

Ю. Н. ШЕЙНКЕР

## УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ СПЕКТРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ АЗИДОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 20 II 1951)

При исследовании строения органических азидов, наряду с рассмотрением колебательных спектров этих соединений <sup>(1)</sup>, представляют известный интерес и их электронные спектры, а именно, спектры поглощения в ультрафиолетовой области.

Ультрафиолетовые спектры поглощения известны лишь для нескольких простейших органических азидов — этилазида <sup>(2)</sup>, фенилазида <sup>(3)</sup>, эфира азидопропионовой кислоты <sup>(4)</sup>.

Во всех случаях отмечена характерная для азидогруппы полоса поглощения с максимумом в области 2850 Å.

Для неорганических азидов типа азид натрия в водных растворах характерно сплошное поглощение, начиная от 2500 Å в сторону коротких волн <sup>(5)</sup>.

В настоящей работе получены ультрафиолетовые спектры поглощения 9 препаратов органических азидов, принадлежащих к разным классам органических соединений. Вместе с тем для сравнения был получен и спектр водного раствора азид натрия.

Рассмотрение полученных спектров подтверждает, что обычным алифатическим азидам (в нашем случае этилазид, азидоуксусная кислота) соответствует характерная полоса поглощения в области 2850 Å с интенсивностью  $\lg K = 1,4$ . Спектр иона  $N_3^-$  (в водных растворах азид натрия) имеет существенно отличный вид: поглощение сильно сдвинуто в сторону коротких волн, интенсивность же поглощения заметно повышена (см. рис. 1).

При наличии сопряжения с двойной связью C=O (метилвый эфир азидоуксусной кислоты) спектр уже не содержит характерной для группы полосы (2850 Å), а становится промежуточным между спектрами алифатических азидов и иона азид (см. рис. 1). Такое сильное изменение характера спектра для эфира азидоуксусной кислоты находится в соответствии с данными колебательных спектров <sup>(1)</sup>, где также наблюдается сильное смещение характеристических частот группы.

При переходе к ароматическим азидам обращает внимание заметный рост интенсивности характерной полосы азидной группы (см. рис. 2). Так, в фенилазиде эта полоса интенсивнее примерно в 5 раз, а в нафтазидазе — в 8—10 раз по сравнению с этилазидом или азидоуксусной кислотой. Определение положения максимума этой полосы в ароматических азидов оказывается затруднительным в связи с сильным перекрыванием полос азидной группы и ароматических колец.

Заметное возрастание интенсивности полос ароматических колец свидетельствует о снятии в этих случаях запрета с первого перехода

бензольного и нафталинового колец. Как было показано Л. А. Блюменфельдом<sup>(6)</sup>, это указывает на нарушение симметрии облака  $\pi$ -электронов и (в нашем случае) на сопряжение азидной группы с ароматическими кольцами. Аналогичные выводы были сделаны и при рассмотрении колебательных спектров этих соединений.

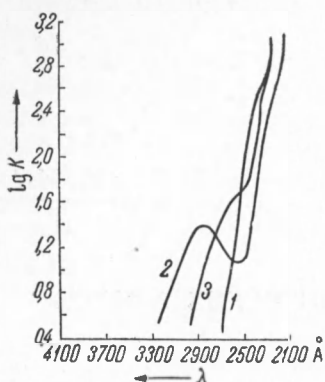


Рис. 1. Спектры поглощения. 1 — азид натрия  $\text{NaN}_3$  (в водном растворе); 2 — азидоуксусной кислоты  $\text{N}_3\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ , 3 — метилового эфира азидоуксусной кислоты  $\text{N}_3\text{COOCH}_3$  (растворы в этиловом спирте)

рые можно было бы отнести к характерным полосам кольца или замещающих групп.

Связь двух замещающих групп ( $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_3$ ) через ароматическое кольцо при пара-расположении, повидимому, обуславливает создание электронных уровней, связанных со всей молекулой в целом, а не преимущественно с отдельными группами в молекуле (как это, видимо, имеет место в *o*- и *m*-нитрофенилазидах).

Следует отметить, что близость спектров *o*- и *m*-дизамещенных бензола и отличие их от спектров *p*-дизамещенных присуще не только рассматриваемым нами нитрофенилазидам, а фактически всем дизамещенным бензола. Причины этой закономерности нуждаются в дальнейшем изучении.

### Экспериментальная часть

Спектры снимались с помощью кварцевого спектрографа Цейса (универсальный спектрограф, средняя модель) с дисперсией 5 Å/мм в области 2000 Å и 50 Å/мм в области 4000 Å. В качестве источника сплошного ультрафиолетового излучения служила водородная лампа ГОИ конструкции Ивановой. Для съемки употреблялись фотопластинки НИКФИ, 300° X и Д, «Ортохром».

Все вещества, характеристики которых приведены в другом месте<sup>(1)</sup>, снимались в виде растворов в этиловом спирте. Концентрации растворов от 0,2 до 0,01 М/л. Кривые поглощения получались по методу точек равного почернения; марки почернения наносились с помощью

Таким образом, изменения конфигурации азидо-группы при переходе от иона  $\text{N}_3^-$  к алифатическим азидам, сопряжении с группой  $\text{C}=\text{O}$  или ароматическими кольцами вызывают изменение характерной для группы  $\text{N}_3$  полосы поглощения как по положению ее максимума, так и по интенсивности.

Для рассмотренных замещенных фенилазидов (нитрофенилазиды) характерна близость спектров *o*- и *m*-производных. Для *o*- и *m*-нитрофенилазидов спектры в первом приближении можно рассматривать как результат наложения спектров фенилазида и нитробензола. Лишь почти совпадающие по положению здесь полосы групп  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_3$  отличаются высокой интенсивностью (см. рис. 3). У *p*-производного характер спектра существенно отличен. Здесь нельзя указать на полосы, кото-

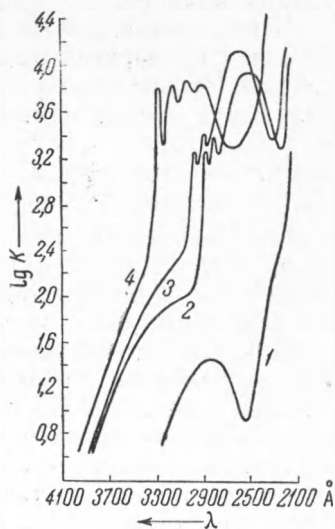


Рис. 2. Спектры поглощения: 1 — этилазида  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3$ ; 2 — фенилазида  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ ; 3 — пара-бромфенилазида  $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}_3$ ; 4 —  $\alpha$ -нафтилазида  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3$  (все в этиловом спирте)

ступенчатого ослабителя Цейса, имевшего 2 ступени ослабления — в 5 и 25 раз.

Молярные коэффициенты поглощения определялись из формулы

$$K = \frac{1}{cd} \lg \frac{I_0}{I},$$

где  $c$  — концентрация раствора в молях на литр,  $d$  — толщина слоя в сантиметрах,  $I_0/I$  имело значение, равное 5 или 25, в зависимости от того, имела ли данная точка почернение, равное почернению на спектре растворителя, ослабленного в 5 или 25 раз.

Определение положения соответствующих точек в шкале длин волн производилось с помощью компаратора.

Кривые поглощения приведены на рис. 1—3.

Выражаю искреннюю благодарность проф. Я. К. Сыркину за ценное обсуждение ряда вопросов.

Институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
1 XI 1950

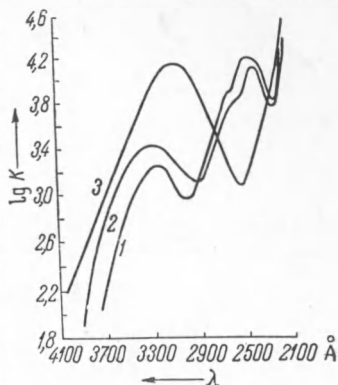


Рис. 3. Спектры поглощения: 1 — *m*-нитрофенилазида  $m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$ ; 2 — *o*-нитрофенилазида  $o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$ ; 3 — *p*-нитрофенилазида  $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$  (все, в этиловом спирте)

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ю. Н. Шейнкер и Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, сер. физ., 14, 478 (1950). <sup>2</sup> A. Hantsch, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., 66, 1349 (1933). <sup>3</sup> V. Nepri, Intern. Critic. Tables, 5, 359 (1929). <sup>4</sup> W. Kuhn u. E. Braun, Zs. phys. Chem. (B), 8, 281 (1930). <sup>5</sup> M. Vonnemay, C. R., 214, 228 (1942). <sup>6</sup> Л. А. Блюменфельд, ЖФХ, 21, 529 (1947); 22, 1419 (1949).