

ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

*М. В. Алфимов, Н. Я. Бубен, В. Л. Глаголев, Э. С. Куюмджи,
Ю. В. Помазан и В. Н. Шамшев*

В области 10^{-3} — 10^{-1} с и в спектральном интервале 220—650 нм исследовано триплет-триплетное поглощение ацетофенона, бензофенона, антрона, 4-ацетилдифенила, 9-ацетилянтрацена и антрацена в твердых растворах при 81 К. Показано, что коротковолновая полоса триплет-триплетного поглощения ароматических кетонов с нижним триплетным состоянием типа ${}^3\Gamma_{\pi\pi^*}$ обусловлена переходами, локализованными в карбонильной группе. Длинноволновые полосы поглощения бензофенона и антрона связаны с переходами, в которых участвует вся электронная система молекулы.

К настоящему времени данные о фосфоресцентном состоянии молекул, содержащих гетероатомы, систематизированы, и общие закономерности отражены в монографиях [1-3]. Публикаций об интерпретации переходов в высшие триплетные состояния практически нет. В настоящей работе мы предприняли попытку выяснить, являются ли триплет-триплетные переходы в молекулах ароматических кетонов переходами, локализованными в карбонильной группе, либо в этих переходах участвует вся электронная система молекулы. Для исследования были выбраны как вещества, имеющие нижнее возбужденное состояние типа ${}^3\Gamma_{\pi\pi^*}$ — ацетофенон, бензофенон, антрон, так и вещества с фосфоресцентным состоянием типа ${}^3\Gamma_{\pi\pi^*}$ — 4-ацетилдифенил, 9-ацетилянтрацен, антрацен. О нижних возбужденных состояниях перечисленных соединений имеются надежные данные [1, 2]. Положение высших триплетных уровней мы определяли по результатам измерения спектров триплет-триплетного поглощения в замороженных стеклообразных матрицах.

Для измерения спектров и времен жизни молекул в фосфоресцентном состоянии применяли метод импульсной фотометрии [4]. Установка позволяла проводить спектрально-кинетические исследования короткоживущих состояний в интервале времени $8 \cdot 10^{-4}$ — 10^{-1} с и спектральном диапазоне 220—700 нм. Схема установки приведена на рис. 1. Пучок зондирующего света (ЗС) с угловой апертурой $\varphi = 1/9$ пропускали через образец на входную щель монохроматора. Изображение диафрагмы, расположенной за образцом, которое получали при помощи линзы в плоскости входной щели монохроматора, определяло зрачок пучка ЗС. Спектральная ширина выходной щели была 10—20 Å. Свет, прошедший через монохроматор, попадал на фотозонный умножитель. Сигнал записывали на экране катодного осциллографа с памятью. В качестве источника возбуждающего света (ВС) служила U-образная импульсная лампа типа ИСК-25, через которую разряжали конденсатор емкостью 100 мкФ. Начальное напряжение на конденсаторе было 1000 В. Как показали измерения при помощи прибора типа ФИМ-2, разброс амплитуды импульсов ВС не превосходил 3%. Импульсом ВС часть молекул переводили в триплетное состояние. Регистрировали изменение в пропускании света с длиной волны λ , обусловленное появлением возбужденных в триплетное состояние молекул. Фосфоресценция не давала вклада в сигнал, так как основная часть фосфорес-

цирующего образца была экранирована диафрагмой. Запуск развертки осциллографа и вспышка ВС были синхронизированы таким образом, чтобы можно было записать T_0 — пропускание света образцом в отсутствие возбужденных в триплетное состояние молекул непосредственно перед вспышкой ВС. Примеры осциллограмм приведены на рис. 2. За меру интенсивности поглощения в триплетном состоянии приняли оптическую плотность $D_0 = \ln(T_0/T')$, где T' — амплитуда сигнала от фотоумножителя в момент времени $t' = 7.5 \cdot 10^{-4}$ с после начала импульса ВС. Установка позволяла регистрировать $D \geq 0.01$.

Образцы представляли собой замороженные стеклообразные растворы в кювете с плоскопараллельными стенками из плавленного кварца. Кювету (рис. 1) с исследуемым раствором устанавливали и фиксировали в сосуде

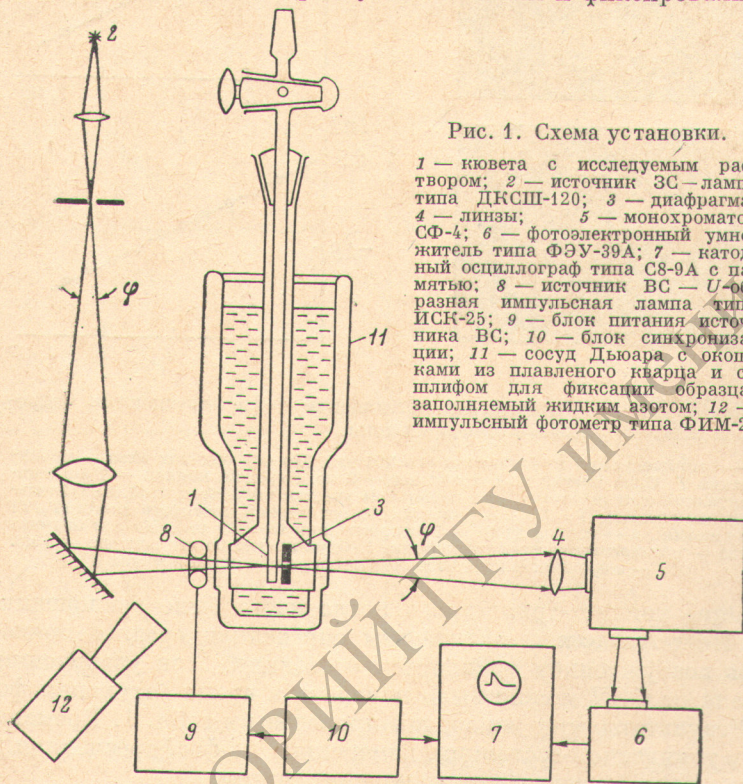


Рис. 1. Схема установки.

1 — кювета с исследуемым раствором; 2 — источник ЗС-лампа типа ДКСШ-120; 3 — диафрагма; 4 — линзы; 5 — монохроматор СФ-4; 6 — фотоэлектронный умножитель типа ФЭУ-39А; 7 — катодный осциллограф типа С8-9А с памятью; 8 — источник ВС — U-образная импульсная лампа типа ИСК-25; 9 — блок питания источника ВС; 10 — блок синхронизации; 11 — сосуд Дьюара с окантовками из плавленного кварца и со шлифом для фиксации образца, заполняемый жидким азотом; 12 — импульсный фотометр типа ФИМ-2.

Дьюара с окантовками из плавленного кварца. Такая система позволяла получить замороженные стекла с температурой 81 К. В качестве растворителя использовали смесь вторичного бутилового спирта, эфира и изооктана в соотношении 4 : 3 : 3 по объему. Применяли также метилциклогексан и смесь этилового и метилового спиртов (1 : 9). Компоненты растворителя брали марки «для хроматографии х. ч.», остальные вещества — марки «х. ч.». Перед опытами образцы откачивали с перемораживанием при 77 К для удаления воздуха. Концентрация исследуемых веществ в образцах составляла $10^{-4} \div 10^{-2}$ М. В спектрах поглощения, измеренных при помощи спектрофотометра типа СФ-8 до и после импульсного облучения, не было зарегистрировано изменений. При импульсном облучении амплитуда T -поглощения на определенных длинах волн за время опыта оставалась неизменной. Можно думать, что за это время состав образца не изменялся. В исследуемых области спектра и диапазоне времени не наблюдали сигналов от чистого растворителя.

Спектры триплет-триплетного поглощения в области 220 ÷ 650 нм строили по точкам через 10 нм. В каждой точке получали осциллограмму пропускания, по которой определяли $D_0 = D_0(\lambda)$. Полученные спектры рассматривали в совокупности со спектрами поглощения, чтобы оценить

возможные искажения в тех областях, где перекрываются полосы переходов $S_0 \rightarrow S_i$ и $T_1 \rightarrow T_j$. В некоторых случаях наблюдали просветление образца после импульса ВС ($\ln(T_0/T) < 0$). Считая, что просветление обусловлено только переходом молекул из основного состояния в триплетное, оценили ε_{T-T} — верхнюю границу коэффициента экстинкции триплетных молекул.

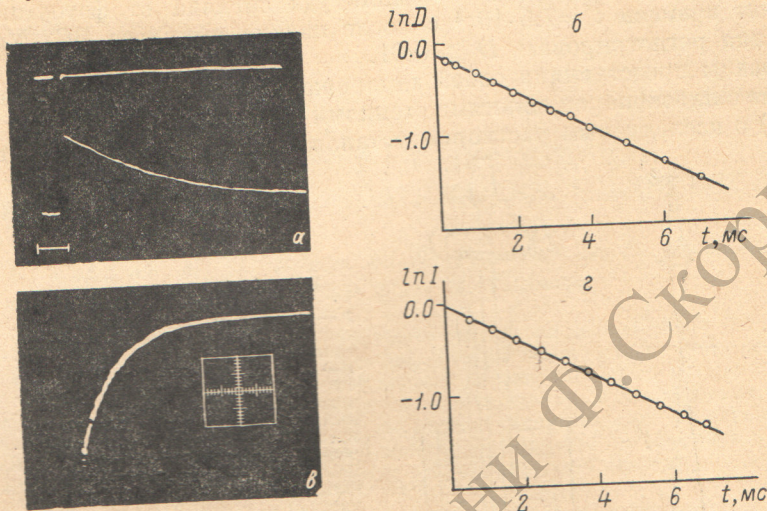


Рис. 2. Триплет-триплетное поглощение и фосфоресценция бензофенона.

a — осциллограмма пропускания ($\lambda=330$ нм). По оси ординат вниз — пропускание T . Одна клетка по оси абсцисс — 2 мс. Верхняя кривая — $T=0$ (зондирующий свет выключен), на начальном участке нижней кривой, параллельном оси абсцисс, $T=T_0$. *b* — зависимость оптической плотности $D=\ln(T_0/T)$ от времени. *c* — осциллограмма фосфоресценции ($\lambda=420$ нм). По оси ординат вниз — интенсивность фосфоресценции. *d*. Одна клетка по оси абсцисс — 5 мс. *e* — зависимость интенсивности фосфоресценции от времени.

Затухание триплет-триплетного поглощения было экспоненциальным (рис. 2). По показателям экспоненты определяли среднее время жизни молекул в возбужденном триплетном состоянии. При увеличении усиления сигнала от ФЭУ можно было измерить и время затухания фосфоресценции. Результаты этих измерений приведены в табл. 1. Времена жизни молекул в триплетном состоянии, измеренные по фосфоресценции и по поглощению, хорошо согласуются друг с другом.

Таблица 1
Среднее время жизни и коэффициент экстинкции молекул в возбужденном триплетном состоянии

Соединение	Среднее время жизни молекул в триплетном состоянии, мс			Коэффициент экстинкции ε_{T-T} , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$
	по T-T-поглощению	по фосфоресценции	опубликованные по фосфоресценции	
Ацетофенон	10 ± 1	—	8.3 [5]	$1.3 \cdot 10^3$ ($\bar{\nu} = 30\,300 \text{ cm}^{-1}$)
Бензофенон	4.8 ± 0.5	5.0 ± 0.5	4.7 [1]	$7.4 \cdot 10^4$
Антрацен	1.8 ± 0.2	1.8 ± 0.2	1.5 [12]	($\bar{\nu} = 29\,300 \text{ cm}^{-1}$) $1.3 \cdot 10^5$
4-Ацетилдифенил	17 ± 2	18 ± 2	—	($\bar{\nu} = 23\,000 \text{ cm}^{-1}$) $2.0 \cdot 10^4$
9-Ацетилантрацен	28 ± 3	—	28 [13]	($\bar{\nu} = 23\,500 \text{ cm}^{-1}$)
Антрацен	37 ± 4	—	34 [13] 90 [1]	—

Результаты измерения спектров $T-T$ -поглощения представлены на рис. 3. Наблюдали полосу поглощения ацетофенона с максимумом при $\bar{\nu}=30\ 300\text{ см}^{-1}$. При частоте $\bar{\nu}=33\ 000\text{ см}^{-1}$ резко растет ϵ_{S-S} . Предположив, что связанное с этим возрастание просветления образца вызывает скачок в наблюдаемом спектре при $\bar{\nu}=33\ 000\text{ см}^{-1}$, мы оценили коэффициент экстинкции триплетных молекул ϵ_{T-T} . Концентрация ацетофенона в исследуемых растворах составляла $3.6 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$. Спектр $T-T$ -поглощения ацетофенона в видимой области измеряли в [5, 6]. Полученные нами данные подтверждают в видимой области результаты [5], но отличаются от опубликованных в работе [6].

В спектре бензофенона видны две полосы. При замене неполярного растворителя (метилциклогексан) полярным (эфир+изоктан+вторичный

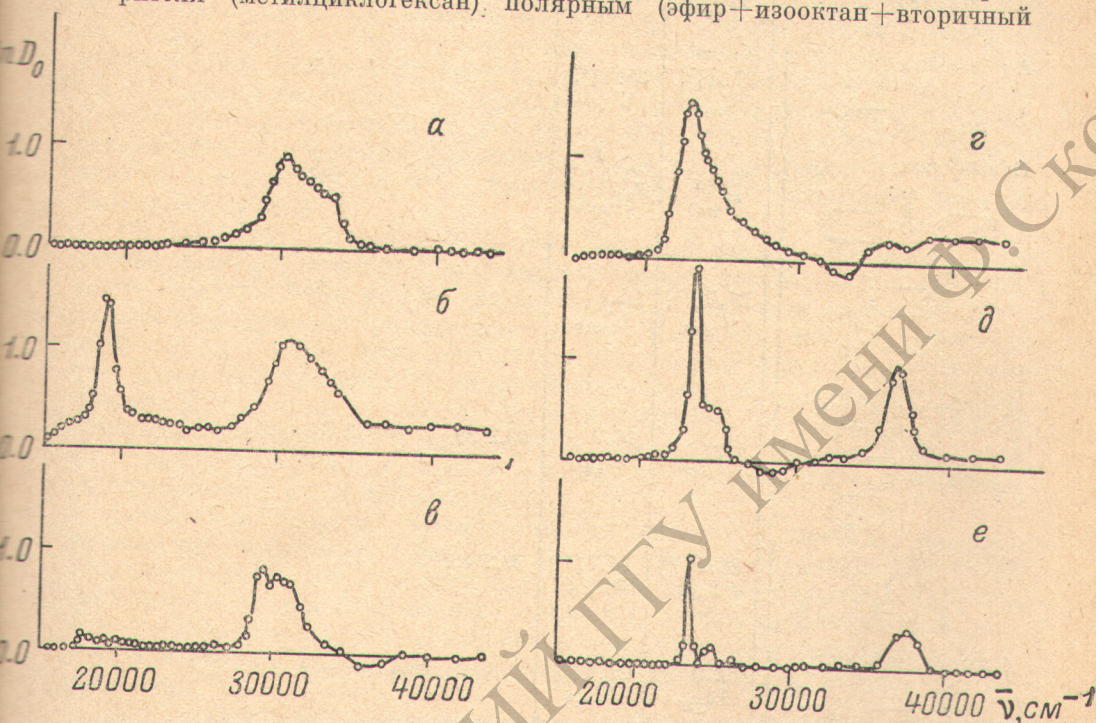


Рис. 3. Триплет-триплетное поглощение.

а — ацетофенон, б — бензофенон, в — антрацен, г — 4-ацетилдифенил, д — 9-ацетилантрацен, е — антрацен.

бутиловый спирт) максимумы полос $T-T$ -поглощения смещаются: длинноволновой — в синюю сторону, коротковолновой — в красную. Концентрация бензофенона в наших опытах была $1 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$. В видимой области данные по $T-T$ -поглощению бензофенона согласуются с приведенными в литературе [5, 6]. Мак Клюр и Ханст [5] связали длинноволновую полосу $T-T$ -поглощения бензофенона с переходами в карбонильной группе. Мы предлагаем иную интерпретацию.

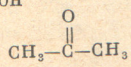
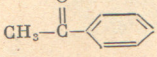
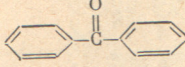
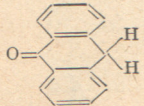
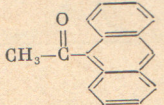




В спектре антрацена видны две полосы: с максимумом при $\bar{\nu}=17\ 700\text{ см}^{-1}$ и более интенсивная с максимумом при $\bar{\nu}=29\ 300\text{ см}^{-1}$. На частоте $\bar{\nu}=36\ 500\text{ см}^{-1}$ наблюдали просветление и оценили ϵ_{T-T} . Концентрация антрацена — $3.3 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$.

В спектре 4-ацетилдифенила хорошо выражена одна интенсивная полоса. Наблюдали просветление при $\bar{\nu}=33\ 200\text{ см}^{-1}$ и оценили значение ϵ_{T-T} . Концентрация 4-ацетилдифенила — $1.0 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$.

Спектры антрацена и 9-ацетилантрацена очень похожи. Оба вещества имеют полосу поглощения с максимумом при $\bar{\nu}=23\ 500\text{ см}^{-1}$ и менее интенсивную с максимумом при $\bar{\nu}=25\ 000\text{ см}^{-1}$. Эти полосы поглощения антрацена известны [6-8]. Как видно на рис. 3, в УФ области существует полоса поглощения. Однако здесь с увеличением частоты растет поглощение $S-S$.

Максимумы $T-T$ -полос поэтому сдвинуты в красную сторону и наблюдаются при $\bar{\nu}=38\ 000\text{ см}^{-1}$. Концентрация антрацена и 9-ацетилантрацена составляла соответственно $4.6 \cdot 10^{17}$ и $6.0 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$.

Таблица 2
Тип и энергия возбужденных состояний, 10^3 см^{-1}

Соединение	S_1	T_1	Высшие триплетные состояния	
Ацетон 	29.0 [11] $^1\Gamma_{\pi\pi^*}$	27.0 [11] $^3\Gamma_{\pi\pi^*}$	57 ÷ 60 [6, 10]	
Ацетофенон 	27.5 [1] $^1\Gamma_{\pi\pi^*}$	25.5 [1] $^3\Gamma_{\pi\pi^*}$	55.8	
Бензофенон 	26.3 [1] $^1\Gamma_{\pi\pi^*}$	24.6 [1] $^3\Gamma_{\pi\pi^*}$	43.6	55.2
Антрон 	27.0 [12] $^1\Gamma_{\pi\pi^*}$	25.1 [12] $^3\Gamma_{\pi\pi^*}$	42.8	54.1
9-Ацетилантрацен 	26.7 $^1\Gamma_{\pi\pi^*}$	14.7 $^3\Gamma_{\pi\pi^*}$	38.2 39.7	52.7
Антрацен 	26.7 [12] $^1\Gamma_{\pi\pi^*}$	14.7 [12] $^3\Gamma_{\pi\pi^*}$	38.2 39.7	52.7
4-Ацетилдифенил 	32.0 $^1\Gamma_{\pi\pi^*}$	21.4 [3] $^3\Gamma_{\pi\pi^*}$	44.4	
Дифенил 	33.5 [12] $^1\Gamma_{\pi\pi^*}$	22.9 [12] $^3\Gamma_{\pi\pi^*}$	49.9 [9]	
Бензол 	37.8 [2] $^1\Gamma_{\pi\pi^*}$	29.5 [2] $^3\Gamma_{\pi\pi^*}$	> 70 [16]	

Используя полученные данные, а также опубликованные сведения о нижних синглетных и триплетных состояниях [1, 2], мы составили таблицу уровней молекул (табл. 2). Положение высших уровней соответствует максимумам полос триплет-триплетного поглощения. Энергии низших уровней — это частоты $0-0$ -переходов флуоресценции и фосфоресценции. Таких данных о низших возбужденных состояниях 9-ацетилантрацена в литературе нет. Мы измеряли спектр поглощения невозбужденного 9-ацетилантрацена и установили, что он идентичен спектру поглощения антрацена. Приняв это во внимание и учитывая, что $S-T$ -расщепление у ароматических кетонов на $1000-2000\text{ см}^{-1}$ меньше, чем у соответствующих незамещенных ароматических углеводородов [2], мы построили нижние возбужденные триплетный и синглетный уровни 9-ацетилантрацена. Данные по $T-T$ -поглощению и люминесценции дифенила, бензола и ацетона взяты из работ [1, 3, 9-12].

Рассмотрев результаты опытов, мы хотим обратить внимание на следующее. В настоящей работе, как сказано выше, были исследованы две

группы карбонилсодержащих ароматических веществ. Молекулы веществ одной из этих групп имеют такое низкое триплетное состояние типа ${}^3G_{\pi\pi^*}$, что соответствует переходу электрона неподеленной пары атома кислорода на возбужденную π^* -орбиталь, локализованную на карбонильной группе (T_1^{CO}). Триплет-триплетное поглощение у таких молекул может быть связано с переходами или $T_2^{CO} \leftarrow T_1^{CO}$, или $T^{mol.} \leftarrow T_1^{CO}$, где T_2^{CO} — высшее триплетное состояние, локализованное на карбонильной группе, а $T^{mol.}$ — высшее триплетное состояние, локализованное по всей молекуле. Первый из названных переходов происходит в карбонильной группе. Можно предполагать, что энергия этого перехода и положение высшего триплетного уровня слабо зависят от заместителей и приблизительно одинаковы для различных соединений, аналогично тому как это имеет место в случае переходов типа $n\pi^*$ между нижними электронными состояниями. Как видно в табл. 2, молекулы ацетона, ацетофенона, бензофенона и антрона имеют близкие по энергии $T-T$ -переходы и высшие триплетные состояния. Таким образом, коротковолновая полоса $T-T$ -поглощения в карбонилсодержащих соединениях с нижним триплетным состоянием типа ${}^3G_{\pi\pi^*}$ связана с переходами между π^* -состояниями, локализованными на карбонильной группе.

Из приведенного в табл. 2 следует, что в отличие от ацетона и ацетофенона молекулы бензофенона и антрона имеют уровень, расположенный ниже, чем $T^{mol.}$. Его можно связать с возбуждением в состояние $T^{mol.}$, делокализованное по ароматическому ядру молекулы, поскольку у простых карбонилсодержащих соединений (ацетон) такого уровня нет. В рамках принятых предположений должен существовать соответствующий уровень $T^{mol.}$ и у молекулы ацетофенона. Однако в этом случае энергия перехода в состояние $T^{mol.}$ должна приблизительно совпадать с энергией $T-T$ -перехода в бензоле, и ее измерение могло оказаться за пределами экспериментальных возможностей.

Близкие по энергии состояния можно ожидать у молекул, близких по своему строению к бензофенону и антрону. Таким соединением является 4-ацетилдифенил. Наблюдаемая близость энергий возбуждения высшего триплетного уровня бензофенона, антрона и 4-ацетилдифенила подкрепляет высказанное выше предположение о природе длинноволнового перехода в карбонилсодержащих соединениях с нижним триплетным состоянием типа ${}^3G_{\pi\pi^*}$.

Как установлено в настоящей работе, молекулы карбонилзамещенных ароматических соединений с нижними триплетными состояниями типа ${}^3G_{\pi\pi^*}$ и соответствующие незамещенные (4-ацетилдифенил и дифенил, 9-ацетилантрацен и антрацен) имеют аналогичные по структуре спектры $T-T$ -поглощения (одинаковы число полос и форма). Это указывает на делокализацию нижних и высших триплетных состояний в ароматическом ядре. Однако в то время, как энергии всех триплет-триплетных переходов 9-ацетилантрацена и антрацена совпадают, в случае 4-ацетилдифенила наблюдается их уменьшение по сравнению с соответствующими значениями для дифенила. Известно [2], что присоединение карбонильной группы вызывает уменьшение энергии тех переходов $S_0 \rightarrow S_1$ типа $\pi\pi^*$, направление момента которых совпадает с направлением присоединения группы CO. По-видимому, это должно быть справедливо и в случае $T-T$ -переходов. Направление момента перехода длинноволновой полосы $T-T$ -поглощения антрацена и дифенила совпадает с направлением наибольшей оси молекулы [14, 15]. Таким образом, присоединение группы CO в пара-положении дифенила должно приводить к уменьшению энергии длинноволнового $T-T$ -перехода за счет увеличения длины π -системы, в то время как присоединение карбонильной группы в положение 9 антрацена не должно существенно менять энергию $T-T$ -перехода. Наши данные согласуются с этим выводом.

Литература

- [1] С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. «Мир», М., 1962.
- [2] Р. Н. Нурмухаметов. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. «Химия», М., 1971.
- [3] Н. Турро. Молекулярная фотохимия. «Мир», М., 1967.
- [4] G. Porter, M. Windsor. *J. Chem. Phys.*, 21, 2088, 1953.
- [5] D. McClure, P. L. Hanst. *J. Chem. Phys.*, 23, 1772, 1955.
- [6] G. Porter, M. Windsor. *Proc. Roy. Soc. (London)*, A245, 238, 1958.
- [7] D. McClure. *J. Chem. Phys.*, 19, 670, 1951.
- [8] D. P. Craig, J. G. Ross. *J. Chem. Soc.*, 1589, 1954.
- [9] M. V. Alfimov, I. G. Batekha, Y. B. Sheck, V. I. Gerko. *Spectrochim. Acta*, 27A, 329, 1971.
- [10] G. Porter, R. W. Yip, J. M. Dunston, A. J. Cessna, S. E. Sugamori. *Trans. Farad. Soc.*, 67, 3149, 1971.
- [11] R. F. Borkman, D. Kearns. *J. Chem. Phys.*, 44, 945, 1966.
- [12] М. В. Алфимов. Автореф. докт. дисс., ИХФ АН СССР, 1972.
- [13] S. Hirayama. *Rev. Phys. Chem. Japan*, 42, 49, 1972.
- [14] M. K. Orloff. *J. Chem. Phys.*, 47, 235, 1967.
- [15] J. S. Brinen, M. K. Orloff. *J. Chem. Phys.*, 51, 527, 1969.
- [16] T. S. Godfrey, G. Porter. *Trans. Farad. Soc.*, 62, 7, 1966.

Поступило в Редакцию 22 января 1976 г.