

Электронные спектры N-оксидов хинолинов, изохинолина
и их борфторидов в хлороформе

Соединение	Заместитель	N-оксид или ком- плекс с BF ₃	λ_{\max} (нм), lg ϵ	
			1	2
Ia	H	—	250 пл	325 пл (3,82), 335 (3,89), 350 пл (3,83)
IIa	H	BF ₃	252 пл	312 пл (3,71), 322 (3,76), 355 пл (3,07)
Iб	4-OCH ₃	—	256 (4,03)	352 (3,88)
IIб	4-OCH ₃	BF ₃	252 пл	308 пл (3,82), 314 (3,84), 330 пл
Iв	4-Cl	—	250 (4,15)	339 пл, 343 (4,04), 353 пл (4,00)
IIв	4-Cl	BF ₃	250 пл	310 пл (3,74), 319 (3,81), 343 пл (3,73), 356 пл (3,45)
Iг	4-SCH ₂ Ph	—	252 (4,09), 280 (3,59)	324 пл (4,43), 362 (4,61), 377 пл (4,51)
IIг	4-SCH ₂ Ph	BF ₃	251 пл (4,08), 295 пл	308 пл, 322 пл, 346 (4,16), 358 (4,16)
Iд	2-CH ₃	—		330 (3,83), 341 (3,82)
IIд	2-CH ₃	BF ₃		310 (3,81), 321 (3,85), 343 пл (3,13)
Ie	2-CH=CHC ₆ H ₄ (4'-OCH ₃)	—	248 пл	316 пл, 326 (4,56), 379 (4,41)
IIe	2-CH=CHC ₆ H ₄ (4'-OCH ₃)	BF ₃	257 (4,20)	316 (4,09), 326 пл, 408 (4,39)
Iж	4-NO ₂	—	260 (4,26)	383 (4,12)
IIж	4-NO ₂	BF ₃	260 (3,92)	383 (3,79)
Iз	N-оксид изохинолина	—	252 пл (4,14), 260 пл (4,23)	266 пл (4,26), 289 пл (3,88), 301 (4,03), 311 (3,98) 313 (3,98), 347 пл
IIз	N-оксид изохинолина	BF ₃	261 пл (3,48), 269 (3,56)	282 (3,55), 291 пл (3,47), 312 пл, 320 (3,45), 332 (3,52)

характерные для соответствующих N-оксидов хинолинов, сдвинуты в сторону коротких волн. Данный факт можно объяснить координацией молекулы BF₃ по атому кислорода N-оксидной группы. В результате образования новой донорно-акцепторной связи O—B нарушается p , π -сопряжение с этим атомом кислорода, что приводит к гипсохромному сдвигу и уменьшению коэффициентов экстинкции длинноволновых полос поглощения. Небольшое повышение ϵ в комплексе IIд, по-видимому, обусловлено усиливающимся эффектом гиперконъюгации метильной группы. Ранее было обнаружено, что способность метильной группы α -пиколина к депротонированию значительно возрастает в присутствии BF₃ [5].

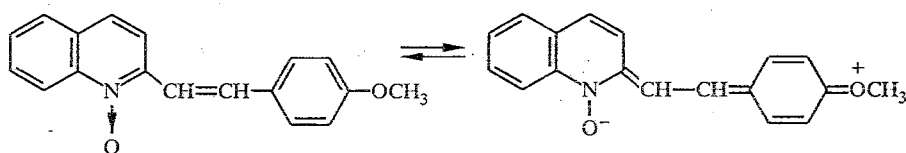
В случае N-оксида изохинолина, имеющего более сложный электронный спектр, чем N-оксид хинолина, образование комплекса с BF₃ приводит к изменениям, причины которых не столь очевидны.

В случае комплексов функционально замещенных N-оксидов. IIв—д взаимодействие π -системы с заместителями приводит к усложнению спектров за счет появления дополнительных полос, проявляющихся в виде плечей. При этом в длинноволновой области, как было показано ранее [4], на полосы внутримолекулярного переноса заряда с большой интенсивностью накладываются (при наличии гетероатомов) слабые полосы $n \rightarrow \pi^*$ -переходов.

Полосы поглощения связи O—B в данных соединениях *n, v*-типа должны располагаться, согласно литературным данным [3], в длинноволновой области УФ спектра, так как донорно-акцепторная связь *n*-доноров в комплексах с BF₃ и галогенидами металлов третьей группы приближается к обычной ковалентной связи. Считается, что необходимым условием их появления в видимой или ближней ультрафиолетовой области является не слишком сильное взаимодействие между донором и акцептором [6].

Кроме того, оказалось, что УФ спектр гидрохлорида IIб подобен спектру соответствующего комплекса с BF₃ IIб (см. экспериментальную часть). Не вызывающий сомнения факт протонирования N-оксидов по атому кислорода группы N—O [7] подтверждает вывод о координации BF₃ с тем же атомом.

Для комплекса N-оксида IIе в отличие от рассмотренных соединений в электронных спектрах наблюдается противоположный батохромный сдвиг полос поглощения в области 2. Для исходного N-оксида IIе можно написать две резонансные формы, образующиеся за счет процессов внутримолекулярного переноса заряда. Именно «хиноидная» структура IV должна дополнительно стабилизироваться в комплексе с BF₃, что и объясняет красное смещение.

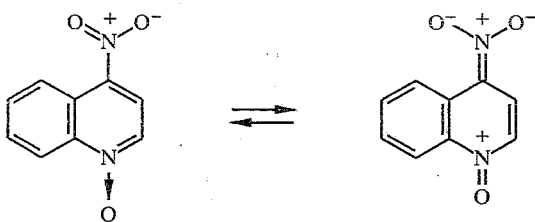


IV

Данные ИК спектров также подтверждают вывод об образовании *n, v*-комплексов N-оксидов с BF₃. В спектрах ароматических N-оксидов Ia—з присутствуют полосы валентных колебаний в области 1310...1255 см⁻¹, характерные для группы N—O. В то же время в спектрах их комплексов с BF₃ указанные полосы исчезают и появляются новые в области 1190...910 см⁻¹ (табл. 2). Именно в этой области, согласно литературным данным, должны располагаться полосы поглощения связей N—O в алифатических N-оксидах (970...950 см⁻¹) [8]. В нашем случае появление полос поглощения в указанном интервале частот вызвано уменьшением порядка этой связи за счет образования молекулярного комплекса. Кроме того, в этой области должны проявляться новые полосы поглощения связей B—F [9] и O—B [4] (расчетные данные для валентных колебаний связи O—B дают значение 1147 см⁻¹).

Как отмечалось выше, УФ спектр комплекса N-оксида изохинолина с BF₃ (IIз) малоинформативен. ИК спектр, напротив, однозначно указывает на образование донорно-акцепторной связи по атому кислорода аналогично комплексам N-оксидов хинолинов.

Особое место среди выбранных нами N-оксидов занимает N-оксид 4-нитрохинолина (Iж). В отличие от других соединений его строение точнее описывается «хиноидной» резонансной структурой V:



V

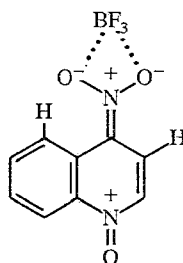
Характеристики N-оксидов и их борфторидов*

Соединение	T _{пл.} , °C	Связь *2 (ν, см ⁻¹)	Область колебаний связей (ν, см ⁻¹)		
			N—O	O—B	B—F
Ia	62	1270		—	
IIa	160...161	—	970	1090	1150
IIб	55...56	1290		—	
IIIб	191...192	—	934	1095	1135
IIIб	151...153	—		1105	
Iв	133...135	1307		—	
IIв	100...102	—	910	1095	1150
Iг	159...160	1300		—	1145
IIг	235...236	—	920	1100	1145
Iд	77...78	1320		—	
IIд	114...116	—	915	1110	1145
Ie	142...143	1360 с, 1290 ср	970 с	1030 с	1190
IIe	219...220	—	920	1100	1140 1160
Iж	152...154	1522 с, 1305 с, 1200 сл	990	1135	1160 ср
IIж	90 (разл.)	1545 с 1265		1080	1120
Iз	105...106	1255		—	
IIз	226...228	—	965	1085	

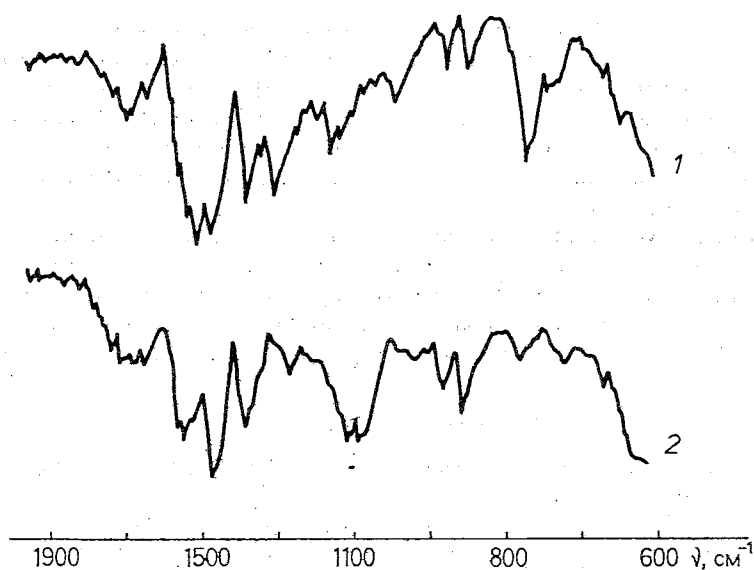
* Нумерация соединений соответствует таблице 1
*2 Связь N=O \rightleftharpoons N⁺—O⁻.

Образованием такого рода структур объясняется появление окраски, например, в случае N-оксида 4-нитропиридина [10], а также *o*- и *n*-нитро- и -нитрозофенолов и их эфиров [11, 12]. В результате кратность связи N-оксидной группы приближается к 2 и ее колебания в ИК спектрах проявляются при 1522 см⁻¹ в виде очень сильной полосы, что согласуется с литературными и расчетными данными для связи N=O. В свою очередь, симметричные валентные колебания связей N—O нитрогруппы проявляются при 1305, что несколько ниже, чем для этих же колебаний нитрогруппы большинства ароматических нитросоединений (1357...1318 см⁻¹ [13]). Отмеченный факт может быть объяснен также понижением двоевязанности между атомами азота и кислорода в резонансной форме V.

Интересно, что в комплексе IIж данные эффекты усиливаются в еще большей степени. Колебания связи N—O в N-оксидной группе находятся уже при 1545, а в нитрогруппе — при 1265 см⁻¹. В последнем случае интенсивность поглощения несколько снижается (рис. 1). Указанные факты можно было бы объяснить координацией BF₃ по атомам кислорода нитро-, а не N-оксидной группы:



IIж



ИК спектры: 1 — N-оксид 4-нитрохинолина (Иж);
2 — комплекс N-оксида 4-нитрохинолина с трифторидом бора (Пж)

Именно в таком комплексе кратность связи между азотом и кислородом в N-оксидной группе дополнительно повышается, а в нитрогруппе снижается.

При образовании борфторида N-оксида 4-нитрохинолина в электронном спектре не происходит смещения максимумов поглощения, но наблюдается значительный гипохромный эффект. Это объяснимо с точки зрения образования структуры Пж, подобной V, которая должна характеризоваться схожим положением максимумов поглощения. Кроме того, известно, что стерические факторы, приводящие к очень небольшим нарушениям компланарности в сопряженных системах, не изменяют положение максимумов поглощения, но уменьшают их интенсивность [14—16], что и наблюдается в нашем случае.

Факт образования комплекса BF_3 по нитрогруппе N-оксида Иж, на наш взгляд, не является неожиданным. В частности, ранее было показано образование подобных комплексов между нитробензолом и AlCl_3 [17], нитрометаном и AlCl_3 [18], N_2O_4 и BF_3 [19].

Как известно, BF_3 , являясь жесткой кислотой Льюиса, практически не образует комплексов с π -системой ароматических соединений [3]. Действительно, мы обнаружили, что его взаимодействие с большинством из выбранных N-оксидов хинолина осуществляется по атому кислорода группы $\text{N} \rightarrow \text{O}$ — жесткому донорному центру. В случае же комплекса N-оксида Пж прямое резонансное сопряжение приводит к локализации отрицательного заряда на атомах кислорода нитрогруппы и взаимодействию их с BF_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры веществ в вазелиновом масле записаны на приборе UR-20, а электронные — на спектрофотометре Specord UV-vis в CHCl_3 . Хлороформ промывают водой, сушат над безводным K_2CO_3 и перегоняют.

Частоты валентных колебаний связей рассчитывают по формуле:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{f}{\mu} \right)^{1/2},$$

где $f = 5 \cdot 10^5$ или $10 \cdot 10^5$ дин $\cdot \text{см}^{-1}$ — силовые постоянные для простой и двойной связи соответственно, μ — приведенная масса.

Синтез комплекса N-оксида хинолина с BF_3 (IIa). К раствору 0,145 г N-оксида хинолина в 2 мл хлороформа добавляют 0,15 мл эфирата трифторида бора. Через 2 ч выпавший осадок центрифугируют при 1500 g, промывают CHCl_3 ($2 \times 0,5$ мл), эфиром (2×1 мл) и сушат на воздухе. Выход количественный, белый порошок, $T_{\text{пл}} 160...161$ °C. По данным [10], $T_{\text{пл}} 157,5...158,5$ °C.

Комплексы других N-оксидов синтезируют аналогично (табл. 2). В некоторых случаях для облегчения кристаллизации добавляют 0,1...0,4 мл абсолютного эфира. Наименее устойчивый комплекс Пж эфиром не промывают.

Гидрохлорид N-оксида 4-метоксихинолина (IIIб). К насыщенному раствору 0,175 г N-оксида 4-метоксихинолина в этаноле добавляют 1,12 мл конц. HCl , упаривают в вакууме. Влажные кристаллы растворяют при нагревании в минимальном количестве *n*-бутанола. Раствор охлаждают до комнатной температуры и осаждают соль эфиром. Выход количественный, белый порошок, $T_{\text{пл}} 151...153$ °C. УФ спектр, λ_{max} , $\lg \epsilon$: 248 нм, 309 нм (3,82), 320 (3,83), 332 нм, 353 нм (пл).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harano K., Kondo R., Murase M., Matsuoka T., Hisano T. // Chem. Pharm. Bull. — 1986. — Vol. 34. — P. 966.
2. Рыжаков А. В., Родина Л. Л. // ХГС. — 1991. — № 4. — С. 488.
3. Гурьянова Е. Н., Голдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. — М.: Химия, 1973. — С. 104.
4. Андреев В. П., Рыжаков А. В. // ХГС. — 1993. — № 12. — С. 1652.
5. Васильев А. Н., Мушкало Л. К. // ЖОХ. — 1992. — Т. 62. — С. 2087.
6. Murrel I. N. // Quart. Revs. — 1961. — Vol. 15. — P. 191.
7. Katritzky A. R., Lagowski J. M. // Chemistry of the Heterocyclic N-Oxides. — London, New York: Acad. Press, 1971. — P. 144.
8. Mattis-Noel R., Wolf R., Gallais F. // C. r. — 1956. — Vol. 242. — P. 1873.
9. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. — М.: ИИЛ, 1949. — С. 323.
10. Ochiai E. // Aromatic Amine Oxides. — Elsevier, Amsterdam, 1967. — P. 90, 195.
11. Райд К. Курс физической органической химии. — М.: Мир, 1972. — С. 359, 394.
12. Общая органическая химия / Под ред. Бартона Д., Оллиса В. Д. — М.: Химия, 1982. — Т. 3. — С. 386.
13. Bellami L. J. // The Infrared Spectra of Complex Molecules. — Chaptman and Hall, London, 1975. — Vol. 1. — P. 335.
14. Pao Ч. Н. Р. Электронные спектры в химии. — М.: Мир, 1964. — С. 150.
15. Braude E. F., Jones E. R. H., Koch H. P., Richardson R. W., Sondheimer F., Toogood J. B. // J. Chem. Soc. — 1949 (L). — P. 1890.
16. Forbes W. F. // Steric Effects in Conjugated Systems / Ed. by Gray G. W. — London: Butterworths, 1958. — Chapt. 6.
17. Brown H. C., Grayson M. // J. Amer. Chem. Soc. — 1953. — Vol. 75. — P. 6285.
18. Olah G. A., Kuhn S. J., Flood S. H. // J. Amer. Chem. Soc. — 1962. — Vol. 84. — P. 1688, 1695.
19. Общая органическая химия / Под ред. Бартона Д., Оллиса В. Д. — М.: Химия, 1982. — Т. 2. — С. 253.