

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МОНО-  
И ДИКАРБОНИЛПРОИЗВОДНЫХ БИФЕНИЛАВ. И. Герко, Н. П. Коваленко, В. А. Смирнов, М. В. Алфимов,  
М. И. Бардамова и И. Л. Котляревский

Исследовано влияние различных заместителей в карбонильной группе и растворителей на люминесцентные свойства 4-карбонилпроизводных бифенила. Показано, что донорные заместители увеличивают время жизни нижнего  $^3\pi\pi^*$  состояния и повышают уровень  $^1n\pi^*$ ; воздействие акцепторных заместителей противоположно. Воздействие растворителя также приводит к изменению указанных параметров, при этом наблюдается корреляция изменений от потенциала ионизации молекул растворителя, а не от полярности среды. Акцепторные растворители действуют аналогично донорным заместителям и, наоборот. Проведены измерения абсолютных квантовых выходов фосфоресценции и рассчитаны константы излучательной и безызлучательной дезактивации нижнего возбужденного состояния  $^3\pi\pi^*$  ряда соединений в различных растворителях.

Одним из центральных вопросов теории люминесценции органических молекул является вопрос о связи строения молекул с эффективностью и механизмами излучательной и безызлучательной деградации энергии электронного возбуждения. В последние годы перечисленные вопросы активно изучались на примере карбонилсодержащих ароматических молекул. В ряде публикаций [1-3] приведены результаты по влиянию заместителей различной природы на положение уровней  $n\pi^*$  и  $\pi\pi^*$  этих молекул и времена жизни в возбужденном триплетном состоянии. Так, согласно работе [4], донорные заместители в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе ароматических соединений приводят к гипсохромному сдвигу уровней  $n\pi^*$  и увеличению времени затухания фосфоресценции нижнего состояния  $^3\pi\pi^*$ . В работе [2] на примере пара-метоксибензальдегида и пара-метоксиацетофенона и метил-2-нафтилкетона показано, что дейтерирование заместителя у карбонильной группы приводит к увеличению квантового выхода фосфоресценции  $\phi$  и времени жизни  $\tau$  нижнего состояния  $^3\pi\pi^*$ . Приведенные факты можно объяснить, предположив, что излучательная  $k_4$  и безызлучательная  $k_5$  (обозначения из [5]) константы переходов из триплетного состояния для карбонилсодержащих соединений с нижним состоянием  $^3\pi\pi^*$  зависят от природы заместителя в карбонильной группе. Однако имеющихся в литературе данных недостаточно для установления однозначной и безызлучательной скорости триплет-синглетного перехода.

В настоящей работе исследованы спектры поглощения, люминесценции,  $\phi$  и  $\tau$  для большой группы карбонилсодержащих бифенилов, отличающихся типом заместителя в карбонильной группе, изучено также изменение названных свойств при изменении природы растворителя. При постановке работы мы исходили из следующих соображений. Согласно теоретическим представлениям, константа скорости безызлучательного триплет-синглетного перехода [6, 7] может быть записана в форме

$$k_5 = 2\hbar^2\tau_{\text{vib}} |\langle \Phi'' | \Phi' \rangle|^2 \beta^2, \quad (1)$$

а константа излучательного триплет-синглетного перехода в форме

$$k_4 = \sum_i f_{S_i \leftarrow S_0} \theta_i^2, \quad (2)$$

Таблица 1

Времена жизни  $\tau$  триплетных состояний в растворителях

| № п.п. | Растворитель             | Дипольный момент $D$ [°] | Потенциал ионизации [эВ] | $\tau$ , с       |                   |          |
|--------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------|-------------------|----------|
|        |                          |                          |                          | 4-ацетил-бифенил | 4-фенилбензофенон | нафталин |
| 1      | Триэтиламин              | 0.8                      | 7.85                     | 0.22             | 0.27              | 2.5      |
| 2      | Метилциклогексан         | 0                        | 9.85                     | 0.23             | 0.32              | 2.4      |
| 3      | Диэтиловый эфир          | 1.1                      | 9.53                     | 0.23             | 0.32              | 2.5      |
| 4      | Ацетон                   | 2.8                      | 9.7                      | 0.25             | 0.26              | 2.5      |
| 5      | Толуол                   | 0.35                     | 8.82                     | 0.26             | 0.32              | 2.4      |
| 6      | Метанол                  | 1.64                     | 10.85                    | 0.32             | 0.42              | 2.45     |
| 7      | Этанол                   | 1.7                      | 10.5                     | 0.32             | 0.42              | 2.5      |
| 8      | Уксусная кислота ледяная | 1.4                      | 10.66                    | 0.28             | 0.40              | 2.4      |
| 9      | Уксусная кислота 80%     | —                        | —                        | 0.49             | 0.32              | —        |

Таблица 2

## Спектральные характеристики 4-ацетилбифенила в различных растворителях

| № п.п. | Матрица                     | $\varphi$ | $\tau$ , с | $k_4$ , с <sup>-1</sup> | $k_5$ , с <sup>-1</sup> |
|--------|-----------------------------|-----------|------------|-------------------------|-------------------------|
| 1      | Спирт-эфирная смесь (2 : 1) | 0.055     | 0.25       | 0.22                    | 3.78                    |
| 2      | Уксусная кислота 80%        | 0.052     | 0.49       | 0.1                     | 1.9                     |
| 3      | Диэтиловый эфир             | 0.055     | 0.23       | 0.24                    | 4.06                    |
| 4      | Метанол                     | 0.06      | 0.32       | 0.19                    | 2.91                    |
| 5      | Триэтиламин                 | 0.06      | 0.22       | 0.27                    | 4.22                    |

где  $f_{S_i \leftarrow S_0}$  — сила осциллятора  $S_i \leftarrow S_0$  перехода,  $\beta$  — электронный матричный элемент спин-орбитального взаимодействия,  $\theta$  — константа,  $\tau_{\text{vib}}$  — время жизни колебательного подуровня,  $|\langle \Phi'' | \Phi' \rangle|$  — франк-кондоновский фактор. Из приведенных соотношений видно, что если растворитель или заместитель изменяет только матричный элемент  $\beta$ , то в одинаковой мере изменятся  $k_4$  и  $k_5$ . Таким образом, изучая изменение спектроскопических характеристик при тех или иных воздействиях, можно установить природу самого воздействия.

Результаты измерения квантового выхода  $\varphi$  и времени затухания  $\tau$  фосфоресценции для нафталина и ряда карбонилпроизводных бифенила в различных растворителях даны в табл. 1 и 2.

Из анализа приведенных результатов следует, что время затухания фосфоресценции нафталина в различных растворителях остается неизменным, в то время как для карбонилпроизводных бифенила этот параметр существенно изменяется при переходе от метилциклогексана к этанолу и уксусной кислоте. В табл. 2 приведены значения  $\varphi$  и  $\tau$  для 4-ацетилбифенила в различных растворителях и вычисленные по ним значения  $k_4$  и  $k_5$ . Анализ приведенных результатов показывает, что константы изменяются приблизительно симбатно. В соответствии с вышеизложенным наблюдаемое изменение констант можно связать со специфическим воздействием растворителя на величину взаимодействия, определяющего триплет-синглетный переход. Какова же природа этого взаимодействия? Можно было бы попытаться объяснить различные воздействия растворителя различием полярности растворителя, т. е. различием дипольных моментов молекул растворителя. Как следует из табл. 1, корреляция наблюдаемых эффектов с величиной дипольного момента молекулы среды отсутствует, а наблюдается корреляция с потенциалами ионизации молекул растворителя. В таком случае наблюдаемое измене-

ние  $\varphi$  и  $\tau$  можно связать с донорно-акцепторным взаимодействием карбонильной группы с молекулами растворителя. Постоянство времени жизни фосфоресценции нафталина в различных растворителях указывает, что наблюдаемые для карбонилсодержащих соединений эффекты не определяются тушителями триплетных состояний в растворе или жесткостью матрицы. В соответствии с теоретическим рассмотрением [1] матричный элемент взаимодействия, ответственный за триплет-синглетный переход, можно записать в форме

$$\beta = |\langle \pi^* | \hat{H}_{so} | n \rangle| - c, \xi, \quad (3)$$

где  $\langle n |$ ,  $\langle \pi^* |$  — волновые функции  $n$ - и  $\pi$ -орбиталей соответственно,  $\hat{H}_{so}$  — оператор спин-орбитального взаимодействия,  $c$ , — коэффициент разложения  $\pi$ МО на атоме с  $n$ -электронами,  $\xi$ , — атомный член, который определяется слейтеровским зарядом атома с  $n$ -электронами и их гибридизацией. Таким образом, описанное воздействие растворителя можно связать с донорно-акцепторным взаимодействием, изменяющим конфигурацию  $n$ -орбитали и соответственно коэффициентов  $c$ , и  $\xi$ . Рассмотрение влияния полярности растворителя на спектральные свойства карбонилпроизводных нафталина и бензола приведено в монографиях [4, 19]. Авторы работ указывают, что переход от неполярного углеводородного растворителя к полярному, спиртовому приводит к гипсохромному сдвигу полосы поглощения. Выполненные нами измерения показали, что положение  $\nu_{00} \text{ } ^1n\pi^*$ -полосы 4-фенилбензофенона в триэтиламинe, толуоле и ледяной уксусной кислоте равны 26 400, 26 700 и 27 000  $\text{см}^{-1}$  соответственно; аналогичные сдвиги наблюдаются для 4-бифенилальдегида и 4-ацетилбифенила. Сопоставление полученных величин сдвигов с величинами дипольного момента и потенциала ионизации молекул растворителя показало, что наблюдаемые гипсохромные сдвиги зависят не от полярности среды, а от потенциала ионизации молекул среды, т. е. от донорно-акцепторных свойств. Так, переход от нейтрального, углеводородного растворителя к донорному (триэтиламин) приводит к батохромному сдвигу  $^1n\pi^*$ -полосы поглощения и уменьшению  $\tau$ , в то время как переход к акцепторному растворителю (этанол, уксусная кислота) приводит к противоположным эффектам (табл. 1).

В настоящей работе изучена большая группа карбонилпроизводных бифенила с различными заместителями в карбонильной группе. Подбор заместителей осуществлялся исходя из следующих соображений: с одной стороны, в соответствии с результатами по влиянию природы растворителя на  $\varphi$  и  $\tau$  можно было бы ожидать существенного изменения свойств молекул при введении заместителей с донорными или акцепторными свойствами, изменяющими  $\beta$ , а значит и  $K_4$  и  $K_5$ ; с другой стороны, при изменении массы заместителя свойства могут изменяться, поскольку изменяется частота внеплоскостных колебаний, что приводит в первую очередь к изменению  $|\langle \Phi'' | \Phi' \rangle|^2$  и соответственно к изменению  $K_5$ . Результаты эксперимента приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что частоты  $\nu_{00} \text{ } ^1n\pi^*$  и  $\pi\pi^*$  при увеличении массы заместителя от H к  $\text{CN}(\text{NH}_2)_2$  остаются постоянными, излучательная константа также остается практически без изменения, в то время как безызлучательная константа скорости уменьшается в несколько раз. Этот факт, вероятно, свидетельствует в пользу вывода, что при увеличении массы изменяется только франк-кондоновский фактор, а матричный элемент спин-орбитального взаимодействия остается неизменным. Увеличение  $\tau$  может быть связано с изменением геометрии молекулы при введении более объемных заместителей, однако в этом случае должно измениться сопряжение карбонильной группы с ароматической системой и, следовательно, спин-орбитальный матричный элемент, что противоречит эксперименту. Полученные нами результаты согласуются с экспериментами по влиянию дейтерозамещения на  $\varphi$ ,  $\tau$ ,  $k_4$  и  $k_5$  для карбонилпроизводных нафталина и бензола [2, 3].

Таблица 3

Спектральные характеристики карбонильных производных бифенила  
в спектр-эфирной смеси (2 : 1)

| № п./п. | Соединение     |                | Максимум<br>полосы<br>$S_1 \leftarrow S_0$ , см <sup>-1</sup> | $\nu_{00}S_{11}\pi^*$ , см <sup>-1</sup> | $\nu_{01}T_{\pi\pi^*}$ , см <sup>-1</sup> | $\tau$ , с             | $\varphi$ ** | $k_{4f}$ , с <sup>-1</sup> | $k_{5f}$ , с <sup>-1</sup> |
|---------|----------------|----------------|---|--|---|------------------------|--------------|----------------------------|----------------------------|
|         | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> |   |  |   |                        |              |                            |                            |
| 1       | H              |                | 35900   | 28700                                    | 21200                                     | 0.25                   | 0.055        | 0.22                       | 3.72                       |
| 2       | H              |                | 35500   | 28700                                    | 21200                                     | 0.4                    | 0.12         | 0.3                        | 2.2                        |
| 3       | H              |                | 34500   | 27000                                    | 21000                                     | 0.09                   | 0.028        | 0.31                       | 10.8                       |
| 4       | H              |                | 34500   | 27000                                    | 21100                                     | 0.1                    | 0.032        | 0.32                       | 9.68                       |
| 5       |                |                | 33700   | 27700                                    | 20300                                     | 0.11                   | 0.024        | 0.22                       | 8.89                       |
| 6       |                |                | 33700   | 27000                                    | 20800                                     | 0.35                   | —            | —                          | —                          |
| 7       | H              |                | 35000   | < 31000                                  | 21100                                     | 1.1                    | 0.21         | 0.19                       | 0.72                       |
| 8       | H              |                | 36500   | < 33000                                  | 21700                                     | 2.3                    | —            | —                          | —                          |
| 9       | H              |                | 35400   | 26800                                    | 21200                                     | 0.3                    | 0.47         | 1.56                       | 1.72                       |
| 10      | H              |                | 33700   | 26000                                    | 20800                                     | < 4 · 10 <sup>-2</sup> | 0.34         | > 10                       | > 15                       |

\* Атомы водорода в кольцах заменены на дейтерий на 80%.

\*\* Все  $\varphi$  измерены относительно 4-фенилбензофенона, значение 0.47 для которого взято из [13].

Из табл. 3 видно, что донорные заместители в  $\alpha$ -положении к группе C=O приводят к гипсохромному сдвигу полосы  ${}^1n\pi^*$  и увеличивают  $\tau$ , а акцепторные к батохромному сдвигу и уменьшению  $\tau$ .

Из литературы [4] известно, что донорные заместители OH, NH<sub>2</sub> на углеродном атоме карбонильной группы повышают энергию уровней  ${}^1n\pi^*$  и  ${}^3n\pi^*$  и увеличивают  $\tau$ . Согласно нашим измерениям, атом хлора ведет себя как донорный заместитель, он повышает энергию уровней  $n\pi^*$  и увеличивает  $\tau$ . Известно [11, 12], что атомы галоида проявляют донорные свойства через эффект сверхсопряжения, когда они являются заместителями возле сопряженной системы. По-видимому, в нашем случае воздействие атома хлора на  $\pi$ -систему в основном определяется не электроотрицательным индуктивным влиянием, а электроно-донорным влиянием через сверхсопряжение. Незначительным оказывается влияние хлора (как тяжелого атома) на  $\tau$ .

Из табл. 1—3 видно, что донорные заместители возле группы C=O влияют аналогично акцепторным растворителям. Эти эффекты можно понять, проанализировав формулу (3).

Атом углерода карбонильной группы имеет два заместителя, одним из которых в нашем случае есть бифенил. Атом кислорода карбонильной группы обладает акцепторными свойствами, что приводит к смещению электронов обоих заместителей на карбонильную группу. При увеличении донорных свойств второго заместителя будет уменьшаться плотность  $\pi$ -электронов бифенила на атоме кислорода и, следовательно, уменьшится с. Сравнение эффективности взаимодействия различных фрагментов карбонилсодержащих молекул с растворителем показывает, что взаимодействие максимально для неподеленной пары электронов ( $n$ -электронов) атома кислорода. Акцепторные растворители оттягивают на себя  $n$ -электроны, тем самым уменьшается плотность их на атоме кислорода (слейтеровский заряд), следовательно, уменьшается  $\xi_s$ .

Таким образом, в работе показано, что донорные и акцепторные заместители вблизи карбонильной группы приводят к изменению как излучательной, так и безызлучательной константы перехода  $T_1 \rightarrow S_0$ , в то время как увеличение массы заместителя приводит лишь к уменьшению безызлучательной константы перехода  $T_2 \rightarrow S_0$ . В работе также показано, что воздействие растворителя на положение полос поглощения, излучательную и безызлучательную константы перехода обусловлено не полярностью растворителя, как считалось раньше [4, 10], а его донорно-акцепторными свойствами.

#### Литература

- [1] В. Г. Плотников, *Опт. и спектр.*, 22, 735, 1967; 23, 39, 1967.
- [2] E. C. Lim, R. Li, M. Li, *J. Chem. Phys.*, 50, 4925, 1969; 53, 2443, 1970.
- [3] N. C. Yang, S. L. Murov, Tsu-Chia Chieh, *Chem. Phys. Lett.*, 3, 6, 1969.
- [4] Р. Н. Нурмухаметов. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. «Химия», М., 1971.
- [5] В. Л. Ермолаев, *Усп. физ. наук*, 80, 3, 1963.
- [6] G. W. Robinson, R. P. Frosch, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, 1962.
- [7] G. W. Robinson, R. P. Frosch, *J. Chem. Phys.*, 38, 1187, 1963.
- [8] О. А. Осипов, В. И. Минкин, А. Д. Гарновский. Справочник по дипольным моментам. «Вышая школа», М., 1971.
- [9] В. И. Веденев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, М., 1962.
- [10] Н. Турро. Молекулярная спектроскопия. «Мир», М., 1958.
- [11] Т. И. Темникова. Курс теоретических основ органической химии. Гос. научно-техн. изд. хим. лит., Л., 1962.
- [12] К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум. Квантовая органическая химия. «Мир», М., 1967.
- [13] В. Л. Ермолаев, А. Н. Теренин. *Усп. физ. наук*. 71, 137, 1960.

Поступило в Редакцию 15 апреля 1975 г.