

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ПОЛЯРИЗАЦИЮ
ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В НАФТАЛИНЕ

К. Р. Попов и Л. В. Смирнов

Методом дихроизма исследована зависимость направлений моментов электронных переходов от положения заместителя в молекулах оксизамещенных нафталина.

Важнейшей характеристикой электронных переходов наряду с энергией и интенсивностью является их поляризация, т. е. ориентация моментов электронных переходов в молекуле.

Известно, что присоединение заместителей, содержащих неподеленные пары электронов, к молекулам ароматических углеводородов может резко изменять энергию и интенсивность их электронных переходов. При этом влияние заместителя существенно зависит от его положения в молекуле. Однако влияние таких заместителей на поляризацию электронных переходов исследовано недостаточно.

В последнее время опубликованы результаты квантомеханических расчетов электронных спектров производных нафталина, в которых определялась ориентация моментов переходов [1, 2]. Было показано, что поляризация длинноволновых $\pi \rightarrow \pi$ синглетных переходов резко меняется при переходе заместителя из α - в β -положение.

В настоящей работе эти результаты подвергнуты экспериментальной проверке методом дихроизма.

Спектр поглощения незамещенного нафталина в ближней ультрафиолетовой области состоит из трех широких полос, связанных с 1L_b ($\lambda=320-290$ нм), 1L_a ($\lambda=290-250$ нм) и 1B_b ($\lambda=240-210$ нм) синглетными $\pi \rightarrow \pi$ -электронными переходами [3]. Поляризация этих переходов определена теоретически [4] и экспериментально [5, 6]. Все переходы лежат в молекулярной плоскости. 1L_b - и 1B_b -переходы направлены вдоль длинной оси симметрии молекулы X, а переход 1L_a перпендикулярен этой оси. Присоединение электронодонорного заместителя приводит к усилению интенсивности 1L_b -полосы вследствие снижения симметрии молекулы и к смещению полос, зависящему от положения заместителя. Замещение в α -положении вызывает батохромный сдвиг полос 1L_a и 1B_b , а β -замещению соответствует батохромный сдвиг полосы 1L_b [7].

В настоящей работе исследован дихроизм слоя частично ориентированных молекул α - и β -нафтола, внедренных в растянутые пленки поливинилового спирта (ПВС). Методика одноосной ориентации описана раньше [6]. Измеренные спектры для двух компонент поляризованного света (с электрическим вектором, параллельным и перпендикулярным оси растяжения пленки) и спектральный ход дихроизма, рассчитанный по формуле

$$d = \frac{D_{\parallel} - D_{\perp}}{D_{\parallel} + D_{\perp}} \quad (1)$$

приведены на рис. 1 и 2. Относительная степень растяжения пленок — от 3.5 до 5. Максимальные значения дихроизма для длин волн, соответствующих чисто электронным переходам, приведены в таблице.

В приближении линейного осциллятора дихроизм слоя частично ориентированных молекул зависит от степени их ориентации и от поляризации электронных переходов. Обозначив через c ось, которой внедренная молекула ориентируется в направлении растяжения пленки, можно охарактеризовать среднюю степень ориентации внедренных молекул величиной $\overline{\cos^2 \theta}$, где θ — угол между молекулярной осью c и осью растяжения пленки. Для изотропного распределения молекул $\overline{\cos^2 \theta} = \frac{1}{3}$. С увеличением степени растяжения пленки величина $\overline{\cos^2 \theta}$ растет до определенного предела. При иде-

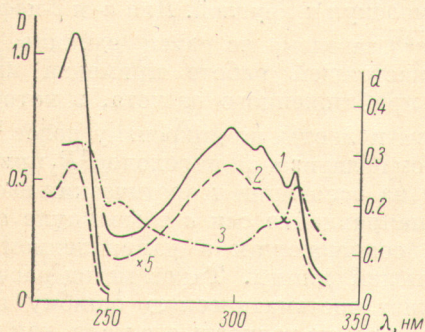


Рис. 1. Спектры поглощения и дихроизм α -нафтола.
1 — D_{\parallel} , 2 — D_{\perp} , 3 — d .

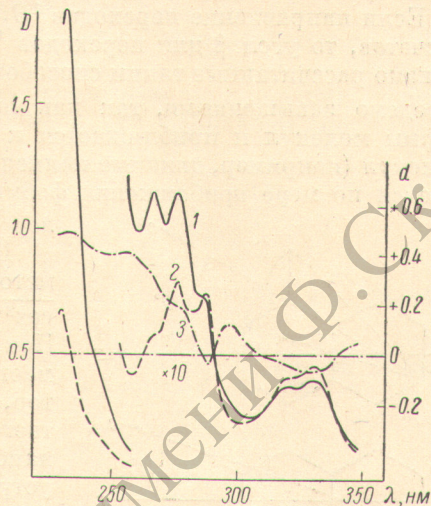


Рис. 2. Спектры поглощения и дихроизм β -нафтола.
1 — D_{\parallel} , 2 — D_{\perp} , 3 — d .

альной ориентации $\overline{\cos^2 \theta} = 1$. Направление моментов переходов в молекулах относительно оси c может быть определено углом β [8]

$$\cos^2 \beta = \frac{(3 \overline{\cos^2 \theta} - 1) + d(3 - \overline{\cos^2 \theta})}{(3 \overline{\cos^2 \theta} - 1)(3 - d)} \quad (2)$$

Положение оси c в молекулах производных нафталина зависит как от места присоединения, так и от вида заместителя. Поэтому ориентацию электронных переходов в них описывают углом φ с длинной осью симметрии x нафталинового ядра молекулы. Однозначный и независимый расчет углов φ для α - и σ -нафтолов только по экспериментальным значениям дихроизма d невозможен, так как он требует знания степени ориентации внедренных молекул и положения оси c в них, а использование формулы (2) дает два возможных значения углов β . Расчет удастся произвести лишь приближенно, с использованием дополнительных допущений и только для первых двух (1L_a и 1L_b) электронных переходов.

| Соединение | Переход | d | $\varphi_{\text{эксп.}}$ | | $\varphi_{\text{теор.}}$ | |
|------------------|-----------|-------|--------------------------|-----|--------------------------|-----|
| | | | настоящая работа | [°] | [°] | [°] |
| α -Нафтол | 1L_b | +0.24 | 173 | 173 | 180 | 173 |
| | 1L_a | +0.11 | 77 | 95 | 90 | 80 |
| | 1B_b | +0.32 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| β -Нафтол | 1L_b | -0.06 | 137 | 93 | 116 | 126 |
| | 1L_a | -0.04 | 139 | 94 | 104 | 115 |
| | 1B_b | +0.48 | 16 | 0 | 10 | 16 |

Можно пренебречь неполнотой ориентации молекул и считать, как это сделал Танизаки [9], что $\overline{\cos^2 \theta} = 1$. В этом случае, как следует из (2),

$$\overline{\cos^2 \beta} = \frac{1+d}{3-d}. \quad (3)$$

Если направление переходов 1B_b принять на основании теоретических расчетов, то угол β для переходов 1B_b даст положение оси c в молекуле. Однако рассчитанные таким способом углы φ для переходов 1L_a и 1L_b будут заведомо завышенными, так как предельное значение $\overline{\cos^2 \theta}$ зависит от формы молекул и приближается к единице только для очень вытянутых молекул (например, длинные полиены, полиазокрасители [8]). Оно уменьшается по мере приближения формы молекул к круглой. Для α - и β -нафтолов $\overline{\cos^2 \theta}$ заведомо не равен единице.

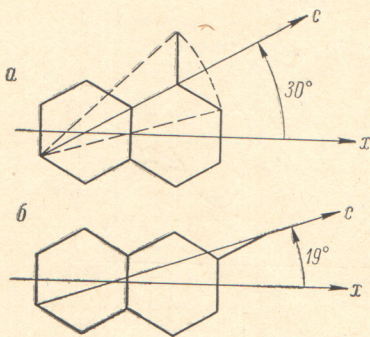


Рис. 3. Положение молекулярных осей в молекулах α - (а) и β -нафтола (б).

четам [1, 2], угол φ для перехода 1B_b равен нулю. Из рис. 3 видно, что угол 30° между осями c и x является средним и, следовательно, наиболее вероятным. Выбор корней уравнения (2) может быть произведен сравнением полученных углов φ с теоретически рассчитанными. Результаты расчета показывают, что α -замещение нафталина мало изменяет направления электронных переходов: переход 1L_a направлен под углом, близким к 77° , а переход 1L_b — 173° к оси x . Спектры поглощения α -нафтола в пленках ПВС щелочного омыления со значительным содержанием ацетата натрия имеют дополнительные полосы поглощения в областях $350 \div 330$ и $255 \div 250$ нм. Исследование их дихроизма и зависимости спектров поглощения водных растворов от pH показали, что эти полосы следует отнести к переходам 1L_a и 1B_b в ионизированных молекулах α -нафтола. Их поляризация почти не отличается от поляризации тех же переходов в нейтральных молекулах.

Согласно наиболее совершенному теоретическому расчету [2], угол φ для перехода 1B_b в молекулах β -нафтола равен 16° . Учитывая, что угол между осями c и x в них, как это следует из рис. 3, не более 19° , для упрощения расчетов принято, что ось c совпадает с направлением перехода 1B_b . При выборе корней уравнения (2) учтено, что для переходов 1L_a и 1L_b все теоретические расчеты предсказывают значения углов φ , значительно превышающие 90° . Из расчетов следует, что β -замещение в нафталине резко изменяет поляризацию электронных переходов 1L_a и 1L_b : их направления становятся почти одинаковыми и составляют угол $137 \div 139^\circ$ с осью x . Эти углы несколько больше рассчитанных теоретически (115 и 126° [2]), что может быть отчасти отнесено за счет неточной оценки положения оси c в молекуле. Следует также отметить, что сильное электронно-колебательное взаимодействие состояний 1L_a и 1B_b в β -нафтоле резко меняет значения

дихроизма в пределах полосы 1L_a и, по-видимому, искажает значение дихроизма первого колебательного максимума, соответствующего чисто электронному переходу.

Выводы

1. Поляризация электронных переходов в молекулах оксизамещенных нафталина зависит от положения заместителя.

2. При α -замещении нафталина направления электронных переходов в нем изменяются незначительно.

3. β -замещение приводит к резкому изменению поляризации переходов 1L_a и 1L_b : оба перехода направлены почти одинаково, под углом $137 \div 139^\circ$ к оси x .

Литература

- [1] K. Nishimoto. J. Phys. Chem., 67, 1443, 1963.
- [2] K. Nishimoto. Theoret. chim. Acta, 7, 207, 1967.
- [3] J. R. Platt. J. Chem. Phys., 17, 484, 1949.
- [4] R. Pariser. J. Chem. Phys., 24, 250, 1956; H. Ito, Y. Inaya. Theoret. chim. Acta, 2, 247, 1964.
- [5] D. McClure. J. Chem. Phys., 22, 1668, 1954; D. McClure, O. Schnepf. J. Chem. Phys., 23, 1575, 1955; H. Zimmerman, N. Jopp. Z. Elektrochem., 64, 1215, 1960; К. Р. Попов. Опт. и спектр., 4, 575, 1958.
- [6] К. Р. Попов. Опт. и спектр., 3, 579, 1957.
- [7] H. Baba, S. Suzuki. Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 82, 1961.
- [8] Л. В. Смирнов. Опт. и спектр., 3, 123, 1957.
- [9] Y. Tanizaki, S. Kubodera. J. Molec. Spectr., 24, 1, 1967.

Поступило в Редакцию 3 октября 1969 г.