

## ЭЛЕКТРОННЫЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ С БИФЕНИЛЬНОЙ ОСНОВОЙ.

### IV. СИСТЕМАТИКА ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

*К. Р. Попов, Л. В. Смирнов,  
В. Л. Гребнева и Л. А. Нахимовская*

По спектральному ходу дихроизма молекул флуорена, карбазола, дибензофурана и дибензотиофена, внедренных в растянутые пленки поливинилового спирта, определена поляризация электронных переходов в их спектрах поглощения. Путем сопоставления поляризации, положения, интенсивности и последовательности электронных переходов в молекулах с бифенильной основой выделены однотипные переходы и прослежена связь между ними.

В первой части работы<sup>[1]</sup> методом дихроизма были определены направления моментов электронных переходов в молекулах флуорена, дибензофурана и карбазола, являющихся членами ряда с общим строением



где атом или группа атомов  $X = \text{CH}_2$ , O, NH, S,  $\text{CH}=\text{CH}$  служит мостиком между центрами 2 и 2' бифенильной основы. Исследованные молекулы внедрялись в пленки поливинилбутираля (ПВБ). Были выявлены однотипные электронные переходы и на этой основе было высказано предположение о существовании двух скрытых электронных переходов в спектре поглощения фенантрена. Экспериментальные исследования фенантрена<sup>[2-4]</sup> подтвердили наличие по крайней мере одного из них.

Однако в растянутых пленках ПВБ достигается лишь незначительная степень ориентации молекул. Развитие экспериментальной методики позволило внедрить молекулы флуорена, дибензофурана и карбазола, а также не исследованного ранее дибензотиофена в пленки поливинилового спирта (ПВС). Это дало возможность увеличить степень ориентации молекул в 4-5 раз и получить высокие значения измеренного дихроизма. Повышение степени ориентации имеет важное значение, так как позволяет увеличить точность расчета дихроизма в областях, где полосы поглощения перекрыты, и о поляризации их электронных переходов можно судить лишь по небольшому изгибу кривой спектрального хода дихроизма. Результаты измерений дихроизма для молекул флуорена ( $X = \text{CH}_2$ ), дибензофурана ( $X = 0$ ), карбазола ( $X = \text{NH}$ ) и дибензотиофена ( $X = \text{S}$ ) в пленках ПВС, а также недавно опубликованные результаты измерений дихроизма фенантрена ( $X = \text{CH}=\text{CH}$ ) в пленках ПВС<sup>[4]</sup> и полиэтилена<sup>[3]</sup> вместе с экспериментальными данными, полученными другими методами, позволяют построить полную классификацию электронных переходов в молекулах с бифенильной основой. Молекулы дифенила не содержат мостика между центрами 2 и 2' и в растворах не являются плоскими<sup>[5]</sup>. Тем не менее их электронные переходы прослеживаются в молекулах исследуемого ряда и поэтому включены в общую схему. Необходимость такой классифи-

кации обусловлена еще и тем, что в недавно опубликованной работе [4] при сопоставлении электронных переходов в молекулах флуорена, карбазола и фенантрена допущены грубые ошибки. Они связаны, по-видимому, с тем, что из-за малой оптической плотности исследованного образца первый (самый длинноволновый) электронный переход в молекуле фенантрена ( $\lambda_{\max}$  346 нм) не был замечен. Это привело к ошибочной систематике всех других электронных переходов.

### Экспериментальная часть

Пленки ПВС окрашивались растворами исследованных соединений. При растяжении пленок внедренные молекулы ориентируются длинной осью  $x$  вдоль оси растяжения пленок. Толщина растянутых пленок 40 мкм, степень растяжения 4 раза. С помощью спектрофотометра СФ-4 с двупреломляющей кальцитовой призмой измерены их спектры поглощения в поляризованном свете с электрическим вектором, параллельным ( $D_{\parallel}$ ) и перпендикулярным ( $D_{\perp}$ ) направлению растяжения, а также спектральный ход дихроизма

$$d = \frac{D_{\parallel} - D_{\perp}}{D_{\parallel} + D_{\perp}}.$$

Все исследованные молекулы имеют плоское (или почти плоское) строение и симметрию  $C_{2v}$ . Разрешенные  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы в таких молекулах происходят в молекулярной плоскости  $xz$  и могут быть направлены либо вдоль длинной оси молекулы  $x$  (продольные  $A_1 \rightarrow B_2$ -переходы), либо вдоль короткой оси  $z$  (поперечные  $A_1 \rightarrow A_1$ -переходы). Неперекрывающиеся полосы, связанные с  $A_1 \rightarrow A_1$ -переходами, должны иметь отрицательный дихроизм, а связанные с  $A_1 \rightarrow B_2$ -переходами — положительный. Измеренные спектры представлены на рис. 1—4.

### Обсуждение экспериментальных результатов

1. Флуорен. Анализ спектрального хода дихроизма (рис. 1) показывает, что II и III электронные переходы флуорена поляризованы вдоль длинной оси молекулы  $x$ . Резкое понижение величины дихроизма при переходе к полосе поглощения IV перехода приводит к выводу, что он поляризован поперечно вдоль оси  $z$ .

2. Дибензофуран. Спектральный ход дихроизма (рис. 2) позволяет надежно выявить и определить поляризацию четырех электронных переходов. Переходы II и III направлены вдоль длинной оси  $x$ . Очень слабый I переход почти полностью скрыт под полосой II перехода, однако его положение точно определяется по спектральному ходу дихроизма, принимающего отрицательные значения, что указывает на поляризацию I перехода по короткой оси  $z$ . Переход IV также направлен по оси  $z$ .

3. Карбазол. В молекулах карбазола II, III и V электронные переходы поляризованы вдоль длинной оси молекулы  $x$  (рис. 3). В полосе поглощения I перехода наблюдается колебательная структура. Дихроизм первого максимума, соответствующего чисто электронному переходу, отрицателен. Следовательно, I переход поляризован вдоль короткой оси  $z$ . Понижение дихроизма в области частично перекрытой полосы IV перехода указывает на его поперечную поляризацию (вдоль оси  $z$ ). Как показывают измерения дихроизма в [1, 4], поляризация VI перехода также поперечная. Исследование спектров поглощения монокристаллов [6] позволило выявить поляризацию еще одного электронного перехода при 175 нм. Он направлен вдоль длинной оси  $x$ .

4. Дибензотиофен. Дихроизм дибензотиофена исследован впервые (рис. 4). Его спектр похож на спектр карбазола и содержит те же полосы поглощения. Первая, самая длинноволновая полоса, как и в спектрах карбазола и фенантрена, имеет колебательную структуру. Первый

максимум ( $\lambda_{\text{max}}$  324 нм), соответствующий 0—0-переходу, имеет отрицательный дихроизм, что указывает на поперечную поляризацию электронного перехода (вдоль оси  $z$ ). Переходы II и III, соответствующие полосам поглощения с  $\lambda_{\text{max}}$  при 286 и 263 нм (в пленке ПВС), поляризованы продольно (по оси  $x$ ). Как и в карбазоле, в полосе 256 нм, соответствующей

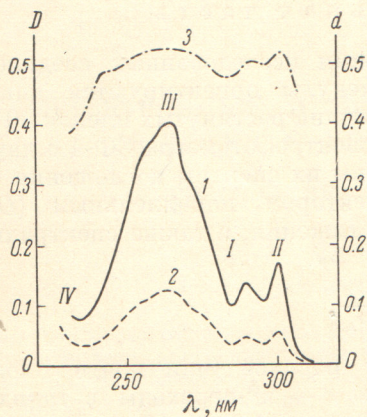


Рис. 1. Спектр поглощения флуорена в растянутой пленке ПВС.

1 —  $D_{\parallel}$ , 2 —  $D_{\perp}$ , 3 —  $d$ .

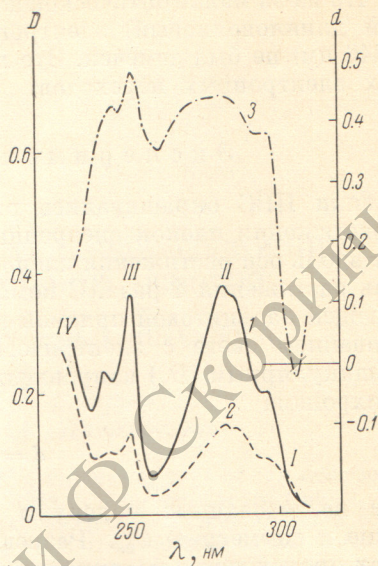


Рис. 2. Спектр поглощения дибензофурана в растянутой пленке ПВС.

1 —  $D_{\parallel}$ , 2 —  $D_{\perp}$ , 3 —  $d$ .

IV переходу, наблюдается понижение дихроизма, указывающее на его поперечную поляризацию. В спектре дибензотиофена перекрывание этой полосы с соседними еще более тесное. Поэтому наблюдаемое понижение

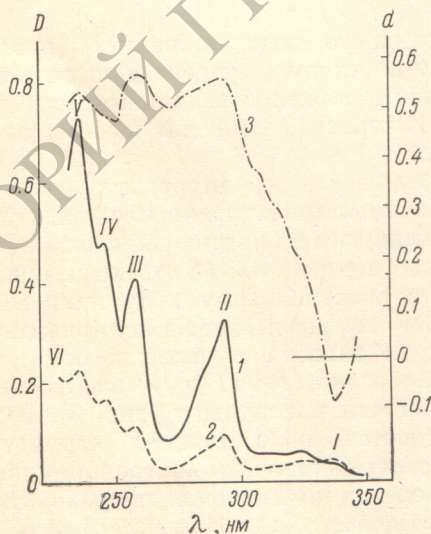


Рис. 3. Спектр поглощения карбазола в растянутой пленке ПВС.

1 —  $D_{\parallel}$ , 2 —  $D_{\perp}$ , 3 —  $d$ .

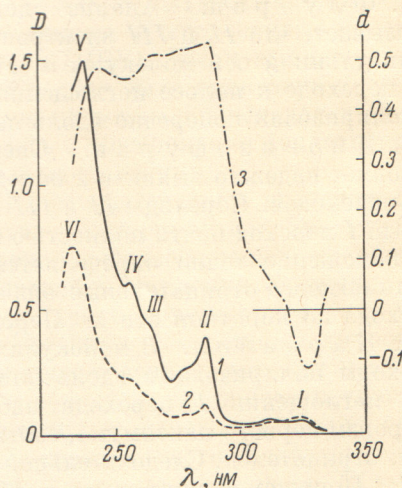


Рис. 4. Спектр поглощения дибензотиофена в растянутой пленке ПВС.

1 —  $D_{\parallel}$ , 2 —  $D_{\perp}$ , 3 —  $d$ .

дихроизма меньше, чем в карбазоле. Следующая, самая сильная в спектре полоса поглощения расщепляется в поляризованном свете на две близкие полосы с различным дихроизмом (впрочем, такое расщепление иногда заметно и в растворах [7]): полоса с  $\lambda_{\text{max}}$  238 нм связана с V электронным пе-

переходом продольной поляризации; резкое падение дихроизма указывает на то, что соседняя полоса с  $\lambda_{\max}$  234 нм относится к поперечному VI переходу.

## Систематика электронных переходов

Сопоставление поляризации, положения, интенсивности и последовательности электронных переходов в молекулах с бифенильной основой позволяет выделить однотипные переходы и проследить связь между ними в ряду: дифенил, флуорен, дибензофуран, карбазол, дибензотиофен, фенантрен. Такое сопоставление показано в таблице. При составлении таблицы использованы все известные данные о поляризации электронных переходов, полученные как методом дихроизма, так и другими методами: поляризации люминесценции, спектров поглощения монокристаллов и примесных кристаллов. На рис. 5 дана корреляционная диаграмма, наглядно показывающая установленные связи.

Электронный переход I происходит от  ${}^1L_b$  перехода в бензоле. В молекулах дифенила он полностью перекрыт, но наблюдается в спектрах стерически нарушенных замещенных [5, 8].

В молекулах флуорена I переход также перекрыт. Возможно, что некоторое понижение значений дихроизма в области 280 нм указывает на его положение и поляризацию. В спектрах остальных молекул ряда — это самый длинноволновый переход. В ряду дифенил—фенантрен энергия перехода постепенно уменьшается, так же как его интенсивность. Еще одной характерной особенностью I перехода является колебательная структура его полосы поглощения, наблюдаемая в растворах даже при комнатной температуре. В тех спектрах, где переход не перекрыт, наблюдается отрицательный дихроизм его O—O-полосы, указывающий на поляризацию перехода вдоль короткой молекулярной оси z. Дихроизм вибронных полос положителен из-за взаимодействия с соседним, более интенсивным II электронным переходом, поляризованным по оси x.

Электронный переход II. В неплоской молекуле дифенила этот переход запрещен по правилам отбора [5]. Наличие мостика  $\text{CH}_2$  в молекуле флуорена приводит к почти плоской структуре, повышению симметрии и снятию запрета для второго перехода.

В ряду флуорен—фенантрен энергия и интенсивность перехода почти не меняется. Дихроизм полос поглощения II перехода имеет положительные значения, он поляризован вдоль длинной оси молекул x.

Электронный переход III. Полосы поглощения III перехода наблюдаются в спектрах всех молекул ряда, за исключением фенантрена. Его полосы имеют тот же дихроизм, что и II перехода, следовательно, III переход поляризован вдоль оси x. В спектре фенантрена III переход перекрыт полосами II перехода той же поляризации и не обнаруживается по спектральному ходу дихроизма. Отнесение системы диффузных полос с началом в области 268 нм, обнаруженной в спектре замороженного раствора в гексане при  $4^\circ \text{K}$  [2], к III переходу не является одно-

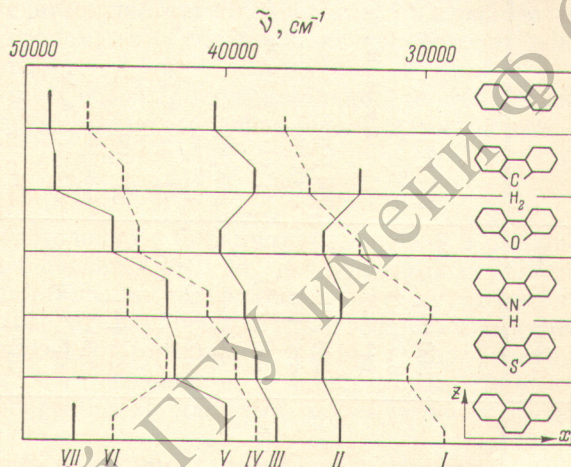


Рис. 5. Электронные переходы в молекулах с бифенильной основой.

Штриховыми линиями показаны переходы, поляризованные вдоль короткой оси молекул z.

Переход и его характеристики	Дифенил	Флуорен	Дибензофуран	Карбазол	Дибензотиофен	Фенантрен
I { λ, нм log ε Поляризация	~ 270 [5, 8] Перекрыт z [10]	~ 280 [4, 15] Перекрыт z [* , 4, 15]	300 [17] 3.78 [17] z [* , 4, 6, 14]	337 [18] 3.47 [18] z [* , 1, 4, 6, 14, 19, 20, 21, 22]	324 [7] 3.41 [7] z [* , 2, 14, 23, 24]	346 [25] 2.415 [25] z [11, 14, 26, 27]
II { λ, нм log ε Поляризация	Запрещен [5]	301 [16] 3.98 [16] x [* , 1, 4, 5, 14, 15]	286 [17] 4.12 [17] x [* , 1, 6]	293 [18] 4.18 [18] x [* , 1, 4, 6, 14, 19, 20, 22]	286 [7] 4.02 [7] x [* , 2, 14, 23]	293 [25] 4.10 [25] x [3, 4, 11, 14, 26, 28]
III { λ, нм log ε Поляризация	247 [12] 4.26 [12] x [9, 5, 10, 13, 14, 20]	260 [16] 4.28 [16] x [* , 1, 4, 5, 15]	249 [17] 4.25 [17] x [* , 1, 6]	257 [18] 4.27 [18] x [* , 1, 4, 6, 19]	262 [7] 3.98 [7] x [* , 23]	
IV { λ, нм log ε Поляризация	213 [5] z [10, 5, 13]	222 [5] 4.2 [5] z [* , 1, 4, 5]	226 [17] 4.34 [17] z [* , 1, 6]	245 [18] 4.36 [18] z [* , 1, 4, 6, 19]	254 [7] 4.12 [7] z [* , 23]	261 [25] 4.30 [25] z [3, 4, 26]
V { λ, нм log ε Поляризация	205 [12] 4.62 [12] x [13]	206 [16] 4.61 [16]	219 [17] 4.55 [17] x [6]	234 [18] 4.58 [18] x [* , 1, 4, 6]	236 [7] 4.61 [7] x [*]	251 [25] 4.79 [25] x [3, 4, 11, 26]
VI { λ, нм log ε Поляризация				~ 223 [4] z [1, 4]	234 [7] 4.61 [7] z [*]	220 [23] 4.33 [23] z [3, 4, 26]
VII { λ, нм log ε Поляризация						211 [26] 4.6 [26] x [3, 4]

значным. Энергия *III* перехода медленно растет в ряду дифенил—фенантрен.

Электронный переход *IV*. Полоса поглощения *IV* перехода во всех молекулах частично перекрыта полосой следующего, более интенсивного *V* перехода. Поэтому наблюдающееся в области *IV* перехода понижение значений дихроизма следует истолковать как указание на его поляризацию вдоль короткой молекулярной оси *z* (переход  $A_1 \rightarrow A_1$ ). В спектре фенантрена, где перекрывание полос особенно велико, наличие *IV* перехода не проявляется в спектрах поглощения в естественном свете. Его присутствие обнаруживается только по изгибу кривой спектрального хода дихроизма. Для *IV* перехода, как и для *I* перехода, характерно значительное уменьшение энергии в ряду дифенил—фенантрен.

Электронный переход *V* является самым интенсивным в спектрах всех молекул с бифенильной основой. Его энергия уменьшается в ряду дифенил—фенантрен. За исключением флуорена, где поляризация не определена, переход направлен вдоль длинных молекулярных осей *x*.

Электронный переход *VI*. Полоса поглощения *VI* перехода изучена только в спектрах карбазола, дибензотиофена и фенантрена. Она частично перекрыта соседними полосами. В области *VI* перехода наблюдается резкое падение дихроизма, что указывает на поперечную поляризацию перехода вдоль оси *z*.

Электронный переход *VII* изучен только для фенантрена. Судя по дихроизму его полосы, он поляризован вдоль длинной оси *x*.

### Выводы

1. В спектрах поглощения молекул с бифенильной основой в ближней ультрафиолетовой области наблюдается от 5 до 7 электронных переходов. Их последовательность и поляризация сохраняется в ряду дифенил—фенантрен. Лишь при переходе от флуорена к дибензофурану меняется последовательность *I* и *II* переходов. Переходы *I*, *IV* и *VI* поляризованы вдоль коротких осей молекул *z* и относятся к  $A_1 \rightarrow A_1$ -переходам. Переходы *II*, *III*, *V* и *VII* поляризованы вдоль длинных молекулярных осей *x* ( $A_1 \rightarrow B_2$ -переходы).

2. Энергия и интенсивность однотипных переходов меняются закономерно. Для *I*, *IV* и *V* переходов энергия растет в ряду дифенил—фенантрен. Она почти не меняется для *II* и *III* переходов. Интенсивность уменьшается в том же ряду для *I* перехода и мало изменяется для *II* и *V* переходов.

### Литература

- [1] К. Р. Попов, Л. В. Смирнов, Л. А. Нахимовская, В. Л. Гребнева. Опт. и спектр., 31, 363, 1971.
- [2] В. Л. Гребнева, Л. А. Нахимовская, Р. И. Нурмухаметов, К. Р. Попов, Л. В. Смирнов. Опт. и спектр., 33, 55, 1972.
- [3] E. W. Thulstrup, J. Michl, J. H. Eggers. J. Phys. Chem., 74, 3868, 1970.
- [4] Н. Иноуэ, Y. Tanizaki. Z. phys. Chem. (BRD), 73, 48, 1970.
- [5] G. Hohlneicher, F. Dörr, N. Mika, S. Schneider. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 72, 1144, 1968.
- [6] В. Л. Гребнева, Л. А. Нахимовская, К. Р. Попов, Л. В. Смирнов, Г. В. Сухина. Опт. и спектр., 37, вып. 5, 1974.
- [7] A. Mangini, R. Passerini. Gazz. chim. ital., 84, 606, 1954.
- [8] E. G. Spletzer, H. H. Jaffe. Spectrochim. Acta, A23, 1923, 1967.
- [9] К. Р. Попов. Молекулярная спектроскопия, 187. Изд. ЛГУ, Л., 1960.
- [10] Y. Tanizaki, Н. Иноуэ, N. Ando. J. Molec. Spectr., 17, 156, 1965.
- [11] К. Р. Попов. Опт. и спектр., 3, 579, 1957.
- [12] H. Suzuki. Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1340, 1959.
- [13] L. O. Edwards, W. T. Simpson. J. Chem. Phys., 53, 4237, 1970.
- [14] S. Siegel, H. S. Judeikis. J. Phys. Chem., 70, 2205, 1966.
- [15] A. Bree, R. Zwarich. J. Chem. Phys., 51, 903, 1969.
- [16] G. R. Clemo, D. G. I. Felton. J. Chem. Soc., 1658, 1952.
- [17] A. Cerniani, R. Passerini, G. Righi. Boll. sci. fac. chim. ind. Bologna, 12, 75, 1954.
- [18] C. Buchanan, S. H. Tucker. J. Chem. Soc., 2750, 1958.

- [19] H. U. Schütt, H. Zimmermann. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 67, 54, 1963.
- [20] W. Liptay, W. Eberlein, H. Weidenberg, O. Elflein. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 71, 548, 1967.
- [21] A. Bree, R. Zwarich. J. Chem. Phys., 49, 3355, 1968.
- [22] S. C. Chakravothy, S. C. Ganguly. J. Chem. Phys., 52, 2760, 1970.
- [23] F. Dörr. Angew. Chem., 78, 453, 1966.
- [24] A. Bree, R. Zwarich. Spectrochim. Acta, A27, 621, 1971.
- [25] H. Christol, M. Mousseron, R. Sallé. Bull. Soc. chim. France, 556, 1958.
- [26] F. Dörr, G. Hohlneicher, S. Schneider. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 70, 803, 1966.
- [27] R. M. Hochstrasser, G. J. Small. J. Chem. Phys., 45, 2270, 1966.
- [28] G. Fischer. Mol. Cryst. and Liquid Cryst., 6, 105, 1969.

Поступило в Редакцию 6 июля 1973 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРНИ