

ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫХ АЦЕНАФТЕНА

II. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И ПОГЛОЩЕНИЯ

Ю. Р. Редькин, В. И. Михайленко и П. А. Тепляков

Проведен анализ колебательной структуры квазилинейчатых спектров флуоресценции и поглощения *n*-гексановых растворов некоторых моно- и полигалогензамещенных аценафтена при 77° К. Теоретико-групповое рассмотрение спектров показывает, что в результате усиления спин-орбитального взаимодействия, обусловленного тяжелым атомом галогена, к возбужденному синглетному состоянию B_2 примешиваются триплетные состояния с другой симметрией, в результате чего в спектре флуоресценции галогенаценафтенных проявляется ряд новых колебаний, отсутствующих в аналогичном спектре незамещенного аценафтена.

При химическом замещении галогеном происходит не только сдвиг частоты чисто электронного перехода и изменение интенсивности электронно-колебательных полос, но и изменение колебательной структуры спектров люминесценции и поглощения. Как правило, в электронно-колебательных спектрах замещенных какой-либо молекулы наряду с колебательными частотами исходной молекулы проявляются новые колебания, вызванные возмущающим действием заместителя. Например, спектр флуоресценции галогеннафталинов [1-4] можно представить как наложение двух подспектров: подспектр I, почти полностью совпадающий со спектром флуоресценции незамещенного нафталина, и подспектр II, интерпретация которого требует учета влияния атома галогена, примешивающего к триплетному состоянию нафталина синглетные $S_{\pi\pi^*}$ и $S_{\sigma\sigma^*}$.

В настоящей работе рассмотрены некоторые особенности колебательной структуры квазилинейчатых спектров флуоресценции и поглощения *n*-гексановых растворов галогенаценафтенных при 77° К. Методика эксперимента такая же, как и в предыдущей работе [5].

Вибрационный анализ квазилинейчатых спектров флуоресценции и поглощения галогенаценафтенных показывает, что наряду с колебательными частотами аценафтена в спектрах его галогенпроизводных становятся активными новые колебания, появление которых обусловлено возмущающим действием галогена. Другими словами, спектры флуоресценции (или поглощения) галогенпроизводных аценафтена по аналогии со спектрами флуоресценции галогеннафталинов можно представить как сумму двух подспектров: спектр аценафтена (I) и спектр, обусловленный возмущающим действием галогена, (II).

Следует при этом отметить, что в отличие от галогеннафталинов, для которых подспектры I и II подобны и практически не зависят от тяжелого атома, колебательная структура спектров флуоресценции и поглощения галогенаценафтенных существенно зависит от массы галогена. Как видно из табл. 1, где показаны колебательные частоты подспектра I для 3- и 5-галогенаценафтенных, число колебаний рассматриваемого подспектра с ростом массы галогена сначала возрастает, а затем при переходе к иоду

резко уменьшается. Наибольшее число колебательных частот подспектра I проявляется при введении хлора в 3-е или 5-е положения. Все колебательные частоты подспектра I являются полносимметричными колебаниями аценафтена.

Таблица 1

Колебательные частоты, проявляющиеся в спектре флуоресценции аценафтена [°], и их активность в подспектре I галогенаценафтен

Аценафтен C _{2v}	Симметрия (C _{2v})	Положение и тип заместителя							
		3F	3Cl	3Br	3I	5F	5Cl	5Br	5I
417	a ₁	—	427	—	395	—	430	—	—
464	a ₁	490	—	—	—	450	462	485	—
543	a ₁	—	555	550	—	—	543	—	—
636	a ₁	—	630	630	—	610	610	—	—
1042	a ₁	—	1045	1054	—	1080	1055	1047	1011
1415	a ₁	1410	—	—	—	—	1423	—	—
1435	a ₁	1425	1425	1425	—	1460	—	—	—
1608	a ₁	1607	1590	1603	—	1606	1605	—	1610

В подспектре II следует различать две группы колебаний: колебания связи углерод—галоген и колебания углеродного скелета аценафтена. Если учесть, что в спектрах флуоресценции и поглощения ароматических соединений проявляются в основном колебания углеродного скелета, то

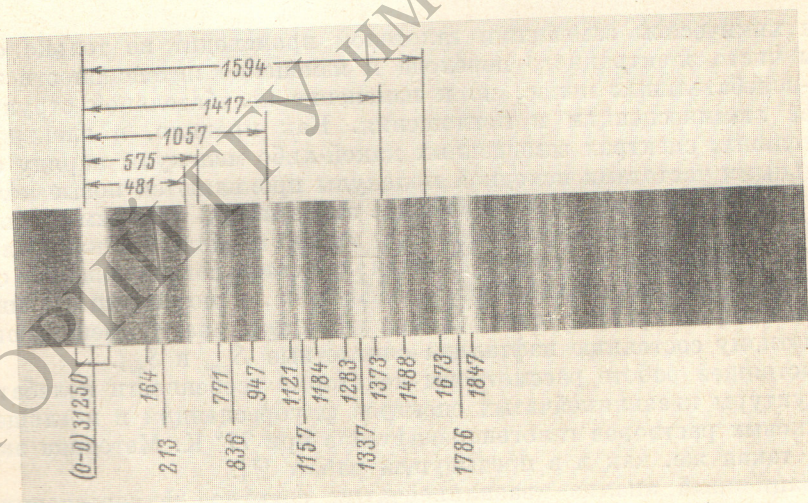


Рис. 1. Спектр флуоресценции 1,1',2,2'-тетрафтораценафтена в н-гексане при 77° К.

можно считать, что колебания галогена в таких спектрах либо отсутствуют, либо представлены небольшим набором. К колебаниям галогена можно отнести низкочастотные колебания $\nu < 160 \text{ см}^{-1}$, проявляющиеся в спектрах поглощения и флуоресценции некоторых дигалогенаценафтен (рис. 1). Аналогичную природу имеют, по-видимому, также колебания 360 см^{-1} 5-Cl и 350 см^{-1} 5-Br-аценафтена, которые отсутствуют в колебательном спектре аценафтена (табл. 2). Выделить другие колебания галогена представляется затруднительным по двум причинам: во-первых, вследствие большой массы галогена колебания связи C-Hal попадают в интервал колебаний углеродного скелета и, во-вторых, в ароматических углеводородах колебания галогена не являются локализованными, так как

изменение координаты галогена вызывает в той или иной мере изменение всех связей и углов. Например, колебания 418 и 702 см⁻¹ моноклорбензола [7] можно трактовать как растяжение связи С—Сl или как колебания углеродного скелета Q (С—С) или γ (ССС).

Ввиду близости строения аценафтена и его галогенпроизводных можно считать, что колебания углеродного скелета малочувствительны к замещению и практически не изменяются по своей величине. Поэтому к таким колебаниям можно отнести те колебания, величины которых в ряду F-, Cl-, Br-, J-аценафтенев остаются более или менее постоянными. В табл. 2 приведено сопоставление колебательных частот аценафтена (проявляющихся в спектрах инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния, но неактивных в спектре флуоресценции) с колебательными частотами его галогенпроизводных, активных в соответствующих спектрах флуоресценции (подспектр II). Из приведенной таблицы видно, что, во-первых, величины колебательных частот аценафтена практически не изменяются при замещении галогеном, и, во-вторых, в подспектре II активны в основном неполносимметричные колебания. Появление неполносимметричных колебаний нельзя объяснить одним лишь понижением симметрии молекулы при замещении, в связи с чем снимается запрет по симметрии для некоторых электронно-колебательных переходов. Убедительным подтверждением этому является спектр флуоресценции 1,1',2,2'-тетрафтораценафтена (рис. 1), который принадлежит к той же точечной группе симметрии C_{2v} , что и аценафтен. Указанный спектр насчитывает около 50 линий и интерпретируется с помощью следующих колебательных частот (большинство из которых также активны в ИК спектрах поглощения):

Таблица 2

Колебательные частоты, проявляющиеся в подспектре II флуоресценции галогенаценафтенев

Аценафтен [8]	3F	3Cl	3Br	3J	5F	5Cl	5Br *	5J
234, b_1	271	230	230	235	260	260	255	235
—	—	—	—	—	—	360	350	—
743, b_1	740	725	—	—	746	740	710 (740)	—
835, b_1	815	825	832	884	840	830	845 (833)	883
940, b_1	—	940	—	—	—	915	(890)	—
1159, b_1	1100	1154	1150	—	—	1160	—	—
1221, a_1	1220	1240	1245	1213	1235	—	1270	1213
1310, a_1	1312	—	—	1390	1313	1352	—	1330
1502, a_1	—	—	—	1510	—	1555	1553	1510
1770, b_2	—	1750	1754	—	—	—	—	1763

* В скобках указаны колебательные частоты, наиболее активные в ИК спектре поглощения [12].

подспектр I: 481 (464 a_1), 575 (543, a_1), 1057 (1042, a_1), 1417 (1415, a_1), 1594 (1608, a_1), см⁻¹;

подспектр II: 164 (186, b_1), 213 (234, b_1), 771 (775, b_1), 836 (835, b_1), 947 (940, b_1), 1121 (1152, b_1), 1184 (1176, a_1), 1283 (1254, a_1), 1337 (1310, a_1), 1373 (1365, b_1), 1488 (1445, b_1), 1673 (1673, b_2), 1786 (1770, b_2), см⁻¹.

В скобках указаны колебательные частоты аценафтена [8]. Из сопоставления колебательных частот аценафтена и 1,1',2,2'-тетрафтораценафтена видно, что (как и в случае 3- и 5-галогенаценафтенев) в подспектре II активны в основном колебания, относящиеся к типу симметрии b_1 .

Для выяснения причин появления в спектре флуоресценции 1,1',2,2'-тетрафтораценафтена неполносимметричных колебаний установим прежде всего тип симметрии первого возбужденного синглетного состояния данной молекулы. π -Электронная система рассматриваемой молекулы охватывает только нафталиновое ядро, поэтому можно считать, что природа первого перехода S_1-S_0 данной молекулы такая же, как и у нафталина.

Об этом свидетельствует также близость частот переходов S_1-S_0 рассматриваемых молекул: у нафталина $\nu(S_1-S_0)=31\,731\text{ см}^{-1}$ (флуоресценция в н.-пентане [9]), у 1,1', 2,2'-тетрафтораценафта $\nu(S_1-S_0)=31\,387\text{ см}^{-1}$ (флуоресценция в н.-гексане, $T=77^\circ\text{ К}$). У нафталина флуоресцентное состояние принадлежит к типу симметрии B_{3u} с поляризацией перехода вдоль длинной оси молекулы [10]. Пользуясь таблицами корреляций между точечными группами D_{2h} и C_{2v} , легко установить, что возбужденное синглетное состояние 1,1', 2,2'-тетрафтораценафта преобразуется по неприводимому представлению B_2 , следовательно, в спектре флуоресценции рассматриваемого соединения разрешены колебания типа b_2 , a_2 и a_1 , а колебания, относящиеся к типу симметрии b_1 , запрещены.

Тот факт, что в спектре флуоресценции 1,1', 2,2'-тетрафтораценафта колебания типа b_1 все же проявляются, но отсутствуют в аналогичном спектре аценафта, позволяет заключить, что введение тяжелых атомов в молекулу аценафта увеличивает спин-орбитальное взаимодействие, вследствие чего к первому возбужденному синглетному состоянию примешиваются состояния другой симметрии. Для нахождения этих состояний воспользуемся методом возмущений. Рассматривая спин-орбитальное взаимодействие как возмущение, волновую функцию возмущенного синглетного состояния 1,1', 2,2'-тетрафтораценафта можно представить в виде

$$\Psi(S_1) = \psi(s_1) + \sum_l b_l \psi(t_l),$$

где

$$b_l = \frac{\langle s_1 | H_{s_0} | t_l \rangle}{E(S_1) - E(t_l)}.$$

Здесь $\psi(t_l)$ — волновая функция l -го триплетного состояния, а H_{s_0} — оператор спин-орбитального взаимодействия. Матричный элемент дипольного момента перехода $S_1 \rightarrow S_0$ равен

$$M(S_1 \rightarrow S_0) = \langle S_1 | \mu | S_0 \rangle = \langle s_1 | \mu | s_0 \rangle + \sum_k b_{k0} \langle s_1 | \mu | t_k \rangle + \sum_l b_l \langle t_l | \mu | s_0 \rangle + \sum_{k,l} b_l b_{k0} \langle t_l | \mu | t_k \rangle, \quad (1)$$

где

$$b_{k0} = \frac{\langle s_0 | H_{s_0} | t_k \rangle}{E(S_0) - E(t_k)}.$$

Вследствие запрета по спину второе и третье слагаемые в (1) равны нулю, поэтому

$$M(S_1 \rightarrow S_0) = \langle s_1 | \mu | s_0 \rangle + \sum_{k,l} b_l b_{k0} \langle t_l | \mu | t_k \rangle. \quad (2)$$

Для того чтобы последнее слагаемое в (2) не равнялось нулю, необходимо одновременное выполнение двух условий: $b_{k0} \neq 0$, $b_l \neq 0$. Учитывая, что оператор спин-орбитального взаимодействия преобразуется как вращение

$$\Gamma(H_{s_0}) = A_2 + B_1 + B_2,$$

и замечая, что $\Gamma(S_0) = A_1$, $\Gamma(S_1) = B_2$, легко показать, что указанные выше условия выполняются, если

$$\Gamma(t_k) = A_2 + B_1 + B_2, \quad (3)$$

$$\Gamma(t_l) = A_2 + B_1 + A_1. \quad (4)$$

Таким образом, спин-орбитальное взаимодействие примешивает к основному синглетному состоянию триплетные состояния типов симметрии A_2 , B_1 и B_2 , а к первому возбужденному синглетному состоянию — триплеты A_2 , B_1 и A_1 .

Первый возбужденный триплетный уровень нафталина относится к типу симметрии B_{1u} , причем безвибрационный переход $T \rightarrow S_0$ поляризован перпендикулярно плоскости молекулы. У аценафта соответствующий

щий уровень относится к типу симметрии B_1 с той же поляризацией перехода в основное состояние, что и у нафталина. Можно предположить, что поскольку триплетный уровень B_1 расположен вблизи синглетного уровня B_2 , то смещение волновых функций этих состояний наиболее существенно. Другими словами, матричный элемент спин-орбитального взаимодействия

$$b_{11} = \frac{\langle s_1 | H_{so} | t_1 \rangle}{E(S_1) - E(t_1)}$$

значительно превышает все другие элементы. Вследствие эффективного примешивания триплетного состояния 3B_1 к первому возбужденному синглетному состоянию 1B_2 в подспектре II 1,1',2,2'-тетрафтораценафтена и других галогенаценафтен наиболее активно проявляются те колебания аценафтена, которые относятся к типу симметрии B_1 .

При переходе от аценафтена к его галогензамещенным вследствие смешивания триплетных и синглетных состояний происходит также перераспределение интенсивностей некоторых колебательных частот в спектре флуоресценции. Распределение интенсивности колебательных частот показано на рис. 2, где представлен участок спектра флуоресценции 3-F-, 3-Cl-, 3-Br- и 3-I-аценафтен в интервале частот от 0 до 1610 см^{-1} . Наиболее резкие изменения в интенсивности испытывает частота 1435 см^{-1} : в спектре флуоресценции аценафтена она является очень слабой по интенсивности, в то время как в аналогичном спектре 3-F-аценафтена (1425 см^{-1}) она является очень

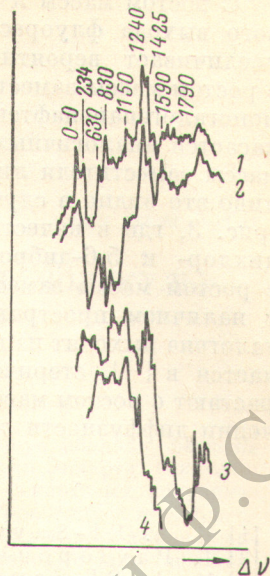


Рис. 2. Микрофотограммы спектров флуоресценции 3-НаI-аценафтен в н.-гексане. 1—3-F-, 2—3-Cl-, 3—3-Br-, 4—3-I-аценафтен.

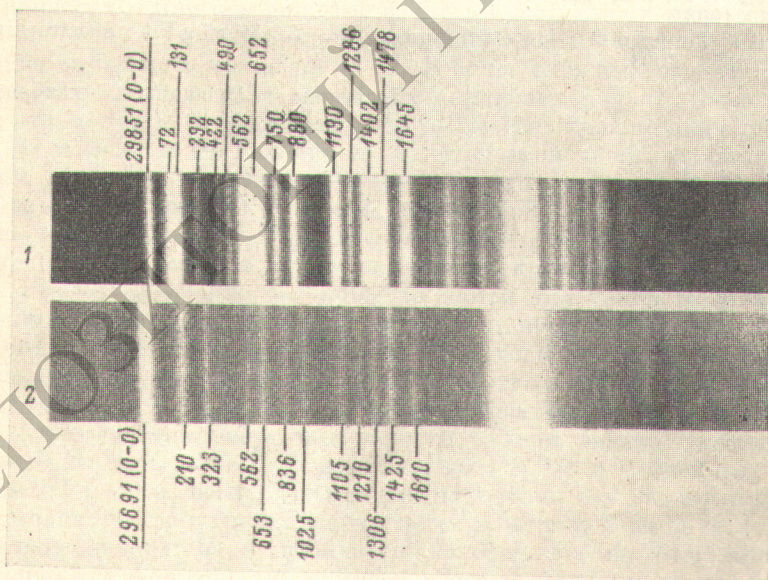


Рис. 3. Спектры флуоресценции 5,6-ди-Cl-аценафтена (1) и 5,6-ди-Br-аценафтена (2).

сильной. С увеличением массы галогена интенсивность этого колебания в спектре флуоресценции галогенаценафтен уменьшается, а у 3-I-

аценафтена оно вообще отсутствует. Аналогичные изменения спектров происходят и при введении заместителя в 5-е положение.

С ростом массы и числа заместителей происходит уменьшение квантового выхода флуоресценции, так как спин-орбитальное взаимодействие увеличивает вероятность синглет-триплетной конверсии. Кроме того, с ростом массы заместителя линии спектров флуоресценции и поглощения моногалогенаценафтен, как правило, становятся более резкими. Что же касается аналогичных спектров дигалогенаценафтен, то здесь с ростом массы заместителя линии становятся более диффузными. Особенно отчетливо это видно в случае, если галогены введены в 5-е и 6-е положения, (рис. 3, где в качестве примера приведены спектры флуоресценции 5,6-дихлор- и 5,6-дибромаценафтен). Увеличение диффузности спектров с ростом массы заместителей в 5,6-дигалогенаценафтенах можно связать с наличием пространственных затруднений, вследствие которых атомы галогена выходят из плоскости скелета молекулы (\sim на 2° [11]). Как отмечается в [11], стерические затруднения у 5,6-дигалогенаценафтен возрастают с ростом массы галогена, что и проявляется спектрально в увеличении диффузности линий спектров флуоресценции.

Литература

- [1] M. A. El-Sayed, T. Pavlououlos, J. Chem. Phys., 39, 1899, 1963.
- [2] T. Pavlououlos, M. A. El-Sayed, J. Chem. Phys., 41, 1082, 1964.
- [3] M. A. El-Sayed, J. Chem. Phys., 43, 2864, 1965.
- [4] X. И. Мамедов, И. К. Насибов, Э. Н. Ниязова. Опт. и спектр., 25, 689, 1968.
- [5] Ю. Р. Редькин, В. И. Михайленко, П. А. Тепляков. Опт. и спектр., 38, 60, 1975.
- [6] В. И. Михайленко, П. А. Тепляков. Опт. и спектр., 22, 48, 1967.
- [7] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. Изд. «Наука», М., 1970.
- [8] A. Вее, R. A. Kudd, T. N. Misra. Spectrochim. Acta, 25-A, 1815, 1969.
- [9] Т. Н. Болотникова. Опт. и спектр., 7, 44, 1959.
- [10] D. S. McClure. J. Chem. Phys., 22, 1667, 1954; 24, 1, 1956.
- [11] Р. Л. Авоян, Ю. Т. Стручков. Ж. структ. химии, 2, 719, 1961; 4, 631, 1963.
- [12] R. D. Topsom, J. Vaughan, G. J. Wright. Spectrochim. Acta, 19, 1859, 1963.

Поступило в Редакцию 24 ноября 1973 г.