

УДК 547.651-128+541.672

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

**СДВИГИ ПРИ МЕТИЛИРОВАНИИ И ПРИРОДА
ДЛИННОВОЛНОВОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ИОН-РАДИКАЛОВ
АНТРАЦЕНА**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 25 XII 1972)

В работе ⁽¹⁾ показано, что замещение атомов Н на метильные группы приводит к характерным сдвигам полос поглощения в спектрах ион-радикалов нафталина. Было отмечено, что сдвиги такого рода могут быть использованы, наряду с поляризацией переходов, для идентификации природы электронных полос поглощения. В настоящей работе этот метод применен для исследования спектров поглощения ион-радикалов антрацена в области 400—800 мμ. Ранее они уже были изучены в ряде работ как с экспериментальной, так и с теоретической точек зрения ⁽²⁻¹⁰⁾. Однако исследование спектров метилзамещенных антраценов позволяет дополнить и уточнить интерпретацию электронных полос поглощения катион- и анион-радикалов антрацена в этой области.

Анион- и катион-радикалы антрацена и метилантрацена получали путем γ-радиолиза замороженных при 77° К растворов этих соединений в 2-метилтетрагидрофуране и в хлористом пропилене соответственно ^(1, 5, 11, 12). Спектры поглощения регистрировали при 77° К на спектрометре «Unicam SP-800». Были изучены спектры ион-радикалов антрацена, 9-метилантрацена, 9,10-диметилантрацена, 2-метилантрацена и 2,3-диметилантрацена *. Были проведены также расчеты спектров ион-радикалов антрацена в рамках полуэмпирического метода ППП по программам, опубликованным в ⁽¹³⁾.

Вид спектра γ-облученного раствора антрацена в пропилхлоридной матрице (рис. 1А, кривая 1) совпадает с видом спектра катион-радикала антрацена (A^+) в CCl_4 ⁽⁵⁾, в борном стекле ⁽⁸⁾ и в FSO_3H/CH_2Cl_2 ⁽⁹⁾. Поэтому кривые 2 и 3 отнесены к спектрам поглощения катион-радикалов 9-метилантрацена ($9-MeA^+$) и 9,10-диметилантрацена ($9,10-diMeA^+$) соответственно. Как видно, все спектры имеют хорошо разрешенную колебательную структуру, что позволяет следить за сдвигами отдельных пиков при сравнении кривых 1, 2 и 3. Хотя в интервале 400—750 мμ поглощение A^+ носит почти непрерывный характер, различия в интенсивностях отдельных максимумов позволяют условно выделить три области в спектре A^+ . Первая область включает в себя интенсивные максимумы при 725 и 662 мμ, вторая область — это ряд малоинтенсивных пиков с расстояниями между ними приблизительно 1400 cm^{-1} в районе 450—650 мμ, к третьей области относится сравнительно интенсивная полоса с максимумом при 438 мμ.

Введение CH_3 -группы в положение 9 (кривая 2) вызывает сдвиг всех максимумов в коротковолновую область. Однако величина этого сдвига неодинакова для разных областей: сдвиги равны приблизительно 700 cm^{-1} для первых двух максимумов и 1200 cm^{-1} для максимумов второй области. Эти значения возрастают соответственно до 1200 и 2200 cm^{-1} в случае 9,10-ди MeA^+ (кривая 3), причем начинает проявляться колебательная

* Авторы приносят глубокую благодарность проф. А. С. Черкасову (Ленинград) за предоставление метилпроизводных антрацена.

структура максимумов первой области. Это осложняет соотнесение пиков. Максимум при 593 мμ следует отнести, вероятно, к системе пиков второй области; благодаря большому смещению он выдвигается из-под второго максимума. Сдвиг полосы A^+ в районе 438 мμ при переходе к 9- MeA^+ и 9,10-ди MeA^+ невелик, составляя 600 и 500 cm^{-1} соответственно, вследствие чего в 9,10-ди MeA^+ сильно сдвинувшиеся максимумы второй области начинают перекрываться с этой полосой.

Спектр поглощения γ -облученного раствора антрацена (рис. 1Б, 1) в 2-метилтетрагидрофуране совпадает со спектрами анион-радикала антра-

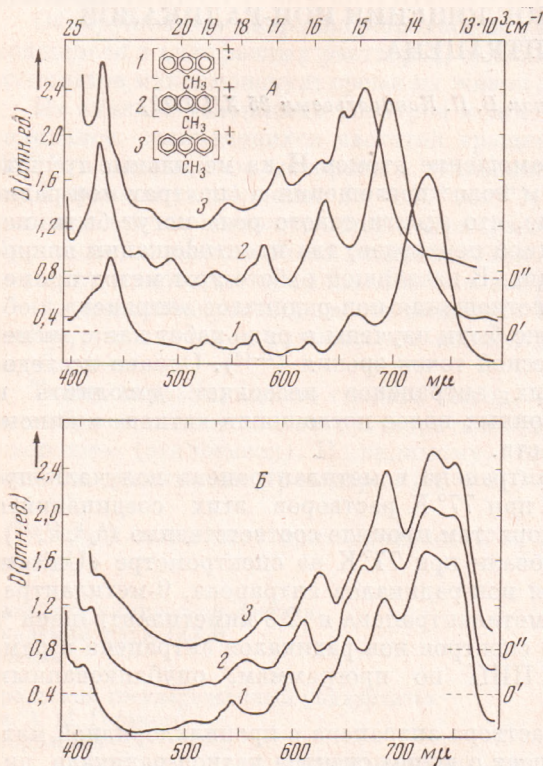


Рис. 1. Спектры поглощения γ -облученных растворов в пропилхлоридной матрице (А) и в 2-метилтетрагидрофуране (Б) при 77° К. 1 — антрацен, 2 — 9-метилантрацен, 3 — 9,10-диметилантрацен

цена (A^-) в этой области (^{2, 4, 7, 9}), поэтому кривые 2 и 3, подобные кривой 1, отнесены к спектрам поглощения анион-радикалов 9-метилантрацена (9- MeA^-) и 9,10-диметилантрацена (9,10-ди MeA^-). Еще более очевидна (рис. 1Б) разница в сдвигах первых двух областей в случае анион-радикалов. Замещение в положении 9 вызывает сдвиг максимумов второй области на 400 cm^{-1} в сторону больших длин волн, который увеличивается до 800 cm^{-1} в случае 9,10-ди MeA^- . Максимумы первой области A^- , структура которой напоминает структуру первой области 9,10-ди MeA^+ , расположенные при 748, 720 и 684 мμ почти не смещаются совсем, вследствие чего один из максимумов второй области, сдвигаясь вправо, исчезает под более интенсивными максимумами первой области.

Таким образом, неравномерный характер сдвигов разных областей спектров A^+ и A^- при метилировании в положениях 9 и 10 проявляется вполне отчетливо.

В работе (¹) было показано, что знак сдвига в данном ион-радикале может измениться на противоположный при изменении положения замещения. Аналогичный эффект наблюдается и для антрацена. Например, в анион-радикалах 2-метилантрацена и 2,3-диметилантрацена наибольшие батохромные сдвиги (хотя и небольшие по величине, 100–150 cm^{-1}) претерпевают как раз длинноволновые максимумы, в то время как максимумы второй области почти не сдвигаются или испытывают даже небольшой гипсохромный сдвиг. В катион-радикалах этих соединений, в противоположность 9- MeA^+ и 9,10-ди MeA^+ наблюдаются небольшие батохромные сдвиги обеих областей.

Как показано в (^{1, 11}), батохромные и гипсохромные сдвиги в спектрах поглощения ион-радикалов нафталина и бутадиена могут быть в первом приближении объяснены индуктивным влиянием метильных групп. Величина и знак эффектов в этом случае определяется величиной и знаком

изменения π -электронной плотности на том атоме углерода, к которому присоединена CN_2 -группа, при переходе ион-радикала в возбужденное состояние. Вследствие этого для разных электронных переходов могут наблюдаться разные по величине и даже по знаку эффекты.

Указанием на важность индуктивного механизма в случае ион-радикалов антрацена может служить сопоставление полученных для 9,10-ди- MeA^+ сдвигов со сдвигами в спектре A^- при образовании комплексов с катионами металлов (¹⁴). Гипсохромный эффект в 9,10-ди- MeA^+ свидетельствует, с точки зрения индуктивного механизма, об увеличении электронной плотности в положения 9 и 10 при переходе A^+ в возбужденное состояние (так как присутствие CN_2 -групп, отталкивающих π -электроны, затрудняет такой переход). Согласно теореме парности (¹⁵), аналогичный переход в A^- должен сопровождаться уменьшением электронной плотности в этих положениях, поэтому присутствие катионов металлов должно затруднить этот переход и привести также к гипсохромному сдвигу, что и наблюдалось в (¹⁴).

Так как для ион-радикалов нафталина (¹) характерны сдвиги длинноволновых полос в целом с сохранением вида колебательной структуры, то кажется вероятным, что полученные данные о неравномерных сдвигах полос в ион-радикалах антрацена свидетельствуют о принадлежности первых двух областей поглощения к двум разным электронным переходам.

Проведенные расчеты дали для энергий первых трех электронных переходов значения 14 600 (1,39), 18 200 (0,08) и 25 300 см^{-1} (0,61) соответственно (в скобках указаны квадраты моментов переходов), что согласуется с результатами других авторов (⁶, ⁹, ¹⁰). Первый переход должен быть поляризован вдоль длинной оси молекулы (x -поляризация), а два последующих — вдоль короткой оси (y -поляризация). Для первого и третьего переходов сопоставление с экспериментом не вызывает сомнения и является общепринятым — они соответствуют первой и третьей областям поглощения. Относительно второго перехода в литературе существует несколько точек зрения (², ³, ⁶, ⁸⁻¹⁰). Согласно расчетам и поляризационным измерениям для A^- в (², ³), он приводит к поглощению в районе 11 000 см^{-1} , а интенсивная полоса с хорошо выраженной колебательной структурой в районе 14 000 см^{-1} должна быть целиком отнесена к x -поляризованному переходу. Однако более точные расчеты (⁶, ⁹, ¹⁰) показали, что первый y -поляризованный переход должен иметь энергию не меньшую, а немного большую, чем первый x -поляризованный переход. На этом основании поглощение в области 11 000 см^{-1} было приписано запрещенному по симметрии переходу. Положение y -поляризованного перехода при этом оставалось неопределенным. Такая же интерпретация была принята для спектра катион-радикала в работе (⁸). Авторы работы (⁹), в которой были получены сравнительно хорошо разрешенные спектры A^+ и A^- в растворах, высказали мнение, что поглощение в области 16 500–18 000 см^{-1} следует отнести к y -поляризованному переходу. Наконец, в одной из более ранних работ (¹⁶), посвященной влиянию катионов металлов на спектры A^- , полученные результаты объяснялись на основе предположения, что на малоинтенсивный, имеющий хорошо выраженную колебательную структуру переход в области 10 800–19 800 см^{-1} накладывается интенсивный, не имеющий колебательной структуры переход с максимумом в районе 13 700 см^{-1} .

По нашему мнению, полученные в настоящей работе данные о сдвигах полос поглощения A^+ и A^- при метилировании свидетельствуют о том, что второму переходу соответствует вторая область поглощения в интервале длин волн от 450 до 650 м μ (22 000–15 000 см^{-1}), причем длинноволновая граница второго перехода расположена под максимумами первой области. Возможно, что в случае A^- граница расположена даже в более длинноволновой области от 800 до 1000 м μ , согласно (², ¹⁶). Для окончательного решения вопроса требуются тщательные поляризационные из-

мерения для второй области поглощения. Следует отметить также, что характерный вид колебательной структуры второй области является дополнительным аргументом в пользу высказанного утверждения, так как согласно проведенным расчетам второй переход соответствует y -поляризованному переходу в молекуле антрацена, ответственному за поглощение в районе 378—308 м μ с прекрасно выраженной колебательной структурой с интервалами 1400 см $^{-1}$. Такое сопоставление согласуется с данными по и.-к. спектрам A^- (17), из которых следует, что симметрия молекулы и характер основных колебаний не изменяются при переходе в ион-радикальную форму. Были вычислены также изменения электронной плотности для второго перехода. Наблюдающиеся на опыте сдвиги второй области при метилировании имеют направление, которое должно быть для второго перехода согласно расчетам.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 XI 1972

Институт теоретической физики
Академии наук УССР
Киев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Сажников, М. В. Алфимов и др., ДАН, **209**, № 5 (1973). ² G. J. Hoijtink, P. J. Zandstra, Mol. Phys., **3**, 371 (1960). ³ G. J. Hoijtink, N. H. Velthorst, P. J. Zandstra, Mol. Phys., **3**, 533 (1960). ⁴ N. Christodouleas, W. H. Hammill, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5413 (1964). ⁵ T. Shida, W. H. Hammill, J. Chem. Phys., **44**, 2375 (1966). ⁶ A. Hinchliff, J. N. Murrell, N. Trinajstik, Trans. Farad. Soc., **62**, 1362 (1966). ⁷ K. K. Brandes, R. J. Gerdes, J. Phys. Chem., **71**, 508 (1967). ⁸ Z. H. Zaidi, B. N. Khanna, J. Chem. Phys., **50**, 3291 (1969). ⁹ D. Distler, G. Hohlneicher, Ber. Bunsenges. phys. Chem., **74**, 960 (1970). ¹⁰ R. Zahradnik, P. Carsky, J. Phys. Chem., **74**, 1240 (1970). ¹¹ В. А. Сажников, М. В. Алфимов, Ю. А. Кругляк, Теоретич. и эксп. хим., **9**, № 3 (1973). ¹² B. Badger, B. Brocklehurst, Trans. Farad. Soc., **65**, 2576 (1969). ¹³ Ю. А. Кругляк, Г. Г. Дядюша и др., Методы расчета электронной структуры и спектров молекул, Киев, 1969, гл. 3. ¹⁴ K. H. J. Buschow, J. Dieleman, G. J. Hoijtink, J. Chem. Phys., **42**, 1993 (1965). ¹⁵ A. D. McLachlan, Mol. Phys., **2**, 271 (1959). ¹⁶ N. S. Hush, J. R. Rowlands, Mol. Phys., **6**, 201 (1963). ¹⁷ И. Я. Качкурова, Теоретич. и эксп. хим., **3**, 498 (1967).