

УФ-спектры и константы ионизации некоторых карборанилзамещенных нитроалканов и их производных

UV-spectra and ionization constants of some carbonyl-containing nitroalkanes and their derivatives

Казанцев А.В., Аксартон М.М.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: aksartov_m@mail.ru)

УК-спектроскопия, потенциометрическая титриметрия и вторичные нитроновые кислоты карборанилзамещенных нитроалканов и их производных синтезированы. Их физико-химические свойства изучены методом УФ-спектроскопии и потенциометрической титриметрии. Синтезированы карборанилзамещенные нитроалканы и вторичные нитроновые кислоты. Изучены их УФ-спектры, определены константы ионизации. Зависимость поглощения в УФ-спектрах и константы ионизации в исследованных соединениях от их структуры и влияния природы заместителей в карборанильном ядре показаны.

The carbonyl-containing nitro and chloronitroalkanes, the secondary nitronic acid have been synthesized and their physicochemical properties have been studied by the UV spectroscopy and potential metric titration. The UV-spectra analyses have been done, ionization constants of some synthesized nitroalkanes and the secondary nitronic acids have been identified. Dependence of absorption bands in UV-spectra and ionization constants in the compounds investigated on their structure and affect of the nature of substituents in carborane nucleus have been shown.

Из литературных данных [1, 2] известно, что в УФ-спектрах некоторых нитросоединений наблюдается интенсивная полоса поглощения, соответствующая переходу $\pi-\pi^*$ в области, близкой к нижнему пределу измерений ($\lambda_{\max} \approx 200$ нм), и малоинтенсивная полоса запрещенного $n-\pi^*$ перехода при 276–280 нм. С увеличением молярной концентрации растворителя полоса перехода $n-\pi^*$ смещается в коротковолновую область.

Большинство нитроалканов дают высокоинтенсивные полосы, связанные с переносом заряда, в области 220–260 нм.

В связи с изложенными выше данными нами синтезированы карборанилзамещенные нитроалканы и их производные и исследованы их УФ-спектры, представленные на рисунках 1–4.

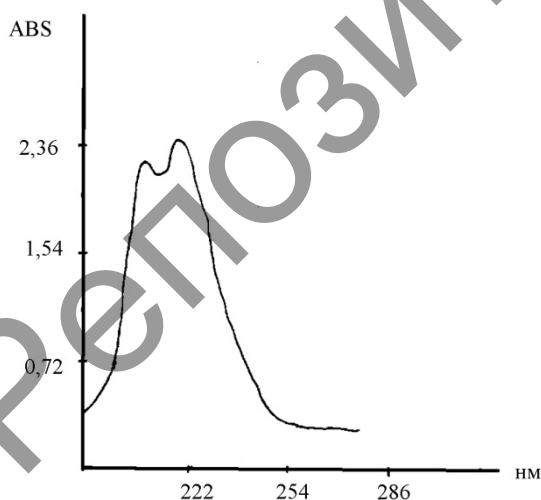


Рис. 1. УФ-спектр 1-нитро-2-фенил-2-(фенил-о-карборанил)этана

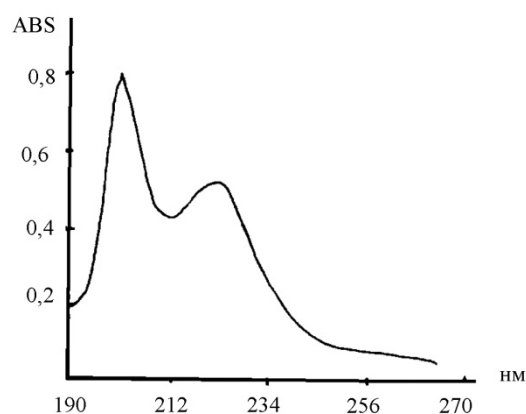


Рис. 2. УФ-спектр 1-хлор-1-нитро-2-фенил-2-(фенил-о-карборанил)этана

Анализ УФ-спектра 1-нитро-2-фенил-2-(фенил-о-карборанил)этана, представленного на рисунке 1, показывает, что в спектре наблюдаются две интенсивные полосы поглощения в области 221,3 и 201,4–206,3 нм, ответственные соответственно за $\pi-\pi^*$ переход нитрогруппы и $n-\pi^*$ переход связи

C–N. Кроме того, наблюдаются перегибы малой интенсивности в области 254–260 нм, соответствующие поглощению изолированного бензольного кольца.

В УФ-спектре 1-хлор-1-нитро-2-фенил-2-(фенил-о-карборанил)этана (рис. 2) наблюдаются практически те же полосы поглощения, что и в случае незамещенного нитроалкана. Это свидетельствует о том, что введение хлора в молекулу нитроалкана не оказывает существенного влияния на области поглощения нитрогруппы.

При разбавлении растворов в обоих случаях наблюдаются снижение оптической плотности и гипсохромный сдвиг (смещение полосы поглощения), соответствующий $n\text{-}\pi^*$ переходу связи C–N. Гипсохромный сдвиг полосы поглощения, по-видимому, связан с наложением интенсивных полос друг на друга, последующим их разделением и становлением на свои места.

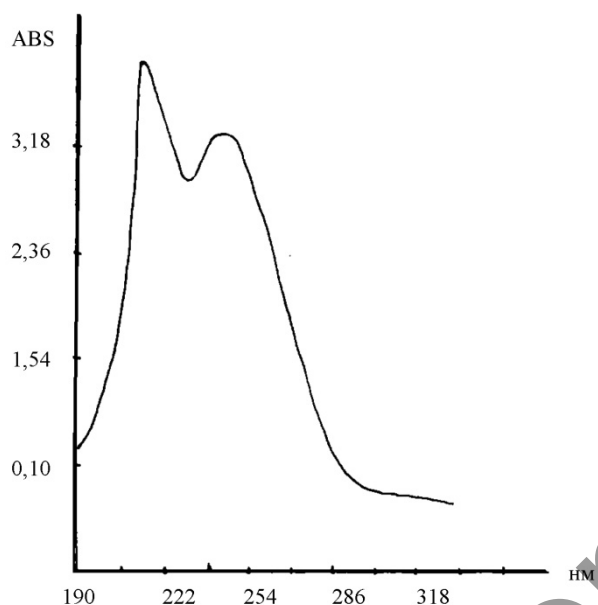


Рис. 3. УФ-спектр 1-бутил-2-метил-2-(фенил-о-карборанил)этаннитроновой кислоты

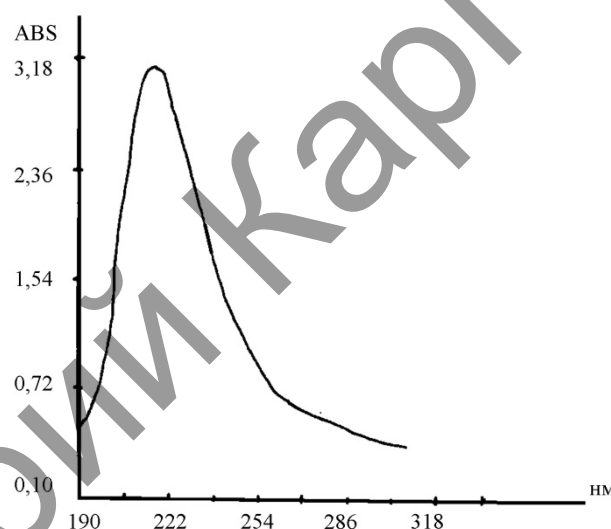


Рис. 4. УФ-спектр 1-бутил-2-фенил-2-(изопропил-о-карборанил)этаннитроновой кислоты

В УФ-спектре 1-бутил-2-метил-2-(фенил-о-карборанил)этаннитроновой кислоты (рис. 3) наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 240 и 203 нм, соответствующие соответственно переходу изолированного хромофора C=N и $\pi\text{-}\pi^*$ переходу нитрогруппы, образующейся при аци-нитротавтомерии.

УФ-спектр 1-бутил-2-фенил-2-(изопропил-о-карборанил)этаннитроновой кислоты (рис. 4) характеризуется интенсивной полосой поглощения в области 205–217 нм, соответствующей $n\text{-}\pi^*$ переходу связи C=N, и перегибом в области 254 нм, соответствующим поглощению изолированного бензольного хромофора. Отсутствие полосы поглощения, соответствующей $\pi\text{-}\pi^*$ переходу нитрогруппы, по-видимому, связано с наложением полос поглощения в области 200–220 нм и большой стабильностью нитроновой кислоты, практически не проявляющей склонности к таутомерным превращениям.

Известно, что склонность нитроалканов к таутомерным и другим превращениям существенно зависит от протонной подвижности α -водородных атомов, а последнее — от строения нитросоединения и природы заместителей. В связи с этим нам представлялось интересным определить константы ионизации синтезированных нами карборанилзамещенных нитро- и хлорнитроалканов, вторичных нитроновых кислот и, по возможности, дать качественную и количественную оценку влияния электродефицитных карборанильных заместителей на процесс ионизации нитросоединений и их производных.

Приступая к исследованию, мы руководствовались данными работы [3], в которой приведены константы ионизации некоторых нитроалканов и нитроновых кислот, определенные методами кондуктометрии, полярографии и потенциометрического титрования, а также отсутствием каких-либо сведений по этому вопросу в ряду азотсодержащих производных карборанов.

В качестве объектов исследования были выбраны карборанилзамещенные нитро-, хлорнитроалканы и нитроновые кислоты, отличающиеся друг от друга строением и природой заместителей. Кон-

станты ионизации определяли методом потенциометрического титрования по известным методикам [4, 5]. Полученные данные приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Константы ионизации карборанилзамещенных нитроалканов и их производных

Соединение	pK_a	Соединение	pK_a
$(CH_3)_2CHC \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CCH(C_6H_5)CH_2NO_2$ $B_{10}H_{10}$	5,50	$C_6H_5C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CCH(C_6H_5)C=NOOH$ $B_{10}H_{10}$ C_4H_9	4,73
$C_6H_5C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CCH(C_6H_5)CH_2NO_2$ $B_{10}H_{10}$	4,81	$(CH_3)_2CHC \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CCH(C_6H_5)CHNO_2$ $B_{10}H_{10}$ Cl	4,76
$C_6H_5C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CCH(C_6H_5)C=NOOH$ $B_{10}H_{10}$ C_6H_5	4,79	$CH_3C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CCH(C_6H_5)CHNO_2$ $B_{10}H_{10}$ Cl	4,56

Данные таблицы показывают, что карборанилзамещенные нитроалканы и нитроновые кислоты проявляют более выраженные кислотные свойства (pK_a 4,56–5,50), чем обычные нитросоединения (pK_a 10,00–7,00), что, несомненно, связано с индуктивным влиянием электроноакцепторного карборанового ядра, $-I$ -эффект которого соответствует $-I$ -эффекту нитрогруппы.

Сравнение кислотных свойств исследованных соединений показывает, что превращение нитроалканов (pK_a 5,50–4,81) в нитроновые кислоты (pK_a 4,79–4,73), и особенно в хлорпроизводные (pK_a 4,76–4,56), приводит к заметному увеличению констант ионизации, которые достигают и даже превышают константу ионизации уксусной кислоты (pK_a 4,76).

Заметное различие в константах ионизации алкил- (pK_a 5,50) и арилзамещенных (pK_a 4,81), а также метильных (pK_a 4,56) и изопропильных (pK_a 4,76) производных карборанов указывает на влияние природы заместителей в карборановом ядре на степень ионизации карборанилзамещенных нитроалканов и их производных.

References

1. Silverstane R., Bassler H., Morryl T. Spectrometric identification of organic compounds. — М.: Mir, 1977. — 590 p.
2. Kazitsina K.A., Kupletskaya N.B. Application of UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry. — М.: Vyssh. shk., 1971. — 264 p.
3. Foyer H. Chemistry of Nitro- and Nitrozogroups. — М.: Mir, 1972. — Vol. 1. — 536 p.
4. Scorcelletti V.V. Theoretical Electrochemistry. — L.: Chemistry, 1974. — 568 p.
5. Damaskin B.B. Laboratory Manual on Electrochemistry. — М.: Vyssh. shk., 1991. — 288 p.