Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

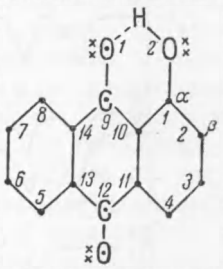
Д. Н. ШИГОРИН и Н. С. ДОКУНИХИН

ПРОЯВЛЕНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ АМИНОЗАМЕЩЕННЫХ АНТРАХИНОНА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 21 VI 1954)

В предыдущих работах авторов ([1-3], [5]) было показано, что водородная связь, включенная в «сопряженную» систему связей, вызывает существенное изменение π-электронного взаимодействия во всей молекуле, что сказывается на распределении энергии в колебательных и электронных спектрах молекул.

В том случае, когда электрон атома водорода (энергетическое состояние которого изменено в направлении $\sigma \rightarrow \pi$) принимает непосредственное участие во взаимодействии с деформированным π-электроном группы C = O, то перемены в перераспределении электронной плотности в молекуле как целом можно объяснить следующим образом. Например, в молекуле 1-оксиантрахинона электрон атома водорода одновременно взаимодействует с электронами атомов $_1$O и $_2$O, хотя и не в одинаковой мере. В результате этого π-электрон атома $_1$O ослабит взаимодействие с π-электроном атома $_9$C, что в свою очередь приведет к усилению взаимодействия последнего с π-электронами атомов $_{14}$C и $_{10}$C. Такое периодическое усиление и ослабление взаимодействия π-электронов будет передаваться на всю цепь атомов и приведет к иному распределению электронной плотности в молекуле.



1-оксиантрахинон. Точки — π-электроны

Передача π-электронного взаимодействия в молекуле, как известно, возможна при условии плоскостного (или близкого к плоскостному) расположения групп O — H по отношению к остальной части молекулы. В оксипроизводных антрахинона группа O — H лежит в плоскости молекулы, что создает благоприятное условие для π-электронного взаимодействия.

Если, действительно, электрон атома водорода (облако которого деформировано в направлении $\sigma \rightarrow \pi$) группы O — H или N — H принимает непосредственное участие во взаимодействии с π-электроном соседней группы C = O, то нарушение их плоскостного расположения должно привести к ослаблению этого взаимодействия или полному его устранению, что отразится на колебательных и электронных спектрах молекул.

В этом случае проявление водородной связи в колебательных спектрах ничем не отличалось бы от того типа H-связи, в образовании которой дипольное взаимодействие играет решающую роль. Установление зависимости между пространственным расположением групп, участвующих в образовании водородных связей, и характером их проявления в колебательных и электронных спектрах молекул важно для выяснения природы водородной связи, для выяснения причин, влияющих на цветность соединений. С этой целью нами были исследованы спектры поглощения в инфракрасной области большой группы аминопроизводных антрахинона.

Результаты измерений в области валентных колебаний групп N — H и NH_2 приведены на рис. 1. Полученные результаты по инфракрасным

спектрам поглощения сопоставлены с литературными данными по электронным спектрам этих молекул. В инфракрасных спектрах поглощения молекул индантрона ($\nu_{N-H} = 3165$ (ш) $см^{-1}$), 1,4-ди-*n*-толуидоантрахинона ($\nu_{N-H} = 3120$ (ш) $см^{-1}$), 3,4-фталоилакридона ($\nu_{N-H} = 3200$ (ш) $см^{-1}$), 1-хлор-4-бензоиламиноантрахинона ($\nu_{N-H} = [3140, 3170]$ (ш) $см^{-1}$) и др. валентные колебания групп N — H характеризуются полосами, сильно размытыми и резко смещенными в сторону длинных волн (см. рис. 1).

Такое проявление в колебательном спектре групп N — H... рассматриваемых молекул можно объяснить тем, что электрон атома водорода, находящийся в соответствующем энергетическом состоянии, принимает непосредственное участие во взаимодействии с π-электроном соседней группы. Возможность такого взаимодействия связана с наличием плоскостного располо-

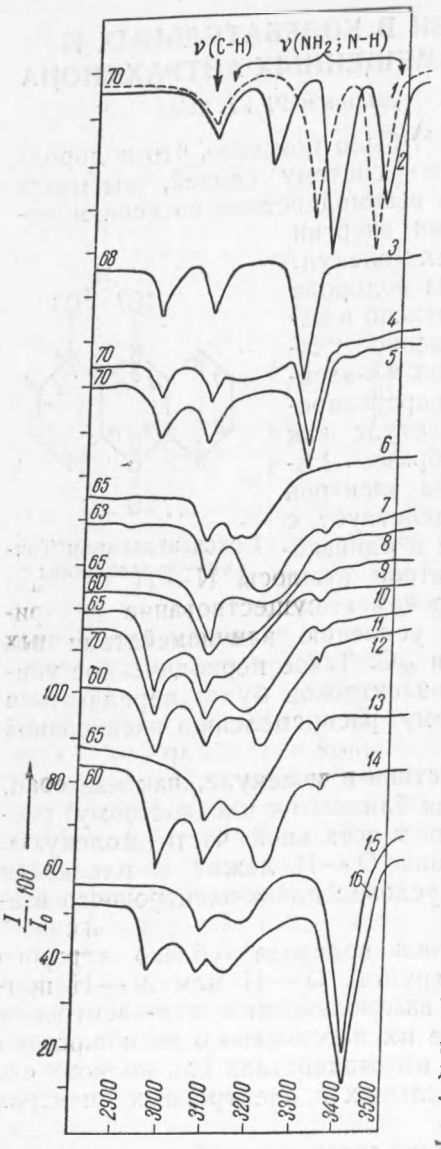


Рис. 1 Инфракрасные спектры поглощения соединений. *1* — 1-аминоантрахинон (паста: 50 мг + + 0,6 г масла), $d = 0{,}25$ мм; *2* — 2-аминоантрахинон (то же), $d = 0{,}25$ мм; *3* — 1-метиламино-4-бромантрахинон (то же), $d = 0{,}25$ мм; *4* — смесь: индантрон + 1-метиламиноантрахинон в молярном отношении 1 : 2 (паста: 50 мг смеси + 1,2 г масла), $d = 0{,}25$ мм; *5* — 1-метиламиноантрахинон (паста: 50 мг + 1,2 г масла), $d = 0{,}25$ мм; *6* — 1-хлор-4-бензоиламиноантрахинон (паста: 50 мг + 1,2 г масла), $d = 0{,}5$ мм; *7* — 3,4-фталоилакридон (паста: 50 мг + + 1,2 г масла), $d = 0{,}5$ мм; *8* — индантрон — пары, $t = 315°$, $d = 180$ мм; *9* — индантрон (паста: 50 + 1,2 г масла), $d = 0{,}5$ мм; *10* — 1,4-ди-*n*-толуидоантрахинон (паста: 50 мг + +1,2 г масла), $d = 0{,}5$ мм; *11* — 1,4-димезидидоантрахинон (паста: 50 мг + 1,2 г масла), $d = 0{,}5$ мм; *12* — 2,3-диметил-1,4-*n*-толуидоантрахинон (паста: 50 мг + 1,2 г масла), $d = 0{,}5$ мм; *13* — NN′-бис-1-антрахинонилизофталоилдианид (паста : 50 мг + 1,2 г масла), $d = 0{,}5$ мм; *14* — NN′-бис(2-метил-1-антрахинонил)-изофталилдиамид (паста: 50 мг + 1,2 г масла), $d = 0{,}5$ мм; *15* — смесь: индантрон + дифениламин в мол. отношении 1 : 2 (паста: 50 мг + 1,2 г масла), $d = 0{,}5$ мм; *16* — 1,4-диамино-2,3-диметилантрахинон (паста: 50 мг + 1,2 г масла), $d = 0{,}5$ мм. Масштаб для всех кривых один и тот же. $I / I_0 = I_{вещество + масло} / I_{масло}$

жения групп C = O и N — H. Повидимому, в перечисленных выше молекулах группы N — H лежат в плоскости молекулы. В молекулах индантрона, 1,4-ди-*n*-толуидоантрахинона, 3,4-фталоилакридона, 1-хлор-4-бензоиламиноантрахинона и т. п. атомы азота принимают участие во взаимодействии с π-электронами соседних атомов в основном за счет «неподеленных» электронных пар, что и обусловливает изменение их валентных состояний с расположением связей в плоскости молекулы.

Опыт показывает, что при переходе от 1,4-ди-*n*-толуидоантрахинона ($\nu_{N-H} = 3120$ (ш) $см^{-1}$) к 1,4-димезидидоантрахинону ($\nu_{N-H} = 3175$ (ш) $см^{-1}$) и особенно к 2,3-диметил-1,4-*n*-толуидоантрахинону ($\nu_{N-H} = 3230$ $см^{-1}$) наблюдается уменьшение смещения и размытия по-

лос валентных колебаний групп N — H . . ., участвующих в образовании внутримолекулярных водородных связей. Параллельно с этим в том же направлении в электронных спектрах поглощения этих молекул наблюдается сдвиг полос в коротковолновую область с уменьшением коэффициента поглощения ($\varepsilon \cdot 10^{-5}$). Длинноволновые максимумы электронных спектров соединений имеют, соответственно, значения: 645(1,51), 630(1,69), 610(0,88) мμ. Аналогичная картина наблюдается также в молекулах: N, N′-бис(2-метил-1-антрахинонил)-изофталоилдиамид ($\nu_{N-H} = 3165$(ш)) и N, N′-бис-1-антрахинонил-изофталоилдиамид ($\nu_{N-H} = 3210$ см$^{-1}$).

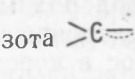
Эти опыты свидетельствуют об ослаблении π-электронного взаимодействия в связи C = O . . . H — N в результате возникновения стерических препятствий, вызывающих нарушение плоскостного расположения групп. Метильные группы, введенные в состав выше отмеченных соединений, мешают плоскостному расположению групп C = O . . . H — N, что приводит к ослаблению π-электронного взаимодействия в образовании H-связи и существенному изменению цветности этих соединений. Существование зависимости между характером проявления (смещение, размытие, интенсивность) полос валентных колебаний групп O — H . . ., N — H . . ., участвующих в образовании внутримолекулярных водородных связей, и геометрическим их расположением по отношению к плоскости молекулы наиболее отчетливо обнаруживается при сопоставлении спектров молекул индантрона и 1-метиламиноантрахинона ($\nu_{N-H} = 3300$(р) см$^{-1}$) или 1-метиламино-4-бромантрахинона ($\nu_{N-H} = 3275$(р) см$^{-1}$). Интенсивность полосы N — H индантрона в 10—12 раз меньше интенсивности полосы N — H 1-метиламиноантрахинона (рис. 1). В этих молекулах существование внутримолекулярных водородных связей доказывается наличием смещенных полос групп N — H . . . не только в кристалле, но и парах [3]. Соединения (1-аминоантрахинон, 1,4-диаминоантрахинон, 1,5-диаминоантрахинон), содержащие группу NH_2, в которых одна связь N — H участвует в образовании внутримолекулярной водородной связи, а другая — межмолекулярной, имеют в спектрах поглощения две узкие полосы, характеризующие группы NH_2.

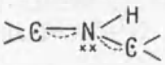
Полоса с частотой 3300 см$^{-1}$ соответствует валентному колебанию связи N — H, участвующей в образовании внутримолекулярной водородной связи, а полоса с частотой 3430 см$^{-1}$ характеризует связь N — H, участвующую в образовании межмолекулярной водородной связи.

Такое отнесение частот подтверждается тем, что спектр группы NH_2 для этих соединений в парах наблюдается с полным сохранением полосы 3300 см$^{-1}$ и существенным сдвигом (до 3490 см$^{-1}$) полосы связи N — H . . ., участвующей в образовании межмолекулярной водородной связи. Это доказывается также тем, что группа NH_2 (2-аминоантрахинона), в которой обе связи N — H принимают участие в образовании межмолекулярных водородных связей в инфракрасном спектре поглощения в области валентных колебаний, имеет три полосы: $\nu_s = 3340$ см$^{-1}$; $\nu_{as} = 3455$ см$^{-1}$ и полоса, соответствующая обертону деформационной полосы группы NH_2 ($2\nu_\delta = 3210$ см$^{-1}$), усиленная ферми-резонансом.

При образовании внутримолекулярной водородной связи с участием одной из связей N — H группа NH_2 теряет обычную симметрию, и в спектре наблюдаются две полосы.

В перечисленных выше молекулах, содержащих группу NH_2, связь N — H, участвующая в образовании внутримолекулярной водородной связи, повидимому, не лежит в одной плоскости с группой C = O, в силу чего полоса, соответствующая ее валентному колебанию, имеет обычное проявление в инфракрасном спектре поглощения (узкая и менее смещенная в сторону длинных волн).

В соединениях типа 1-метиламиноантрахинона или 1-аминоантрахинона валентное состояние атома азота  значительно отличается от его валентного состояния в другой группе соединений (например, индантроне), где он связан одновременно с π-электронным взаимодействием двух соседних атомов



Различие валентных состояний атомов азота в двух указанных случаях в основном обусловливает неодинаковое пространственное расположение групп N — H по отношению к плоскости молекулы, а также, повидимому, различные межатомные расстояния между группами. В случае соединений типа 1-аминоантрахинона в кристаллическом состоянии на пространственное расположение группы NH_2 оказывает также влияние межмолекулярное взаимодействие одной из связей N — H. . . с другими молекулами.

В соединениях 1-аминоантрахинон, 1,4-диаминоантрахинон и т. п., в которых отсутствует плоскостное расположение групп, природа внутримолекулярной связи определяется в основном дипольным и акцепторно-донорным взаимодействием. Однако в электронных спектрах поглощения и флуоресценции α- и β-аминопроизводных антрахинона наблюдаются соответствующие различия (4). Мы предполагаем, что эти различия, несомненно, связаны с наличием у α-аминопроизводных антрахинона внутримолекулярной водородной связи.

Основываясь на этих фактах, приходим к выводу, что внутримолекулярная водородная связь, даже в том случае, когда электрон атома водорода не принимает непосредственного участия во взаимодействии с π-электроном соседней группы, способна вызывать изменения в распределении π-электронной плотности в молекуле, ответственной за цветность соединений.

В таких случаях происходит лишь некоторая деформация π-электронов в связи C = O в результате слабого акцепторно-донорного и дипольного взаимодействия между группами C = O и H — O или N — H. Возникающая при этом некоторая деформация электронного облака π-электрона атома кислорода в направлении $\pi \rightarrow \sigma$ может привести к ослаблению π-электронного взаимодействия в связи C = O, что в свою очередь вызовет некоторое усилие взаимодействия π-электрона атома углерода группы C = O с π-электронами соседних атомов.

Мы приходим к выводу, что при переходе от твердого состояния красителя к парам вследствие нарушения межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей (а также и других видов межмолекулярного взаимодействия) происходят резкие изменения в его колебательных и особенно электронных спектрах.

Поэтому крашение тканей и материалов парами красителя принципиально может привести к большей энергии взаимодействия молекулы красителя с тканью, получению новых оттенков цвета и упрощению процесса крашения, что несомненно может иметь большое технологическое значение.

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
28 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. Н. Шигорин, ЖФХ, **27**, 554 (1953). [2] Д. Н. Шигорин, Изв. АН СССР, сер. физ., **27**, 596 (1953). [3] Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунихин, ДАН, **100**, № 2 (1954). [4] А. В. Карякин, ЖФХ, **23**, 1332 (1949). [5] Н. С. Докунихин, Тр. 8-го совещ. по анилинокрасочной химии и технике, Изд. АН СССР, 1950, стр. 121.