

ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ 77, 20 И 4° К

КВАЗИЛИНЕЙЧАТЫЕ СПЕКТРЫ ДИФЕНИЛЕНОКСИДА ПРИ 4° К

П. А. Тепляков, В. П. Гросул и Ю. Р. Редькин

В работе исследованы при температуре жидкого гелия квазилинейчатые спектры флюоресценции растворов дифениленоксида в нормальном гексане. Дан анализ колебательной структуры спектров флюоресценции и проведено отнесение по симметрии внутримолекулярных колебаний.

Введение и результаты эксперимента

Ранее [2, 5] были исследованы квазилинейчатые спектры флюоресценции дифениленоксида, флуорена и карбазола в замороженных нормальных парафинах при 77 и 20° К.

Среди различных производных дифенила дифениленоксид в н.-гексане и н.-гептане дает наиболее богатый квазилинейчатый спектр флюоресценции, что связано с дополнительным —О— кислородным мостиком, стабилизирующим плоское строение молекулы и тем самым улучшающим общую структуру спектра [2].

Кроме того, молекулы нормальных гексана и гептана по сравнению с молекулами других растворителей более соизмеримы с длиной молекулы дифениленоксида.

Таким образом, для молекулы дифениленоксида в указанных растворителях хорошо выполняются внешние (необходимые) и внутренние (дополнительные) условия появления эффекта Шпольского [1]. Поэтому имеет смысл, во-первых, использовать для дифениленоксида благоприятные условия появления эффекта Шпольского при более низкой температуре жидкого гелия 4° К.

Интерес к дифениленоксиду, во-вторых, обусловлен тем, что на основании литературных данных [3, 4] о симметрии внутренних колебаний дифениленоксида мы можем более подробно, чем раньше [5] остановиться на обсуждении полученных результатов по квазилинейчатым спектрам флюоресценции этой молекулы.

В табл. 1 приведены наиболее интенсивные частоты и интерпретация спектров флюоресценции дифениленоксида в н.-гексане при 4° К. Методика и техника эксперимента при 4° К были те же, что и при 20° К [5].

Обсуждение результатов и отнесение колебаний

Обсуждение результатов и анализ внутримолекулярных колебаний дифениленоксида мы проведем, исходя из симметрии молекул (C_{2v}), симметрии флуоресцентных (A_1) и флюоресцентных (B_1) уровней, результатов по колебательной структуре спектров флюоресценции (при 4° К), флуоресценции (при 77° К), комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения [6, 10]. Отнесение колебаний, наблюдаемых в четырех видах

Таблица 1

Начало спектров флуоресценции дифениленоксида при 4° К в н.-гексане (в обратных сантиметрах)

Номер линии	Частоты	Разности частот	Интерпретация
	24636 ср.	0—0	0—0
	24606 сл.	30	30
	24550 сл.	86	86
	24534 с.	0—0	0—0
	24504 ср.	30	30
	24474 ср.	60	60
	24440 ср.	94	94
1	24114	0—0	0—0
	24420 оч. оч. с.	120	120
2	24390 сл.	30	30
3	24325 ср.	95	95
4	24301 сл.	119	120
5	24284 сл.	136	136
6	24248 сл.	172	172
7	24200 оч. сл.	220	220
8	24164 сл.	250	250+30
9	24102 сл.	312	220+93
10	24004 сл.	424	424
11	23980 ср.	440	2×220
12	23865 сл.	555	550
13	23793 ср.	627	625
14	23760 ср.	660	660; 3×220
15	23732 ср.	668	3×220+30
16	23671 оч. с.	743	743
17	23634 сл.	780	743+30
18	23585 ср.	835	743+93
19	23568 с.	852	852
20	23537 ср.	883	852+30
21	23504 сл.	916	743+56; 743+172
22	23475 сл.	945	852+93
23	23462 сл.	958	960; 743+220
24	23408 с.	1006	1006
25	23353 с.	1067	852+220; 1070; 1006+54
26	23310 с.	1104	1104; 1070+30
27	23288 сл.	1132	1104+30
28	23272 ср.	1148	1149
29	23220 ср.	1200	110+93
30	23182 с.	1238	1240; 1006+220
31	23140 с.	1304	1304;
32	23067 сл.	1353	1350; 1304+54
33	23019 ср.	1401	1400; 130+93
34	22976 сл.	1444	1441
35	22960 сл.	1460	1240+220
36	22930 ср.	1490	1486; 2×743
37	22896 с.	1524	1524; 2×743+30; 1304+ +220
38	22864 ср.	1556	1524+30
39	22832 сл.	1588	1590
40	22817 сл.	1603	1603; 743+852
41	22780 оч. оч. с.	1640	1640
42	22748 с.	1672	1640+30; 1442+220
43	22717 сл.	1703	1640+54; 2×852
44	22685 ср.	1735	1640+93; 1524+220
45	22652 сл. дв.	1768	1640+120
46	22604 оч. сл.	1816	1640+172
47	22558 с. ш.	1862	1640+220
48	22528 сл.	1892	1640+220+30
49	22470 ср. ш.	1950	1640+220+93

Таблица 2
Активность колебаний в спектрах

Тип симметрии	КР	ИК	Спектры флуоресценции (A_1)	Спектр фосфоресценции (B_1)	Дифениленоксид
A_1	+	+	+	+	20
A_2	+	—	—	+	9
B_1	+	+	+	+	19
B_2	+	+	+	—	9
Дифениленоксид	57	48	38	48	—

Таблица 3
Отнесение колебаний дифениленоксида

№ п. л.	Дифениленоксид				Тип симметрии	Дифенил [7, 8]	Дифенилен [4, 9]
	ИК, см ⁻¹	Фосфоресценция 4° К, см ⁻¹	Флуоресценция 77° К, см ⁻¹	КР, см ⁻¹			
1	—	220 с.	220 сл.	—	a_1 {	193 (B_{3u}) 2.110 (a_1)	—
2	—	275 сл.	—	294 сл.	b_2 {	241 (B_{2g}) 286 (a_{1g})	—
3	—	424 сл.	424 сл.	424 оч. сл.	a_2	405 (B_{3g})	408 (B_{1u})
4	557 с.	555 сл.	555 сл.	555 сл.	b_2	513 (B_{2g})	504 (B_{1u})
5	626 сл.	625 сл.	620 сл.	—	b_1 {	610 (B_{1g}) 614 (B_{2u})	611 (B_{1g}) 609 (B_{2u})
6	—	743 оч. с.	745 с.	743 оч. с.	a_1	734 (a_{1g})	733 (B_{3u})
7	847 оч. с.	850 оч. с.	845 с.	845 ср.	a_1	858 (B_{3g})	833 (a_{1g})
8	950 сл.	960 сл.	—	—	a_2 b_2 }	985 (B_{3g})	970 (B_{2g})
9	—	1006 с.	1007 оч. с.	997 оч. с.	a_1	997 (a_{1g})	1003 (B_{2u})
10	1017 ср.	—	—	—	a_1	1024 (a_{1g})	1034 (B_{3u})
11	—	1070 сл.	—	—	b_1	1079 (B_{1g})	1072 (B_{2u})
12	1106 с.	1104 ср.	—	1101 сл.	b_1	1087 (B_{1g})	1121 (B_{1g})
13	1142 ср.	1148 ср.	—	1147 сл.	a_1	1179 (B_{1g})	1145 (a_{1g})
14	1187 оч. с.	1200 ср.	—	1193 сл.	a_1	1176 (B_{2u}) 1198 (a_{1g}) (B_{3u})	—
15	1236 ср.	1240 с.	1240 с.	1239 с.	a_1	1198 (a_{1g})	1220 (B_{1g})
16	1312 с.	1304 оч. с.	1310 сл.	1304 оч. с.	a_1	1300 (B_{1g})	1307 (a_{1g})
17	1343 сл.	1348 с.	—	1343 ср.	a_1 (b_1) }	1342 (B_{3u})	1336 (B_{1g})
18	—	1400 с.	—	—	a_1	1376 (a_{1g})	1379 (a_{1g})
19	1438 оч. с.	1442 ср.	—	1440 сл.	b_1 {	1445 (B_{2u}) 1472 (B_{1u})	1416 (B_{2u})
20	1483 сл.	1486 с.	1483 сл.	1484 сл.	a_1	1505 (B_{3u})	—
21	—	1524 ср.	—	—	a_1	1589 (a_{1g})	1560 (a_{1g})
22	1595 ср.	1590 сл.	—	1592 ср.	b_1	1591 (B_{2u})	1573 (B_{2u})
23	—	1603 ср.	1600 с.	—	a_1	1596 (B_{3u})	1601 (B_{3u})
24	—	1640 оч. с.	1630 ср.	1630 оч. с.	a_1	1623 (a_{1g})	—

спектров дифениленоксида, будет проведено путем сравнения с расчетными колебаниями дифенила [7, 8] и дифенилена [4, 9, 10]. Корреляция между неприводимыми представлениями точечных групп симметрии D_{2h} (дифенил, дифенилен) и C_{2v} (их производные) имеет вид

$$D_{2h}: \underbrace{A_{1g}, B_{3u}}_{A_1}; \underbrace{B_{1g}, B_{2u}}_{B_1}; \underbrace{B_{2g}, B_{1u}}_{B_2}; \underbrace{B_{3g}, A_{1u}}_{A_2}$$

$$C_{2v}: A_1; B_1; B_2; A_2$$

Активность колебаний и максимальное число разрешенных колебаний в различных спектрах показаны в табл. 2

В табл. 3 проведено отнесение колебаний дифениленоксида, коррелируемых с колебаниями дифенила и дифенилена.

Рассмотрим представленное в табл. 3 отнесение 24 колебаний по типам симметрии в порядке возрастания величины колебаний.

1. Сильное и весьма активное в спектрах флуоресценции и фосфоресценции колебание 220 см^{-1} должно быть полносимметричным.
2. Слабое колебание 275 см^{-1} при корреляции с колебанием дифенила 241 см^{-1} типа b_{2g} (или 267 см^{-1} в спектре КР типа b_{2g}) приводит для группы C_{2v} к колебанию b_2 , запрещенному в спектрах фосфоресценции.
3. Слабое колебание 424 см^{-1} дифениленоксида из-за его отсутствия в ИК спектрах поглощения отнесено к типу симметрии a_2 . Такое отнесение коррелируется с колебанием дифенила $405 (B_{3g})$.
- 4, 5. Слабое колебание 555 см^{-1} при сравнении с колебанием дифенила $513 (B_{2g})$ и дифенила $-504 (B_{1u})$ отнесено к типу b_2 , а такое же по интенсивности колебание 625 см^{-1} , коррелируемое с колебанием дифенилена $610 (B_{1g})$ и $614 (B_{2u})$, отнесено к типу b_1 .
- 6, 7. 740 и 845 см^{-1} полносимметричные колебания.
8. Частота 960 см^{-1} слабой интенсивности допускает тройное толкование: во-первых, как слабое и запрещенное в спектрах фосфоресценции колебание типа b_2 ; во-вторых, как запрещенное в ИК спектрах колебание типа a_2 ; в-третьих, как составное колебание $740 + 220 = 960 \text{ см}^{-1}$.
- 9, 10. Два близких полносимметричных колебания углеродного скелета 1005 и 1018 см^{-1} .
11. Частота 1070 см^{-1} слабой интенсивности, наблюдаемая только в спектрах фосфоресценции, интерпретирована двояко: как составная полносимметричная частота $845 + 220$ и как колебание типа b_1 , запрещенное и экспериментально не наблюдаемое в спектрах флуоресценции.
12. Колебание 1105 см^{-1} , аналогично колебанию дифенила $1121 (B_{1g})$ и отсутствующее в спектрах флуоресценции, отнесено к типу b_1 .
13. Колебание 1150 см^{-1} можно отнести к типу b_1 (по корреляции с дифенилом) и a_1 (по корреляции с дифениленом).
- 14, 15, 16. Далее следуют три полносимметричных колебания 1190 , 1240 и 1305 см^{-1} . Колебания 1190 и 1305 см^{-1} в соответствии с работами [7, 11] мы интерпретируем для данных трех молекул как деформационное (1190 см^{-1}) и валентное (1305 см^{-1}) колебания межкольцевой связи и заместителей в пятичленном кольце этой связи. Наличие этих колебаний в спектрах дифениленоксида говорит о том, что данные колебания (1190 и 1305 см^{-1}) не всегда связаны с метиленовой группой [11].
17. Сильное колебание $1355 (1347) \text{ см}^{-1}$, отсутствующее в спектрах флуоресценции, по условиям корреляции может иметь симметрию a_1 или b_1 . Для фенантрена аналогичное колебание 1347 см^{-1} является полносимметричным.
18. Колебание 1400 см^{-1} не связано с метиленовой группой [11] и представляет собой полносимметричное колебание мостика межфенильной связи, не содержащего заместителя (гетероатома или метиленовой группы).
- 19, 22. Колебания 1445 и 1592 см^{-1} по условиям корреляции отнесены к типу симметрии b_1 .
- 20, 21, 23, 24. Колебания 1484 , 1524 , 1600 и 1630 см^{-1} являются полносимметричными.

Проведенный анализ и отнесение колебаний показали, что в спектрах люминесценции дифениленоксида наиболее активны полносимметричные колебания и разрешенные правилами отбора некоторые неполносимметричные колебания типа B_1 (для фосфоресценции) и A_2 (для флуоресценции).

В изученных спектрах обнаружено одно слабое колебание типа a_2 (424 см^{-1}).

В спектре флуоресценции дифениленоксида установлено одно запрещенное колебание (424 см^{-1} , a_2), а в спектре фосфоресценции по два таких запрещенных колебания: 275 и 555 см^{-1} типа B_2 .

О причинах появления в спектрах люминесценции запрещенных колебаний говорилось в работах [9, 12]. Важно отметить, что подавляющее большинство внутренних колебаний, наблюдаемых в квазилинейчатых спектрах фосфоресценции и флуоресценции производных дифенила (дифенилена), принадлежит валентным и деформационным колебаниям бензольного и дифенильного колец и лишь два колебания (1190, 1305 см^{-1}) возникают с участием замещающих групп (CH_2 , NH , O).

С другой стороны, благодаря наличию заместителей во втором мостике мы получаем квазилинейчатые спектры люминесценции (спектры дифенила и дифенилена в замороженных нормальных парафинах не имеют тонкой структуры) с богатой колебательной структурой, по которой можно изучать большинство колебаний остова молекул дифенила и дифенилена.

В заключение будет весьма интересно сопоставить наше отнесение и отнесение авторов работы [3] колебаний дифениленоксида, произведенное ими не по спектрам люминесценции, а на основании колебательных спектров.

Согласно нашему отнесению, колебания дифениленоксида по типам симметрии определяются следующим образом: a_1 — 220 с., 740 ор. с., 845 с., 960 сл., 1005 с., 1018 ср., 1150 ср., 1190 ср., 1240 с., 1305 с., 1347 ср., 1400 ср., 1484 ср., 1524 ср., 1500 о. с.; b_1 — 625 сл., 1105 сл., 1445 ср., 1592 ср.; b_2 — 275 сл., 424 сл., 525 сл. Отнесение показало полную идентичность отнесения для большинства полносимметричных и неплоских колебаний, а также для многих плоских неполносимметричных колебаний типа b_1 . Из 23 колебаний лишь для четырех колебаний 1630, 1190, 1005 и 1445 см^{-1} имеются расхождения: нами три первых колебания отнесены к типу симметрии a_1 , а авторами [3] — к типу b_1 . Учитывая, что рядом с тремя последними колебаниями 1190, 1005, 1445 см^{-1} имеются в работе [3] близкие полносимметричные колебания 1183, 1012 см^{-1} и колебание 1452 см^{-1} типа b_1 , мы не видим в этом расхождении большой ошибки. Основной недостаток нашего отнесения, повидимому, связан с неоднозначностью отнесения некоторых колебаний, но неоднозначности имеют место и при непосредственных поляризационных измерениях различными авторами одних и тех же колебаний, например, кристаллов аценафтена: 465 (B_1), 740 (B_2), 1148 (a_2), 1470 (B_2), по данным работы [13], и 457 (a_1), 745 (B_1), 1145 (a_1), 1502 (a_1), по данным работы [14].

Литература

- [1] Э. В. Шпольский. Усп. физ. наук, 77, 32, 1962; 80, 255, 1963; 71, 215, 1960.
- [2] П. А. Тепляков, В. В. Трусов. Опт. и спектр., 18, 63, 1965.
- [3] D. Gisele. Canad. J. Chem., 44, 3073, 1966.
- [4] В. И. Михайленко. Вопросы радиофизики и спектроскопии, вып. 4, 164, 1970.
- [5] П. А. Тепляков, В. И. Мельник, В. И. Михайленко, В. В. Трусов. Опт. и спектр., 22, 57, 1967.
- [6] И. Д. Палькевич, В. П. Гросул. Вопросы радиофизики и спектроскопии, вып. 4, 187, 1970.
- [7] М. А. Ковнер. Докт. дисс., Минск, 1957.
- [8] Г. В. Перегудов. Канд. дисс., М., 1960.
- [9] В. И. Михайленко. Канд. дисс., Одесса, 1967.
- [10] И. Д. Палькевич, В. П. Гросул, В. И. Михайленко, П. А. Тепляков. Спектроскопия атомов и молекул, 356. Киев, 1969.
- [11] G. W. Scherf, R. K. Group. Canad. J. Chem., 38, 697, 1960; 39, 656, 1961.
- [12] В. И. Михайленко, П. А. Тепляков. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 159, 1968.
- [13] J. S. Brinen, D. D. Rosenbrook, R. C. Hirt. J. Phys. Chem., 67, 2651, 1963.
- [14] L. Colombo. J. Chem. Phys., 39, 1942, 1963.

Поступило в Редакцию 16 февраля 1971 г.