

УДК 541.67:547.567.2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Г. ВУЛЬФСОН, А. Н. ВЕРЕЩАГИН, академик Б. А. АРБУЗОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ПАРА-БЕНЗОХИНОНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Проблема полярности центросимметричных молекул с антипараллельным расположением дипольных групп неоднократно привлекала внимание исследователей. Определенный в растворах дипольный момент (д.м.) бензохинона (I) 0,6–0,7 D согласуется со структурой ванны, в которой карбонилы выведены из плоскости на 5° ⁽¹⁾. Однако рентгенографические ⁽²⁾ и электронографические ^(3, 4) исследования указывают на планарность молекулы, хотя однозначность этого вывода может быть поставлена под сомнение ⁽⁵⁾. Противоречие на основании измерений в газовой фазе было объяснено недооценкой атомной поляризации P_A ⁽⁶⁾. Последняя вычислена при предположении о неполярности молекулы, равной 8,2 см³ (разность общей поляризации $P = P_{2\infty} = 36,5$ см³ и электронной поляризации $P_E = MR_\infty = 28,3$ см³). Определение P_A из дисперсии показателя преломления в и.-к. области дало близкие значения 7,0 ⁽⁷⁾ и 9,5–16,2 см³ ⁽⁸⁾. В таком случае P_A составляет 29% P_E , что значительно больше обычной величины 5–10%. Оценка д.м. пара-хинонов на основании диэлектрических потерь показала, что они действительно малы — не больше 0,1 для I и 0,2D для хлоранила (II) ⁽⁹⁾. Однако исследование температурной зависимости поляризации I в растворах дало противоречивые результаты ^(10, 11), а привлечение измерений общей поляризации кристаллического вещества ⁽¹²⁾ позволило сделать вывод, что P_A не превышает 2 см³ и, следовательно, I обладает дипольным моментом. В работе ⁽⁵⁾ предположено, что этот момент, направленный перпендикулярно плоскости молекулы, возникает лишь при действии внешнего электрического поля за счет регибридизации неподеленных электронных пар атомов кислорода, хотя этот эффект едва ли может быть выделен из электронной поляризации в целом. В качестве методов экспериментальной проверки были предложены изучение зависимости вращательных спектров от внешнего электрического поля и двойного лучепреломления в электрическом поле (эффект Керра). Первый эффект не наблюдается ⁽¹²⁾. Константы Керра I при наличии и отсутствии постоянного или индуцируемого внешним полем по ⁽³⁾ дипольного момента должны различаться, поскольку для неполярных молекул отсутствует дипольный член θ_2 :

$$mK = 2\pi N(\theta_1 + \theta_2) / 9, \quad (1)$$

$$\theta_1 = \frac{1}{45kT} \left(1 + \frac{P_A}{MR_\infty} \right) [(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2], \quad (1a)$$

$$\theta_2 = \frac{1}{45k^2T^2} \mu^2 (2b_3 - b_1 - b_2) = \frac{\mu^2}{45k^2T^2} B. \quad (16)$$

Здесь b_i — главные оси молекулярного эллипсоида поляризуемости; b_1 и b_2 лежат в плоскости молекулы, b_3 направлена перпендикулярно ей, так же как дипольный момент μ . Сумма осей (след тензора поляризуемости) связана с величиной электронной поляризации:

$$9MR_\infty / 4\pi N = (b_1 + b_2 + b_3) = A. \quad (2)$$

Сравнение экспериментальной величины разности удельных констант Керра раствора I в бензоле и чистого растворителя с вычисленной при различных значениях дипольного момента I дало основание заключить, что последний не превышает 0,15D. Однако этот вывод нельзя признать обоснованным. Во-первых, в уравнение (1а) входит величина P_A , в определенной степени обуславливающая дипольный момент

$$\mu^2 = 0,01283 T^{1/2} (P - MR_\infty - P_A)^{1/2}. \quad (3)$$

Поэтому для решения вопроса о величине P_A и соответственно дипольного момента молекулы I необходимо совместное решение уравнений (1)–(3) с учетом всех составляющих. В ⁽¹²⁾ величина P_A в уравнении (1а) произвольно принята равной нулю, что должно соответствовать, согласно (3), значительному дипольному моменту, в противоречии со сделанным в этой работе выводом. Кроме того, уравнения (1) содержат величины главных осей эллипсоида поляризуемости b_i , которые при привлечении константы Керра как критерия полярности I или аналогичной молекулы должны быть известны. В ⁽¹²⁾ b_i вычислены по аддитивной схеме с использованием ошибочных значений анизотропии связей C–C и без учета влияния сопряжения на анизотропию поляризуемости. Рассчитанное значение следа тензора поляризуемости значительно (на 4 Å³) превышает опытное. Безусловно, в сопряженных системах такого типа распределение экзальтации поляризуемости Δb по осям эллипсоида, лежащим в плоскости π -электронов, не может быть установлено априорно. Варьирование направления экзальтации может в корне менять выводы. В работе ⁽¹⁾ предпринято исследование констант Керра ряда хинонов, в том числе I, II. Однако выбор между полярными и неполярными структурами не мог быть сделан: опытные константы Керра описывались как с привлечением представлений об аномально высокой атомной поляризации, так и конформацией ванны с дипольным моментом 0,5–0,6D, а также при допущении момента, перпендикулярного плоскости, включающей все атомы ⁽⁵⁾.

Очевидно, что корректное решение проблемы может быть получено только в том случае, когда все взаимосвязанные параметры поляризации и поляризуемости считаются неизвестными и находятся одновременно при решении системы включающих их уравнений. Предлагаемый метод основан на использовании указанных методов (уравнения (1)–(3)) и степени деполаризации релеевского рассеяния света $2\delta_\infty^2$, связанной с оптической анизотропией молекулы и не зависящей от дипольного момента и величины атомной поляризации ⁽¹³⁾:

$$2\delta_\infty^2 (b_1 + b_2 + b_3)^2 = [(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2] \equiv C. \quad (4)$$

В случае неполярных соединений уравнения (1) и (4) должны давать близкие результаты, так как тогда (1б) тождественно равно нулю, а правая часть (1а) отличается от (4) множителем $(1 + P_A / MR_\infty)$; для полярных соединений различие может быть очень значительным. Уравнения (1), (2), (4) могут быть переписаны относительно главных осей эллипсоида поляризуемости ⁽¹³⁾, считающихся неизвестными:

$$b_1 = A / 3 - B / 6 \pm 1/6 (6C - 3B^2)^{1/2}, \quad (5)$$

$$b_2 = A / 3 - B / 6 \pm 1/6 (6C - 3B^2)^{1/2}, \quad (6)$$

$$b_3 = 1/3 (A + B). \quad (7)$$

Наряду с ними должен быть определен дипольный момент μ , действующий, как указано выше, по направлению b_3 . Совместное решение уравнений (1)–(4), содержащих 5 неизвестных (b_1, b_2, b_3, μ, P_A), позволяет получить функциональные зависимости между указанными параметрами.

Данные по молекулярной анизотропии поляризуемости $2\delta_\infty^2$ были получены нами в бензоле при 25°, молярные константы Керра и поляризации в растворах $P_{2\infty}$ данных соединений при тех же условиях взяты из (1).

Для I $2\delta_\infty^2 = 137 \pm 3$; MR_∞ , определенная по экстраполяционной формуле из $MR_D = 29,91 \text{ см}^3$ и $MR_C = 29,61 \text{ см}^3$, равна $28,42 \text{ см}^3$, что совпадает с найденной в (6); $mK_\infty = 38,5 \cdot 10^{-12}$; $P_{2\infty} = 39,6 \text{ см}^3$ (1). Данная величина $P_{2\infty}$ наиболее достоверна, как отмечалось в (5), вследствие неправильной очистки *n*-бензохинона $P_{2\infty}$, определенная в более ранних работах (10, 11), является завышенной. При подстановке численных значений комбинации осей поляризуемости и д.м. могут быть выражены как функции P_A : $10^{35} \cdot \theta_1 = 7,708 + 0,270 P_A$; $10^{35} \cdot \theta_2 = 1,445 - 0,270 P_A$; $A = 33,79 \text{ Å}^3$; $B = (1,001 - 0,2054 P_A) / (5476 - 0,0489 P_A)$; $C = 156,9 \text{ Å}^3$; $\mu^2 = 0,5476 - 0,0489 P_A$. Нулевой момент I достигается при $P_A = 11,2 \text{ см}^3$, что составляет 39,4% MR_∞ . Следует заметить, что подстановка $P_A = 8,2 \text{ см}^3$ (6) и $7,0 \text{ см}^3$ (7) приводит к заметной полярности молекулы (0,38 и 0,45D соответственно).

С другой стороны, P_A не может быть больше 10 см^3 (35,5% MR_∞ ; $\mu = 0,23D$), так как при этом корни уравнений (5) и (6) не имеют физического смысла. Для установления нижнего предела мы рассмотрели графическую зависимость главных осей эллипсоида поляризуемости от P_A , выраженной в процентах MR_∞ (рис. 1). При анализе графика мы исходили из того, что поляризуемость в перпендикулярном направлении хиноидного кольца (b_3) минимальна: она целиком складывается из вертикальных связей поляризуемостей, которые значительно меньше продольных, экзальтация поляризуемости Δb всегда действует в плоскости сопряженной системы (3). Удовлетворяющие этому условию и требованию положительности и действительности величин b_i значения P_A находятся в узких пределах 34–35% MR_∞ , что составляет $9,66$ – $9,95 \text{ Å}^3$ и соответствует полярности 0,27–0,25D; b_3 лежит в пределах $7,3$ – $6,1 \text{ Å}^3$; оси b_1 и b_2 не могут быть отнесены однозначно при решении уравнений (5) и (6), но аддитивная схема указывает на максимальность b_1 ; тогда $b_2 = 9,4$ – $11,3 \text{ Å}^3$ и $b_1 = 17,0$ – $16,3 \text{ Å}^3$.

Эти значения являются вполне разумными. Так, вычисление осей по аддитивной схеме (1) дало $b_1 = 14,65$, $b_2 = 9,97$ и $b_3 = 6,10 \text{ Å}^3$; полностью к b_1 или частично к b_1 и b_2 необходимо также прибавить величину Δb , равную $3,07 \text{ Å}^3$.

Как мы уже отмечали, поляризуемости в плоскости сопряженной системы точно вычислены быть не могут, однако ось b_3 довольно постоянна. При использовании различных аддитивных схем она меняется в пределах $6,0$ – $6,7 \text{ Å}^3$ и согласуется с найденной величиной.

Для II $2\delta_\infty^2 = 71 \pm 5$; $mK_\infty = 53,7 \cdot 10^{-12}$ (1); $P_{2\infty} = 58,7 \text{ см}^3$; $MR_\infty = 0,95$; $MR_D = 46,3 \text{ см}^3$. После подстановки полученных величин из уравнений (1)–(4): $10^{35} \cdot \theta_1 = 10,55 + 0,2279 P_A$, $10^{35} \cdot \theta_2 = 2,22 - 0,2279 P_A$; $A = 55,055 \text{ Å}^3$, $B = (1,6902 - 0,1735 P_A) / (0,6064 - 0,0489 P_A)$; $C = 214,8$; $\mu^2 = 0,6064 - 0,0489 P_A$. Д.м. II равен нулю при $P_A = 12,4 \text{ см}^3$ (26,8% MR_∞); однако при $P_A = 26\%$ MR_∞ (д.м. = 0,13D) уравнения (5) и (6) теряют физический смысл. Как видно из рис. 1, условия минимальности b_3 и действительности корней уравнений выполняются на очень небольшом участке $P_A = 11,92$ – $11,99 \text{ см}^3$ (23–26% MR_∞), что соответствует полярности II $0,14$ – $0,15D$.

Таким образом, большая часть экспериментально наблюдаемых д.м. соединений I и II действительно обусловлена недооценкой величины атом-

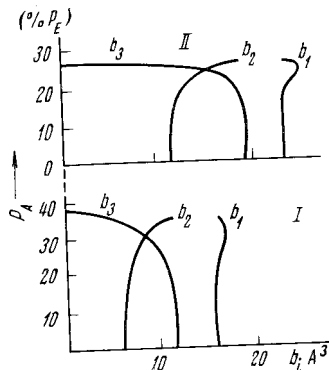


Рис. 1. Зависимость главных осей эллипсоидов поляризуемости I и II от величины атомной поляризации

ной поляризации. Обнаруженные нами д.м. этих соединений, хотя и очень малы, не выходят за пределы ошибок метода. Наблюдаемая поляриность обусловлена скорее всего эффективной леплоской формой; для совпадения с опытом изгиб должен быть равен всего лишь $1-2^\circ$. Малый момент едва ли может быть обнаружен при обычных измерениях даже при использовании 1 метода Дебая. Кроме того, момент зависит от выбранной величины $P_{2\infty}$: при использовании найденной в газовой фазе P (I) $36,5 \text{ см}^3$ (⁶) д.м. = $0,15 \text{ D}$.

В свете полученных результатов интересно было исследовать электрические и электрооптические свойства 1,4-нафтохинона (III), молекулы которого, не будучи centrosимметричными, могут обладать д.м., направленными вдоль оси 2 порядка.

Для III ${}_2\delta_\infty^2 = 99 \pm 3$, $MR_\infty = 0,95$, $MR_D = 42,4 \text{ см}^3$; $mK_\infty = 97,3 \cdot 10^{-12}$, $P_{2\infty} = 83 \text{ см}^3$. Подстановка численных значений в уравнения (1)–(4) дает: $\theta_1 + \theta_2 = 23,138 \cdot 10^{-35}$, $\theta_1 = (0,291 P_A + 12,338) \cdot 10^{-35}$; $A = 50,382 \text{ Å}^3$; $B = (8,2201 - 0,2217 P_A) / (1,9870 - 0,0489 P_A)$; $C = 251$; $\mu^2 = 1,9870 - 0,0489 P_A$.

Уже простое сравнение величины θ_1 , найденной из степени деполяризации рассеянного света, с суммой анизотропного и дипольного членов константы Керра ($\theta_1 + \theta_2$) указывает на значительную поляриность III, поскольку ($\theta_1 + \theta_2$) значительно больше θ_1 . При любом имеющем физический смысл значении P_A от 10 до 50% MR_∞ д.м. (III) намного больше нуля и находится в области $1,3-1,0 \text{ D}$. Варьирование атомной поляризации не влияет также и на величины главных осей эллипсоида поляризуемости: b_1 (вдоль вектора д.м.) = $18,16-18,00$, b_2 (параллельно связям $C=O$) = $22,47-22,58$, b_3 (нормаль к плоскости цикла) = $9,75-9,85 \text{ Å}^3$. Таким образом, для III может быть определен эллипсоид поляризуемости и подтверждается наличие большого д.м. (¹). Последний, по-видимому, возникает вследствие индуктивного взаимодействия (σ - и π -типов, а также эффекта поля) карбонильных групп с бензольным кольцом. Интересно сравнить полученный эллипсоид с вычисленным теоретически (¹): $b_1 = 17,9$; $b_2 = 20,5$; $b_3 = 10,1$, $\Delta b = 1,9 \text{ Å}^3$. Как можно видеть, вычисленные и найденные из опыта оси b_1 и b_3 практически совпадают, а экзальтация поляризуемости Δb почти полностью направлена по максимальной оси b_2 .

Степень деполяризации плоскополяризованного света измерялась на установке, описанной в (¹⁴), дополненной интерференционным светофильтром с областью пропускания $6328 \pm 25 \text{ Å}$. Степень деполяризации для естественного света вычислялась по формуле 10.8 работы (¹⁵). Молекулярная анизотропия оптической поляризуемости определялась аналогично (¹⁵), при использовании молекулярной анизотропии ${}_2\delta_\infty^2$ чистого бензола 32,4.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова
Академии наук СССР
Казань

Поступило
3 X 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. J. W. LeFevre, A. Sundaram, K. M. S. Sundaram, J. Chem. Soc., 1963, 974. ² J. M. Robertson, Proc. Roy. Soc. A, 150, 106 (1935). ³ S. M. Swingle, J. Am. Chem. Soc., 76, 1409 (1954). ⁴ M. Kimura, S. Shibata, Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 163 (1954). ⁵ L. Paoloni, J. Am. Chem. Soc., 80, 3879 (1958). ⁶ I. E. Coor, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., 1938, 1296. ⁷ E. Charney, E. Becker, J. Am. Chem. Soc., 83, 4468 (1961). ⁸ C. H. Cartwright, J. Errera, Proc. Roy. Soc. A, 154, 138 (1936). ⁹ E. N. Di Carlo, C. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc., 84, 1123 (1962). ¹⁰ R. J. W. LeFevre, C. G. LeFevre, J. Chem. Soc., 1935, 1696. ¹¹ C. C. Meredith, L. Westland, G. F. Wright, J. Am. Chem. Soc., 79, 2835 (1957). ¹² E. Charney, J. Am. Chem. Soc., 83, 578 (1961). ¹³ R. J. W. LeFevre, B. P. Rao, J. Chem. Soc., 1957, 3644. ¹⁴ Б. А. Арбузов, А. Н. Верещагин, С. Г. Вульфсон, Сборн. по некоторым проблемам органической и физической химии, Казань, 1972, стр. 228. ¹⁵ И. Л. Фабелинский, Молекулярное рассеяние света, «Наука», 1965, стр. 158. ¹⁶ М. Ф. Вукс, В сборн. Современные проблемы физической химии, 5, М., 1970, стр. 91.