

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ БЕНЗОФЕНОНА

В. И. Мельник, Г. А. Пучковская, Н. П. Харченко и М. Т. Шпак

Изучено влияние ультрафиолетового облучения на ИК спектры поглощения и фосфоресценции растворов и кристаллов бензофенона. Установлено, что ИК-спектры поглощения растворов бензофенона в нормальных парафинах резко изменяются при облучении. Наблюдаемые изменения в спектрах связываются с фотохимическими превращениями бензофенона. Обсуждаются некоторые причины отсутствия собственной фосфоресценции в кристаллах бензофенона.

Известно, что при возбуждении бензофенона в области синглет-синглетного поглощения осуществляется почти 100% интеркомбинационная конверсия в нижайшее триплетное состояние [1]. В связи с этим бензофенон является удобным объектом для исследования процессов миграции энергии триплетного возбуждения, спектров триплет-триплетного поглощения. Это соединение широко используется как сенсibilизатор во многих фотохимических реакциях. Кроме того, сам бензофенон легко испытывает фотохимические превращения, особенно в водородосодержащих растворителях [2]. Химические механизмы этих процессов в настоящее время хорошо изучены [3, 4]. Однако в литературе, посвященной спектральным исследованиям бензофенона, вопросы образования продуктов его фотохимических реакций и их влияния на спектральные свойства основного вещества изучены недостаточно.

В данной работе проведено детальное исследование влияния ультрафиолетового облучения на спектры фосфоресценции и инфракрасного поглощения бензофенона. Совместное исследование колебательных и электронных спектров позволяет сделать некоторые выводы о природе и особенностях фосфоресценции этого соединения. Фосфоресценция весьма чувствительна к наличию малых количеств примесей или дефектов в кристаллах ($\sim 10^{-6}$). В свою очередь спектры ИК поглощения, несмотря на их несколько меньшую чувствительность, позволяют определить, какие именно функциональные группы атомов в молекуле наиболее подвержены изменениям при ультрафиолетовом облучении.

Объектами исследования являлись кристаллический бензофенон, а также его жидкие и твердые растворы в *n*-парафинах ($C_{12}H_{26}$, $C_{16}H_{34}$, $C_{18}H_{38}$).¹ Бензофенон был очищен тройной перекристаллизацией в ацетоне и зонной плавкой. Концентрация растворов составляла 1:1 и 1:5. Толщина поглощающего слоя находилась в интервале 30—100 мкм.

Облучение осуществлялось ртутно-кварцевыми лампами ДРШ-500 и ДРШ-1000. Область синглет-синглетного поглощения бензофенона выделялась с помощью фильтра ФС-1. Длительность облучения составляла от 15 мин. до 1 часа. При этом было обнаружено, что после 30—40 минут

¹ Выбор *n*-парафинов в качестве растворителей обусловлен, во-первых, слабым межмолекулярным взаимодействием между молекулами парафинов и бензофенона, во-вторых, относительной прозрачностью парафинов в исследуемой области спектра.

дальнейшее облучение различных растворов бензофенона в н.-парафинах не приводило к каким-либо новым изменениям в спектрах.

ИК спектры кристаллических образцов получены при 25°С, расплавов — при 50°С. Запись спектров проводилась на спектрометрах ИКС-12 и UR-10w. Спектры флуоресценции фотографировались при 4.2°К на спектрографе ИСП-51 с камерой с фокусным расстоянием $F=270$ мм.

На рис. 1 представлены колебательные спектры твердого раствора бензофенона в $C_{18}H_{38}$ до и после облучения. В исследуемой области 1800—700 cm^{-1} наблюдаются наиболее интенсивные полосы, характеризующие бензофенон (спектр 1). Полоса 1670 cm^{-1} обусловлена валентным коле-

УДК 541.14

ИЯ
КТРЫ

Т. Шнак

лощения и фос-
ИК-спектры по-
ются при облу-
ними превраще-
ственной фосфо-

синглет-син-
бинационная
этим бензо-
ов миграции
тного погло-
атор во мно-
легко испы-
содержащих
в настоящее
денной спек-
продуктов
ые свойства

ния ультра-
фракрасного
ательных и
о природе
флуоресценция
или дефектов
лощения, не-
определить,
е наиболее

бензофенон,
 $C_{26}H_{26}$, $C_{16}H_{34}$,
ей в ацетоне
: 1 и 4 : 5.
0—100 мкм.
ДРШ-500 и
офенона вы-
составляла
0—40 минут

ервых, слабым
бензофенона,
ласти спектра

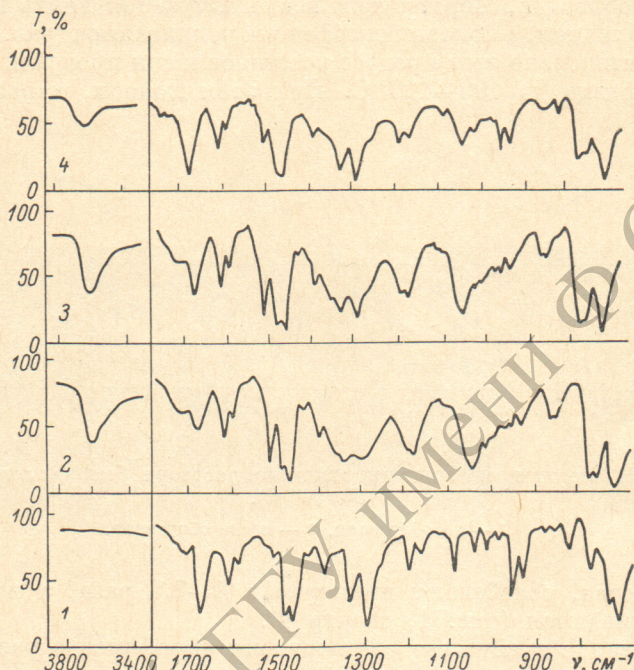


Рис. 1. ИК спектры поглощения твердого раствора бензофенона в $C_{18}H_{38}$ ($T=25^\circ C$).

1 — до облучения, 2 — сразу после облучения, 3 — через сутки после облучения, 4 — после облучения нагрет до 100°С и охлажден до 25°С.

банием группы $C=O$. Полосы 1582 и 1605 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям $C=C$ в фенильном кольце. В спектре наблюдается также целый ряд интенсивных полос 1320, 1280, 1178, 1075, 1030, 1002, 940, 920, 810, 760, 700 cm^{-1} , частоты которых хорошо согласуются с данными для чистого кристалла бензофенона. Интерпретация этих колебаний по типам связей имеется в работах [5]. Следует отметить, что большинство из них связано с деформационными колебаниями групп $C-S$ и $C-N$ фенильного кольца. Интенсивные полосы в области 1480—1470, 1380 и 720 cm^{-1} характерны для молекулы растворителя $C_{18}H_{38}$ [6].

После облучения образца ультрафиолетовым светом наблюдается резкое уменьшение интенсивности полос, характерных для бензофенона (спектр 2). В первую очередь это относится к полосам 1670 и 1280 cm^{-1} , последняя из которых обусловлена валентным антисимметричным колебанием $C-R$ в группе $R_1R_2C=O$ ($R_{1,2}$ — фенильное кольцо). Наряду с этим обнаружено появление серии новых полос: 3575, 1500, 1340, 1160, 1030, дублет 830—840 и 740 cm^{-1} . Набор этих полос может быть приписан образованию нового вещества. Причем наибольший интерес представляет широкая полоса в области 3575 cm^{-1} , которая обычно характерна для валентного колебания группы $O-H$ в мостике $H-O...N$, образованном водородной связью с аналогичной молекулой или молекулой раствори-

теля. Наличие этой полосы, а также других, перечисленных выше, может служить основанием для предположения об образовании при облучении бензофенона молекул бензпинакона, содержащих группу ОН.²

Аналогичные изменения в спектре наблюдались и для жидкого раствора бензофенона в парафине C₁₈H₃₈ при температуре 50° С. Следует лишь отметить, что повышение температуры приводит к некоторому ослаблению полосы, характерной для водородной связи, что может быть связано с более интенсивным тепловым движением молекул в жидкости и менее благоприятными условиями для образования водородной связи (рис. 2).

Интересным является факт постепенного восстановления спектров облученных образцов. Через сутки после облучения вновь появившиеся полосы ослабевают, а полосы бензофенона усиливаются (рис. 1, спектр 3). Еще более интенсивно этот процесс восстановления происходит при подогревании образца до 100—120° С. При этом полосы, характерные для

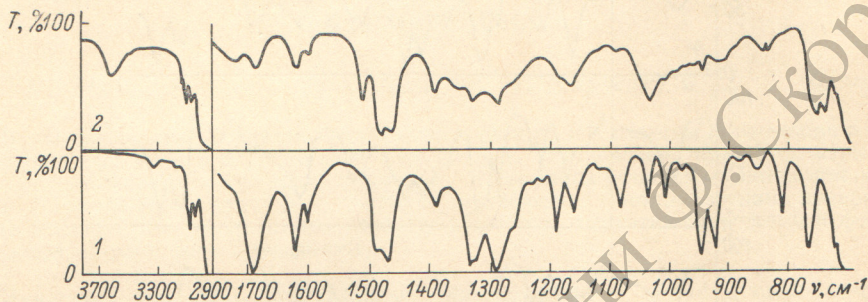


Рис. 2. ИК спектры поглощения жидкого раствора бензофенона в C₁₈H₃₈ (T=50° С).

1 — до облучения, 2 — после облучения.

нового вещества, ослабевают примерно в 2—2.5 раза, а полосы бензофенона усиливаются (рис. 1, спектр 4).

Использование в качестве растворителя парафинов с различной длиной цепи дает аналогичную картину, однако замечено, что в жидких парафинах (C₁₂H₂₆ и C₁₆H₃₄) процесс образования нового продукта происходит более интенсивно. После 15—20 мин. облучения полоса 1670 см⁻¹ исчезает почти полностью, а в растворе можно видеть выпадающие прозрачные кристаллы нового вещества, температура плавления которого составляет около 170° С.

Были проведены контрольные опыты с бензофеноном, растворенным в веществе, не содержащем водородных атомов — четыреххлористом углероде ССl₄. Облучение в течение часа не привело к каким-либо изменениям в спектре такого образца. Никаких изменений также не обнаружено в ИК спектрах поглощения, облученных ультрафиолетовым светом кристаллического и расплавленного бензофенона.

Предварительные опыты по исследованию ИК спектров кристаллического бензофенона, облученного в кювете, содержащей газообразный водород, показывает, что при этом появляются новые очень слабые полосы, интерпретация которых требует дополнительной проверки.

Большая чувствительность электронных спектров молекулярных кристаллов при низких температурах к наличию малых количеств примесей

² Известно [2], что молекулы бензофенона в возбужденном триплетном состоянии эффективно отрывают водород от водородсодержащих растворителей, давая кетильный радикал и радикал растворителя. Упрощенная схема этого процесса имеет следующий вид: возбуждение (C₆H₅)₂CO + hν → (C₆H₅)₂CO¹(nπ*), интеркомбинационная конверсия (C₆H₅)₂CO¹(nπ*) → (C₆H₅)₂CO³(nπ*), отрыв атома водорода (C₆H₅)₂CO³(nπ*) + RH → (C₆H₅)₂COH + R. Кетильные радикалы могут рекомбинировать, давая бензпинакон 2(C₆H₅)₂COH → (C₆H₅)₂C—C(C₆H₅)₂



или деф
ценции
светом.

Ране
зофено
их крис
форсцен
чисто э
триплет
казан
При
казыва

Рис. 3. С
1 — выраж

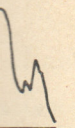
45 см⁻¹,
колебан
в спект
свнлет
обуслов
локаль
В изве
показав
в крист
гетичес
тивной

Анал
фосфоре
фосфоре
и облуч
со спек
привод
а также
повторе
начала
того, со
спектра
факты о
дляются

пе, может
облучении
2

раствора
ует лишь
лаблению
зано с бо-
нее благо-
с. 2).

спектров
звившиеся
спектр 3).
при подо-
рные для



0 v, см⁻¹

C₁₈H₃₈

сы бензо-

ичной дли-
дких пара-
происходит
см⁻¹ исче-
розрачные
составляет

творенным
хлористом
либо изме-
не обнару-
вым светом

кристалли-
образный
ые полосы,

рных кри-
в примесей

ом состоянии
вая кетиль-
а имеет сле-
комбинацион-
а водорода
ут рекомби-

или дефектов позволила нам наблюдать изменения в спектрах флюоресценции кристаллов бензофенона при облучении их ультрафиолетовым светом.

Ранее нами было показано [7], что собственную флюоресценцию бензофенона удается получить только при выращивании кристаллов путем их кристаллизации из раствора в ацетоне. Об экситонном характере флюоресценции свидетельствует наличие резонансно совпадающих полос чисто электронных переходов в спектрах флюоресценции и синглет-триплетного поглощения. Спектр флюоресценции такого кристалла показан на рис. 3 (спектр 1).

При выращивании кристаллов из расплава спектр флюоресценции оказывается параллельно смещенным в длинноволновую сторону на

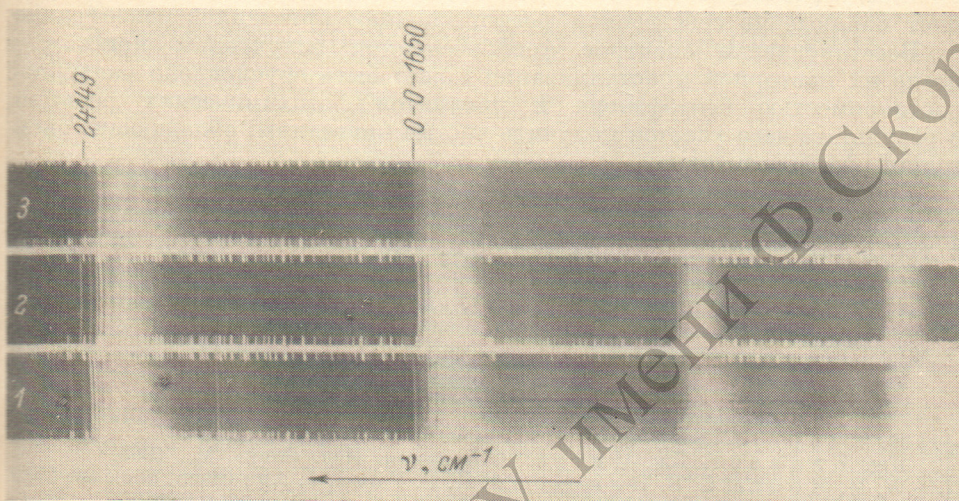


Рис. 3. Спектры флюоресценции различных кристаллов бензофенона ($T=4.2^\circ \text{K}$). 1 — выращен из раствора в ацетоне, 2 — выращен из расплава, 3 — кристалл 1 после облучения ультрафиолетовым светом.

45 см^{-1} , однако частотные интервалы соответствуют внутримолекулярным колебаниям бензофенона (спектр 2). Появление подобных серий полос в спектрах целого ряда других молекулярных кристаллов как в области синглет-синглетных, так и в области синглет-триплетных переходов обусловлено наличием в этих кристаллах дефектных, или так называемых локальных экситонных состояний, теоретически рассмотренных в [8, 9]. В известных к настоящему времени экспериментальных работах [10, 11] показано, что эти состояния возникают при искусственном внедрении в кристалл некоторых примесных молекул с таким расположением энергетических уровней, при котором примесь оказывается оптически неактивной в области соответствующего электронного перехода.

Аналогичное явление, по-видимому, имеет место при исследовании флюоресценции кристаллического бензофенона. На рис. 3 показан спектр флюоресценции кристалла бензофенона, выращенного из раствора в ацетоне и облученного ультрафиолетовым светом. При сравнении этого спектра со спектром образца, полученного из расплава 2, видно, что облучение приводит к незначительному размытию квазилинейчатых полос в спектре, а также к относительному уменьшению интенсивности колебательных повторов. Обращает на себя внимание тот существенный факт, что начала обоих спектров в точности совпадают ($\nu_{0-0}=24\,449 \text{ см}^{-1}$). Кроме того, совпадают значения частот наиболее интенсивных колебаний, в обоих спектрах одинаковый интервал периодичности, равный 1650 см^{-1} . Эти факты свидетельствуют о том, что в обоих случаях переходы осуществляются в одинаковых центрах.

Интересно отметить, что при повторной кристаллизации из раствора в ацетоне бензофенона, предварительно облученного (спектр 3), спектры флюоресценции кристаллов восстанавливаются (спектр 1).

Полученные экспериментальные факты можно объяснить, предположив, что в исходном бензофеноне благодаря его высокой фотохимической активности всегда имеется некоторое количество примеси, возможно бензпикнаона, возмущающее действие молекул которого на основной кристалл приводит к появлению дефектных состояний. Концентрация этих состояний может быть незначительной, в связи с чем они не проявляются в ИК спектрах. В спектрах флюоресценции, однако, дефектные состояния проявляются благодаря эффективной миграции энергии триплетного возбуждения от основного кристалла к дефектным уровням. Облучение кристаллов увеличивает концентрацию дефектов и, таким образом, затрудняет наблюдение собственной флюоресценции кристаллов бензофенона.

Восстановление спектров флюоресценции облученных кристаллов после их повторной кристаллизации может быть обусловлено различной растворимостью бензофенона и продуктов фотохимических реакций, в результате чего удается получить чистые кристаллы, обладающие экситонной флюоресценцией.

Проведенные исследования свидетельствуют о существенном влиянии на спектральные характеристики бензофенона продуктов, образующихся в результате фотохимических реакций. Это является одной из причин несколько отличающихся между собой экспериментальных данных по электронным спектрам бензофенона, полученных разными авторами [7, 12, 13].

Литература

- [1] Н. Турро. Молекулярная фотохимия. Изд. «Мир», М., 1967.
- [2] Дж. Калверт, Дж. Питтс. Фотохимия, Изд. «Мир», М., 1968.
- [3] W. M. Moore, G. S. Hammond, R. P. Foss. J. Am. Chem. Soc., 83, 2789, 1961.
- [4] A. Beckett, G. Porter. Trans. Farad. Soc., 59, 2038, 1963.
- [5] K. Mallikarjuna Rao, C. K. Narayanaswamy. Indian J. Pure Appl. Phys., 7, 243, 1969; 8, 100, 1970.
- [6] Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. ИЛ, М., 1963.
- [7] В. И. Мельник, М. Т. Шпак. Опт. и спектр., 29, 610, 1970.
- [8] В. И. Сугаков. Опт. и спектр., 21, 574, 1966.
- [9] И. С. Осадько. ФТТ, 11, 441, 1969.
- [10] Н. И. Остащенко. Канд. дисс., Киев, 1968.
- [11] В. И. Мельник. Канд. дисс., Киев, 1969.
- [12] S. Dush, R. M. Hochstrasser, M. Schaefer. J. Chem. Phys., 48, 646, 1968.
- [13] Y. Uda kawa, T. Azumi, M. Ito, S. Nagakura. J. Chem. Phys., 49, 3765, 1968.

Поступило в Редакцию 7 августа 1970 г.

РЕПОЗИТОРИЙ

Исс
и тетраф
фенило
димо
поглоще
чем в р
как ани
Показан
гидразин
повления
Слодные

Разр
спектра
пигмент
некотор
никающ
отрицат
ральной
в реакц
гидразин
Элек
проявля
сва. Бы
комплек
светом п
(Ну) к а
пары Ну
В пре
фотопере
физа и
работе м
ния реак
тодом о
Zn-тетра
формами
в вакуум
тив в рас
творы об
Для пре
в присут
Иллюстра
ние при
в дальне
выполнен