

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИЕНОВ В ЭЛЕКТРОННО- ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ

*А. Н. Никитина, Г. М. Федюнина, Л. А. Яновская,
В. А. Домбровский и В. Ф. Кучеров*

Показано, что различия в ядерных конфигурациях основного и возбужденного состояний молекул замещенных дифенилполиенов и эфиров полиеновых дикарбоновых кислот, проявляющиеся в соотношении их электронных спектров поглощения и флуоресценции, связаны с длиной полиеновой цепи и не зависят от природы концевых групп. Обнаружено, что замена двойной связи на фенильный радикал в полиеновой цепи приводит к изменению оптических характеристик соответствующих соединений и, в частности, к нарушению сопряжения в возбужденном состоянии. Наблюдается несоответствие смещений спектров поглощения и флуоресценции некоторых винилогов эфиров терефталевой кислоты и 1,4-дистирилбензола в различных растворителях, что, возможно, связано с конформационными изменениями молекул этих соединений в возбужденном состоянии. Показано также, что поляризуемость молекул некоторых неполярных полиеновых соединений увеличивается при их возбуждении в области длинноволнового электронного перехода.

В последнее время в связи с развитием фотохимических, биоэнергетических и других исследований проявляется интерес к изучению физических и химических свойств органических соединений, находящихся в электронно-возбужденном состоянии.

Для замещенных полиенов в отдельных случаях [1-7] делались некоторые выводы в отношении таких свойств. Однако систематические работы не проводились.

В настоящей работе были проведены оптические исследования различных замещенных полиенов с целью получения некоторых данных о возбужденном состоянии их молекул. Были измерены электронные спектры поглощения и флуоресценции гептановых и толуольных растворов эфиров полиеновых дикарбоновых кислот, винилогов эфиров терефталевой кислоты, 1,4-дистирилбензола, 1,4-ди-(ω -фенилбутаденил)-бензола и некоторых замещенных дифенилполиенов. Для большинства соединений определены квантовые выходы флуоресценции, вычислены силы осцилляторов длинноволновых электронных переходов, ответственных за флуоресценцию. В отдельных случаях измерена длительность флуоресценции. Для некоторых полиенов спектры поглощения и флуоресценции изучены в различных растворителях. Структурные формулы и нумерация соединений даны в подписях к рисункам и в таблице.

Некоторые из исследованных соединений синтезированы впервые. Методы синтеза и очистки даны в [8].

Описание эксперимента. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре SP-700 фирмы «Uniscam», спектры флуоресценции — на установке лабораторного изготовления на базе зеркального дифракционного монохроматора с автоматической регистрацией. Установка отградуирована в относительных энергетических единицах с помощью эталонной лампы накаливания с ультрафиолетовым окном. Квантовые выходы определялись по методу [9]. Длительность флуоресценции изме-

рялась на фазовом флуорометре [10].¹ Растворители: гептан, циклогексан, диоксан, ацетон, этанол, изопропиловый спирт, CCl_4 , бензол, толуол, диметилформамид — эталонные, особой чистоты, или специальной очистки. Концентрация растворов изменялась от $\sim 10^{-4}$ до $\sim 10^{-6}$ М/л. Учтена реабсорбция флуоресценции некоторых соединений.

Полученные результаты. На рис. 1 представлены электронные спектры поглощения и флуоресценции растворов диэтиловых

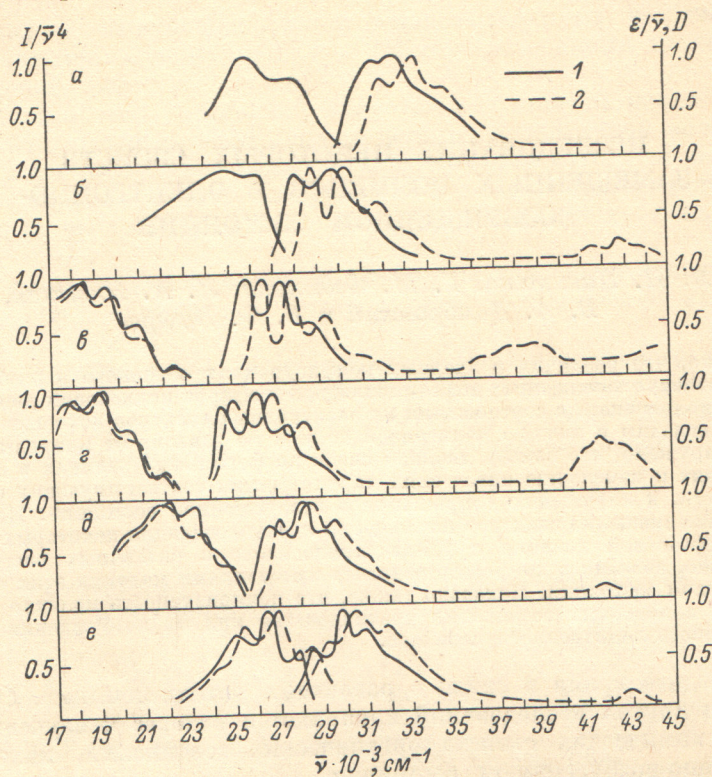


Рис. 1. Спектры поглощения и флуоресценции растворов в толуоле (1) и гептане (2).

a — I, b — II, c — III, z — IV, θ — V, e — VI, VII.
Интенсивности полос в спектрах флуоресценции растворов всех соединений в толуоле и II, V—VII, X, XI — в гептане выражены в величинах $I/\bar{\nu}^4$, нормализованных к максимальным значениям $\epsilon/\bar{\nu}$, принятым за единицу. Спектры поглощения растворов I, III, IV, VIII, IX, XII—XVII в гептане измерены без известной концентрации (из-за плохой растворимости). Интенсивность поглощения для них выражена в единицах оптической плотности (D), а флуоресценции — в $I/\bar{\nu}^4$, максимальные значения которых приняты за единицу. I — интенсивность флуоресценции в относительных энергетических единицах, ϵ — молярный десятичный коэффициент экстинкции, $\bar{\nu}$ — волновое число.

эфиров полиеновых дикарбоновых кислот (I—III) и дифенилполиенов (IV—VII) в толуоле. Для обоих классов соединений отклонение от зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции возрастает с увеличением числа сопряженных двойных связей в полиеновой цепи и практически не зависит от природы концевых групп, т. е. различия в ядерных конфигурациях основного и возбужденного состояний увеличиваются с ростом длины полиеновой цепи, независимо от характера концевых замещающих групп. Однако для исследованных нами винилогов эфиров терефталевой кислоты, у которых двойная связь в цепи заменена на фенильный радикал, эта зависимость выражена значительно слабее (рис. 2).

В ряде работ [11—14] в результате исследований спектров поглощения и флуоресценции дифенилполиенов, полифенилов и 1,4-дистирилбензола

¹ В лаборатории Л. А. Тумермана Института молекулярной биологии АН СССР.

были сделаны выводы об эквивалентности вкладов фенильного радикала и этиленовой группы в систему сопряженных двойных связей полиеновой цепи.

Из полученных нами данных (рис. 1, 2) следует, что спектры поглощения гептановых растворов 1,6-дифенилгексатриена (V) и 1,4-дистирилбензола (VIII) очень близки. Однако в спектре толуольного раствора VIII полосы поглощения расположены в более коротковолновой области, чем V. Сила осциллятора (f) длинноволнового электронного перехода V больше, чем VIII (см. таблицу).² Квантовый выход флуоресценции толуольного раствора V почти вдвое превышает значение выхода гептанового раствора. Для VIII — наоборот (см. таблицу). Спектры флуоресценции VIII смещены в более коротковолновую область по сравнению с V (рис. 1, 2). Стоксов сдвиг в спектрах гептанового раствора V больше, чем у VIII. Таким образом, замена двойной связи в полиеновой цепи на фенильный радикал изменяет оптические характеристики соответствующего

№	Соединение	B		f*	
		толуол	гептан	толуол	гептан
I	$H_5C_2COO(CH=CH)_3COOC_2H_5$	—	—	1.7	—
II	$H_5C_2COO(CH=CH)_4COOC_2H_5$	—	—	2.6	2.7
III	$H_5C_2COO(CH=CH)_5COOC_2H_5$	0.40	0.02	2.8	—
IV		0.08	0.04	3.0	—
V		0.70	0.40	2.7	3.2
VI		0.20	0.40	2.1	2.5
VII		0.20	0.40	2.1	2.5
VIII		0.40	0.80	1.5	—
IX		—	—	3.9	—
X	$H_5C_2COOCH=CH-$ $-CH=CHCOOC_2H_5$	} < 0.01	} < 0.01	1.6	1.8
XI	$H_3CCOOCH=CH-$ $-CH=CHCOOCH_3$				
XII	$H_3CCOO(CH=CH)_2-$ $-(CH=CH)_2COOCH_3$	} < 0.01	} < 0.01	1.8	—
XIII	$H_5C_2COO(CH=CH)_2-$ $-(CH=CH)_2COOC_2H_5$				
XIV		0.80	0.95	2.5	—
XV		~ 0.01	~ 0.01	2.0	—
XVI	CH_3- $-CH=C(CH_3)-CH=CH-$ $-CH=CH-$ $-Cl$	0.08	0.12	2.0	—
XVII	$Cl-$ $-CH=C(CH_3)-CH=CH-$ $-CH=CH-$ $-Cl$	0.05	0.10	2.0	—

* B — квантовый выход флуоресценции, f — сила осциллятора длинноволнового электронного перехода. Все соединения имеют полностью транс-конфигурацию.

² Вследствие плохой растворимости VIII в гептане соответствующий спектр поглощения измерялся без известной концентрации раствора и f нельзя было вычислить.

соединения. Сопоставляя спектры флуоресценции гептановых растворов V и VIII, можно сделать вывод, что она приводит к некоторому ослаблению сопряжения в возбужденном состоянии (VIII).

В работах Бахшиева [15-17] изучалось влияние межмолекулярного взаимодействия на положение электронных спектров поглощения молекул в двухкомпонентных растворах. Полное смещение («истинных») спектров поглощения или излучения при переходе от газовой фазы к раствору обуславливается межмолекулярными силами: ориентационного, индукционного, дисперсионного и поляризационного характера. Для неполярных, в частности, ароматических соединений с небольшим значением f соответствующих электронных переходов такое взаимодействие определяется главным образом дисперсионными силами и смещение спектров зависит от величины показателя преломления растворителя (n).

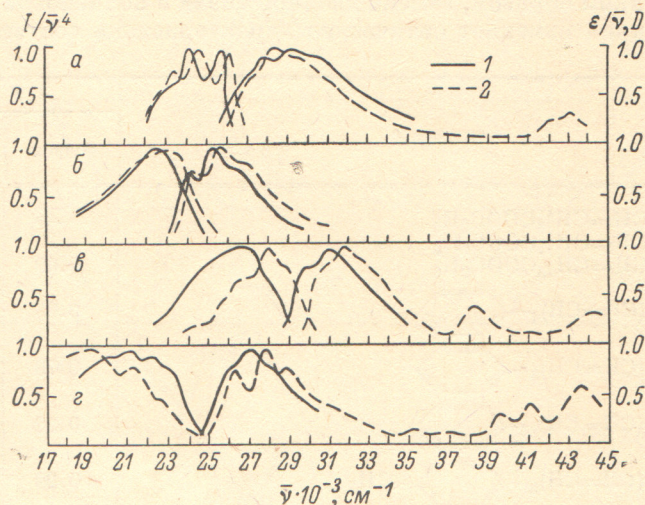


Рис. 2. Спектры поглощения и флуоресценции растворов в толуоле (1) и гептане (2).

а — VIII, б — IX, в — X, XI, г — XII, XIII.

Мы попытались установить связь между положением спектров поглощения и флуоресценции некоторых исследованных нами неполярных соединений и функций универсального взаимодействия $-\frac{n^2-1}{n^2+2}$ [17]. Спектры поглощения и флуоресценции диэтиловых эфиров дикарбоновой кислоты и дифенилполиенов (как и других классов соединений [17]) с возрастанием n растворителя смещаются в длинноволновую область. Следует отметить также, что для большинства неполярных замещенных полиенов, изученных в данной работе и в [1], наблюдается длинноволновый сдвиг областей поглощения и флуоресценции при переходе от гептановых к толуольным (и бензольным) растворам, т. е. с увеличением n . В отличие от всех этих соединений оказалось, что с возрастанием n растворителя спектры флуоресценции 1,4-дистирилбензола (VIII) смещаются в длинноволновую область, а спектры поглощения — в коротковолновую. Мы не смогли установить связь между положением полосы поглощения и значением диэлектрической постоянной (ϵ) растворителя. Следовательно, мало вероятно, чтобы такое изменение спектров было связано с возникновением дипольного момента у VIII в соответствующих средах. Возможно, что под влиянием растворителя с большим значением n образуются цисоидные формы молекулы VIII по отношению к центральному фенильному кольцу.³ Это приводит к стерическим затруднениям, обуславливаю-

³ Из [14] известно, что при фотооблучении VIII цис-цис и цис-транс формы переходят в транс-транс.

щим коротковолновое смещение спектров поглощения. Такая конформация молекул, по-видимому, присуща и возбужденному состоянию, причем независимо от среды. Вероятно, в связи с этим наблюдается различие между положением спектров флуоресценции V и VIII. Следует отметить, что спектры поглощения 1,4-ди-(ω -фенилбутadiенил)-бензола (IX), отличающегося от VIII только числом двойных связей в цепи, при переходе от гептана к толуолу смещаются в длинноволновую сторону.

Для другого класса соединений — винилогов эфиров терефталевой кислоты XII и XIII — с увеличением n растворителя спектры флуоресценции смещаются в коротковолновую сторону, а спектры поглощения, как обычно — в длинноволновую. Причем для других представителей этого ряда — X и XI, — отличающихся от XII и XIII также только числом двойных связей в полиеновой цепи, этого не наблюдается. Следовательно, такое изменение спектров нельзя объяснить взаимодействием растворителей с молекулами XII и XIII за счет наличия концевых групп RCOO—. Кроме того, наибольшее смещение происходит в случае толуольных растворов, где подобное взаимодействие почти исключено. Возможно, что и в этих случаях происходят конформационные изменения. Под влиянием среды с большим значением n в возбужденном состоянии молекул XII и XIII образуются цисоидные формы по отношению к центральному фенильному кольцу. При этом существенное значение имеет длина полиеновой цепи.

Используя полученные нами данные зависимости положения спектров неполярных соединений от $\varphi(n)$ (рис. 3), мы попытались вычислить для некоторых из них изменение поляризуемости ($\Delta\alpha$) возбужденных молекул в области длинноволнового электронного перехода по методу Бахшиева [17]. Они оказались равными для V — $\Delta\alpha = -85 \cdot 10^{-24}$ см³ ($C_3 = -6400$ см⁻¹), VI — -75 (8450) и II — -280 (-9800). Полученные значения $\Delta\alpha$, вероятно, завышены, так как довольно велики значения сил осцилляторов соответствующих электронных переходов (см. таблицу). Следовательно, велик вклад поляризационного взаимодействия (по сравнению с влиянием дисперсионных сил) и существенно различие между измеренными и «истинными» спектрами [17]. В общем все же можно сказать, что поляризуемость возбужденных молекул этих соединений в области длинноволновых электронных переходов увеличивается, а следовательно, возрастают их геометрические размеры.

Нами были исследованы также некоторые замещенные дифенилбутadiены (VII, XIV—XVII) (см. таблицу, рис. 1, 4). Наличие метильной группы в полиеновой цепи молекул XV—XVII вызывает стерические затруднения, которые в большей степени отражаются на положении спектров поглощения (коротковолновый сдвиг), чем спектров флуоресценции (рис. 4). Подобные явления были отмечены нами в [1] для замещенных гексатриенов, а также другими авторами в [5] для замещенных 1,4-дистирилбензола. В [5] предполагалось, что возбужденные молекулы этих соединений стремятся к плоскостному расположению. Весьма вероятно, что это не всегда имеет место. Квантовый выход флуоресценции (см. таблицу) оказался очень чувствительным к появлению стерических затруднений в молекулах дифенилбутadiенов. Он резко падает при переходе от XIV к XV и XVI соединениям.

В работах [1, 2] нами было обнаружено несоответствие между значениями квантовых выходов флуоресценции и длительности флуоресценции (τ) некоторых замещенных дифенилгексатриенов. При переходе от геп-

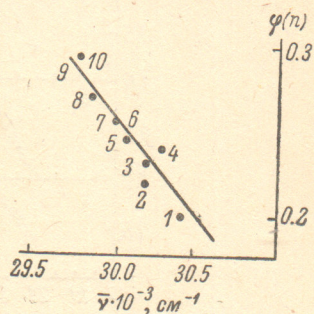


Рис. 3. Зависимость положения длинноволновой полосы поглощения VI от $\varphi(n)$.

1 — этанол, 2 — ацетон, 3 — изопропиловый спирт, 4 — н.-гептан, 5 — циклогексан, 6 — диоксан, 7 — диметилформамид, 8 — CCl₄, 9 — бензол, 10 — толуол.

тановых и ароматическим растворителям выход возрастал, а τ падала. В настоящей работе были измерены квантовые выходы флуоресценции и в некоторых случаях τ гептановых и толуольных растворов 1,4-дифенилбутадиена (VI) и его замещенных (VII, XIV, XVI), а также 1,8-дифенилоктатетраена (IV) (см. таблицу). Квантовые выходы флуоресценции гептановых растворов 1,4-дифенилбутадиена и его замещенных в отличие от замещенных гексатриенов превышают значения выходов толуольных.

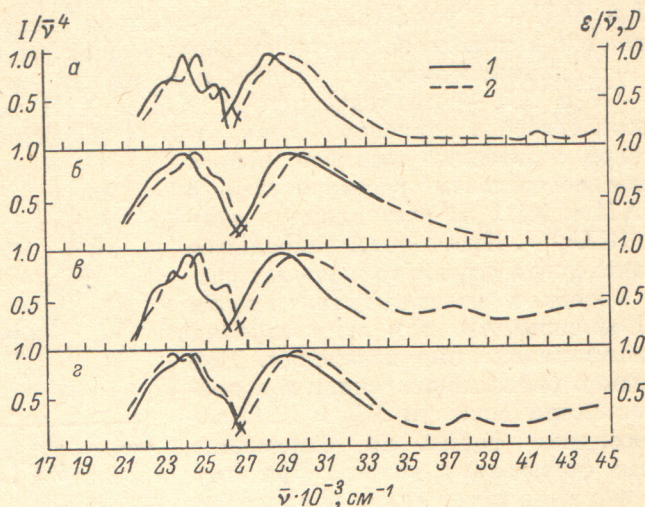


Рис. 4. Спектры поглощения и флуоресценции растворов в толуоле (1) и гептане (2).

а — XIV, б — XV, в — XVI, г — XVII.

τ этих соединений очень мала. Для 1,8-дифенилоктатетраена квантовый выход флуоресценции толуольного раствора больше гептанового, но возрастает и τ (3.7 нсек. гептанового раствора и 4.8 нсек. толуольного). Таким образом, наблюдавшееся ранее явление специфично только для ω, ω' -фенилзамещенных гексатриенов (с плоскостным расположением системы сопряженных двойных связей). Мы пытались объяснить это взаимодействием возбужденных молекул этих соединений с ароматическими растворителями. Возможно, что это также связано с конформационными изменениями молекулы в возбужденном состоянии.

В заключение мы выражаем благодарность Н. Г. Бахшиеву за ценные советы и внимание и А. В. Домбровскому за предоставление образцов XIV, XV, XVI и XVII.

Литература

- [1] А. Н. Никитина, Г. С. Тер-Саркисян, Б. М. Михайлов, Л. Е. Минченкова. *Опт. и спектр.*, 14, 655, 1963.
- [2] А. Н. Никитина, Г. С. Тер-Саркисян. *Опт. и спектр.*, 24, 473, 1968.
- [3] Т. М. Иванова, Л. А. Яновская, П. П. Шорыгин. *Опт. и спектр.*, 18, 206, 1965.
- [4] A. Heller. *J. Chem. Phys.*, 35, 980, 1961.
- [5] A. Heller. *J. Chem. Phys.*, 40, 2839, 1964.
- [6] Е. А. Андреещев, В. С. Викторова, С. Ф. Килин, Ю. П. Кушакевич, И. М. Розман. *Опт. и спектр.*, 24, 723, 1968.
- [7] Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, 13, 43, 1962.
- [8] Л. А. Яновская, В. Ф. Кучеров. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1341, 1964.
- [9] С. А. Parker, W. T. Ress. *Analyst*, 85, 587, 1961.
- [10] А. Ю. Борисов, Л. А. Тумерман. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 23, 97, 1959.
- [11] Т. Н. Болотникова, Г. В. Гобов. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 27, 683, 1963.

- [12] Г. В. Гобов, Р. Н. Нурмухаметов, Л. Л. Нагорная. Ж. физ. хим., 38, 1142, 1964.
- [13] Р. Н. Нурмухаметов, Л. А. Милешина, Л. Я. Малкес, Л. В. Шубина. Опт. и спектр., 20, 36, 1966.
- [14] Р. Н. Нурмухаметов, Л. А. Милешина, Л. Я. Малкес, Л. В. Шубина. Опт. и спектр., 20, 970, 1966.
- [15] Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 10, 717, 1961.
- [16] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин, В. С. Либов. ДАН СССР, 145, 1025, 1962.
- [17] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин, И. В. Питерская. Опт. и спектр., 24, 901, 1968.

Поступило в Редакцию 6 июля 1970 г.
