

УДК 547.651-128+541.651.2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. САЖНИКОВ, М. В. АЛФИМОВ, Ю. А. КРУГЛЯК, О. М. АНДРЕЕВ

ВЛИЯНИЕ МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОН-РАДИКАЛОВ НАФТАЛИНА

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 3 X 1972)

В работе ⁽¹⁾ на основании экспериментальных и теоретических исследований электронных спектров поглощения катион- и анион-радикалов бутадиена и его метилпроизводных были сделаны следующие выводы: во-первых, в зависимости от положения замещения введение CH_3 -группы вызывает как батохромные, так и гипсохромные сдвиги полос поглощения ион-радикалов бутадиена, во-вторых, направления сдвигов противоположны для катион-радикала некоторого метилпроизводного бутадиена и соответствующего анион-радикала. Было высказано предположение, что аналогичные эффекты должны наблюдаться в спектрах ион-радикалов других алтерпантных углеводородов. Данная работа* посвящена изучению влияния метильных групп на электронные спектры поглощения ион-радикалов нафталина.

Анион-радикалы нафталина и его метилпроизводных получали при γ -облучении замороженных при 77°K растворов этих соединений в 2-метилтетрагидрофуране ⁽²⁾, соответствующие катион-радикалы — при γ -облучении замороженных при 77°K растворов в смеси пропилхлоридов ^(1, 3). Спектры поглощения облученных образцов регистрировали на спектрофотометре «Unicam SP-800» при 77°K .

На рис. 1 и 2 приведены полученные таким образом спектры поглощения ион-радикалов некоторых из исследованных соединений. В случае катион-радикала нафталина (рис. 1) для длинноволновой полосы поглощения наблюдаются три максимума (697, 634 и 582 м μ) с расстояниями между пиками порядка 1400 cm^{-1} . Замещение атома H на CH_3 -группу в положении 2 вызывает гипсохромный сдвиг всей длинноволновой полосы приблизительно на 300 cm^{-1} , а введение еще одной алкильной группы в аналогичное положение приводит к еще большему гипсохромному эффекту, как это видно из приведенного на рис. 1 спектра катион-радикала 2,7-диметилнафталина. Такой же эффект наблюдается в катион-радикале ацепафтена, однако замещение в положении 1 вызывает явный батохромный сдвиг в случае катион-радикала 1-метилнафталина. Батохромные сдвиги были получены также для спектров катион-радикалов 1,3-диметилнафталина, 1,6-диметилнафталина и 1-этилнафталина.

В случае анион-радикала нафталина (рис. 2) значения сдвигов длинноволновой полосы оценивались по сдвигам первых двух пиков колебательной структуры (754 и 678 м μ). Из литературных данных известно, что поглощение анион-радикала нафталина имеет еще один максимум в районе 840–860 м μ ⁽²⁾, однако он лежит за пределами шкалы нашего прибора и наблюдается только в случае анион-радикалов 1-метилнафталина, 1,3-диметилнафталина, 1,6-диметилнафталина и 1-этилнафталина. Для анион-радикалов этих соединений наблюдается сильный гипсохромный сдвиг поряд-

* Предварительные результаты исследований по влиянию различных (в том числе и метильных) групп на спектры катион-радикалов были доложены на XVII Всесоюзном съезде по спектроскопии (Минск, июнь 1971 г.), см. тезисы «Молекулярная спектроскопия», стр. 210.

ка 1000 см^{-1} , в то время как для спектров анион-радикалов 2,7-диметил-нафталина и аценафтена характерны батохромные сдвиги порядка $200\text{—}400\text{ см}^{-1}$.

Итак, в спектрах ион-радикалов метилзамещенных нафталинов наблюдаются как батохромные, так и гипсохромные сдвиги длинноволновой полосы поглощения по сравнению с полосой поглощения ион-радикала нафталина. Знак эффекта определяется положением замещения.

Сравнение рис. 1 и 2 показывает, что между спектрами катион- и анион-радикалов существует определенная симметрия: гипсохромному эффекту в катион-радикале соответствует батохромный эффект в анион-радикале, и наоборот. Полученные результаты указывают, что и в случае нафталина

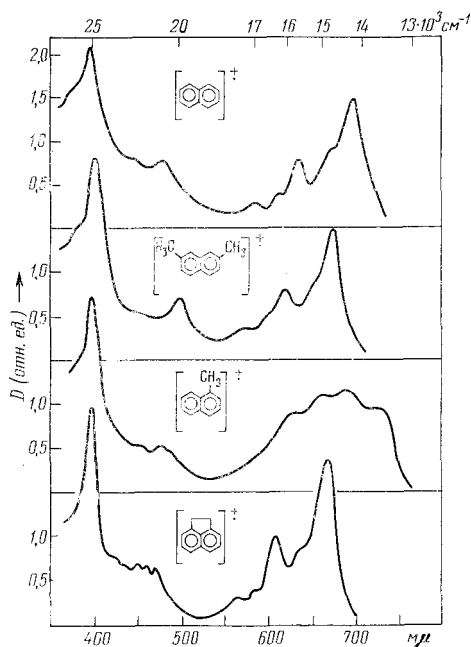


Рис. 1. Спектры поглощения катион-радикалов нафталина и его метилпро-изводных, пропилхлоридная матрица, 77° K

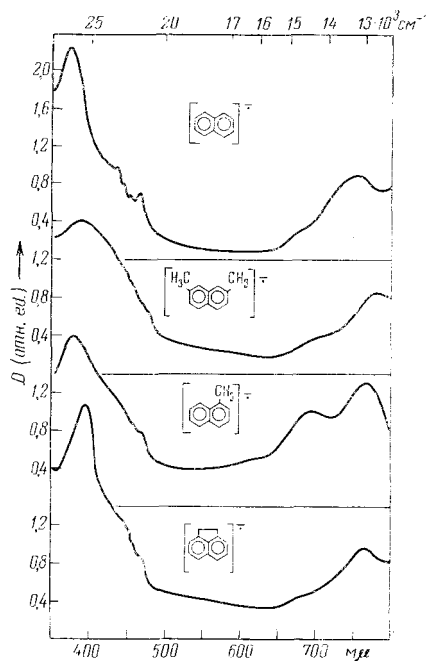


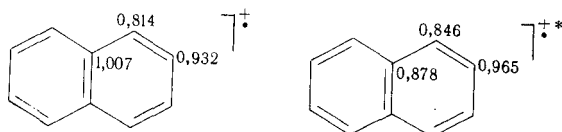
Рис. 2. Спектры поглощения анион-радикалов нафталина и его метилпро-изводных в 2-метилтетрагидро-фуране, 77° K

выполняются оба сформулированные выше правила, описывающие характер изменения электронных спектров поглощения ион-радикалов бутадиена при метильном замещении.

Если эти правила окажутся верными и для других альтернантных углеводородов, то их можно будет использовать для идентификации, во-первых, природы ион-радикалов и, во-вторых, природы электронных переходов, ответственных за поглощение в той или иной области спектра. Идентификация знака ион-радикала, образующегося в ходе радиационно-химических процессов, может быть основана на противоположности знаков эффектов при метилировании для катион- и анион-радикалов. Этот метод может оказаться особенно удобным в тех случаях, когда спектры катион и анион-радикалов почти тождественны или когда в системе одновременно образуются как катионы, так и анион-радикалы.

Зависимость знака эффекта от места введения заместителя может стать наряду с поляризацией переходов одним из методов идентификации природы электронных полос поглощения. Например, проведенные нами расчеты электронных спектров поглощения ион-радикалов нафталина (в рамках полуэмпирического метода Паризера — Парра — Попла с учетом всех

однократно возбужденных конфигураций по программам, опубликованным в (4)), показывают, что в рамках теории молекулярных орбиталей поглощение в длинноволновой области связано с возбуждением электрона с третьей на пятую молекулярную орбиталь в катион-радикале и соответственно с шестой на восьмую орбиталь в анион-радикале. Для катион-радикала было получено следующее распределение электронной плотности в основном и первом возбужденных состояниях:



Таким образом, электронный переход должен сопровождаться возрастанием электронной плотности в положениях 1 и 2. С точки зрения простого индуктивного эффекта (5) введение в эти положения группы CH_3 , отталкивающей π -электроны и затрудняющей переход, должно привести к гипсохромному эффекту. Именно такие эффекты и наблюдаются в случае катион-радикалов аценафтена и 2,7-диметилнафталина. Расчеты показывают, что в анион-радикале нафталина длинноволновый переход должен сопровождаться не увеличением, а уменьшением электронной плотности в положениях 1 и 2 (это является следствием теоремы парности для ион-радикалов альтернантных систем). Таким образом, в этом случае должен наблюдаться bathochromic эффект, что также подтверждается опытом для анион-радикалов аценафтена и 2,7-диметилнафталина. Случай 1-метилнафталина как будто противоречит такой простой картине чисто индуктивного эффекта, однако колебательная структура длинноволновой полосы поглощения катион-радикала 1-метилнафталина сильно отличается от структуры полос других катион-радикалов, что может быть связано с деформацией плоскостной структуры молекулы из-за отталкивания атома H и CH_3 -группы двух соседних колец. В основном наблюдаемые сдвиги подтверждают природу электронного перехода в ион-радикалах нафталина, связанного с поглощением в длинноволновой области спектра. Кроме того, следует отметить, что, хотя анион-радикал нафталина неоднократно получали как химическим, так и радиационным путем (2, 6-9), принадлежность полос в области 435–465 м μ анион-радикалу нафталина часто ставилась под сомнение (9, 10). С другой стороны, исследованные спектры катион- и анион-радикалов других альтернантных углеводородов совпадают по числу линий, отличаясь иногда некоторым различием в положении полос (11, 12).

Полученные нами спектры катион-радикалов нафталина и его метилпроизводных в пропихлоридной матрице также имеют полосы в районе 430–500 м μ . Такой же вид имеют спектры катион-радикалов этих соединений, полученных нами при у.-ф. облучении их растворов в стеклах борной кислоты. Все эти факты говорят в пользу отнесения малоинтенсивных полос в районе 430–500 м μ к поглощению ион-радикалов нафталина. Дополнительным аргументом в пользу такого рассмотрения служит сопоставление наблюдаемых и расчетных сдвигов при метилировании. Расчеты, аналогичные приведенным выше, показывают, что для второй полосы эффекты должны носить противоположный знак при замещениях в положениях 1 и 2. Такой характер сдвигов явно прослеживается, например, в спектрах катион-радикалов метилпроизводных нафталина.

Филиал Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Моск. обл.

Поступило
5 IX 1972

Институт теоретической физики
Академии наук УССР
Киев

- ¹ В. А. Сажников, М. В. Алфимов, Ю. А. Кругляк, Теоретич. и эксп. хим., 9, № 3 (1973).
- ² M. R. Ronaupne, J. P. Gwarino, W. H. Hamill, J. Am. Chem. Soc., 84, 4230 (1962).
- ³ B. Badger, B. Brocklehurst, Trans. Farad. Soc., 65, 2588 (1969).
- ⁴ Ю. А. Кругляк, Г. Г. Дядюша и др., Методы расчета электронной структуры и спектров молекул, Киев, 1969.
- ⁵ J. N. Murrell, The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules, London, 1963. Ch. 9.
- ⁶ P. Balk, G. J. Hoiijtink, J. W. H. Schrewis, Rec. trav. chim., Pays—Bas., 76, 813 (1957).
- ⁷ D. E. Paul, D. Lipkin, S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc., 78, 116 (1956).
- ⁸ K. K. Brandes, R. J. Gerdes, J. Phys. Chem., 71, 508 (1967).
- ⁹ S. Hayano, M. Fujichira, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1496 (1971).
- ¹⁰ G. J. Hoiijtink, N. H. Velthorst, P. J. Zandstra, Mol. Phys., 3, 533 (1960).
- ¹¹ T. Shida, W. H. Hamill, J. Chem. Phys., 44, 4372 (1966).
- ¹² D. Distler, G. Hohlneicher, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 74, 960 (1970).