

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ
ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛА

В. П. Федоров, А. Я. Корец, В. В. Кинд и А. Л. Юдин

Получены электронные спектры поглощения растворов замещенных фенола в гептане: *n*-хлор-, *n*-бром-, 2,6-дихлор-, 2,6-дихлор-4-фтор-, 2,4,6-трихлор-, 2,6-дихлор-4-бром-, 2,4,6-трибром-, 2,4-дихлор-6-бром-, 2,4-дихлор-6-иод-, 2,4-дибром-6- CH_3 -, 2,4-дибром-6-хлор-, 2,4-диод-6- CH_3 -, 2,4-диод-6-хлор-фенолов. Наблюдаемые сдвиги длинноволновой полосы L_b сопоставлены с теоретическими предсказанными по Петрашке, Стивенсону и Лабхарту. Вычислены изменения вероятности L_b перехода под влиянием химического замещения атомов водорода бензольного кольца. Получены экспериментальные значения сдвигов L_a полосы под влиянием заместителей. Эти данные позволили проанализировать влияние природы заместителей на электронные спектры поглощения замещенных фенола. Отмечено аномальное влияние замещения водорода на иод и фтор на сдвиги и интенсивность полос поглощения, что связывается с их специфическими особенностями.

Электронные спектры поглощения замещенных бензола до сих пор привлекают внимание исследователей. На основании обширного экспериментального материала Петрашка [1] первый попытался дать теоретическое истолкование наблюдаемых сдвигов полос поглощения и изменению их интенсивности под влиянием заместителей. Согласно работам Петрашки, интенсивность поглощения замещенных бензола в основном определяется индуктивным эффектом второго порядка, возникающего в результате поляризации π -электронного облака под влиянием заместителя и вызывающим смешивание волновых функций бензольного кольца. Величина частотного сдвига электронных полос поглощения замещенных бензола под влиянием заместителя определяется как индуктивным эффектом, так и эффектом сопряжения, который приводит к смешиванию состояний ароматического кольца с состояниями переноса заряда из кольца к заместителю или наоборот. Полученные в работе [1] формулы позволяют предсказать сдвиг полос поглощения и изменение их интенсивности под влиянием заместителей. Стивенсон [2] дальше развил теоретические положения Петрашки и показал, что сдвиг полос поглощения зависит также от взаимодействия заместителя с атомами углерода, которые образуют внутреннюю углеродную связь в молекуле. Стивенсоном был рассмотрен случай гетерозамещенных бензола, в то время как в работе [1] рассмотрены в основном замещенные бензола с одинаковыми заместителями. Формулы для оценки сдвигов полос поглощения, полученные Стивенсоном [2], незначительно отличаются от формул Петрашки.

В отличие от рассмотренных выше работ, основанных на знании симметрии молекулы и ее электронных состояний, Лабхарт [3] получил выражение для оценки сдвига полос поглощения без учета симметрии состояний молекулы. Причем в этом выражении автоматически учитывается поправка на орто-эффект. Для теоретического предсказания сдвигов полос поглощения на основании рассмотренных выше работ необходимо выбирать определенные параметры, характеризующие вводимый заместитель, на основании экспериментальных данных.

Авторы работ [1-3] оценивали сдвиг полос поглощения, соответствующих полосам бензола 2600 Å (L_b -полоса) и 2050 Å (L_a -полоса). Известно, что в замещенных бензола L_b -полоса состоит из двух компонент: A -серии, вызванной неполносимметричным колебанием, и B -серии, индуцированной заместителем и начинающейся с чисто электронного перехода. Соответственно и суммарная интенсивность L_b -полосы состоит из двух компонент: I_b — интенсивность A -серии и I_g — интенсивность B -серии.

В настоящей работе изучены электронные спектры поглощения растворов в n -гептане n -хлор-, n -бром-, 2,6-дихлор-, 2,6-дихлор-4-фтор-, 2,6-дихлор-4-хлор-, 2,6-дихлор-4-бром-, 2,6-дихлор-4-иод-, 2,6-дибром-4- CH_3 -, 2,6-дибром-4-хлор-, 2,4,6-трибром-, 2,4-дихлор-6-бром-, 2,4-дихлор-6-иод-,

Таблица 1
Максимумы полос поглощения и коэффициенты экстинкции растворов замещенных фенола в n -гептане

Фенолы	L_b				L_a	
	ν , cm^{-1}	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	ν , cm^{-1}	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	ν , cm^{-1}	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
n -Cl-Ф	34450	0.23	35400	0.25	44560	1.14
			36200 *	0.19		
n -Br-Ф	34480	0.15	35440	0.17	45010	1.0
			36100 *	0.13		
2,6-Cl ₂ -Ф	35170	0.26	36150	0.25	45100	0.70
			36900 *	0.16		
2,6-Cl ₂ -4-F-Ф	33970	0.36	35160	0.36	41800 *	0.04
			37700 *	0.07	44500 *	0.41
2,4,6-Cl ₂ -Ф	33690	0.27	34650	0.27	44100 *	0.72
2,6-Cl ₂ -4-Br-Ф	33480	0.21	34600	0.21	44300 *	0.85
			34620	0.19	41670	1.00
2,6-Cl ₂ -4-J-Ф	33465	0.18	37700*	0.07	42260	1.10
			35160	0.31	43700	1.10
2,6-Br ₂ -4-CH ₃ -Ф	34200	0.34	36100 *	0.27	43900 *	0.75
			34450	0.22		
2,6-Br ₂ -4-Cl-Ф	33400	0.24	35400 *	0.12	44700 *	0.72
			34480	0.28		
2,4,6-Br ₃ -Ф	33500	0.31	35600 *	0.16	44900 *	1.18
			34620	0.22		
2,4-Cl ₂ -6-Br-Ф	33500	0.24	35600 *	0.13	44000 *	0.67
			34230	0.31	41250 *	0.59
2,4-Cl ₂ -6-J-Ф	33350	0.34	35300 * ₁	0.20	42000 *	0.69
			35160	0.18	43250 *	0.89
2,4-Br ₂ -6-CH ₃ -Ф	34250	0.19	35160	0.18	43300 *	0.59
2,4-Br ₂ -6-Cl-Ф	33500	0.30	34650	0.27	44000 *	1.01
2,4-J ₂ -6-CH ₃ -Ф	33800	0.16	34680	0.20	43300 *	1.22
			34230	0.26		
2,4-J ₂ -6-Cl-Ф	33100	0.21	35260 *	0.20	42200 *	1.39

* Изгибы на полосе поглощения.

2,4-дибром-6-CH₃-, 2,4-дибром-6-хлор-, 2,4-диод-6-CH₃-, 2,4-диод-6-хлор-фенолов.

Спектры получены на приборе VSU-2P. Концентрации для всех соединений брались одинаковыми и равными 10⁻⁴ моль/л.

По хорошо известной методике были оценены молярный коэффициент экстинкции для всех наблюдаемых полос поглощения и сила осциллятора для самой длинноволновой полосы L_b с учетом влияния растворителя [4]. Максимумы наблюдаемых полос поглощения и молярные коэффициенты экстинкции замещенных фенола представлены в табл. 1.

Анализируя полученные экспериментальные данные, можно отметить что L_b -полоса замещенных фенола имеет сложную структуру, обусловленную проявлением А- и В-серий. Наблюдаемые изгибы на полосах поглощения можно связать с их колебательной структурой. L_a -, L_b -полосы замещенных фенола испытывают длинноволновый сдвиг по отношению к тем же полосам бензола.

В данной работе экспериментальный сдвиг L_b -полосы определяется относительно длинноволновой компоненты, отождествляемой с положением чисто электронного перехода. Положение этой полосы фиксируется в растворах с точностью до 30 см⁻¹. Для бензола, растворенного в гептане, частота основного электронного перехода полосы L_b равна 37 850 см⁻¹. L_a -полоса в изученных соединениях не всегда имеет ярко выраженный максимум. Поэтому ее сдвиг удобнее всего определять относительно фиксированной точки на спаде кривой поглощения. За такую точку выбрана точка при $\epsilon = 3160$ л/моль·см. Частота, соответствующая этой точке для бензола, растворенного в гептане, равна 47 600 см⁻¹.

Таблица 2

Экспериментальные частотные сдвиги L_a и L_b полос поглощения растворов замещенных фенола в гептане (в см⁻¹)

Фенолы	ν_{L_a}	$-\Delta\nu_{L_a}$	$\nu_{L_b}^{0-0}$	$-\Delta\nu_{L_b}^{0-0}$
<i>n</i> -Cl-Ф	42700	4900	34450	3400
<i>n</i> -Br-Ф	42250	5350	34480	3370
2,6-Cl ₂ -Ф	43600	4000	35170	2680
2,6-Cl ₂ -4-F-Ф	43800	3800	33970	3880
2,4,6-Cl ₃ -Ф	42600	5000	33690	4160
2,6-Cl ₂ -4-Br-Ф	42500	5100	33480	4370
2,6-Cl ₂ -4-J-Ф	40700	6900	33465	4385
2,6-Br ₂ -4-CH ₃ -Ф	42700	4900	34200	3650
2,6-Br ₂ -4-Cl-Ф	42600	5000	33400	4450
2,4,6-Br ₃ -Ф	41900	5700	33500	4350
2,4-Cl ₂ -6-Br-Ф	42750	4850	33500	4350
2,4-Cl ₂ -6-J-Ф	40400	7200	33350	4500
2,4-Br ₂ -6-CH ₃ -Ф	42400	5200	34250	3600
2,4-Br ₂ -6-Cl-Ф	42000	5600	33500	4350
2,4-J ₂ -6-CH ₃ -Ф	40600	7000	33800	4050
2,4-J ₂ -6-Cl-Ф	40100	7500	33100	4750

Экспериментальные сдвиги L_a - и L_b -полос замещенных фенолов по отношению к соответствующим полосам бензола сведены в табл. 2. Для объяснения наблюдаемых сдвигов полос поглощения можно воспользоваться формулами работ [1-3], выбирая необходимые значения для параметров заместителей. Эти формулы ранее не проверялись в случае тетразамещенных бензола с различными заместителями. Поэтому сравнение предсказанных и наблюдаемых сдвигов полос поглощения представляет интерес. Следуя Петрашке [1], при оценке сдвигов полос поглощения под влиянием заместителей в тетразамещенных бензола была учтена поправка на орто-эффект. Значение ее выбиралось равным разности между предсказанными и наблюдаемыми сдвигами в случае тризамещенных бензола. Учет орто-поправки приводит к лучшему совпадению теоретически пред-

сказанных сдвигов с наблюдаемыми. Результаты теоретической оценки сдвигов L_b -полосы приводятся в табл. 3.

Таблица 3

Частотные сдвиги (теоретические и экспериментальные), силы осциллятора и изменение вероятности перехода L_b -полосы поглощения замещенных фенола ($\Delta\nu$ в см^{-1})

Фенолы	$\Delta\nu^{\text{II}}$	$\Delta\nu^{\text{I}}$	$\Delta\nu^{\text{C}}$	$\Delta\nu_{L_b}^{0-0}$	$f \cdot 10^4$	$f_g \cdot 10^4$	$\Delta D \cdot 10^{20}$
<i>n</i> -Cl-Ф	3600	3500	3100	3400	609	560	1235
<i>n</i> -Br-Ф	3600	3600	2800	3370	389	341	745
2,6-Cl ₂ -Ф	2700	3100	3000	2680	633	582	1698
2,6-Cl ₂ -4-F-Ф	3600	3600	2900	3880	1047	999	2146
2,4,6-Cl ₃ -Ф	4100	4200	4300	4160	804	750	1610
2,6-Cl ₂ -4-Br-Ф	4200	4200	4100	4370	536	482	1028
2,6-Cl ₂ -4-J-Ф	4400	—	3000	4385	585	526	1133
2,6-Br ₂ -4-CH ₃ -Ф	4308	3706	4318	3650	804	750	1630
2,6-Br ₂ -4-Cl-Ф	4834	4205	4594	4450	487	434	926
2,4,6-Br ₃ -Ф	4874	4265	4340	4350	779	726	1552
2,4-Cl ₂ -6-Br-Ф	4757	4209	4474	4350	536	482	1052
2,4-Cl ₂ -6-J-Ф	4662	—	4554	4500	852	796	1695
2,4-Br ₂ -6-CH ₃ -Ф	4556	4000	3808	3600	536	482	1047
2,4-Br ₂ -6-Cl-Ф	4834	4264	4234	4350	682	628	1342
2,4-J ₂ -6-CH ₃ -Ф	4737	—	3677	4050	658	592	1274
2,4-J ₂ -6-Cl-Ф	4978	—	4094	4750	974	916	1939

Данные табл. 3 свидетельствуют о довольно хорошем совпадении наблюдаемых сдвигов с теоретически предсказанными, следуя Петрашке ($\Delta\nu^{\text{II}}$), Лабхарту ($\Delta\nu^{\text{I}}$) или Стивенсону ($\Delta\nu^{\text{C}}$). Отдать предпочтение одной из трех оценок вряд ли возможно. Это можно объяснить тем, что выбор необходимых параметров, характеризующих заместители, не всегда однозначен и базируется на экспериментальных данных, полученных в различных условиях.

В тетразамещенных бензола при химическом замещении водорода на F, CH₃, Cl, Br, J наблюдается увеличение сдвига полос поглощения. Аномально большой сдвиг испытывает L_a -полоса поглощения (табл. 2) при замещении водорода на иод. В то же время фтор приводит к уменьшению сдвига L_a -полосы. Последнее можно связать с тем, что индуктивный эффект частично компенсируется эффектом самосопряжения при фторзамещении. А стерические эффекты при замещении водорода на иод, по-видимому, приводят к слишком большому сдвигу полосы L_a . По сравнению с *n*-дизамещенными в тетразамещенных бензола направление сдвига полос поглощения противоположно, что можно связать с экранирующим действием на гидроксильную группу рядом стоящих заместителей. Влияние растворителя на сдвиг полос поглощения [5] в работе не учитывалось, так как соответствующие измерения в газовой фазе показали, что этот сдвиг не превышает 10% от наблюдаемого в растворе.

Известно, что суммарная интенсивность L_b -полосы состоит из двух компонент J_v и J_g . Последняя компонента индуцирована заместителем. Зная силу осциллятора f_g , соответствующую ей, можно найти изменение вероятности L_b -перехода под действием вводимых заместителей [1]. Величину f_g можно оценить как разность $f - f_v$. Сила осциллятора f_v для изученных соединений бралась равной $20 - 24 \cdot 10^{-4}$ в соответствии с работой [1] с соответствующей поправкой на влияние растворителя [4].

Вычисленные значения сил осцилляторов f , f_g и изменений вероятностей переходов ΔD приведены в табл. 3. Данные этой таблицы свидетельствуют о том, что определяющим в изменении вероятности переходов является изменение величины f_g , а не сдвига чисто электронного перехода. Фтор и иод (ввиду их специфических особенностей) приводят к значительному изменению вероятности перехода по сравнению с другими

ценки
ора
10²⁰
235
45
98
46
40
28
33
30
26
52
52
95
47
42
74
39

заместителями. Изменение вероятностей переходов дают более четкую картину о влиянии природы заместителей на электронные спектры поглощения замещенных фенола по сравнению со сдвигами полос поглощения.

Таким образом, изучая одновременно сдвиги полос поглощения и изменение вероятностей переходов, можно проанализировать влияние химического замещения атомов водорода бензольного кольца на электронные спектры поглощения. Полученный экспериментальный материал по замещенным фенола позволит выбрать параметры заместителей для объяснения наблюдаемых сдвигов полос поглощения в других гетерозамещенных бензола и может служить проверкой теоретических положений работ [1-3] в случае тетразамещенных бензола.

В заключение выражаем свою признательность А. В. Коршунову и В. Е. Волкову за интерес к работе и содействие в ее выполнении.

Литература

- [1] J. Petruska. *J. Chem. Phys.*, *34*, 1111, 1120, 1961.
- [2] P. E. Stevenson. *J. Molec. Spectr.*, *15*, 220, 1965; *17*, 86, 1965; *J. Chem. Education*, *41*, 234, 1964.
- [3] H. Labhart. *Helv. Chim. Acta*, *40*, 1410, 1957.
- [4] Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, *24*, 896, 1968.
- [5] Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, *27*, 42, 1969.

Поступило в Редакцию 7 августа 1970 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

наб-
шке
ной
бор
дно-
раз-

Ф,
но-
три
ию
эф-
ме-
зи-
не-
га
им
я-
ь,
от

ух
м.
де
е-
я
а-
].
г-
е-
в
-
-
и