

УДК 543.422.6:547.678.2

ХИМИЯ

Н. А. ШИМАНКО, А. Ф. МОСКВИН, М. М. КУСАКОВ,
Л. И. ДОКТОРОВА

О ПРОЯВЛЕНИИ КВАЗИАВТОНОМНОСТИ НАФТАЛИНОВОЙ И ФУЛЬВЕНОВОЙ ХРОМОФОРНЫХ СИСТЕМ В У.-Ф. СПЕКТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ АЦЕНАФТИЛЕНА

(Представлено академиком Б. А. Долгопловым 27 VI 1973)

Явление квазиавтономности отдельных хромофорных систем в у.-ф. спектрах поглощения ранее экспериментально установлено в производных бензола с различными функциональными замещающими группами донорно-акцепторного типа (¹⁻⁴). Подобный эффект обнаружен также при исследовании спектра антрахинона, который был представлен как сумма двух независимых поглощающих систем ацетофенонового и бензохинонового типов (⁵). Это позволило говорить о «бензоидных» и «хиноидных»

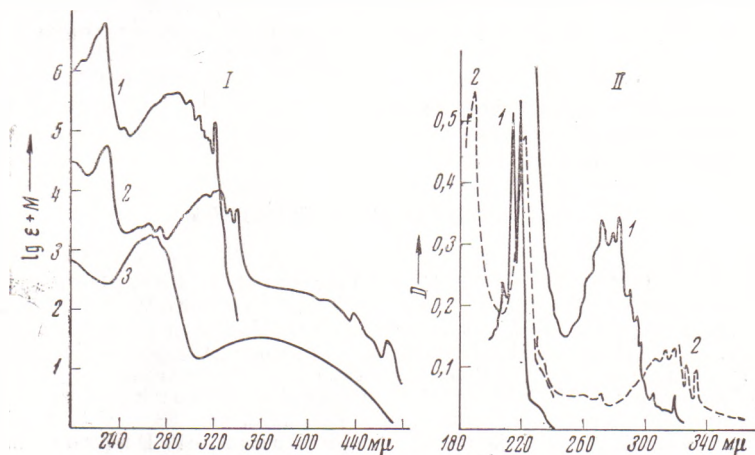


Рис. 1. У.-ф. спектры поглощения аценафтена (I) ($M=2$) аценафтилена (2) ($M=0$), 6,6-диметилфульвена (3) ($M=-1$) в растворе изооктана (I) и в паровой фазе (II)

полосах поглощения в у.-ф. спектре этого соединения (⁶). Аналогичное явление наблюдалось в спектрах производных бензоксазина (^{7, 8}). Для всех этих соединений в электронных спектрах поглощения отсутствуют полосы единой сопряженной системы и проявляются полосы квазиавтономных хромофорных фрагментов молекул.

В настоящей работе явление квазиавтономности обнаружено для молекулы аценафтилена, являющейся примером сопряженной углеводородной системы, для которой имеет место подобный эффект.

В спектре аценафтилена в растворе изооктана в интервале длин волн от 200 до 500 мμ можно выделить четыре полосы поглощения (рис. 1, I), а в паровой фазе * наблюдается и пятая полоса с максимумом при 190 мμ

* Спектр поглощения аценафтилена в паровой фазе исследуется впервые.

Характеристика полос одинаковой природы в спектрах аценафтена, 6,6-диметилфульвена и аценафтилена

Аценафтен		6,6-Диметил-фульвен		Аценафтилен		Природа и тип полосы	Поляризация переходов * в исходных хромофорных системах
λ , мμ пары	λ , мμ (lg ε) изооктан	λ , мμ пары	λ , мμ (lg ε) изооктан	λ , мμ пары	λ , мμ (lg ε) изооктан		
—	—			Эксперимент. данные не получены	467 (1,50) 455 (1,49) 439 (1,95) 414 (2,19) 391 (2,33) 370 (2,41) ~ 360 (2,44)	Фульвено- вая поло- са	y ** (14, 15)
320	321 (3,15)	355	362 (2,52)	Полоса не наблюдается		Бензоидная α-полоса	
314	317 (2,84)						x, y *** (16)
310	315 (2,91)	—	—				
306	311 (2,98)						
296	307 (3,35)			334	340 (3,71)	Бензоидная p-полоса	x (16)
291	301 (3,46)			328	334 (3,71)		
284	290 (3,65)	—	—	318	324 (4,01)	Фульвено- вая поло- са	x ** (14, 15)
273	279 (3,60)			312	312 (3,91)		
—	—	264	272 (4,10)	272	275 (3,40)	Бензоидная β-полоса	y (14)
		258	266 (4,24)	262	266 (2,44)		
		251	258 (4,14)		~ 258 (3,38)		
220	228 (4,79)	—	—	223	231 (4,76)		
215							
209							
—	—	Эксперимент. данные не получены		190	<200	Фульвено- вая поло- са	—

* Направление x соответствует короткой оси, а направление y — длинной оси молекулы нафталина.

** В известной нам литературе сведения о поляризации электронных переходов в фульвене отсутствуют. Указанная поляризация полос наблюдается для циклопентадиена (14) и циклопентадиенона (15).

*** Запрещенный переход, отвечающий двум сериям полос: серии слабых полос с моментом перехода, ориентированным параллельно оси y, и серии более интенсивных полос с моментом перехода, ориентированным параллельно оси x (16).

(рис. 1, II). Характер спектра поглощения показывает, что полосы аценафтилена с максимумами при 231 и 324 мμ в изооктане представляют собой смещенные полосы аценафтена 228 и 290 мμ (рис. 1), т. е. являются фактически смещенными за счет сопряжения с двойной связью β- и p-полосами молекулы нафталина (переходы 1B_v и 1L_a бензоидного типа по номенклатуре Платта (9)).

Сопоставление спектра аценафтилена в парах и в растворе показывает, что максимумы при 324 и 340 мμ представляют собой компоненты колебательной структуры одной и той же полосы поглощения, а именно p-полосы. Это указывает на ошибочность выводы работ (10, 11), в которых эти максимумы относят к двум различным электронным переходам.

Полосы поглощения, наблюдающиеся для аценафтилена в областях 240—280 и 360—500 мμ отсутствуют в спектре аценафтена, а также в спектрах алкил- и винилзамещенных нафталина (12). Эти полосы своей формой, колебательной структурой и расположением напоминают полосы фульвеновой сопряженной системы, обладающей в аценафтилене определенной независимостью от остальной части молекулы. Об этом свидетельствует отсутствие сдвига полос поглощения по сравнению со спектром 6,6-диметилфульвена (рис. 1). Интенсивность первой фульвеновой полосы ($\lambda_{\max}$ 360 мμ, lg ε 2,44) в аценафтилене одинакова с 6,6-диметилфульвеном, однако интенсивность второй полосы ($\lambda_{\max}$ 266 мμ, lg ε 3,34) значительно ниже (для 6,6-диметилфульвена $\lambda_{\max}$ 266 мμ, lg ε 4,24).

Нафталиновая хромофорная система в аценафтилене испытывает существенные изменения по сравнению с аценафтенем. За счет сопряжения с двойной связью для p -полосы наблюдается bathochromный сдвиг равный 34 м μ , а для β -полосы 3 м μ . Нафталиновая α -полоса (переход в состояние 1L_b бензоидного типа ⁽⁹⁾) в спектре аценафтилена не проявляется и, по-видимому, закрыта p -полосой, испытывающей при увеличении длины сопряженной системы значительно больший сдвиг, чем α -полоса. Если принять во внимание, что поведение α -полосы поглощения обычно сходно с поведением β -полосы, то можно ожидать, что начало этой полосы находится при длине волны ~ 326 м μ .

В табл. 1 сопоставлены характеристики полос поглощения рассматриваемых соединений, дано отнесение полос в спектре аценафтилена и указана поляризация электронных переходов в исходных хромофорных системах. Эта поляризация полос, за исключением второй и третьей полос (бензоидные α - и p -полосы), совпадает с поляризацией полос, установленной при квантовохимическом рассмотрении у.-ф. спектра аценафтилена методом «молекулы в молекулах» ⁽¹³⁾. Следует отметить, что в цитируемой работе расчет был построен исходя из нафталинового и этиленового фрагментов молекулы.

Проведенное исследование позволяет сделать вывод, что в области 185—500 м μ спектр поглощения аценафтилена может быть представлен как сумма почти независимых хромофорных систем — фульвеновой (полосы с максимумами 360, 266 и ~ 190 м μ) и нафталиновой (максимумы 326, 324 и 231 м μ). Отсюда следует, что молекула аценафтилена также может быть отнесена к соединениям с квазиавтономными хромофорными группировками атомов. Интерпретация этого интересного явления в настоящее время отсутствует. Однако можно думать, что полосы, наблюдаемые в спектре поглощения аценафтилена, должны определенным образом коррелировать с электронными переходами между орбиталями, энергия и форма которых сходны с соответствующими характеристиками аналогичных орбиталей в исходных автономных хромофорных системах.

Авторы выражают признательность И. Н. Маркевич за любезное предоставление образцов аценафтена и аценафтилена, В. С. Шмарлину за предоставление 6,6-диметилфульвена, Е. Е. Миллиареси за полезное обсуждение результатов настоящей работы.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 V 1973

Научно-исследовательский институт
мономеров для синтетического каучука
Ярославль

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Е. Миллиареси, В. В. Ефремов, В. А. Измаильский, ДАН, **179**, 349 (1968).
- ² Е. Е. Миллиареси, В. Е. Ручкин, ДАН, **198**, 108 (1971).
- ³ В. Е. Ручкин, Е. Е. Миллиареси, ЖОХ, **42**, 2725 (1972).
- ⁴ Е. Е. Миллиареси, В. Е. Ручкин и др., ДАН, **205**, 353 (1972).
- ⁵ R. A. Morton, W. F. Earlam, J. Chem. Soc., **1941**, 159.
- ⁶ J. A. Barltrop, K. J. Morgan, J. Chem. Soc., **1956**, 4245.
- ⁷ М. В. Лосева, Б. М. Болотини др., ЖФХ, **46**, 294 (1972).
- ⁸ М. В. Лосева, Б. М. Болотини др., ЖФХ, **46**, 2195 (1972).
- ⁹ J. Platt, J. Chem. Phys., **17**, 484 (1949).
- ¹⁰ J. Michl, R. Zahradnik, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **31**, 2259 (1966).
- ¹¹ E. Heilbronner, J. P. Weber et al., Theoret. chim. acta, **6**, 141 (1966).
- ¹² R. A. Friedel, M. Orchin, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, N. Y.—London, 1951, p. 205, 229.
- ¹³ G. Favini, A. Gamba, M. Simonetta, Theoret. chim. acta, **13**, 175 (1969).
- ¹⁴ R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., **7**, 121 (1939).
- ¹⁵ E. N. Garbisch, R. F. Sprecher, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3434 (1966).
- ¹⁶ Р. Н. Нурмухаметов, Поглощение и люминесценция ароматических соединений, М., 1971, стр. 63, 71.