

В. П. Андреев, А. В. Рыжаков

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТАУТОМЕРИИ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В РЯДУ АРОМАТИЧЕСКИХ N-ОКСИДОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Проанализированы электронные спектры функционально замещенных N-оксидов пиридина и хинолина в различных растворителях. Показано, что длинноволновая область спектров может быть использована для исследования таутомерных форм и резонансных структур этих соединений, содержащих заместители, находящиеся в прямом сопряжении с N-оксидной группой.

Одним из методов, используемых для изучения структуры ароматических N-оксидов, является электронная спектроскопия. Достаточно информативны, например, электронные спектры N-оксида пиридина и его простейших производных в различных растворителях [1]. Вместе с тем, спектры полиядерных ароматических N-оксидов в литературе описаны в гораздо меньшей степени. Это вызвано, по-видимому, более сложной их интерпретацией (за счет появления дополнительных полос поглощения) и, особенно, сложностью выделения таких N-оксидов в индивидуальном состоянии.

Нами исследованы закономерности в изменении электронных спектров некоторых как известных, так и не описанных ранее, а также синтезированных нами функционально замещенных производных N-оксидов пиридина и хинолина, имеющих кислород-, серу- и азотсодержащие заместители, большинство из которых находится в прямом резонансном сопряжении с N-оксидной группой.

N-Оксиды пиридина. Электронный спектр N-оксида пиридина (Ia) в этиловом спирте имеет всего два максимума, обусловленные $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами (табл. 1). В газовой фазе обнаружено появление еще одного максимума поглощения при 330 нм, которое приписывается $n \rightarrow \pi^*$ -переходу за счет 2р электронов атома кислорода [2], причем эта полоса довольно слаба и сопровождается тонкой вибрационной структурой. Подобные же $n \rightarrow \pi^*$ -переходы проявляются в электронных спектрах в газовой фазе для N-оксидов 2- и 3-пиколинов. Они регистрируются при съемке спектров в неполярных и исчезают полностью в протонных растворителях [3, 4]. Данные, представленные в табл. 1 для полученных нами N-оксидов 4-метил-, 4-хлор и 4-метоксипиридина (Iб—г), согласуются с этими результатами.

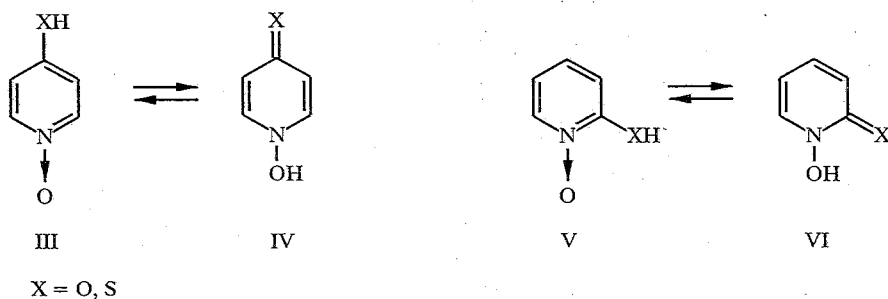
Однако у большого числа N-оксидов (например, Iд—к) появляются интенсивные полосы поглощения в длинноволновой области спектра, которые не могут быть объяснены только хромоформными свойствами заместителей в гетероцикле. С целью облегчения интерпретации спектров мы выделили три области поглощения — 1,2,3 (табл. 1).

Первая область $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов (201...216 нм) малоинформативна для идентификации соединений, за исключением тех, которые содержат нитрогруппу, вызывающую гипсохромный сдвиг и гипсохромный эффект, причем последний сильно ослабляется наличием метильных групп, особенно в положении 3 (N-оксиды Iз, и, к).

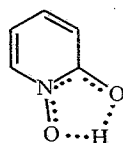
Анализ второй области $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов (228...299 нм) показывает, что введение большинства заместителей в пиридиновое кольцо приводит к

смещению полосы поглощения в длинноволновую часть спектра. Особенно это касается функциональных групп, в которых гетероатом с неподеленной электронной парой непосредственно соединен с гетероциклом. Нитрогруппа, наоборот, как и в первой области спектра, вызывает сильные гипсохромный сдвиг и гипохромный эффект. Следует отметить, что во всех соединениях, приведенных в табл. 1 (Iб, з—к), метильные группы вызывают смещение максимума поглощения в длинноволновую область с одновременным гиперхромным эффектом, что обычно объясняют сверхсопряжением [5].

В третьем диапазоне длин волн (305...333 нм) появляются полосы поглощения при наличии в положении 4 групп S—H и OH, обладающих кислотными свойствами, или сильного акцептора электронов нитрогруппы. Однако, на наш взгляд, причины, вызывающие появление данных полос поглощения, различны для S—H и OH кислот и нитросоединений. В первом случае возможна таутомерия типа III $\rightleftharpoons$ IV.



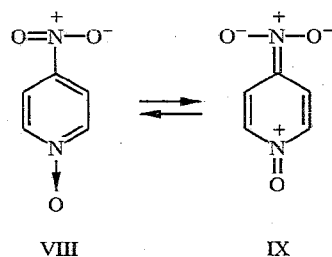
Появление формы IV должно приводить к возникновению полосы поглощения в длинноволновой области. Данный вывод согласуется с литературными сведениями для N-оксидов 2-гидрокси- и 2-меркаптопиридина (Iл, м), которые существуют в таутомерных формах V и VI и поглощают соответственно при 305 и 322 нм. Меньший длинноволновый сдвиг для гидроксипроизводного Iл может быть связан с внутримолекулярным переносом протона с образованием структуры типа VII, что маловероятно для меркаптосоединения.



VII

В соединениях, в которых у атомов кислорода и серы в положении 4 вместо водорода находятся заместители, например, Iг,н,о, указанный вид таутомерии невозможен; закономерно, что они имеют полосы поглощения только в диапазоне 200...300 нм (табл. 1).

Для 4-нитропроизводных Iж—к появление полос поглощения в длинноволновой области (323...330 нм) связано с прямым сопряжением между N-оксидной и нитрогруппой и возможностью существования резонансной структуры IX [6]:

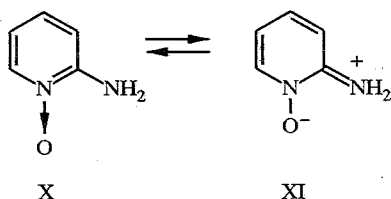


Электронные спектры N-оксидов пиридина

Соединение	Заместитель	Растворитель	λ_{max} , нм (lg ϵ)			Литература
			1	2	3	
Ia	H	96% этанол	212(4,24)	263,5(4,09)		[1]
	H	Гептан	214(4,20)	216,5(4,25)	220,8(4,16)	[1]
	H		281,5(4,16)	312,5(3,44)		
Iб	4-CH ₃	96% этанол	212(4,23)	267(4,15)		
Iв	4-Cl	96% этанол	214(4,22)	275(4,19)		
Iг	4-OCH ₃	Диэтиловый эфир	208	286		
		96% этанол	208(4,09)	268(4,14)		
		Вода		261(4,21)		[12]
		0,1н. HCl	203(4,10)	246(3,95)		
		Конц. HCl	208(3,96)	248(3,96)		
		96% этанол	207(4,00)	270(3,88)	327(3,42)	
Id	4-OH	Конц. HCl	208(3,74)	244(3,94)		
		Вода	214(3,90)	233(3,66), 285(3,93), 326(4,00)		[10]
Iж	4-NO ₂	Диэтиловый эфир	203пл	239(3,89)	347(4,20)	
		96% этанол	201(3,38)	236(3,69)	330(3,91)	
		Вода	206пл	227(3,89)	314(4,05)	
		0,1н. HCl	206(3,66)	227(3,93)	313(4,07)	
		Конц. HCl	211(3,70)	247(3,78), 290пл		
		Ацетонитрил	204(3,60)	238(3,93)	345(4,20)	
Iз	4-NO ₂ , 2-CH ₃	96% этанол	203(3,79)	237(3,72)	333(3,91)	
Iи	4-NO ₂ , 2,6-CH ₃	96% этанол	203(4,08)	240(3,76)	330(3,98)	
Iк	4-NO ₂ , 3-CH ₃	96% этанол	202(4,11)	242(3,82)	323(3,96)	
Iл	2-OH	96% этанол		228(3,86)	305(3,66)	[12]
Iм	2-SH	Вода		235(4,00), 261,5(3,85), 322(3,57)		[10]
Iн	4-OCH ₂ C $\equiv$ CH	96% этанол	207(4,13)	270(4,08)		
Iо	4-SCH ₂ C ₆ H ₅	Вода	205(4,48)	299(4,47)		[10]
Iп	2-NH ₂	96% этанол	227(4,40)	251(3,76)	321(3,66)	
Iр	4-COOH	Вода	216(4,05)	280(4,23)		[11]
Iс	2-(2'-пиридил-N-оксид)	96% этанол	206пл, 222(4,34), 243(4,04), 270(4,08)			

При этом, как и в случае N-оксидов Iд, е, л, м, существующих в «хиноидных» таутомерных формах, образование резонансной структуры IX в нитропроизводных приводит к снижению интенсивности $\pi \rightarrow \pi^*$ -полос поглощения в 1 и 2 областях спектров. Образование резонансных структур типа IX часто используется для объяснения подобного красного сдвига, например, для *п*-нитрофенола в сравнении с фенолом и аминацетофенонов в сравнении с ацетофеноном [5, 7].

В соединениях Iж—к N-оксидная группа является донором электронов, но она может выступать и в роли акцептора при наличии соответствующего заместителя в кольце, что объясняется легкой поляризуемостью связи N—O. Например, N-оксид 2-аминопиридина Iп, имеющий донорную аминогруппу, может существовать в виде резонансных структур X и XI, что, как и в случае нитросоединений, объясняет поглощение в длинноволновой области спектра.



Для других N-оксидов, например IV, для которых невозможно образование «хиноидных» структур ни в результате таутомерии, ни за счет резонансного сопряжения, полосы поглощения в длинноволновой области спектра отсутствуют.

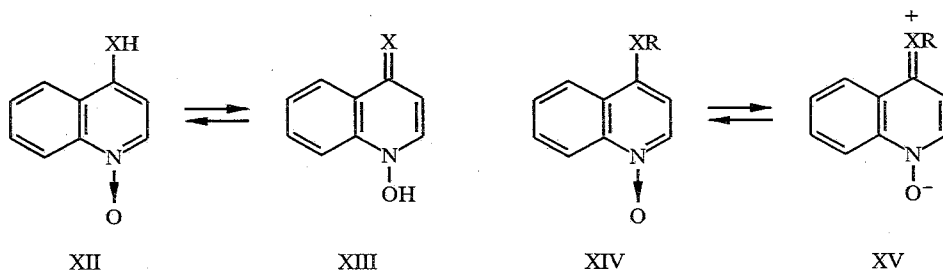
N-Оксиды хинолина. В соответствии с более сложной структурой по сравнению с N-оксидом пиридина электронный спектр N-оксида хинолина (IIa) в спирте содержит четыре полосы поглощения и еще в большей степени усложняется при съемке спектра в гептане. В таблице 2 представлены интервалы поглощения 1а, 1б, 2 и 3, причем первые три соответствуют $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам, а последний должен соответствовать как $\pi \rightarrow \pi^*$ -, так и $n \rightarrow p^*$ -переходам в зависимости от структуры соединения. Однако некоторые из полученных нами данных не могут быть описаны только таким образом. Объяснение обнаруженному феномену будет дано ниже.

Интервал 202...238 нм включает полосы 1а и 1б, первая из которых часто проявляется в виде плеча на второй. Обе они малоинформативны, но более длинноволновая может быть использована для идентификации гидразиновых производных (коротковолновый сдвиг, 219...222 нм), для N-оксидов с заместителями, сопряженными с гетероциклом через атом серы (длинноволновый сдвиг, 236...238 нм), и нитропроизводных (поглощение отсутствует).

Интервал 238...277 нм можно использовать для обнаружения тиопроизводных: отсутствие поглощения при наличии сопряжения между хинолиновым кольцом и заместителем, связанным с серой, и поглощение в области 250...277 нм при его отсутствии. Нитропроизводные в отличие от других соединений поглощают в очень узком интервале длин волн (254...257 нм).

Наиболее информативным, как и в случае N-оксидов пиридина, является третий интервал поглощения ($\lambda > 320$ нм). Наличие серо- или азотсодержащих заместителей, сопряженных с гетероциклом, вызывает bathochromic сдвиг наиболее длинноволновой полосы поглощения и, в большинстве случаев, ее гиперхромный эффект.

Указанные явления могут быть объяснены и с точки зрения «хиноидных» структур, использованных для N-оксидов пиридина. Однако вклад таких структур в N-оксидах хинолина должен сказываться слабее, так как соседнее ароматическое кольцо сглаживает этот эффект за счет сопряжения N-оксидной группы с заместителем в гетероцикле через бензольное кольцо, но он все-таки проявляется в большинстве случаев.



Действительно, красный сдвиг длинноволновой полосы поглощения для серосодержащего N-оксида IIб по сравнению с незамещенным N-оксидом IIа

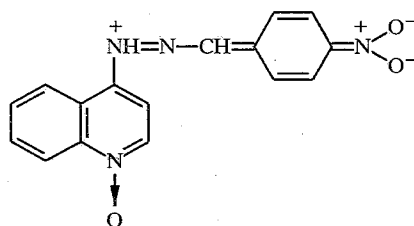
Электронные спектры N-оксидов хинолина и хиноксалина

Соединение	Заместитель	Растворитель	λ_{max} , нм (lgε)			
			1а	1б	2	3
Па	H	96% этанол	210пл	231 (4,60)		325 (3,84) 340пл (3,79)
	H [1]	Гептан			247 (4,21) 257 (4,06)	335 (3,92) 350 (3,98) 360 (3,87)
Пб	4-SH	96% этанол	201 (3,96)	228 (4,06)	243пл	363 (3,56) 409пл
Пв	4-NO ₂	96% этанол	207 (4,51)		254 (4,35)	375 (4,09)
Пг	4-NO ₂ , 2-CH ₃	96% этанол	210 (4,40)		257 (4,08)	379 (3,83)
Пд	4-SCH ₃	96% этанол	208пл (3,74)	228 (4,02)		360 (3,59)
		0,1н. HCl	210пл (4,04)	234 (4,28)	250пл	350 (4,03)
Пе	4-SCH ₂ C ₆ H ₅	96% этанол	210пл (4,20)	229 (4,48)	277пл	362 (4,00)
Пж	4-SCH ₂ CH ₂ OH	96% этанол	209пл (3,89)	228 (4,43)	273пл (3,64)	362 (4,00)
Пз	4-SCH ₂ C≡CH	96% этанол	210пл (4,12)	230 (4,42)	250пл	360 (3,93)
Пи	4-SC ₆ H ₄ (4-NO ₂)	96% этанол	203 (4,15)	236 (4,28)		338 (4,08)
Пк	4-SC ₆ H ₃ (2,4-NO ₂)	96% этанол	211 (4,34)	238 (4,56)		377 (4,36)
Пл	4-SC(NH ₂)=NH ⁺ ₂ Cl ⁻	96% этанол	208 (4,20)	238 (4,39)		338 (4,00) 352 (4,00)
Пм	4-NHNH ₂	96% этанол	202пл	220 (4,40)	243 (3,91) 260 (3,88)	370 (3,87)
Пн	4-NHNHCOC ₆ H ₅	96% этанол	203пл	222 (4,62)		364 (4,00)
По	4-NHNHCOC ₆ H ₄ (4-хлор)	96% этанол	202 (4,48)	220 (4,38)	238пл (4,37)	368пл (3,67)
Пп	4-NHN=CHC ₆ H ₅	96% этанол	204пл	220 (4,30)	245пл (4,06)	370 (3,84)
Пр	4-NHN=CHC ₆ H ₄ (3-NO ₂)	96% этанол	203пл	219 (4,71)	244 (4,28) 261 (4,26)	371 (4,23)
		96% этанол	209пл	222 (4,22)	270пл (3,86) 331 (3,46)	349 (3,44) 474 (3,19)
Пс	4-NHNHC ₆ H ₃ (2,4-NO ₂)	96% этанол	206 (4,14)		270 (3,84)	455 (3,54)
Пт	4-NHN=CHC ₆ H ₄ (4-NO ₂)	96% этанол	206 (4,14)			
Пу	4-OCH ₃	Диэтиловый эфир	204	221	247	362
		96% этанол	210пл	223 (4,52)	249 (4,06)	341 (3,86)
		Вода	207пл	223 (4,44)	243 (4,18)	331 (3,88)
		0,1н. HCl	208 (4,00)	233 (4,48)	250пл	310 (3,71)
		Конц. HCl	212пл (3,94)	235 (4,50)	255пл (3,64)	314 (3,72)
		Ацетонитрил	203пл	220 (4,56)	258 (4,06)	360 (3,89)
Пф	4-OC ₆ H ₅	96% этанол	208пл (4,27)	224 (4,54)	247 (3,75)	342 (3,89)
Пх	4-OC ₆ H ₄ (3-NO ₂)	96% этанол	207пл	226 (4,74)	247 (4,39)	340 (4,08)
Пц	4-Cl	96% этанол	208 (3,98)	230 (4,53)	246пл	333 (3,89)
Пч	2-CH ₃	96% этанол	213пл	230пл	237 (4,60)	319 (3,79) 328пл
Пш	4-O-β-нафтил	96% этанол	211пл	226 (4,84)	251 (4,35), 275 (3,96), 287 (3,99), 295 (4,04), 307 (4,04), 321 (3,99), 336 (4,01)	
	N,N-диоксид хиноксалина	96% этанол	207пл	235 (4,48)	258 (4,28)	372пл 385 (4,23)

объясним с точки зрения таутомерного равновесия XII $\rightleftharpoons$ XIII. Батохромный сдвиг еще более заметен для нитросоединений IIв, г, у которых биполярная структура типа XV возникает вследствие переноса заряда от N-оксидной к нитрогруппе. Для серусодержащих N-оксидов хинолина IIд—з (а также N-оксида пиридина Iо) с заместителем вместо атома водорода у серы таутомерия невозможна, но существуют «хиноидные» резонансные структуры, и поэтому для максимумов поглощения в длинноволновой области характерен батохромный сдвиг. При этом, если атом серы связан с насыщенным атомом углерода заместителя (N-оксиды IIд—з), поглощение проявляется в узком диапазоне 360...362 нм.

Серусодержащие N-оксиды, у которых атом серы связан с ненасыщенным атомом углерода IIи—л, как указывалось выше, лучше идентифицировать по области 2 спектра. Из рассмотренных соединений N-оксид 4-меркаптохинолина (IIб) является уникальным в том смысле, что для него возможны как таутомерия, так и резонанс, что и объясняет появление дополнительного максимума в области 2. С этой точки зрения становится понятным и появление аналогичных полос в спектрах N-оксидов пиридинового ряда Iе, м.

Как и следовало ожидать, больший длинноволновый сдвиг по сравнению с серусодержащими соединениями наблюдается для N-оксидов с атомом азота в положении 4. Неподделенная пара электронов атома азота находится в сопряжении с N-оксидной группой, что приводит к стабилизации «хиноидной» структуры XV. Мы рассмотрели этот случай на примере малоизученных производных гидразина. Так, например, соединения IIм—р поглощают в области 364...370 нм, и положение максимума практически не зависит от структуры заместителя при β -атоме азота. Исключение составляют соединения IIс, т, у которых одна или две нитрогруппы находятся в прямом сопряжении с N-оксидной группой, что приводит к образованию структур типа XVI (для N-оксида IIт) с достаточно длинной цепью сопряжения.



XVI

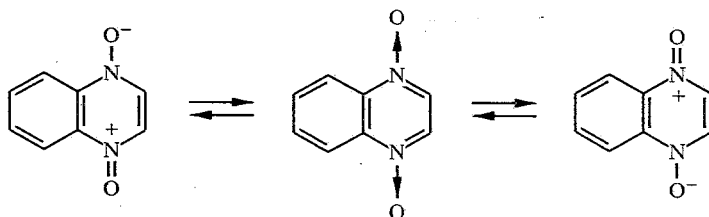
Для подобных соединений длинноволновая полоса находится уже в видимой области спектра (455...474 нм). Кроме того, значительный батохромный сдвиг проявляется и в предыдущем диапазоне длин волн. Если нитрогруппа находится в *м*-положении (N-оксид IIр), указанное прямое сопряжение невозможно и она не влияет на положение максимума.

В случае кислород-, хлор- и метилзамещенных N-оксидов IIу—ч, для которых образование «хиноидных» структур как в результате таутомерии, так и за счет резонанса маловероятно, практически не проявляется батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения в этаноле по сравнению с незамещенным N-оксидом хинолина (IIа). Обращает внимание на себя тот факт, что в спектре N-оксида IIш появляется тонкая структура полос поглощения (251...336 нм), что и следовало ожидать в случае сопряжения между двумя полиядерными ароматическими фрагментами — хинолиновым и нафталиновым.

Нами обнаружено, что длинноволновая область спектров большинства N-оксидов оказалась чувствительной не только к структурным особенностям заместителей, но и к смене растворителя (табл. 1, 2).

Для изученных нами соединений как пиридинового, так и хинолинового ряда наблюдается четкий батохромный сдвиг для полос поглощения, наиболее смещенных в длинноволновую область при увеличении полярности растворителя. Особое поведение N-оксидов Iж и IIу в ацетонитриле свидетельствует о том, что определяющим является не полярность растворителя, а специфическое взаимодействие, отсутствующее в ацетонитриле, и максимумы поглощения в нем в области 3 практически совпадают с таковыми для малополярного диэтилового эфира. К данным взаимодействиям можно отнести либо образование водородной связи растворителя с N-оксидом, либо даже солеобразование последнего с HCl, что влияет на степень $p \rightarrow \pi^*$ -сопряжения в указанных соединениях.

При соотношении полос поглощения подобный батохромный сдвиг принято приписывать $n \rightarrow \pi^*$ -переходам, которые характеризуются низкими значениями ϵ и полностью исчезают при протонировании атома с неподеленной электронной парой [7, 8]. Действительно, протонирование конц. HCl N-оксидной группы соединений Id,ж исключает возможность образования «хиноидных» структур в результате как таутомерии, так и резонанса. Вследствие этого их спектры становятся похожими на спектр N-оксида Ig, у которого данные процессы невозможны в любых растворителях. Однако необычайно высокая интенсивность длинноволновых полос поглощения позволяет предположить, что эти переходы вызваны внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ) благодаря наличию электронодонорных и электроноакцепторных групп, находящихся в сопряжении друг с другом. Такое объяснение, например, успешно используется для интерпретации спектров *n*-нитроанилина [9]. В наших соединениях N-оксидная группа может являться как донором (по отношению к нитрогруппе), так и акцептором электронов (по отношению к большинству других заместителей). Ее амбидентный характер ярко проявляется в спектрах N,N-диоксида хиноксалина, показывающего сильное поглощение в длинноволновой области, вызванное, на наш взгляд, процессами ВПЗ:



Для N,N-диоксида 2,2'-дипиридила Ic, у которого внутримолекулярный перенос заряда затруднен, отсутствует заметное поглощение в рассматриваемой области спектра.

Таким образом, обнаруженные закономерности позволяют сделать вывод о том, что электронная спектроскопия является очень информативным методом при исследовании структуры функционально замещенных гетероароматических N-оксидов, особенно тех, в которых возможны процессы таутомерии и переноса заряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры растворов веществ записаны на спектрометре Specord UV-vis.

N-Оксиды синтезировали по методикам, описанным в литературе [1]. Их структура подтверждена данными элементного анализа и ИК спектрами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ochial E.* // Aromatic Amino Oxides. — Elsevier, Amsterdam, 1967. — P. 126.
2. *Ito M., Hata N.* // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1955. — Vol. 28. — P. 260.
3. *Hata N., Tanaka I.* // J. Chem. Phys. — 1962. — Vol. 36. — P. 2072.
4. *Hata N.* // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1961. — Vol. 34. — P. 1440.
5. *Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т.* // Спектрометрическая идентификация органических соединений. — М.: Мир, 1977. — С. 443.
6. *Eichhorn E. L.* // Acta Cryst. — 1959. — Vol. 12. — P. 746.
7. *Иоффе Б. В., Костиков Р. Р., Разин В. В.* // Физические методы определения строения органических соединений. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1976. — С. 63.
8. *Свердлова О. В.* // Электронные спектры в органической химии. — Л.: Химия, 1973. — С. 35, 37, 224.
9. *Паперно Т. Я., Поздняков В. П., Смирнова А. А., Елагин Л. М.* // Физико-химические методы исследования в органической и биологической химии. — М.: Просвещение, 1977. — С. 13.
10. *Jones R. A., Katritzky A. R.* // J. Chem. Soc. — 1960. — P. 2937.
11. *Jaffe H. H.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1955. — Vol. 77. — P. 4451.
12. *Gardner J. N., Katritzky A. R.* // J. Chem. Soc. — 1957. — P. 4375.

Петрозаводский государственный
университет, Петрозаводск 185640

Поступило в редакцию 30.11.93