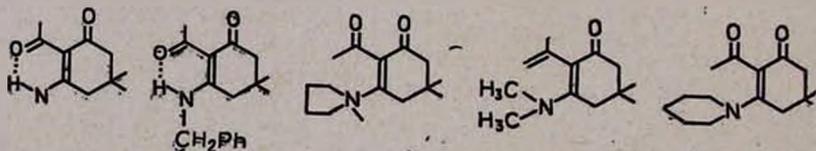
Поступило 19 VII 1980

Исследованы УФ спектры 3-амино-, 3-бензиламино-, 3-N-пирролидил-, 3-диметиламино- и 3-N-пиперидил-2-ацетил-5,5-диметилциклогексен-2-онов-1. Показано, что их полосы поглощения могут быть отнесены к переходам с переносом заряда от одной функциональной группы к другой. Изучены температурная зависимость спектров этих соединений в растворах диоксана и этанола в интервале 20—90 и 20—60°, соответственно. Показано, что соединение V в диоксане, в отличие от его этанольного раствора, с ростом температуры изменяет свою геометрию. Последнее свидетельствует о стабилизации в указанных растворителях различных конформеров, переходы между которыми затруднены из-за массивности аминного заместителя.

Рис. 1, табл. 2, библ. ссылок 11.

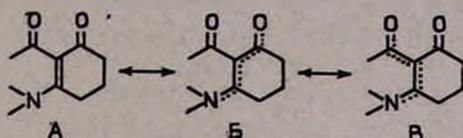
Интерпретация электронных спектров енаминодикетонов (ЕДК) может дать ценную информацию о строении и свойствах молекул, и, в частности, об изменении геометрии и распределения электронной плотности при переходе из основного состояния в возбужденное.

Методом УФ спектроскопии изучены структуры 3-амино-(I), 3-бензиламино-(II), 3-N-пирролидил-(III), 3-диметиламино-(IV) и 3-N-пиперидил-(V)-2-ацетил-5,5-диметилциклогексен-2-онов-1.



Спектры указанных соединений в растворах диоксана и этанола содержат две интенсивные полосы в интервале 241—273 и 277,5—329 нм (табл. 1). Обозначим их как енаминодикетонные полосы 1 и 2, соответственно. Положение и интенсивность этих полос изменяются в довольно широком диапазоне, свидетельствуя о большой чувствительности УФ спектров к природе аминofункции. В настоящее время при отнесении электронных переходов широко используется термин «переход с внутримолекулярным переносом заряда» (ВПЗ) [1, 2]. Это понятие дает воз-

возможность указать направление смещения электронной плотности при переходе. Перераспределение электронной плотности в молекулах ЕДК, происходящее в результате их оптического возбуждения, может быть описано следующей схемой:



где А—структура основного состояния, а Б и В—структуры возбужденных состояний. Об этом свидетельствуют положение и интенсивность полос, а также отсутствие влияния рН среды на УФ спектры ЕДК. Последнее указывает на О-протонирование их в кислых средах и согласуется с данными для енаминокетонов [3].

Таблица 1

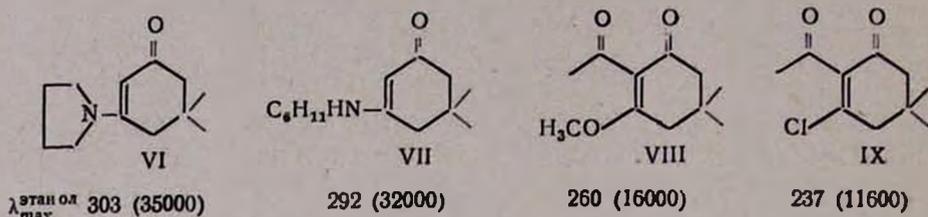
УФ спектры соединений I—V, λ_{\max} , нм (ε)

Соединение	Диоксан		Этанол	
	полоса 1	полоса 2	полоса 1	полоса 2
I	241 (20270)	282,5 (22430)	253,5 (23150)	277,5 (23820)
II	253 (23100)	296 (29000)	259,5 (21550)	293,5 (23610)
III	271 (15170)	303 (24720)	273 (18750)	308 (23170)
IV	281 (10540)	304,5 (14350)	270 (16140)	315 (13910)
V	265,5 (17530)	318,5 (25420)	271,5 (16480)	329 (17050)

Одним из критериев отнесения полос поглощения к полосам ВПЗ служит следующее соотношение: $h\nu_{\text{ВПЗ}} \approx I_D - E_A$, где $\nu_{\text{ВПЗ}}$ — частота максимума полосы ВПЗ в парах, I_D — потенциал ионизации донора, E_A — сродство к электрону акцептора [1]. Для исследуемых соединений имеется прямая корреляция между частотой максимума полосы 2 и потенциалом ионизации соответствующего амина [4, 5], что позволяет интерпретировать эту полосу как переход с переносом заряда с участием в нем р-электронов атома азота (табл. 2). При этом сопоставление спектров ЕДК со спектрами модельных соединений (VI) и (VII) показывает, что полоса 2 должна быть отнесена к поглощению >NC=CC=O группировки, в которой участвует СО цикла [3].

В молекуле ЕДК имеется возможность двух переходов, связанных с переносом заряда, поскольку электрон атома азота может переместиться также на СО-группу боковой цепи. Появление полосы 1 при более коротких длинах волн, по сравнению с полосой 2, вызвано, очевидно, менее плоскостным характером составных частей винилового амида, ответственных за этот переход. Действительно, из данных конформа-

дионного анализа I и IV следует, что средний угол отклонения ацетильной группы от плоскости сопряжения составляет 30–35° [6]. С другой стороны, спектры VIII и IX не показывают второй полосы поглощения, что обусловлено стерическим ингибированием сопряжения ацетильной группы с π -системой и подтверждается данными ИК спектров и конформационного анализа [7, 8, 9].



Таким образом, полосы поглощения ЕДК могут быть отнесены к переходам с переносом заряда от одной функциональной группы к другой.

При переходе от диоксановых растворов изучаемых веществ к этанольным максимум поглощения смещается в красную область. Исключение составляет полоса 2 соединений I и II, в которых имеет место внутренняя Н-связь (табл. 1) [10].

Таблица 2
Частота максимума полосы 2 соединений I–V,
 см^{-1} , и потенциалы ионизации (I_D)
соответствующих аминов

Соединение	Этанол	Диоксан	I_D
I	36036	35398	10,14
II	34072	33783	8,73
III	32467	33003	8,41
IV	31746	32840	8,24
V	30395	31393	7,80

Для молекулы ЕДК, имеющей возбужденное состояние более полярное, чем основное, увеличение полярности растворителя будет стабилизировать возбужденное состояние сильнее, чем основное, понижая тем самым энергию перехода и приводя к батохромному сдвигу. Поскольку сохраняется та же пара растворителей, то величина этих смещений должна определяться свойствами растворенного вещества. Соединения I–V могут образовывать поворотные изомеры путем вращения заместителей вокруг С-С- и С-Н-связей. Если разность энергий между ними невелика, как в случае I и IV, то в растворах следует ожидать существования равновесной смеси конформеров [6]. Однако межмолекулярные взаимодействия могут привести к изменению относительной стабильности различных конформеров, что, вероятно, является причиной небольшого голубого сдвига полосы 2 соединений I и II при смене раствори-

теля. С другой стороны, в растворах возможно существование индивидуальных конформеров при наличии значительных барьеров между ними, т. к. межмолекулярные взаимодействия при растворении могут привести к изменению конформации молекулы, перешедшей из кристалла в раствор. Последнее имеет место для V, что следует из температурной зависимости спектров исследуемых веществ в растворах диоксана и этанола в интервале 20—90 и 20—60°C, соответственно.

Влияние температуры на спектры обоих растворов (I—IV) привело к небольшому понижению интенсивности ($\Delta\epsilon = 750\text{—}2000$) и незначительному сдвигу ($\Delta\lambda = 0,5\text{—}1,5\text{ нм}$) полос поглощения. То же самое наблюдается и для V в этаноле, тогда как спектр диоксанового раствора этого соединения показал с ростом температуры сильное уменьшение интенсивности ($\Delta\epsilon = 10000\text{—}14000$) и более значительное смещение максимумов ($\Delta\lambda = 7\text{—}8\text{ нм}$) полос (рис.).

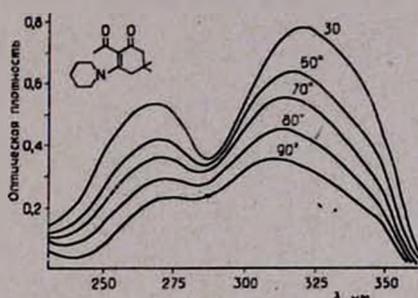


Рис. Температурная зависимость спектра V в диоксане.

Вследствие сравнительно большой величины наблюдаемых эффектов особенности поглощения V в диоксане не могут быть объяснены лишь температурными изменениями параметров растворителя [11], как в остальных случаях, и вызваны, очевидно, изменением с температурой свойств растворенного вещества. Сильное уменьшение интенсивности поглощения свидетельствует о менее плоском характере функциональных групп, участвующих в переходах, и является следствием поворотов заместителей вокруг соответствующих связей. Равновесные углы вращения устанавливаются в результате конкуренции между торсионным напряжением, т. е. силами, стремящимися к максимальному мезомерному взаимодействию заместителей с π -системой и вандерваальсовским отталкиванием этих заместителей.

Температурное смещение полосы 2 в сторону коротких длин волн указывает на поворот пиридинильного заместителя вокруг C—N связи, приводящий к уменьшению взаимодействия p -электронов атома азота с π -системой.

Таким образом, соединение V в диоксане, в отличие от его этанольного раствора, с ростом температуры изменяет свою геометрию. Последнее свидетельствует о стабилизации в указанных растворителях различных конформеров, переходы между которыми затруднены из-за массивности аминного заместителя.

Հետազոտված են 3-ամինո-(I), 3-բենզիլամինո-(II), 3-N-պիրոլիդիլ-(III), 3-դիմեթիլամինո-(IV) և 3-N-պիպերիդիլ-(V)-2-2-ացետիլ-5,5-դիմեթիլ-2-ցիկլոհեքսենոնների ՈՒՄ սպեկտրները: Ցույց է տրված, որ նրանց կլանման շերտերը կարող են վերագրվել մեկ ֆունկցիոնալ խմբից դեպի մյուսը լիցքի փոխանցումով անցումներին: Ուսումնասիրված է նաև այդ միացությունների սպեկտրների ջերմաստիճանային կախումը դիոքսանի և էթանոլի լուծույթներում՝ համապատասխանաբար 20—90 և 20—60°C տիրույթներում: Ցույց է տրված, որ V միացությունը դիոքսանի լուծույթում ջերմաստիճանի բարձրացման հետ փոխում է իր երկրաչափությունը:

ENAMINODIKETONES

IV. UV SPECTRA OF 3-AMINO-2-ACETYLCYCLOHEXEN-2-ONES-1

A. V. MKHITARIAN

The UV spectra of 3-amino-(I), 3-benzylamino-(II), 3-N-pyrrolidyl-(III), 3-dimethylamino-(IV) and 3-N-piperidyl-(V)-2-acetyl-5,5-dimethylcyclohexen-2-ones-1 have been investigated. It has been shown that their absorption bands may be assigned to charge transfer transitions in amine molecules from one functional group to another. The temperature dependence of the compounds spectra in dioxane and ethanol solutions has been studied in the following temperature ranges 20—90 and 20—60°C correspondingly.

It's shown that the geometry of V compound in dioxane solution is changing with the increase of temperature.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. В. Сайдов, Н. Г. Бахшиев, ДАН СССР, 175, 1090 (1967).
2. Г. В. Сайдов, О. В. Свердловая, Н. Г. Бахшиев, ДАН СССР, 182, 638 (1968).
3. G. H. Alt, A. J. Spertala, J. Org. Chem., 30, 1407 (1965).
4. В. И. Всденев, Л. В. Гурвич, В. И. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. А. Франкевич, Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 180.
5. Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В. И. Кондратьев, Ю. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. Г. Поталов, Ю. С. Ходеев, Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Изд. «Наука», М., 1974, стр. 203.
6. А. В. Мхитарян, В. Ф. Морозов, М. А. Айрян, Арм. хим. ж., 32, 171 (1979).
7. А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, Ф. А. Лахвич, В. А. Криворучко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2013.
8. А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, Ф. А. Лахвич, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2786.
9. А. В. Мхитарян, С. Х. Самвелян, В. Ф. Морозов, Ш. А. Айрян, Арм. хим. ж., 32, 446 (1979).
10. А. В. Мхитарян, С. Х. Самвелян, Арм. хим. ж., 31, 470 (1978).
11. Н. Г. Бахшиев, Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий, Изд. «Наука», Л., 1972, стр. 175.