

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА ВУГЛЕХІМІЇ
ім. Л.М. ЛИТВИНЕНКА

На правах рукопису

ПРОКОПЕНКО Олена Борисівна

КОЛИВАЛЬНІ СПЕКТРИ ТА СТРУКТУРА
АЗОМЕТИНІВ

02.00.04 - фізична хімія

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Дисертацією є рукопис

АВ 33.688

Робота виконана в Інституті фізико-органічної хімії та вуглехімії
ім.Л.М.Литвиненка Національної Академії Наук України

Науковий керівник

кандидат хімічних наук
Комєвіна Л.І.

доктор хімічних наук, професор
Тітов В.В. (консультант)

Офіційні опоненти

доктор хімічних наук, професор
Висоцький Ю.Б.

кандидат хімічних наук
старший науковий співробітник
Туровський М.А.

Провідна організація

Харківський державний університет

Захист дисертації відбудеться "23" січня 1996 р.
о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.10.01
в ІнФОВ ім.Л.М.Литвиненка НАН України за адресою: 340114,
м.Донецьк, вул.Р.Луксембург-70.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці ІнФОВ
ім.Л.М.Литвиненка НАН України (340114, м.Донецьк, вул.
Р.Луксембург-70)

Автореферат розісланий "20" січня 1996р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради Д 08.10.01
кандидат хімічних наук
старший науковий співробітник

А.Н.Шендрюк

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00779362 (У)

4B - 33.688

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність: В ході систематичних досліджень структури та реакційної здатності органічних солей виникла необхідність вивчення спектральних характеристик ароматичних основ Шиффа, загальної формули $R_1R_2CN=NR_3$, як основного структурного елементу ацильних солей азометинів. Крім того, ароматичні основи Шиффа є інтересним самостійним об'єктом з точки зору як фундаментальних досліджень, так і їх практичного використання. Ці сполуки перспективні як біологічно-активні речовини, а деякі з них мають властивості рідких кристалів. Важливу інформацію про будову ароматичних основ Шиффа дають методи коливальної спектроскопії. Для того щоб отримати певну та досить повну спектроскопічну інформацію спочатку потрібна повна інтерпретація коливального спектру, яка може бути проведена тільки на основі теоретичного розрахунку, доведеного до побудови кривої спектрального розподілу коефіцієнта поглинання, з використанням максимального набору експериментальних даних. Знання спектроскопічних характеристик цих сполук необхідне для розвитку теоретичної хімії та стереохімії, розрахунку термодинамічних функцій та констант рівноваги хімічних реакцій. Bazуючись на характеристичності та структурній чутливості коливальних спектрів можна робити висновки про особливості структури та електронної будови сполук. Для бензиліденметиламіну, бензиліденавіліну та його похідних таких систематичних даних немає, а в питанні інтерпретації їх коливальних спектрів є розбіжності. Особливий інтерес являє собою вплив заміщення та кватернізації атома азоту на електронну будову азометинової групи.

Мета та основні задачі роботи. Робота присвячена вивченню ряду ароматичних основ Шиффа, які є основним структурним елементом ацильних солей азометинів. Вона є частиною досліджень, що ведуться у відділі спектроскопії органічних сполук ІнФОВ ім.Л.М.Литвиненка НАН України.

Мета роботи: детальне теоретичне вивчення коливальних спектрів ряду ароматичних основ Шиффа: бензиліденметиламіну, бензиліденавіліну та його фторпохідних; отримання набору силових та електрооптичних параметрів для молекул ароматичних азометинів; установлення закономірностей поведінки спектральних характеристик азометинової групи при заміщенні у бензольних кільцях та

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

кватернізації атома азоту. дослідження особливостей електронної будови та структури азотениових сполук методами коливальної спектроскопії та квантової хімії.

Об'єкти дослідження. Азотениові сполуки $R_1-C\equiv N-R_2$ та їх N-окисі $R_1-C\equiv N-O$, де $R_1=C_6H_5$, C_6F_5 ; $R_2=CH_3$, C_6H_5 , $4F-C_6H_4$, $2,4F-C_6H_3$, C_6F_5 .

Методи дослідження. В роботі використані теоретичні - методи коливальної спектроскопії та квантової хімії.

Наукова новизна роботи. Вперше проведено нормально-координатний аналіз коливальних спектрів, включаючи повний розрахунок спектрального розподілу коефіцієнта поглинання, для ароматичних азотениових та їх N-окисів.

На підставі дослідження коливального спектру та теоретичного розрахунку показано, що молекула бензиліденметиламіну ($C_6H_5-C\equiv N-CH_3$) існує у вигляді двох ізомерів.

Виявлено характер впливу заміщення у бензолних кільцях досліджуваних сполук та приєднання атому кисню до азоту на спектральні характеристики та електронну будову азотениової групи, з'ясовані причини зміни інтенсивності $\nu_{C\equiv N}$ при заміщенні, запропонована кореляція частоти $\nu_{C\equiv N}$ з зварцями на атомах C та N зв'язку C=N та його порядком для ряду ароматичних азотениових, їх протонуваних форм та N-окисів.

Практичне значення. Виконані розрахунки нормальних коливань ароматичних основ Шиффа дозволили провести повну інтерпретацію коливальних спектрів та отримати набори силових сталей та електрооптичних параметрів для досліджених сполук. Ці результати можуть бути використані як довідкові дані для ідентифікації та аналізу більш складних азотениових сполук, зокрема ацільних солей азотениових.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались та обговорювались на XI Українській школі-семінарі "Спектроскопія молекул та кристалів" (Харків, 1993 рік) та на науковій конференції по теорії оптичних спектрів складних систем (Москва, 1994 рік).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи відображено в 7 наукових статтях та тезисах доповіді на конференції.

Обсяг та структура роботи. Дисертація складається з вступу, чотирьох глав, закінчення, висновків та списку цитованої літератури. Матеріали роботи викладено на 168 сторінках тексту, включаючи 16 малюнків та 27 таблиць. Список цитованої літератури складається з 129 найменувань.

ЗМІСТ РОБОТИ.

У вступі обґрунтована актуальність теми дослідження, сформульована мета роботи, надані основні положення дисертації, які винесені до захисту.

У першій главі (літературний огляд) зібрані та проаналізовані дані по коливальним спектрам азометинових сполук, що є на початок наших досліджень. Відзначено, що в літературі нема єдиної та узгодженої інтерпретації коливальних спектрів азометинів, як в розрахункових роботах, так і в експериментальних. Також нема спільної думки у питанні про характер впливу заміщення в ароматичних кільцях на електрону будову та спектральні характеристики центральної групи.

У розгляді літературних даних по коливальним спектрам протонірованих форм та N-окисів азометинів звернено увагу на суперечність в в'ясуванні причин зміни частот валентних коливань зв'язку C=N при кватернізації атома азоту.

Наведена оглядова характеристика літератури по структурним даним та конформаційній рівновазі для азометинових сполук.

У другій главі висвітлені загально теоретичні основи розрахунків коливальних спектрів, їх інтерпретації.

У третій главі викладені та обговорені результати теоретичного дослідження коливальних спектрів ряду ароматичних азометинів та їх N-окисів.

І. Спектроскопічні характеристики та структура бензиліденметиламіну.

Проведено розрахунок частот нормальних коливань та інтенсивностей смуг поглинання бензиліденметиламіну (БМА) та двох його ізотопомерів. На основі розрахунку доведено, що БМА існує у вигляді двох ізомерів E та Z. В табл. I подані основні експериментальні та розраховані частоти нормальних коливань, їх віднесення та інтенсивності для E та Z ізомерів БМА. Порівняння значень розрахованих інтенсивностей смуг поглинання E та Z ізомерів БМА з експериментальними спектрами свідчить, що доля Z ізомера значно менша. Найкраща згода експериментальних даних та сумарних теоретичних спектральних кривих спостерігається в тому разі, якщо співвідношення долей E та Z ізомерів дорівнює 9:1.

Експериментальні та розраховані частоти (см^{-1}), їх віднесення, розраховані значення інтенсивностей ($\text{см}^2/\text{молек с}$) ряду смуг поглинання для E і Z ізомерів БМА.

$\nu_{\text{екс.}}$	E		Z		Віднесення
	$\nu_{\text{роз}}$	I _{роз}	$\nu_{\text{роз}}$	I _{роз}	
1650 с	1659	18.3	1677	7.0	$\nu_{\text{C=N}}$; $\nu_{\text{C-Ph}}$
1370 ср	1364	1.5	1378	3.0	$\text{CH}_{\text{аз}}$ деф.
1225 ср	1202	0.7			$\nu_{\text{C-Ph}}$
1210 ср			1198	2.7	
1120 ср	1117	1.4	1098	2.2	$\nu_{\text{C-N}}$
990 ср	994	4.4			
955 ср			951	9.1	$\text{CH}_3\text{-N=C}$ деф.
955 ср	942	3.6			
912 сл			920	1.9	$\text{CH}_{\text{аз}}$ позапл.
755 с	763	10.2			
725 пл			726	3.9	N=CH-Ph деф.

* - CH -зв'язок азометинової групи

2. Інтерпретація коливальних спектрів бензиліденаніліна та вплив фторзаміщення на електронну структуру та спектральні характеристики азометинової групи.

Силове та електрооптичне поля, отримані для БМА, як нульове наближення прийняті нами для розрахунків коливального спектру бензиліденаніліна (БА) з використанням експериментальних спектрів молекули БА, її ^{15}N -ізотопозаміщеної та дейтероаналогів, отриманих з літератури. Розрахований спектр БА добре погоджується з експериментальним (мал. I).

До валентних коливань C=N в IR -спектрі БА віднесена смуга при 1635 см^{-1} . Зниження її частоти на 25 см^{-1} в порівнянні з смугою, що спостерігається для БМА, зумовлено супраженням π -системи азометинової групи та анілінового кільця. Розраховані зсування

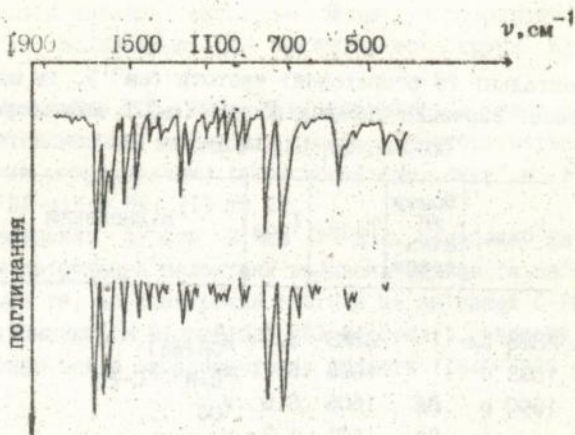


Рис. 1. Експериментальні ІЧ спектри та розраховані криві спектрального розподілу коефіцієнту поглинання для бензиліденаніліну.

$\nu_{C=N}$ для ізотопозаміщених молекул добре погоджуються з експериментальними. Зміна частоти $\nu_{C=N}$ при дейтеруванні по CH_{3z} -зв'язку свідчить про взаємодію коливань зв'язків CH_{3z} та $C=N$. Координата зв'язку $C=N$ дає внесок і в коливання δ_{α} анілінового кільця. Розрахунок коливального спектру БА дозволив провести повне віднесення його частот. Знайдені силові сталі та ЕОП задовільно описують експериментальні спектри БА, його ^{15}N - та дейтерозаналогів.

Щоб з'ясувати особливості впливу фторзаміщення на поведінку $\nu_{C=N}$ в ароматичних основах Шиффа нами проведено розрахунок частот коливань та інтенсивностей смуг поглинання для п'яти фторпохідних БА: $4F-C_6H_4N=CHC_6H_5$ (I), $2,4F-C_6H_3N=CHC_6H_5$ (II), $C_6F_5N=CHC_6H_5$ (III), $C_6H_5N=CHC_6F_5$ (IV) и $C_6F_5N=CHC_6F_5$ (V).

Силові сталі та ЕОП уточнювались рішенням прямих та обернених коливальних задач. Для сполук I-IV варіювали силові сталі азометинової групи та фторированих кілець, а для V - тільки для азометинової групи. У разі пентафтор- N-(2,3,4,5,6-пентафторбензиліден)аніліну (V) силові сталі бензиліденового та анілінового кілець такі ж самі, як для сполук III та IV. Розраховані зсуви частот для молекул I-V, що відбуваються при заміщенні ^{14}N на ^{15}N .

Експериментальні та розраховані частоти (см^{-1}), їх віднесення, розраховані значення інтенсивностей ($\text{см}^2/\text{с молек}$) ряду смуг поглинання для молекули БА.

$\nu_{\text{екс.}}$	Номер за Вільсоном	$\nu_{\text{роз.}}$	$I_{\text{роз}}$	Віднесення
2885 сл		2883	3.0	$\nu_{\text{CH(аз)}}$
1633 с		1635	6.2	$\nu_{\text{C=N}} \cdot \nu_{\text{C-Ph}}$
1590 с	8а	1605	8.5	ν_{CC}
	8а	1601	1.2	ν_{CC}
1580 с	8в	1588	6.5	ν_{CC}
	8в	1579	0.9	ν_{CC}
1366 ср		1378	3.0	$\text{CH}_{\text{аз}} \text{ деф.}$
1198 с		1198	4.2	$\nu_{\text{N-Ph}}$
1178 ср		1170	1.7	$\nu_{\text{C-Ph}}$
975 ср		965	1.2	$\text{CH}_{\text{аз}} \text{ позапл.}$
766 с		760	14.4	N=CH-Ph деф.

відповідають експериментальним даним.

У спектрах всіх фторпохідних БА положення смуги $\nu_{\text{C=N}}$ практично однакове, тоді як інтенсивність її змінюється. Відповідно розрахунку силові сталі $K(\text{C=N})$ для всіх сполук мають близькі значення.

Розрахунок інтенсивностей смуг поглинання ІЧ-спектрів для фторпохідних БА свідчить, що зміни ЕОП зв'язку C=N незначні. Крім того, однаковий характер зміни інтенсивностей $\nu_{\text{C=N}}$ в ІЧ та КР спектрах досліджених сполук дає можливість припустити, що зміни інтенсивності $\nu_{\text{C=N}}$ при фторіруванні кілець зумовлені, в основному, зміною форми коливань.

Для того щоб визначити ефект впливу зміни форми коливань на інтенсивність $\nu_{\text{C=N}}$ ЕОП подвійного зв'язку для всіх сполук (І-V) залишені такими ж самими, як для БА. Розраховані криві спектрального розподілу коефіцієнта поглинення відповідають експериментальним спектрам для всіх фторпохідних БА.

В таблиці 4 наведені експериментальні та розраховані частоти коливань та їх віднесення для азометинової групи БА та його фторпохідних.

Для молекул БА, III, IV та V в літературі є експериментальні відносні інтенсивності КР-лінія $\nu_{C=N}$. Спостерігається якісне погодження між розрахованими інтенсивностями смуг в ІЧ-спектрах (табл.4) та КР-лінія БА, III та IV.

При заміщенні атомів Н на F для коливань δ_a та δ_b відбувається змішування валентних коливань кільця та зв'язків C-Ph та N-Ph. Через те, що електронна густина на зв'язках C-Ph та N-Ph зростає (підвищуються відповідні силові сталі), частоти коливань δ_a та δ_b зсуюються в високочастотну область (1840-1880 cm^{-1}).

Таблиця 4

Експериментальні та розраховані частоти (cm^{-1}) коливань та їх віднесення для азометинової групи для БА та його фторпохідних (I-V).

Сполуки											Віднесення
БА	I		II		III		IV		V		
$\nu_{\text{роз}}$	$\nu_{\text{екс}}$	$\nu_{\text{роз}}$	$\nu_{\text{екс}}$	$\nu_{\text{роз}}$	$\nu_{\text{екс}}$	$\nu_{\text{роз}}$	$\nu_{\text{екс}}$	$\nu_{\text{роз}}$	$\nu_{\text{екс}}$	$\nu_{\text{роз}}$	
1635	1630	1629	1627	1629	1627	1629	1622	1620	1636	1630	$\nu_{C=N} \cdot \nu_{C-Ph}$
1378	1370	1381	1372	1372	1372	1374	1378	1376	1380	1379	$\text{CH}_{\text{аз}} \text{ деф.}$
1198	1196	1202	1190	1190	990	987	-	1196	971	979	$\nu_{N-Ph} \cdot \nu_{C-Ph}$
1170	1180	1171	1236	1221	1227	1217	970	973	970	982	$\nu_{C-Ph} \cdot \nu_{N-Ph}$
965	980	965	975	965	972	965		970	970	970	$\text{CH}_{\text{аз}} \text{ позапл.}$
879	890	885	881	884	700	696	690	685	705	710	$-N=CH-$ деф.
760	773	761	763	771	763	777	775	785	580	580	$\nu_{C-Ph} \cdot \nu_{N-Ph}$

В ІЧ-спектрах всіх фторпохідних БА спостерігає ся інтенсивна смуга в області 1500 cm^{-1} . Її характеристики залежать від кількості атомів F в кільцях. Реєструється одна смуга в спектрах сполук I і II та дублетні смуги в спектрах молекул III і IV. В спектрі сполуки V ця смуга найбільш інтенсивна та широка. Смуга при 1500 cm^{-1} для молекул I-V віднесена до коливань кільця з

фторированими СН-зв'язками (I9a). Значення частоти ν та її інтенсивність зростають за рахунок внеску валентних коливань С-Р. Інтенсивну смугу в області 1610-1620 см^{-1} , що проявляється в ІЧ спектрах сполук III-V, ми віднесли до симетричних коливань зв'язків С-Р.

Таблиця 4
Експериментальні та розраховані значення частот (см^{-1}) $\nu_{\text{C=N}}$, розраховані значення інтенсивностей ІЧ-смуг поглинання та відносні КР інтенсивності ліній $\nu_{\text{C=N}}$ для БА та його фторпохідних I-V.

Сполука	$\nu_{\text{екс}}$	$\nu_{\text{роз}}$	$I_{\text{роз}}$	$I_{\text{від}}$
БА	1633	1635	6.2	4.1
I	1630	1629	10.9	-
II	1627	1629	14.0	-
III	1627	1629	17.4	5.7
IV	16 [?]	1620	3.3	2.4
V	1636	1630	17.1	4.5

Вибране наближення для розрахунків інтенсивностей смуг поглинання (однаковими ЕСП зв'язку С=N) для сполук I-V приводить до задовільної згоди розрахованих та експериментальних ІЧ-спектрів, добре описує поведінку $\nu_{\text{C=N}}$ та характер зміни її інтенсивності в ряду досліджених сполук та підтверджує, що спектро-структурні характеристики зв'язку С=N не змінюються при варіюванні замісників (силові сталі та ЕОП цього зв'язку однакові для всіх досліджених сполук). Поруч з тим, замісники в одному з фрагментів молекули впливають на коливання іншого, внаслідок чого зв'язок С=N не є бар'єром електронних ефектів, але зберігає свої міцність та полярні властивості, тобто електронну будову.

3. Коливальні спектри α ,N-діфенілнітрену та його пентафторпохідного.

Особливий інтерес для спектроскопічних досліджень становлять сполуки, в яких структурні зміни відбуваються саме в азотинітrogen

II.

групі, зокрема при приєднанні атома кисню до азоту. Треба відзначити, що до теперішнього часу не було проведено надійного віднесення смуг коливань $\nu_{N \rightarrow O}$ для даного класу сполук.

В гармонічному наближенні нами були проведені розрахунки коливального спектра α, N -дифенілнітрона та його пентафторпохідного: $C_6H_5-CH=N(O)-C_6H_5$ (VI) и $C_6F_5-CH=N(O)-C_6H_5$ (VII). Для розрахунків коливальних спектрів використане силове поле БА та IV. Рішенням прямих коливальних задач для VI, VII та ^{15}N -заміщеного VII уточнювались силові сталі тільки для групи $-CH=N(O)-$. Результати розрахунків частот та форм коливань наведені в таблиці 6.

Таблиця 6
Експериментальні та розраховані частоти коливань (cm^{-1}) групи $CH=N(O)$ та їх віднесення для сполук VI и VII та експериментальні частоти (cm^{-1}) азометинової групи для сполук БА и IV.

VI		VII		БА	IV	Віднесення
$\nu_{\text{експ.}}$	$\nu_{\text{роз.}}$	$\nu_{\text{експ.}}$	$\nu_{\text{роз.}}$			
1550 с.	1549	1560 ср.	1559	1633 с.	1622 ср.	$\nu_{C=N} \cdot \nu_{C-Ph}$
1400 с.	1390	1395 ср.	1387	1366 ср.	1378 ср.	$CH_{\text{аз}} \text{ деф.}$
	1191	1220 с.	1218	1198 ср.	1196 о.с.	ν_{N-Ph}
1195 с.	1202	972 с.	960	1178 ср.	970 с.	ν_{C-Ph}
1080 с.	1076	1100 с.	1100	-	-	$\nu_{N \rightarrow O}$
890 с.	894	894 с.	902	975 ср.	970 с.	$CH_{\text{аз}} \text{ позаял.}$
840 с.	847	687 с.	678	875 ср.	690 с.	$Ph-N(O)=CH \text{ деф.}$
780 с.	773	772 с.	776	766 с.	775 с.	$N(O)=CH-Ph \text{ деф.}$
650 ср.	642	658 ср.	649	-	-	$N \rightarrow O \text{ позаял.}$

Віднесення смуг коливань в спектрах сполук VI та VII проведено на підставі результатів, отриманих для БА та IV. Розрахунок свідчить, що приєднання атома кисню до азоту суттєвого впливу на коливання анілінового та бензиліденового кілець не чинить. Порівняння ІЧ та КР спектрів молекул VI та VII з відповідними спектрами БА та IV свідчить, що в спектрах нітронів з'являються смуги середньої інтенсивності близько 1100 cm^{-1} та 850

см^{-1} , а також спостерігається зміна положення ряду смуг в області $1800\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ та близько 1400 см^{-1} .

Інтенсивна смуга в спектрах сполук VI і VII в області 1550 см^{-1} , що зсувається при ^{15}N -заміщенні, відноситься до валентних коливань зв'язку $\text{C}=\text{N}$. Значний зсув в низькочастотну область $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ в порівнянні з BA та IV (1630 см^{-1}) та зменшення силової сталої $K(\text{C}=\text{N})$ свідчить про часткове зменшення електронної густини на зв'язок $\text{N}\rightarrow\text{O}$.

В ІЧ спектрі сполуки VI в області 1080 см^{-1} , а в спектрі VII - в області 1100 см^{-1} спостерігається інтенсивна смуга, яка відсутня в спектрі BA. Для ^{15}N -заміщеної молекули VII ця смуга зсувається в низькочастотну область. Відповідно розрахунку нормальних коливань указані смуги належить віднести до валентних коливань $\text{N}\rightarrow\text{O}$. Треба відзначити, що збільшення $\nu_{\text{N}\rightarrow\text{O}}$ при фторированні на 20 см^{-1} скоріше пов'язано з електронними ефектами (зростання силової сталої $K(\text{N}\rightarrow\text{O})$), ніж з домішкою в це нормальне коливання коливань $\text{C}-\text{F}$ кільця.

Позаплщинні коливання зв'язку $\text{N}\rightarrow\text{O}$ спостерігаються в області 650 см^{-1} для VI, та 658 см^{-1} для VII. Позаплщинні коливання зв'язків CH та $\text{N}\rightarrow\text{O}$ зміщуються, особливо для сполуки VI.

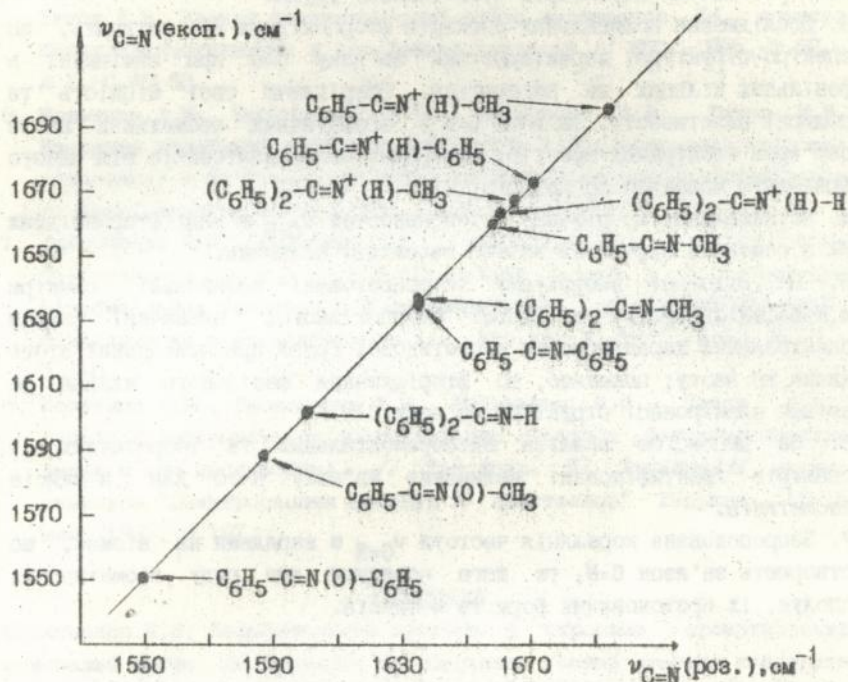
Для перевірки надійності силового поля, отриманого нами для N -окисей азометинів, нами проведено розрахунок коливального спектру азоксібензола (VIII). Показано, що валентні коливання $\nu_{\text{N}\rightarrow\text{O}}$ проявляються при 1100 см^{-1} , але коливання зв'язку $\text{N}\rightarrow\text{O}$ дають значний внесок і в ряд інших частот коливань фрагменту $-\text{N}=\text{N}(\text{O})-$.

Треба відзначити, що і коливання одинарних зв'язків ланцюжка $\text{C}-\text{N}=\text{N}(\text{O})-\text{C}$ сильно взаємодіють між собою і важко виділити частоти, що відносяться до коливань кожного окремого фрагмента. Через це віднесення смуг в ІЧ спектрі сполуки VIII проведено по переважному внеску коливань окремих зв'язків.

Таким чином, на підставі розрахунків коливальних спектрів з використанням даних по ^{15}N -заміщенню нами повністю інтерпретовані коливальні спектри α,N -діфенілнітрону, його фторпохідного і азоксібензола і проведена ідентифікація коливань зв'язку $\text{N}\rightarrow\text{O}$.

Доведено, що для азоксібензола, на відміну від нітронів, найбільш істотні ефекти взаємодії коливань зв'язків фрагмента $\text{C}-\text{N}=\text{N}(\text{O})-\text{C}$, і, як результат, їх менша характеристичність.

У четвертій главі наведені результати дослідження кватернізації атома азоту у ряді азометинових сполук методами квантової хімії (MNDO, MINDO/3, AM1). Запропонована кореляція між частотою валентних коливань зв'язку C=N з зарядами на атомах, що створюють зв'язок, та порядком зв'язку (мал.2).



Мал.1 Залежність експериментальних значень $\nu_{C=N}$ від розрахованих для ряду азометинових сполук.

$$\nu = 1.97 \cdot 10^5 - 469.75 \cdot Q_N + 1051.05 \cdot Q_C - 3.72 \cdot \sqrt{p} - 268.17 \cdot (Q_N)^2 - 2353.79 \cdot (Q_C)^2 + 1.99 \cdot 10^5 \cdot p - 1.69 \cdot 10^4 \cdot p^2, R = -0.9999$$

В закінченні відображено основні результати проведених досліджень та їх значення для вірного розуміння особливостей будови та спектроскопічної поведінки ароматичних основ Шиффа.

ВИСНОВКИ

1. На підставі теоретичного розрахунку (частот та форм нормальних коливань, інтенсивностей смуг поглинання) проведено повне віднесення коливального спектру ЕМА і доведено, що молекула ЕМА існує у вигляді двох ізомерів.
2. За допомогою аналізу нормальних коливань уточнена інтерпретація коливального спектру БА, отримані набори силових та електрооптичних параметрів азометинової групи.
3. Дослідження коливальних спектрів фторпохідних БА свідчить, що спектро-структурні характеристики зв'язку C=N при заміщенні в фенільних кільцях не змінюються. Зберігаючи свої міцність та полярні властивості, зв'язок C=N в ароматичних азометинах не є бар'єром електронних ефектів, а передає вплив замісників від одного фрагмента молекули до другого.
4. Встановлено, що різниця інтенсивностей $\nu_{C=N}$ в ряді фторпохідних БА в основном зумовлена зміною взаємодії коливань.
5. На підставі розрахунку інтерпретовані коливальні спектри α, N -дифенілнітрону та його фторпохідного; визначені зміни спектральних характеристик азометинової групи при приєднанні атома кисню до азоту; показано, що фторірування фенільного кільця не змінює електронної структури зв'язку C=N.
6. За допомогою аналізу експериментальних та теоретичних ІЧ спектрів ідентифіковані коливання зв'язку N->O для N-окисів азометинів.
7. Запропонована кореляція частоти $\nu_{C=N}$ з зарядами на атомах, що створюють зв'язок C=N, та його порядком для ряду азометинових сполук, їх протонованих форм та N-окисів.

Список надрукованих за темою робіт:

1. Кожевіна Л.И., Прокопенко Е.В., Чотий К.Д., Рыбаченко В.И., Титов Е.В. Расчет колебательных спектров и структура бензилденметиламина и его дейтероаналогов // Укр.Хим.Ж.-1992.- Т.58.-№3.-С.251-258.
2. Kozhevina L.I., Prokopenko E.V., Rybachenko V.I., Titov E.V. The vibrational spectra and force constants of benzyldene-aniline and its fluoroderivatives // J. Mol. Struct.-1993.- V.295.-P.53-72.

3. Кожевина Л.И., Прокопенко Е.В., Рыбаченко В.И., Титов Е.В. Интерпретация колебательного спектра бензилиденанилина // ЖПС.-1993.-Т.59.-№ 5-6.-С.440-445.
4. Кожевина Л.И., Прокопенко Е.В., Рыбаченко В.И., Титов Е.В. Расчет и интерпретация колебательных спектров фторпроизводных бензилиденанилина // ЖПС.-1994.-Т.60.-№ 1-2.-С.19-25.
5. Прокопенко Е.В., Кожевина Л.И., Чотий К.Ю., Рыбаченко В.И., Титов Е.В. Расчет интенсивностей полос поглощения ИК спектра бензилиденметиламина и его дейтероналогов // ЖПС.-1995.-Т.62.-№ 1.-С.49-52.
6. Кожевина Л.И., Прокопенко Е.В., Рыбаченко В.И., Титов Е.В. Изучение колебаний азометиновой группы в ароматических шиффовых основаниях и их N-оксидах методами колебательной спектроскопии // Журн. структур. химии.-1995.-Т.36.-С.310-315.
7. Прокопенко Е.В., Кожевина Л.И., Рыбаченко В.И., Титов Е.В. Спектрохимия соединений с N>O-связью: расчет и интерпретация колебательных спектров α ,N-дифенилнитрона, α -пентафторфенил-N-фенилнитрона и азоксибензола // Укр.хим.ж.-1995.-Т.61.-№ 3.-С.1-8.
8. Кожевина Л.И., Прокопенко Е.В., Рыбаченко В.И., Титов Е.В./ Расчет и интерпретация колебательных спектров бензилиденметиламина и его производных. // Тез.докл. XI Украинской школы-семинара "Спектроскопия молекул и кристаллов" Харьков, 10-16 мая, 1993, с.107.

АННОТАЦИЯ

Прокопенко Е.В. Колебательные спектры и строение ароматических оснований Шиффа. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - "физическая химия", Институт физико-органической химии и углеродимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк, 1995 г.

На основании теоретического расчета проведена интерпретация колебательных спектров бензилиденметиламина, бензилиденанилина, ряда его фторпроизводных и их N-оксидов. Показано, что в ИК-спектре БМА проявляются полосы, относящиеся к E и Z изомерам.

Установлено, что при фторзамещении в фенильных кольцах азометиновая группа сохраняет свои прочностные и полярные свойства, а связь C=N служит "мостиком", через который электронное влияние заместителя в одном кольце передается на другое кольцо, а

изменение интенсивности $\nu_{C=N}$ в основном обусловлено изменением взаимодействия колебаний при фторировании.

Проведено отнесение полос ИК-спектра к колебаниям нитронной группы $-CH=N(O)-$, и установлены изменения, происходящие в электронном строении связи $C=N$ при кватернизации атома азота в основаниях Шиффа.

SUMMARY

Prokopenko E.B. Azomethines vibrational spectra and structure. Thesis, Candidate of Sciences (Chemistry), speciality - Physical Chemistry, L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic & Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, 1995.

Interpretation of the benzyldienemethylamine, benzyldiene-aniline, its fluorosubstituents and N-oxides vibrational spectra has been made. It has been shown that there are bands assigning to E and Z isomers in the benzyldienemethyl- amine IR spectrum . It has been established that upon the fluorosubstitution in the phenyl rings the $C=N$ bond is a bridge through which the electron influence from one ring to another one takes place, whereas strength and polarity of the bridge bond hardly change. But $\nu_{C=N}$ intensity changes are mainly due to vibrational forms variation upon substitution.

The assignment of the IR bands to nitrone group $-CH=N(O)-$ vibrations has been carried out and the $C=N$ bond electron structure change has been established when lone paire takes part in chemical bond.

Ключові слова: коливальні спектри, частота, інтенсивність, форма коливань.

Мисець

ЛНБ ім. В. Стефана
АН України

Подписано к печати 12.12.95. Формат 60x84 1/16. Бумага типограф.
Офсетная печать. Услов.печ.л. 0,65. Учет.изд.л. 0,7. Тираж
100 экз. Зак. № 226.

Донецкий научно-исследовательский угольный институт
340048, Донецк, ул.Артема, 114

452793

AB 33688

AB 33.688