

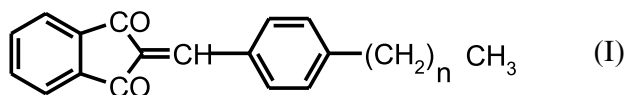
ЭФФЕКТ ВТОРИЧНОЙ ПЕРИОДИЧНОСТИ ГАЛОГЕНОВ В 2-П-ГАЛОГЕНБЕНЗИЛИДЕНИНДАНДИОНАХ-1,3

И.К. Анохина, Л.П. Залукаев, И.В. Булгаровская, В.М. Возженников

Воронежский государственный университет
Научно-исследовательский физико-химический институт им. Карпова.

Обнаружена вторичная периодичность галогенов в образовании комплексов 2-п-галоген-бензилидениндандионов-1,3 с пиромеллитовым диангидридом; в фотопроводимости этих комплексов, а также в спектрах поглощения 2-п-галогенбензилидениндандионов-1,3 в растворе.

Нами проведены многочисленные исследования в области изучения физико-химических свойств 2-п-алкилбензилидениндандионов-1,3. (I)

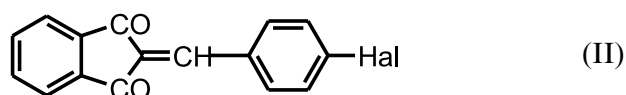


$$n = 0 \div 5$$

Для них проявляется эффект альтернации в анти-К-витаминной активности [1], оптических и электрофизических параметрах [2,3], константах скоростей некоторых реакций [1,4], растворимости в органических растворителях [5], и т. д. в зависимости от четности и нечетности n-числа метиленовых звеньев в алкильном заместителе.

Теория гомолизации, созданная Л.П. Залукаевым, позволяет объяснить природу эффекта альтернации и сделать вывод об общности вышеназванного эффекта и эффекта вторичной периодичности элементов, например, галогенов [6-8].

Поэтому представляет интерес исследование свойств 2-п-галогенбензилидениндандионов-1,3 в сопоставлении со свойствами I.



$$\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}.$$

Ценную информацию о строении II мог дать метод рентгеноструктурного анализа их монокристаллов. Однако не удалось вырастить монокристаллы II ни из растворов, ни из газовой фазы. Поэтому мы использовали возможность получения монокристаллов комплексов 2-п-Hal-БИД (II) с

хорошо известным органическим акцептором – пиромеллитовым диангидридом (ПМДА).

В спектрах диффузного отражения систем 2-п-Hal-БИД-ПМДА (рис. 1) помимо полос поглощения компонентов наблюдаются характерные полосы переноса заряда (ППЗ), располагающиеся в длинноволновой области. Спектральное положение полос существенно не изменяется для различных галогенов. Для оценки потенциалов ионизации молекул 2-п-Hal-БИД, выступающих в роли доноров, может быть использовано известное выражение для энергии переноса заряда [ПЗ] в слабых донорно-акцепторных π-комплексах:

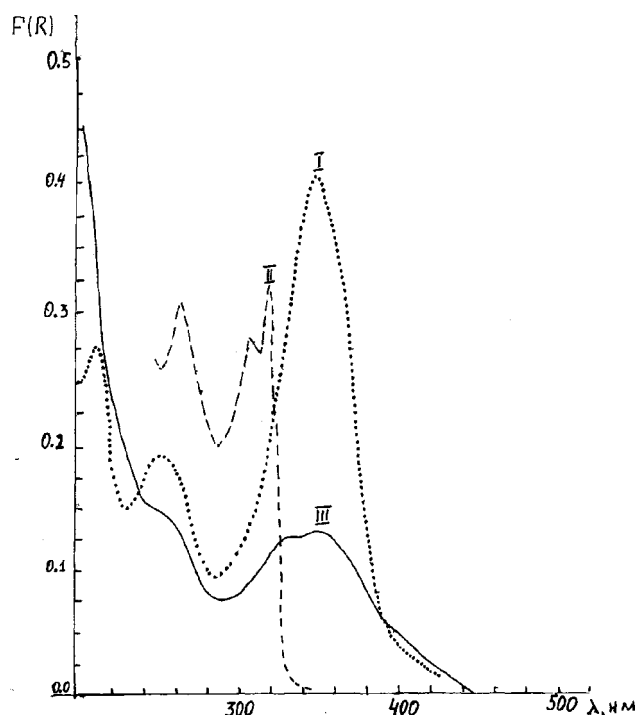


Рис. 1. Спектры диффузного отражения поликристаллических образцов комплекса 2-п-Cl-БИД-ПМДА [III] и его компонентов ПМДА [II] и 2-п-Cl-БИД [I]

$E_{ПЗ} = I_D - E_A - C,$ (1)
 где I_D – потенциал ионизации молекулы донора в кристалле комплекса, E_A – сродство к электрону молекулы акцептора в кристалле комплекса, C – энергия кулоновского взаимодействия в решетке комплекса между образовавшимся вследствие ПЗ-перехода катионом донора и анионом акцептора.

Известно, что величина $(-E_A - C)$ для комплекса ПМДА составляет 3.88 эв [9], поэтому пользуясь выражением для $E_{ПЗ}$ полосы, а также экспериментально определенными положениями ПЗ-полос, находим:

$$E_{ПЗ} = h \frac{cN}{\lambda_{\max}},$$
 (2)

где λ_{\max} – длина волны (нм), h – постоянная Планка (эрг/сек), c – скорость света (м/сек), N – число Авогадро.

Таким образом, потенциалы ионизации Hal-БИД с точностью до погрешности настоящего определения не различаются (табл. 1).

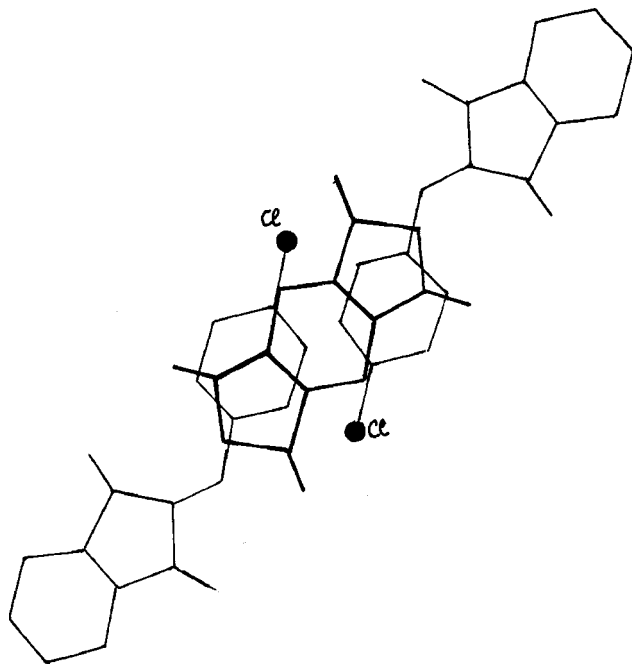


Рис. 2. Взаимная ориентация молекул компонентов в кристаллах комплекса 2-п-Cl-БИД-ПМДА

На основании рентгеноструктурного анализа установлено, что в кристаллах изученных комплексов имеются кристаллические предпосылки для межмолекулярного ПЗ. Молекула акцептора – ПМДА – в каждом из комплексов располагается между двумя молекулами 2-п-Hal-БИД, выступающими в роли доноров (рис. 2,3).

Как видно из рис.2-3, взаимная ориентация, образующих триады молекул доноров и акцепторов, в изученных комплексах несколько различна, что, по-видимому, отражает как некоторое отличие во взаимодействии π -орбиталей, так и различие в ван-дер-ваальсовом взаимодействии кристалла вследствие различия ван-дер-ваальсовых радиусов в ряду $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$.

Строение молекул 2-п-Cl-БИД и 2-п-Br-БИД приведено на рис. 4.

В отличие от плоскостного строения родственных молекул 2-(п-диметиламинобензилиден)- и 2-п-метилбензилидениндандиона-1,3 [10-14] обе молекулы неплоские. Углы между донорными и акцепторными фрагментами молекул составляют соответственно 10 и 13.5°.

Ввиду недостаточной точности определения геометрии молекул стандартные отклонения в длинах связей составили 0.01-0.02 Å, вследствие неустойчивости на воздухе кристаллов комплексов. Поэтому тонкое обсуждение особенностей их строения невозможно.

2-п-Alk-БИД не образуют комплексов с ПМДА, т. к. при их плоскостной структуре, как указано выше, больше вероятность внутримолекулярного

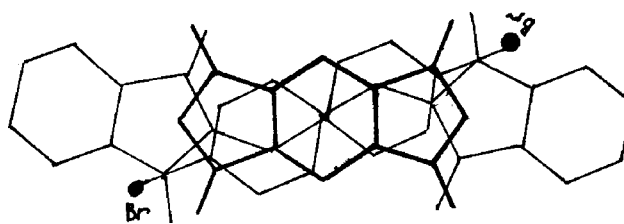


Рис. 3. Взаимная ориентация молекул компонентов в кристаллах комплекса 2-п-Br-БИД-ПМДА

Табл.1.

Потенциалы ионизации и дипольные моменты 2-п-Hal-БИД

Hal	λ_{\max} , нм	$E_{ПЗ}$, эв	I_n , эв	Дипольные моменты в бензоле (Д)
F	420	2.94	6.82 ± 0.1	1.18
Cl	410	3.01	6.76 ± 0.1	1.20
Br	428	2.88	6.89 ± 0.1	1.00
I	424	2.92	6.80 ± 0.1	0.86

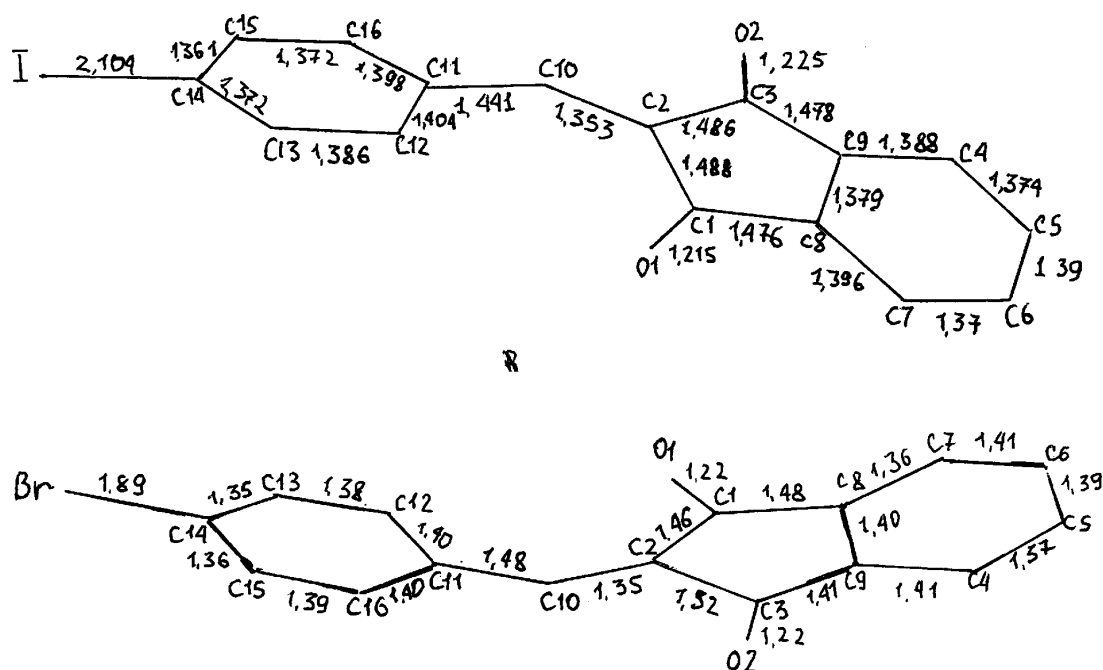


Рис. 4. Длины связей в 2-п-И-БИД и 2-п-Вг-БИД

КПЗ и, следовательно, меньше вероятность образования межмолекулярных КПЗ с ПМДА.

2-п-Нal-БИД, как показывает рентгеноструктурный анализ, не имеют плоскостной структуры, поэтому увеличивается вероятность образования межмолекулярных КПЗ с ПМДА, причем устойчивость этих комплексов будет определяться как потенциалом ионизации донора, так и рентгеноструктурными особенностями молекулы БИД.

Было установлено, что большей устойчивостью обладают комплексы ПМДА с Cl и I-БИД. Именно малая устойчивость комплексов ПМДА с F и Br-БИД не позволили провести рентгеноструктурный анализ F-производного и с меньшей точностью определить длины связи с Br-производным. Таким образом налицо вторичная периодичность в устойчивости комплексов Hal-БИД-ПМДА.

Если бы устойчивость комплексов была связана с полярными факторами – потенциалами ионизации, которые, как указано выше, приблизительно равны или дипольными моментами, равенство которых показано нами (табл. 1), то устойчивость комплексов также была бы приблизительно одинакова.

Вторичная периодичность в устойчивости комплексов, по-видимому, связанная с преобладанием энтропийного фактора в образовании этих комплексов. [6-8]

Нами изучена фоточувствительность комплексов 2-п-Нal-БИД-ПМДА в спектральном диапазоне 200-500 нм.

Максимумы квантовой эффективности наблюдаются в области полос (420 нм) с межмолекулярным переносом заряда (ПЗ). Наблюдается эффект вторичной периодичности в величинах квантовой эффективности фотопроводимости (γ , эл/фот):

$$\gamma = F = 3 \times 10^{-6}$$

$$\gamma = Cl = 1 \times 10^{-8}$$

$$\gamma = Br = 0.4 \times 10^{-3}$$

$$\gamma = I = 0.6 \times 10^{-6}$$

Большой чувствительностью обладают комплексы 2-п-Br-БИД-ПМДА и 2-п-F-БИД-ПМДА по сравнению с 2-п-Cl-БИД-ПМДА и 2-п-I-БИД-ПМДА. Поскольку максимальная фотопроводимость наблюдается в области полос с межмолекулярным ПЗ, процесс фотогенерации связан с диссоциацией возбужденных ПЗ – состоянием D^+A^- , т. е. и в возбужденном состоянии более устойчивыми будут комплексы Cl- и I- производных по сравнению с F- и Br- производными.

В работе, выполненной на кафедрах органической химии и оптики ВГУ [3], изучены спектры поглощения 2-п-Alk-БИД (I). Авторами отмечается альтернатива спектральных полос поглощения (ξ_{max}, f_n) в зависимости от четности и нечетности числа метиленовых звеньев в алкильном заместителе (n) (таб. 2), особенно четко проявляющаяся для длинноволновой полосы (ПЗ) и менее четко для коротковолновой (245 нм, $\pi - \pi^*$ переход).

В таб. 3 приведены спектральные параметры полос поглощения 2-п-Нal-БИД в этаноле.

Спектральные параметры полос поглощения при 20° для 2-п-алкил-БИД (I) [3]

n	λ_{\max} , нм	$E_{\max} \times 10^{-3}$, л·моль ⁻¹ сек ⁻¹	f_n
0	245	25.9	1.584
	354	36.4	1.517
1	245	25.28	1.571
	357	34.95	1.446
2	245	26.23	1.587
	357	37.75	1.572
3	245	27.7	1.728
	357	35.9	1.508

Спектральные параметры полос поглощения 2-п-Hal-БИД в этаноле

Hal	n*	λ_{\max} , нм	$\xi_{\max} \times 10^4$, л·моль ⁻¹ см ⁻¹	f_n
F	2	262	1.455	0.385
		344	2.798	0.623
Cl	3	264	0.860	0.139
		346	1.978	0.379
Br	4	260	2.630	0.458
		350	2.250	0.752
I	5	264	0.819	0.119
		354	1.282	0.251

n – число s-орбиталей

Из таблицы видно немонотонное изменение молярного коэффициента экстинкции ($E \times 10^4$) и f_n - силы осциллятора в ряду F, Cl, Br, I. Так Cl и I-производные имеют меньшие значения f_n , чем F и Br-производные в обеих полосах поглощения, тогда как вторичная периодичность для 2-п-Alk-БИД проявляется только для длинноволновой полосы.

Уменьшение интенсивности поглощения 2-п-Hal-БИД по сравнению с 2-п-Alk-БИД свидетельствует об ослаблении внутримолекулярного взаимодействия и увеличении вследствие этого способности к образованию межмолекулярных комплексов с ПМДА. По-видимому, именно поэтому 2-Cl- и 2-I-БИД, имеющие меньшие интенсивности поглощения, образуют более стабильные комплексы с ПМДА, чем 2-F- и 2-Br-БИД.

Таким образом в обеих сериях I и II четные гомологи имеют большие силы осцилляторов, чем нечетные. Четность и нечетность у галогенов определяется числом s-электронных пар. [8]

Поскольку эффект альтернации связан с чередованием энергии гомолизации, т.е. части свободной энергии, обусловленной нескомпенсированной энтропией, определяющим в проявлении этого эффекта является энтропийный фактор [7].

Именно поэтому эффект альтернации проявляется особенно четко при образовании как внутри-, так и межмолекулярных комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. 2-п-Alk-БИД (I) и 2-п-Hal-БИД (II) получили конденсацией 2-п-галогенбензальдегидов с индандионом-1,3 [15].

Чистота веществ контролировалась методом ТСХ.

2. Выращивание кристаллов из газовой фазы.

Метод вакуумной сублимации был применен для получения кристаллов исходных компонентов и кристаллов комплексов производных 1,3 – индандиона с пиромеллитовым диангидридом (ПМДА).

Сублимация проводилась в цилиндрической ампуле ($P=10^{-2}$ атм.), которую помещали в печь. Нагревание проводили 5-6 часов до 200 – 205°С.

3. Спектры диффузного отражения поликристаллических образцов снимали на спектрометре "Perkin-Elmer".

Тонко измельченные порошки веществ растирали с КВч. Поглощение рассчитывали в от-

носительных единицах по формуле Кубелки – Мунка [16]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad (3)$$

где R – относительное диффузное отражение.

4. Электронные спектры поглощения (ЭСП).

ЭСП растворов были сняты на спектральном комплексе КСВЧ-23 (в этаноле). Силу осцилляторов электронных переходов рассчитывали по формуле:

$$f_n = 4.32 \cdot 10^{-9} \int \epsilon(\nu) d\nu, \quad (4)$$

где ϵ – молярный коэффициент экстинкции, л·моль⁻¹·см⁻¹, ν – волновое число, см⁻¹, f_n – экспериментальное значение силы осциллятора.

Интеграл $\int \epsilon(\nu) d\nu$ рассчитывался в приближении Симпсона, используя формулу:

$$\int_{x_0}^{x_n} f(x) dx \approx \frac{h}{3} (f_0 + 4f_1 + 2f_2 + 4f_3 + 2f_4 + \dots + 2f_{n-2} + 4f_{n-1} + f_n), \quad (5)$$

где $h = \frac{x_n - x_0}{n}$, $x_n > x_0$, $n = 2, 4, 6, 8, \dots$

5. Измерение фотоэлектрических свойств.

Измерение стационарной фотопроводимости проводили в ячейках поверхностного типа на естественно ограненных кристаллах в автоматическом режиме, используя спектральный комплекс КСВЧ-23.

Величина квантовой эффективности фотопроводимости рассчитана по формуле:

$$\gamma = \frac{I_\Phi}{eSP}, \quad (6)$$

где I_Φ – фототок, e – заряд электрона, S – освещаемая поверхность, P – интенсивность падающего на образец света, отвечающая условию полного поглощения в кристалле.

6. Рентгеноструктурный анализ был проведен на автоматическом дифрактометре “SYNTEX”.

Структуры расшифрованы прямым методом по программе SHELXTL. Расчеты проводились на ЭВМ Nova – 3 в рамках кристаллографической системы Nicolet – R3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Залукаев Л.П., Анохина И.К., Аверьянова И.А. // ДАН СССР. 1968. Т.181. С. 105-106.
2. Воробьева Р.П., Залукаев Л.П., Анохина И.К. и др. // сб. «Электроника и химия в кардиологии». Воронеж: Изд-во ВГУ, 1973. С. 155-160.
3. Залукаев Л.П., Воронков М.Г., Анохина И.К. и др. // ДАН СССР. 1977. Т.233. С.117-118.
4. Залукаев Л.П., Анохина И.К., Миттов О.Н. / 1978. Т.215. С.103-105.
5. Залукаев Л.П., Анохина И.К., Манн П., Заломон В. // Деп № 617-ХП-87 в ОНИИТЭХИМ. Г.Черкассы. 129 с.
6. Залукаев Л.П. Гомолизация органических молекул. Деп № 236-ХПД-80 в ОНИИТЭХИМ. Г.Черкассы. 144 с.
7. Залукаев Л.П. Энтропийный фактор в органической химии и биологии. Деп № 438-ХП-91 в ОНИИТЭХИМ. Г.Черкассы. 129 с.
8. Залукаев Л.П. Информационный фактор в органической химии. Воронеж: Изд-во ВГУ. 68 с.
9. Stezowsh J.J., Stigleri R.-D., Karl N. // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 84. P. 162.
10. Магомедова Н.С., Звонкова З.В. // Кристаллография. 1978. Т. 33. С. 281-288.
11. Магомедова Н.С., Звонкова З.В. // Кристаллография. 1980. Т. 25. С. 1183-1187.
12. Магомедова Н.С., Нейгауз Н.Г., Новаковская Л.А. // Кристаллография. 1980. Т. 25. С. 400-402.
13. Магомедова Н.С., Колиннов О.В., Рухадзе Е.Г. // Журн. физ. хим. 1975. Т. 49. С. 1322-1323.
14. Залукаев Л.П., Игнатъев Н.А., Завалишин Е.П. // Журн. сптр. хим. 1970. Т. 13. С.745-748.
15. Арен А.К., Арен Б.Э., Ванаг Г.Я. // ДАН СССР. 1960. Т. 135. С. 320.
16. Кортом Г., Браун В., Герцог Г. // УФН. 1965. Т. 83. С. 365.