

6. *Rotering F., Zincke Th.* Ueber β -Benzhydrylbenzoesäureanhydrid and über β -Benzylbenzoesäure.— Chem. Ber., 1876, 9, N 1, S. 631—633.
7. A new group of tranquilizers: derivatives of 2,3:6,7-dibenzosuberone and 2,3:6,7-dibenzo-4-suberene / M. Protiva, V. Hněvsova-Seidlová, Z. J. Vejdělek et al.— J. Med. and Pharmac. Chem., 1961, 4, N 2, p. 411—415.
8. *Rodd's chemistry of carbon compounds: Aromatic compounds*, 2nd ed., Coffey S. (editor) Elsevier, Amsterdam, 1974, vd. III F., p. 316.
9. *Rigandy J., Nédélec L.* Cetonés dérivées du dibenzo[*a, d*]cycloheptadiène. 1. La dibenzo-2,3:6,7-cycloheptadiènedione-4,5.— Bulletin de la Société chimique de France, 1959, N 4, p. 638—643.
10. *Органикум.* Практикум по органической химии. Пер. с нем.— М.: Мир, 1979.— Т. 2. 108 с.
11. *Drory A.* Zur Kenntniss des *o*-Cyanbenzylchlorides und des *o*-Cianbenzalchlorides.— Chem. Ber., 1891, 24, N 11, S. 2563—2574.
12. *Beilst*, 1926, bd. 9, H, S. 714.
13. *Hellmut Bredereck und Hansjörg W. Vollmann.* Über 1-3-Aril-isoindolil-(1)-imino-3-aril-1H-isoindole.— Chem. Ber. 1972, 105, N 7, S. 2271—2283.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 17.03.83

УДК 547.372+541.651+531.196

ПРИРОДА ПОЛОС ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ДИКЕТОНОВ

В. П. Чуев, В. М. Никитченко, В. Ф. Лаврушин

Продолжая работы по выяснению природы полос электронных спектров поглощения и изучению взаимодействия арильных радикалов в молекулах, содержащих различные мостиковые системы [1, 2], мы исследовали электронные спектры непредельных дикетонов, содержащих ядра дифенилметана, дифенилоксида и *N*-метилдифениламина общей формулы: $R-C_6H_4-CH=CH-CO-C_6H_4-X-C_6H_4-CO-CH=CH-C_6H_4-R$, где $X=CH_2, O, NCH_3$; $R=H, OCH_3, N(CH_3)_2, Br, NO_2$.

Электронные спектры соединений I—XV измерены в диоксане и хлороформе (табл. 1). Для выяснения числа интенсивных полос и отношения их к отдельным типам переходов было проведено графическое выделение полос для большинства исследуемых соединений. Природа полос исследуемых веществ обсуждена на основе расчетных данных, полученных по методу ППП с использованием таких же параметров,

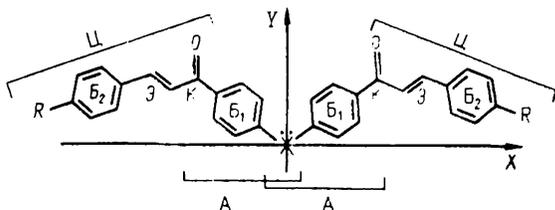


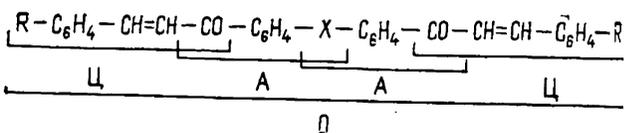
Рис. 1. Фрагментация и выбранная конфигурация исследуемых соединений.

как и в работе [3]. Исследуемые соединения в области $980-1000\text{ см}^{-1}$ имеют полосу средней интенсивности, характерную для внеплоскостных деформационных колебаний водородов виниленовых групп, а интенсивность полосы валентных колебаний виниленовых групп значительно выше, чем интенсивность карбонильного поглощения, что является характерным для *S*-цисоидных конформаций α, β -непредельных карбонильных соединений [4, 5]. При расчете молекулы предполагались плоскими с *S*-цис-расположением карбонильных групп и двойных связей (рис. 1).

Исходя из представлений, изложенных в работе [6], можно полагать, что природа спектральных кривых исследуемых соединений будет определяться наличием в их молекулах трех центров кросс-сопряжения — мостиковой группы (X) и двух карбонильных ($C=O$) (см.

Т а б л и ц а 1

Спектральные характеристики ненасыщенных дикетонов



Номер соединения	R	λ , нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$) Диксан	отношение полосы	λ , нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$) хлороформ	отношение полосы
I	H	312(52,0) 274(21,6) 226(26,2)	Ц ₁ А Ц ₂	315(47,3)	Ц ₁
II	OCH ₃	341(53,6) 278(19,2) 238(25,0)	Ц ₁ А Ц ₂	344(52,1)	Ц ₁
III	N(CH ₃) ₂	406(54,4) 319(6,8) 278(32,0) 250(21,6)	Ц ₁ А Ц ₂	418(45,4) 276(22,3)	Ц ₁ Ц ₂
IV	Br	318(61,6) 275(22,9) 234(27,6)	Ц ₁ А Ц ₂	320(54,4)	Ц ₁
V	NO ₂	319(64,4) 278(23,8) 247(22,3)	Ц ₁ А Ц ₂	319(42,7)	Ц ₁
VI	H	320(59,2) 286(24,8) 228(28,8)	Ц ₁ А Ц ₂	322(65,5)	Ц ₁
VII	OCH ₃	340(39,8) 292(24,6) 260(13,5) 235(29,2)	Ц ₁ А 0 Ц ₂	345(39,6)	Ц ₁
VIII	N(CH ₃) ₂	406(57,8) 333(7,0) 294(23,0) 263(26,0)	Ц ₁ А Ц ₂	417(46,3)	Ц ₁
IX	Br	321(47,6) 278(25,0) 248(11,0) 225(32,8)	Ц ₁ А 0 Ц ₂	322(49,1)	Ц ₁

* Для соединений I—V X=CH₂; для VI—X X=0; для XI—XV X=N(CH₃); ** XVI—4,4' фениламин; спектры этих соединений измерены в изооктане.

рис. 1). Поэтому в спектрах поглощения этих соединений должны проявляться полосы четырех кросс-сопряженных фрагментов, несколько смещенные вследствие их взаимного влияния. Кроме того, при выяснении природы полос необходимо учитывать, что вследствие взаимодействия одинаковых хромофоров в спектрах исследуемых соединений возможно «расщепление» длинноволновых полос, как, например, в бисполиметнах [7].

Экспериментальные спектры соединений I—XV характеризуются одним или двумя очень широкими и интенсивными максимумами поглощения, графический анализ которых позволяет выделить и идентифицировать от двух до пяти индивидуальных полос. Анализ экспериментальных и расчетных данных свидетельствует о том, что для соединений, производных дифенилметана I—V и дифенилоксида VI—X, наблюдаются одинаковые закономерности в изменении последовательности первых двух наиболее длинноволновых полос, в то время как

Номер соединения	R	λ , нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$) диоксан	отнесение полосы	λ , нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$) хлороформ	отнесение полосы
X	NO ₂	321(46,3) 282(22,4) 253(15,1)	Π_1 A 0	322(37,1)	Π_1
XI	H	391(27,4) 309(23,6) 286,4(8) 255(16,4)	A ₁ $\Pi_1 + A_2$ 0 A ₃	398(23,1) 314(15,5)	A ₁ $\Pi_1 + A_2$
XII	OCH ₃	394(38,8) 333(29,2) 294(6,4) 260(16,0) 238(24,8)	A ₁ $\Pi_1 + A_2$ 0 A ₃ Π_2	405(38,9) 345(31,7)	A ₁ $\Pi_1 + A_2$
XIII	N(CH ₃) ₂	427(62,4) 385(36,0) 321(12,0) 299(6,0) 256(30,5)	Π_1 A ₁ A ₂ 0 A ₃ + Π_2	435(56,5)	Π_1
XIV	Br	392(29,0) 313(26,8) 290(5,2) 258(16,8)	A ₁ $\Pi_1 + A_2$ 0 A ₃	400(21,1) 321(14,8)	A ₁ $\Pi_1 + A_2$
XV	NO ₂	402(25,8) 312(38,8) 285(5,0) 256(16,0)	A ₁ $\Pi_1 + A_2$ 0 A ₃	417(19,4) 315(38,6)	A ₁ $\Pi_1 + A_2$
XVI**	—	254(33,2)	—	—	—
XVII**	—	270(27,1)	—	—	—
XVIII**	—	350(23,6) 296(13,4) 236(16,0)			

стилдифенилметан; XVII — 4,4'-диацетилдифенилоксид; XVIII — 4,4'-диацетил-N-метилди-

для производных N-метилдифениламина XI—XV эта последовательность иная. Результаты графического анализа типичных кривых поглощения на примере соединений VI и XI представлены на рис. 2.

Согласно экспериментальным данным (см. табл. 1), полоса 1 (рис. 2, а) соединений I—X относится к батохромно смещенной первой полосе циннамоильных (Π) фрагментов ($\lambda_{\text{макс}} = 298$ нм, $\epsilon = 24,5 \cdot 10^{-3}$), что подтверждается ее чувствительностью к влиянию заместителя. Так, введение в бензольные ядра (рис. 1, см. Б₂) соединений I и VI донорных заместителей (OCH₃, N(CH₃)₂) приводит к значительному батохромному смещению этой полосы. Акцепторные же группы практически не оказывают влияния на положение длинноволнового максимума (см. табл. 1). Учитывая изложенное, исходя из данных расчета, можно полагать, что полоса 1 является сложной и формируется двумя близлежащими электронными переходами ($\psi_0^- \psi_1$ и $\psi_0^- \psi_2$) циннамоильного типа с взаимно перпендикулярной поляризацией (табл. 2 и 3).

Полоса 2 (рис. 2, а) сильно перекрывается с первой и в экспериментальном спектре соединений I и VI в виде отдельной полосы не проявляется. Только в случае соединений II, III, VII, VIII она четко проявляется и в экспериментальном спектре, поскольку при введении донорных заместителей полоса 1 претерпевает значительный батохромный сдвиг, а полоса 2 не чувствительна к введению заместителей. При-

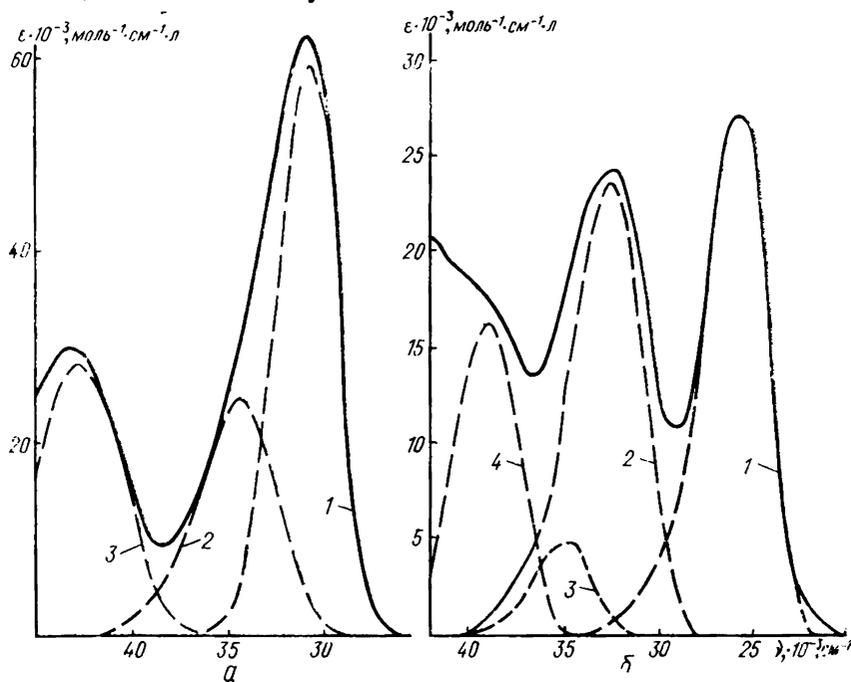


Рис. 2. Графический анализ спектров полос поглощения соединений VI (а) и XI (б). а: 1, 3 — циннамоильный фрагмент; 2 — ацетофеноновый. б: 1 — ацетофеноновый; 2, 4 — сложная полоса (А+Ц, см. табл. 1); 3 — целомолекулярная.

нимая во внимание неизменность положения этой полосы, мы отнесли ее к полосе поглощения ацетофенонового (А) фрагмента ($\lambda_{\text{макс}} = 248$ нм, $\epsilon = 19,6 \cdot 10^3$).

Третью, графически выделенную полосу в ряду соединений I—V можно, по нашему мнению, отнести ко второй циннамоильной полосе. Аналогичная полоса соединений VI—X чаще всего характеризуется низкой интенсивностью и, вероятнее всего, является «целомолекулярной» (О) со сквозным переносом заряда [3].

Для подтверждения надежности отнесения выделенных графически полос в спектрах исследуемых дихалконов, был проведен графический анализ и расчет электронных спектров отдельных фрагментов, в

Таблица 2

Энергия ΔE , сила осцилляторов f и поляризация Θ переходов соединений I, VI, XI

Переход $\Psi_0 - \Psi_K$	I			VI			XI*		
	ΔE , эВ (λ , нм)	f	Θ , град	ΔE , эВ (λ , нм)	f	Θ , град	ΔE , эВ (λ , нм)		Θ , град
0—1	4,489 (276)	2,310	90	4,393 (282)	2,361	90	3,754 (330)	1,522	270
0—2	4,555 (272)	0,003	180	4,572 (271)	0,007	0	4,363 (284)	0,117	180
0—3	5,017 (247)	0,034	90	4,792 (259)	0,077	90	4,657 (266)	1,137	270
0—4	5,206 (238)	0,478	0	5,058 (245)	0,279	180	4,693 (264)	0,148	0
0—5	5,817 (213)	0,189	0	5,763 (215)	0,056	180	5,037 (246)	0,034	270
0—6	5,957 (208)	0,086	270	5,844 (212)	0,068	270	5,163 (240)	0,013	0

* При расчете метилирование по атому азота в ядре дифениламина во внимание не принималось.

Таблица 3

Локализация электронных переходов L (%) и перенос заряда ΔP^* при переходах $\psi_0-\psi_K$ соединений I, VI, XI

Переход $\psi_0-\psi_K$	I					
	Тип пере- хода	CH ₂	2B ₁	2K	2Э	2B ₂
0—1	Ц	1 (—12)	15 (—10)	15 (246)	32 (—8)	37 (—216)
0—2	Ц	0 (—3)	9 (40)	15 (228)	35 (—18)	41 (—247)
0—3	A ₁	4 (—67)	52 (—356)	22 (230)	12 (164)	10 (29)
0—4	A ₁	4 (—65)	52 (—532)	22 (248)	13 (238)	9 (110)
0—5	A ₂	0 (—1)	71 (—530)	17 (336)	8 (154)	4 (40)
0—6	A ₂	1 (10)	65 (—620)	18 (364)	11 (194)	5 (50)
Переход $\psi_0-\psi_K$	VI					
	Тип пере- хода	O	2B ₁	2K	2Э	2B ₂
0—1	Ц	4 (—82)	34 (—88)	15 (262)	23 (28)	24 (—122)
0—2	Ц	1 (—11)	9 (30)	15 (224)	35 (—12)	40 (—230)
0—3	A ₁	5 (—89)	34 (—107)	19 (202)	20 (80)	22 (—88)
0—4	A ₁	9 (—140)	46 (—494)	21 (276)	15 (252)	9 (104)
0—5	A ₂	1 (—22)	7 (—494)	15 (274)	7 (144)	5 (100)
0—6	O	8 (—166)	52 (—522)	3 (—26)	15 (276)	22 (440)
Переход $\psi_0-\psi_K$	XI					
	Тип пере- хода	NH	2B ₁	2K	2Э	2B ₂
0—1	A ₁	15 (—298)	57 (—80)	17 (274)	8 (90)	3 (14)
0—2	A ₁	14 (—238)	35 (—368)	16 (294)	20 (224)	15 (82)
0—3	Ц	1 (—16)	7 (60)	16 (180)	35 (—2)	41 (—222)
0—4	Ц	3 (—54)	10 (—34)	17 (174)	33 (58)	37 (—148)
0—5	O	15 (—303)	44 (—424)	3 (—12)	15 (294)	23 (444)
0—6	O	9 (—150)	64 (—330)	9 (140)	7 (116)	11 (224)

* Приведен в скобках.

частности молекул дифенилметана, дифениламина, дифенилоксида, их моно- и диацетильных производных и др. Относя полосы к соответствующему типу перехода, мы руководствовались не только численным соответствием энергии перехода соответствующей полосы, но и качественным сходством в интенсивности этих переходов.

Поэтому, приступая к интерпретации электронных спектров соединений XI—XV, мы прежде всего осуществляли анализ спектра 4,4'-диацетил-N-метилдифениламина (см. табл. 1, XVIII). В экспериментальном спектре этого соединения проявляются три интенсивные полосы. Первые две с $\lambda_{\text{макс}}=350$ и 296 нм отнесены к «расщепленной» полосе метиламиноацетофенонового фрагмента ($\lambda_{\text{макс}}=307$ нм, $\epsilon=22600$). Третья полоса отнесена нами ко второй метиламиноацетофеноновой, что хорошо согласуется с данными квантово-химического расчета. Поэтому мы считаем, что в спектрах поглощения исследуемых дихалконов XI—XV могут проявляться три полосы R-ацетофенонового типа.

Поскольку на положение полосы 1 (рис. 2, б) соединения XI заместители различной электронной природы не оказывают существенного влияния, ее следует отнести к батохромно смещенной полосе ацетофеноновых фрагментов. В расчетном спектре эта полоса формируется интенсивным переходом $\psi_0-\psi_1$ ацетофенонового типа (рис. 3, табл. 3). Природа этой полосы изменяется только в случае соединения XIII,

когда в молекулу соединения XI вводится заместитель — диметиламиногруппа. В этом случае полоса 1 является циннамоильной. Полоса 2 (рис. 2, б) является сложной, обусловленной перекрытием полос, принадлежащих циннамоильным и ацетофеноновым фрагментам. Такое отнесение подтверждается ее чувствительностью к заместителям различной электронной природы (см. табл. 3). Как и для соединений VI—X, третья, графически выделенная нами полоса в случае соединений XI—XV отнесена к полосе общемолекулярного типа. Сведения об интерпретации более коротковолновых полос (четвертой, пятой) представлены в табл. 1.

В исследуемых веществах одинаковые кросс-сопряженные фрагменты (хромофоры) связаны между собой посредством мостиковых групп различной электронной природы (CH_2 , O, NCH_3), что должно сказаться на степени их взаимодействия. Анализ экспериментальных спектральных кривых поглощения свидетельствует о том, что для большинства соединений явного расщепления [7] не наблюдается. Поэтому при оценке степени взаимодействия хромофоров в исследуемых дихалконах мы воспользовались представлениями, изложенными в работе [8], в которой в качестве меры взаимодействия хромофоров предложено использовать разность между максимумом поглощения бисцианина и соответствующего «материнского» красителя. Такой подход исключает влияние мостиковой группы как заместителя и дает возможность сравнивать полосы одного типа. На наш взгляд, предпринятая в работе

[9] попытка оценить взаимодействие хромофоров в молекулах некоторых дихалконов путем сопоставления максимумов соответствующего дихалкона, содержащего мостиковую группу, с максимумом «безмостиковой» системы является не вполне корректной, поскольку в этом случае не учитывается донорно-акцепторное влияние самого мостика, а природа длинноволновой полосы для различных типов халконов не всегда является идентичной.

При сравнении $\lambda_{\text{макс}}$ и интенсивности соединения I и «материнского» 4'-метилхалкона ($\lambda_{\text{макс}} = 310 \text{ нм}$, $\epsilon = 26 \times 10^3$) видно, что максимумы практически совпадают, а интенсивность для соединения I в два раза выше. Такое положение может свидетельствовать, что взаимодействия хромофоров в соединении I через метиленовое звено практически нет. Аналогичная картина наблюдается и для других соединений этого ряда.

В соединениях VI—X, содержащих ядро дифенилоксида, первая циннамоильная полоса смещена батохромно на 3—6 нм относительно аналогичной полосы соответствующих монохалконов. Это дает основание полагать, что энергия взаимодействия через атом кислорода несколько выше, чем через метиленовое звено. В ряду соединений XI—XV разность между соответствующими значениями максимумов

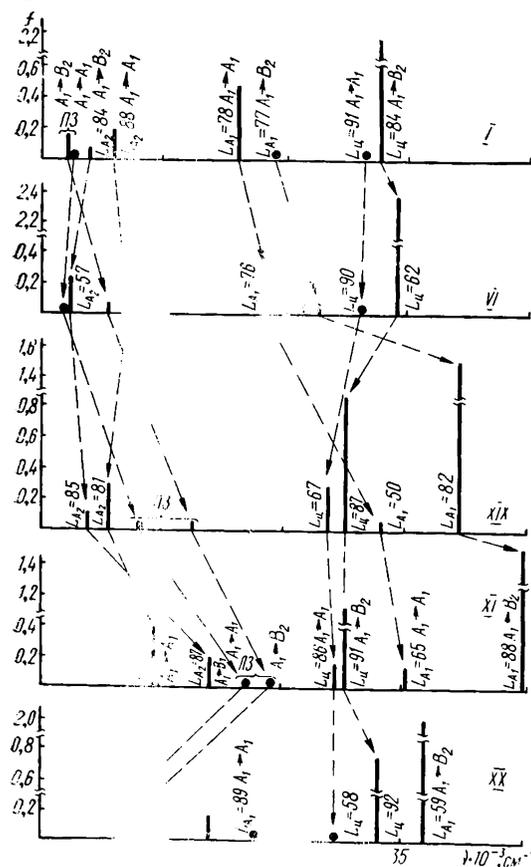


Рис. 3. Теоретические спектры дихалконов.

составляет 14—24 нм. Поэтому можно сказать, что энергия взаимодействия через группу NCH_3 становится существенной.

Изменение величины расщепления переходов циннамоильных и ацетофеноновых фрагментов в теоретических спектрах дихалконов с различными мостиковыми группировками показано на рис. 3. Для сравнения приведены также спектры дихалкона, содержащего ядро дифенилсульфида XIX и безмостиковой системы — молекулы дихалкона, содержащего ядро дифенила XX. Величина расщепления ацетофеноновых переходов постепенно возрастает в ряду соединений I, VI, XIX, XI, XX.

Величина расщепления циннамоильных переходов возрастает только при переходе от соединения I к VI и достигает максимального значения для соединения XX.

1. Никитченко В. М., Чуев В. П., Лаврушин В. Ф. Электронные спектры ненасыщенных кетонов и дикетонов, производных дифенилсульфида.— Укр. хим. журн., 1981, 47, № 5, с. 528—533.
2. Электронные спектры метадиалконов / В. М. Никитченко, В. М. Староверов, А. Н. Гусаров, В. Ф. Лаврушин.— Там же, 1975, 41, № 5, с. 519—524.
3. Никитченко В. М., Чуев В. П., Лаврушин В. Ф. Природа полос электронных спектров поглощения непредельных кетонов.— Там же, 1983, 49, № 11, с. 1211—1217.
4. Никитченко В. М., Чуев В. П., Новиков А. И. Синтез непредельных кетонов и дикетонов, содержащих мостиковые гетероатомные системы.— Харьков, 1982.—16 с.— Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ (г. Черкассы) 14.07.82, № 703 хп-Д82.
5. Зверев В. В., Китаев Ю. П. К вопросу о факторах, влияющих на ориентацию двойных связей в сопряженных системах.— Журн. орган. химии, 1974, 10, № 3, с. 417—422.
6. Интерпретация электронных спектров винилогов бензофенона / А. А. Сухоруков, О. В. Лаврушина, В. Х. Гриф, В. П. Дзюба и др.— Журн. общ. химии, 1978, 48, № 2, с. 377—385.
7. Киприанов А. И. Спектры поглощения органических красителей, содержащих в молекуле два хромофора.— Успехи химии, 1971, 40, № 7, с. 1283—1308.
8. Киприанов А. И., Буряк В. Ю., Тарасенко П. В. Спектры поглощения бисгемицианинов с хромофорами, связанными через мостиковые системы.— Укр. хим. журн., 1973, 39, № 8, с. 793—798.
9. Синтез и исследование некоторых непредельных моно- и дикетонов / В. Е. Бондаренко, М. М. Дашевский, Б. М. Красовицкий, Д. Г. Переяслова.— Журн. орган. химии, 1966, 2, № 6, с. 1060—1063.

Харьковский
государственный университет

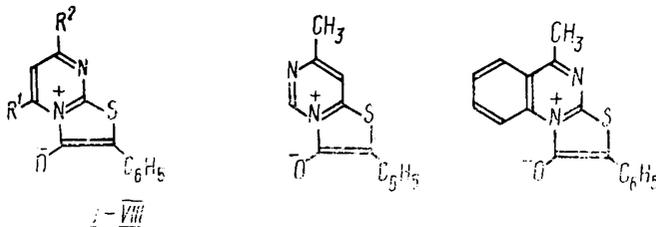
Поступила 06.09.82
Вторично — 14.03.83

УДК 547

МАСС-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФРАГМЕНТАЦИИ МЕЗОИОННЫХ ТИАЗОЛОПИРИМИДИНОВ

И. С. Шпилева, А. И. Толмачев, К. В. Федотов, Н. Н. Романов

В плане проводимого нами систематического исследования мезоионных соединений интересно было изучить методом масс-спектрометрии синтезированные ранее [1] тиазоло[3,2-а]-пиримидиний-3-оксиды I—VIII, изомерный тиазоло[3,2-с]пиримидин IX и бензогомолог X:



	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
R^1	H	H	CH_3	CH_3	H	CH_3	C_6H_5	CH_3
R^2	H	CH_3	CH_3	CF_3	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$