

УДК 535.34+535.372+542.953.4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

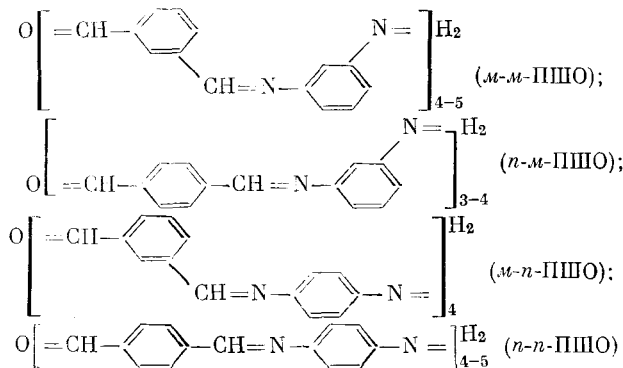
Н. А. ВАСИЛЕНКО, Р. Н. НУРМУХАМЕТОВ, А. Н. ПРАВЕДНИКОВ

ОРБИТАЛЬНАЯ ПРИРОДА ПЕРЕХОДОВ, ОТВЕТСТВЕННЫХ ЗА ДЛИННОВОЛНОВОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИЮ ПОЛИШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 23 VI 1975)

Полишиффовы основания (ПШО) привлекают внимание исследователей возможностью создания на их основе полимерных материалов, которые сочетали бы в себе свойства, характерные вообще для полимеров с сопряженными связями — повышенную термостойкость, электропроводность и фотопроводимость (^{1, 2}), — со своеобразием оптических и фотохимических свойств ароматических азометинов (³). Чисто эмпирические попытки получения таких полимеров, которые обладали бы термо- и фотохромными свойствами, присущими арилазометинам, оказались мало удачными (^{4, 5}).

Важным условием целенаправленного синтеза полимеров с сопряженными связями является знание электронного и пространственного строения их молекул. ПШО в этом отношении почти не изучены. Данная работа посвящена исследованию спектров поглощения и люминесценции полимерных аналогов N-бензальанилина:



и рассмотрению π -электронного строения этих молекул с привлечением качественных соображений теории молекулярных орбиталей.

Задача интерпретации электронных спектров полимерных соединений обычно сводится к определению хромофорной группы и идентификации электронных переходов в этой группе. Хромофорная группа устанавливается по совпадению полос электронного спектра макромолекулы с полосами низкомолекулярных модельных соединений. Для *m-m*-, *n-m*- и *m-n*-ПШО вопрос о моделях решается сравнительно просто с учетом «эффекта прерывания сопряжения» на мета-звеньях (¹). С точки зрения теории молекулярных орбиталей, это означает малое изменение верхней заполненной и нижней свободной молекулярных орбиталей при мета-замещении. Следовательно, моделями хромофорных групп этих полимеров могут служить N-бензальанилин, *n*-ксилалидинил и N,N'-дибензаль-*p*-фенилендиамин соответственно.

Рассмотрим вопрос о типах орбитальных переходов, проявляющихся в спектрах поглощения (с.п.) этих модельных соединений. Особенностью

π -системы молекулы N-бензальанилина является включение в нее трех электронов атома азота (⁶). Молекулярные орбитали, заполняемые π -электронами, целесообразно подразделить на два типа: π_k и π_l . В орбиталях π_k атом азота представлен атомной орбиталью p_π , а в π_l — l -орбиталью. Орбиталь π_k -типа охватывает всю систему конъюгированных π -связей молекулы, тогда как орбиталь π_l — лишь ее аминную часть. В соответствии с этим электронные переходы в молекуле N-бензальанилина классифицируются как $\pi_k \rightarrow \pi_k^*$ и $\pi_l \rightarrow \pi_k^*$.

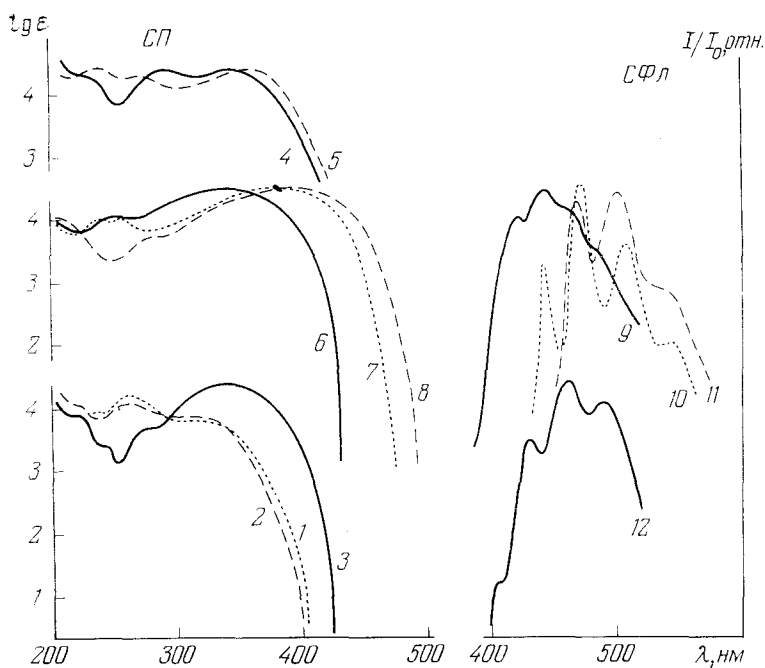


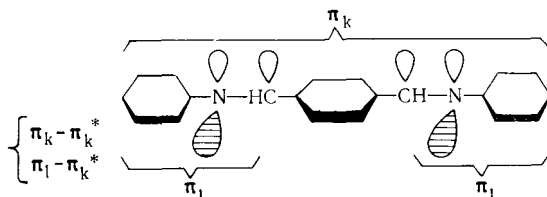
Рис. 1. Спектры поглощения при комнатной температуре растворов N-бензальанилина в циклогексане (1), этаноле (2) и конц. H_2SO_4 (3); *n*-ксилалидианила (4) и N,N'-дибензаль-*n*-фенилендиамин (5) в циклогексане; *m-m*-ППШ (6), *m-m*-ППШ (7) и *m-m*-ППШ (8) в конц. H_2SO_4 . Спектры флуоресценции при 77° K растворов *m-m*-ППШ (9), *m-m*-ППШ (10), *m-m*-ППШ (11) и N-бензальанилина (12) в конц. H_2SO_4 .

При связывании l_N -электронов арилазометинов происходит существенное изменение π -электронного строения и, соответственно, с.п. и люминесцентных свойств этих молекул. Растворы N-бензальанилина в циклогексане не люминесцируют, а его с.п. значительно отличается от спектра структурного углеводородного аналога — стилибена (⁶). Смена растворителя с циклогексанового на спиртовой сопровождается гипсохромным сдвигом длинноволнового края и увеличением интенсивности максимума длинноволновой полосы поглощения в с.п. N-бензальанилина (рис. 1). Эти изменения являются следствием частичного связывания l_N -электронов при образовании водородной связи между молекулой спирта и N-бензальанилина. Такое связывание сопровождается повышением энергии перехода $\pi_l \rightarrow \pi_k^*$ и уменьшением энергии $\pi_k \rightarrow \pi_k^*$ -перехода, что и обуславливает сложный характер изменения с.п. при переходе от неполярного к гидроксилсодержащему растворителю.

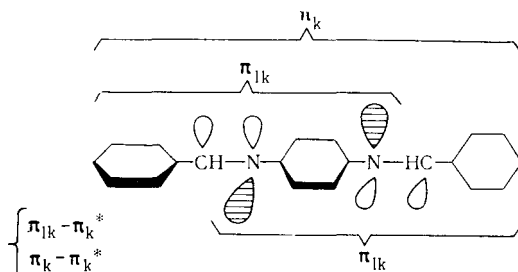
В растворе серной кислоты образуется протонированная форма ароматических азометинов, в которой l_N -электроны сильно связаны и выключены из π -системы молекулы. Сернокислые растворы арилазометинов обладают яркой флуоресценцией. Молекула протонированного N-бензальанилина копланарна и π -изоэлектронна молекуле стилибена, обладает одинаковой

с ним природой орбитальных $\pi_k - \pi_k^*$ -переходов и сходными с.п. и спектрами флуоресценции (с.ф.л.) (рис. 1).

В молекуле *n*-ксиладдианила π_k -орбиталь подобна π -орбитали дистилбензола, а π_l -орбиталь — π -орбитали анилина (здесь и далее на схемах переходы для длинноволновой полосы поглощения указаны в порядке возрастания энергии)

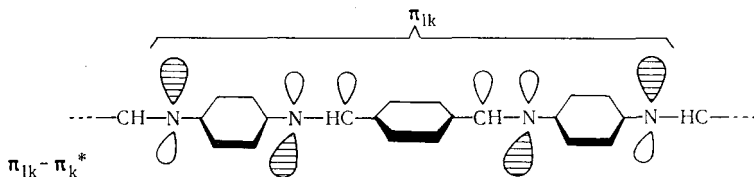


Электронное строение *N,N'*-дибензаль-*n*-фенилендиаминное — орбиталь π_{lk} подобна орбиталям в пара-аминозамещенных *N*-бензальанилина:



Порошки *m-m*-, *n-m*- и *m-n*-ПШО, как и свободные основания соответствующих модельных соединений, не обнаруживают сколь-нибудь интенсивной флуоресценции, тогда как их серпокислые растворы ярко флуоресцируют. При этом с.п. и с.ф.л. протонированных полимеров и их моделей очень сходны; из рис. 1 это можно видеть на примере *m-m*-ПШО и *N*-бензальанилина.

Порошок *n-n*-ПШО обладает яркой флуоресценцией. Его с.ф.л. имеет сложный характер: длинноволновая часть спектра с максимумом при 580 нм присутствует в с.ф.л. всех полимеров, полученных разными способами, и сохраняется при их термообработке, в то время как интенсивность коротковолновой структурной части с.ф.л. различна для разных полимеров и уменьшается после их термообработки. Строение хромофорных групп, соответствующих двум типам центров свечения, удастся определить при рассмотрении особенностей π -электронного и пространственного строения макромолекулы *n-n*-ПШО. Длинноволновая часть спектра может быть связана с переходами в хромофорной группе, соответствующей центральной части полимерной цепи:



Подтверждением этого служит сходство длинноволновой части с.ф.л. порошков полимеров с с.ф.л. порошка *n*-ксиладь-(*n*-диметиламино)-дианила (рис. 2). За коротковолновую часть с.ф.л. порошка *n-n*-ПШО ответственные, по-видимому, хромофорные группы, включающие концевые фрагменты макромолекулы $\sim\text{Ph}-\text{N}=\text{CH}-\text{Ph}-\text{CHO}$ и $\sim\text{Ph}-\text{CH}=\text{N}-\text{Ph}-\text{NH}_2$,

о чем свидетельствует сходство, например, коротковолновой части с.ф.л. порошков полимеров с с.ф.л. порошка N-бензаль-(*n*-диэтиламино)-анилина.

Подобие с.п. и с.ф.л. сернокислых растворов *n*-*n*-ПШО и N,N'-ди-(1-фенилпропаналь-2)-*n*-фенилендиамин указывает на то, что хромофором протонированной макромолекулы является часть цепи полимера, которая

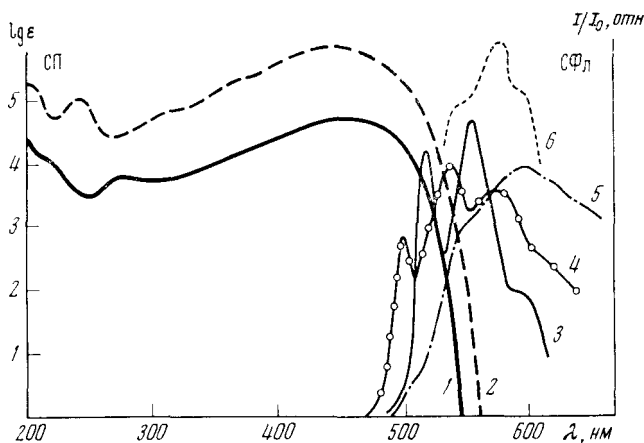


Рис. 2. Спектры поглощения при комнатной температуре растворов *n*-*n*-ПШО (1) и N,N'-ди-(1-фенилпропаналь-2)-*n*-фенилендиамин (2) в конц. H₂SO₄. Спектры флуоресценции при 77° К раствора *n*-*n*-ПШО (3) в конц. H₂SO₄ и порошков *n*-*n*-ПШО (4), прогретого до 380° *n*-*n*-ПШО (5) и *n*-ксиаль-(*n*-диметиламино)-дипила (6)

по системе π -связей примерно эквивалентна протонированной форме указанного модельного соединения (рис. 2).

Результаты исследований и интерпретации электронных спектров ПШО позволяют заключить, что полимеры по своим оптическим свойствам сходны с низкомолекулярными соединениями, моделирующими хромофорные группы макромолекулы.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
23 VI 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Берлин, М. А. Гейдерих и др., Химия полисопряженных систем, М., «Химия», 1972. ² В. С. Мыльников, Усп. хим., т. 43, 1821 (1974). ³ Сб.: Азотметилы, Изд-во РГУ, 1967. ⁴ J. J. Laverty, Z. G. Gardlund, J. Polymer Sci., Part B. Polymer Letters, v. 7, 161 (1969). ⁵ J. J. Laverty, Z. G. Gardlund, J. Polymer Sci., Part A—1, Polymer Chemistry, v. 9, 243 (1971). ⁶ Р. Н. Нурмухаметов, Поглощение и люминесценция ароматических соединений, М., «Химия», 1971.