

Д. Н. ШИГОРИН, Н. А. ЩЕГЛОВА, Л. Ш. ТУШИШВИЛИ, Н. С. ДОКУНИХИН  
СВЯЗЬ МЕЖДУ ОТНОСИТЕЛЬНЫМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ  
ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ  
И РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ИНТЕНСИВНОСТИ  
В ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ АРОМАТИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ КАРБОНИЛЬНУЮ ГРУППУ

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 14 VIII 1969)

Природа сложных молекул характеризуется единством двух противоречивых свойств составляющих их частиц: общей делокализацией электронов, образующих связи, и квазиавтономией отдельных электронных группировок (хромофорных групп) <sup>(1)</sup>. Как было показано в работах <sup>(2, 3)</sup>, длинноволновое поглощение и испускание света в сложных молекулах с  $n, \pi$ - или  $2P_z$ -электронами обусловлено главным образом хромофорными группами, обеспечивающими наименьшую энергетическую разность ( $h\nu_{\text{min}} = E_{S, T...} - E_{S_0}$ ) между низшими возбужденными ( $S_{n, \pi^*}$ ,  $S_{\pi, \pi^*}$  или  $S_{2P_z, \pi^*}$ ;  $T_{n, \pi^*}$ ,  $T_{\pi, \pi^*}$  или  $T_{2P_z, \pi^*}$ ) и основным ( $S_0$ ) электронными уровнями.

Анализ экспериментальных данных <sup>(3)</sup> показывает, что относительное положение низших электронных уровней ( $n, \pi^*$ - и  $\pi, \pi^*$ -типа) определяется особенностями строения молекул — природой хромофорных групп, их взаимным расположением, эффективной длиной цепи сопряжения (в том числе участием в сопряжении различных гетероатомов и Н-связи), а также стерическими факторами. Если в спектре антрахинона за длинноволновое поглощение и испускание ответственны  $S_{n, \pi^*}$ - и  $T_{n, \pi^*}$ -уровни, то в спектре тетраоксиантрахинона как в поглощении, так и в испускании, проявляется  $S_{2P_z, \pi^*}$ -состояние. Такого рода факты и представления <sup>(3)</sup> послужили основанием для систематики люминесцентных типов молекул с  $n, \pi$ - или  $2P_z$ -электронами. В работах <sup>(4, 5)</sup> было констатировано наличие связи между относительным расположением электронно-возбужденных уровней (синглетных и триплетных  $n, \pi^*$ - и  $\pi, \pi^*$ -типа) и спектрально-люминесцентными свойствами молекул, а также рассмотрены основные структурные факторы, влияющие на энергию электронных состояний. В этих работах было подчеркнуто, что именно относительное расположение этих состояний в значительной мере определяет фотохимические свойства и оптические характеристики (спектров поглощения и испускания) молекул. Теоретическое обоснование указанной зависимости между относительным расположением электронных уровней  $n, \pi^*$ - и  $\pi, \pi^*$ - или  $2P_z, \pi^*$ -типа дано в работах <sup>(6)</sup>. Описание спектральных свойств пяти люминесцентных типов молекул (из шести формально возможных) приведено в работах <sup>(7, 8)</sup>. Так возникла систематика люминесцентных типов молекул, основанная на относительном расположении синглетных и триплетных уровней  $n, \pi^*$ - и  $\pi, \pi^*$ - или  $2P_z, \pi^*$ -типа. Эта проблема рассматривалась также в работах других авторов <sup>(9)</sup>.

Предложенная систематика люминесцентных типов молекул может быть распространена также на другие классы соединений. Например, металлоорганические и внутриклеточные соединения <sup>(10)</sup>.

Квазиавтономия различных хромофорных групп обуславливает возможность локализации энергии на определенных колебательных степенях свободы молекулы, проявляющейся в акте поглощения или испускания света. В таком случае доля энергии  $\alpha = I_T / I_S$ , приходящаяся на колебания, вносимые данной хромофорной группой, должна зависеть не только от природы уровня, ответственного за испускание, но и от относительного располо-

Таблица 1

Люминесцентные типы молекул (без учета близости уровней)	Примеры соединений	Характеристика колебательной структуры спектра (н.с.с.)
	<p>I Антрахинон и его <math>\beta</math>-моноголоидопроизводные, нафтохинон и его алкильные производные, фенантренхинон, антрон, бензофенон, ксантон (в гексане), 1,2-антрахинон</p> <p>II <i>n</i>-фенилбензофенон, ксантон (в этаноле) и др. (16, 17). Фталимид, кетон Михлера (в углеводородных растворах) и др. (18)</p> <p>III <i>N</i>-алкил-(или арил)-производные акридона (в углеводородных растворах) и др. (18)</p> <p>IV Производные акридона (1) (в этаноле), тетраоксипантрахинон (2), индиго (3) тиоиндиго (4) и др. (19)</p>	<p>К.с.с. испускания характеризуется частотами валентных колебаний группы С=О; значение <math>\alpha</math> составляет не менее 80% от общей энергии испускания; интенсивность О'-О-полосы изменяется от слабой до сильной, <math>\tau \approx 10^{-2} + 10^{-3}</math> сек.</p> <p>К.с.с. поглощения характеризуется частотами С=О, а в спектрах испускания частотами ароматической системы, интенсивность О'-О-полосы велика, <math>\tau \approx 0,1 + 1</math> сек. и более</p> <p>К.с.с. определяется частотами валентных колебаний всей системы. Основная доля энергии <math>\alpha</math> в спектре испускания приходится на колебания ароматической системы с участием С=О-группы. Полоса О'-О является самой интенсивной в спектре, <math>\tau \approx 1 + 2,5</math> сек.</p> <p>Соединения (2,3,4) только флуоресцируют при <math>T = 77^\circ \text{K}</math>, интенсивность О'-О-полосы велика</p>

жения электронных уровней  $n, \pi^*, \pi, \pi^*$ - или  $2P_2, \pi^*$ -типа. Если учесть, что хромофорные группы, на которых происходит локализация энергии, характеризуются различным числом атомов ( $N$ ), участвующих в соответствующих нормальных колебаниях, то должен наблюдаться, в соответствии с принципом Франка — Кондона, различный характер распределения интенсивности в электронно-колебательных спектрах молекул, так как изменение межъядерных равновесных расстояний ( $\Delta R$ ) будет падать с возрастанием числа  $N$ . Можно выделить три типа систем с различным распределением интенсивности ( $\alpha$ ) в электронно-колебательных спектрах поглощения или испускания в зависимости от относительного расположения электронных уровней  $n, \pi^*$ - и  $\pi, \pi^*$ -типа (см. табл. 1). Закономерность, устанавливающая связь между относительным положением электронно-возбужденных состояний разной природы и спектрально-люминесцентными свойствами молекул, может более или менее выполняться лишь при определенной близости уровней. Если электронные уровни  $n, \pi^*$ - и  $\pi, \pi^*$ -типа становятся близкими по энергии, то усиливается их «смешивание» за счет спин-орбитального или колебательного взаимодействия. Это обстоятельство может существенно изменить природу уровня испускания или поглощения и, следовательно, спектрально-люминесцентные характеристики, о чем свидетельствуют факты, приведенные в (12).

Наглядным примером зависимости характера распределения интенсивности в спектрах испускания от близости  $T_{n, \pi^*}$ - и  $T_{\pi, \pi^*}$ -уровней являются квазилинейчатые спектры моно- $\beta$ -галоидопроизводных антрахинона

(табл. 2) (13, 14). В спектрах этих соединений наблюдается относительное возрастание интенсивности O' — O полосы при переходе в ряду F → J-производных, хотя во всех случаях в колебательную структуру спектра основной вклад вносят валентные колебания карбонильной группы. Такое изменение в распределении интенсивности в спектрах этих соединений можно объяснить изменением природы уровня испускания вследствие

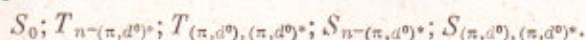
Таблица 2

Соединение	Растворитель	Положение уровней, (см <sup>-1</sup> )						n	ν <sup>O'-O</sup> , см <sup>-1</sup>	ν <sub>n</sub> , см <sup>-1</sup>	ν <sup>C=O</sup> , см <sup>-1</sup>	I <sub>s</sub>	I <sub>n</sub>	ΔR · 10 <sup>-1</sup> , Å	τ, сек
		S <sub>n</sub> , π*	S <sub>n</sub> , π*	T <sub>n</sub> , π*	T <sub>n</sub> , π*	Δ(T <sub>n</sub> , π* - T <sub>n</sub> , π*)	(S-T) <sub>n</sub> , π*								
β-Фтор-антрахинон	Гексан	—	23800	—	24960	—	1840	1	21920	20240	1677	5	100	2,7	1-10 <sup>-3</sup>
	МЦГ + ИЗП	29600	—	23600	—	1640	—	2	21920	18000	1657	5	52	1,3	
	Этанол	29800	23860	23800	22050	1750	1810	3	21920	16950	1650	5	21	—	
Антрахинон	Гексан	—	23820	—	24800	—	2030	1	21800	20400	1674	4	100	3,0	2,5-10 <sup>-3</sup>
	МЦГ + ИЗП	29000	—	23000	—	1110	—	2	21800	19480	1660	4	44	1,3	
	Этанол	29600	23920	23600	24940	1690	2040	3	21800	19840	1640	4	13	—	
β-Хлор-антрахинон	Гексан	—	23580	—	24830	—	1750	1	21800	20420	1679	5	100	2,7	2,10 <sup>-4</sup>
	МЦГ + ИЗП	28800	—	22800	—	970	—	2	21800	18460	1670	5	47	1,1	
	Этанол	29400	23920	23400	24980	1440	1930	3	21800	16800	1640	5	17	—	
β-Бром-антрахинон	Гексан	—	23750	—	1820	—	1930	1	21760	20080	1687	91	100	0,62	2,3-10 <sup>-4</sup>
	МЦГ + ИЗП	28400	—	22400	—	580	—	2	21760	18400	1655	91	31	0,57	
	Этанол	29000	23920	23000	24970	1030	1950	3	21760	16740	1650	91	13	—	
β-Иод-антрахинон	Гексан	—	23890	—	24780	—	2080	1	21720	20040	1680	100	43	0,38	5,3-10 <sup>-4</sup>
	МЦГ + ИЗП	27200	—	24200	—	580	—	2	21720	18340	1665	100	3	0,31	
	Этанол	28000	23920	22000	24860	140	2060	—	—	—	—	—	—	—	
N-Этил-акридон	Гексан	—	—	22150	—	—	—	1	22240	20520	1640	100	29	0,33	2,5 **
	МЦГ + ИЗП	23800	—	—	—	—	—	2	22240	18920	1630	100	13	0,42	

\* МЦГ — метилциклогексан, ИЗП — изопентан, 77° К.

\*\* Этанол при 77° К. (9).

сближения  $T_{n, \pi^*}$  и  $T_{\pi, \pi^*}$ -уровней, что связано с влиянием атома галоида. Для объяснения положения электронных уровней ( $n$ ,  $\pi^*$  и  $\pi$ ,  $\pi^*$ -типа) указанных соединений (табл. 2) следует предположить, что атомы Cl, и особенно Br и I, в отличие от F, могут участвовать в формировании электронных состояний молекул, как неподделенными парами электронов (перенос заряда с атома галоида на атом кислорода карбонильной группы —  $n^-$ ), так и предоставлением вакантных ( $d^0$ ) орбиталей  $\pi$  электронам системы ( $\pi$ ,  $d^0$ ). Относительное расположение электронных уровней рассматриваемых молекул можно изобразить так:



Суммарное влияние отмеченных факторов не приводит к изменению положения  $n$ ,  $\pi^*$ -уровней, в то же время обуславливает понижение энергии  $\pi$ ,  $\pi^*$ -уровней, которое растет при переходе от хлора к иоду.

По относительному распределению интенсивностей электронно-колебательных полос в спектрах испускания можно оценить разность межъядерных расстояний в основном и возбужденном состояниях. Из соотношений Мак-Коя и Росса<sup>15)</sup> для распределения интенсивности в электронно-колебательном спектре испускания молекулы непосредственно следует, что изменение равновесных значений нормальных координат  $\Delta R$  определяется формулой:

$$\Delta R (\text{Å}) = 8,16 (\mu\nu)^{-1/2} \left( \frac{\nu_n}{\nu_0} \right)^{-2/n} (n! I_n / I_0)^{1/2n}.$$

Здесь  $\Delta R$  (Å) — величина, характеризующая изменение равновесных значений нормальных координат (длин связей) при электронном переходе;  $I_0$  и  $\nu_0$  (см<sup>-1</sup>) — соответственно интенсивность и положение  $O'$  —  $O$ -полосы в спектре испускания;  $I_n$  и  $\nu_n$  (см<sup>-1</sup>) — интенсивность и положение  $n$ -го (считая от  $O'$  —  $O$ -полосы) максимума прогрессии, образованной валентным колебанием  $C=O$ -группы с частотой  $\nu_{C=O}$  (см<sup>-1</sup>);  $\mu$  — приведенная масса молекул в единицах атомного веса.

Анализ этих результатов показывает, что наибольшее изменение межъядерных расстояний наблюдается в тех случаях, когда достигается максимальная локализация энергии на  $>C=O$  группе, что соответствует испусканию с  $T_{\pi, \pi^*}$ -уровня. Если  $T_{\pi, \pi^*}$ -уровень вследствие сближения смешивается с  $T_{\pi, \pi^*}$ -уровнем, то это приводит к уменьшению локализации энергии на  $C=O$ -группе и значительно меньшему изменению ее межъядерного расстояния. Для молекул с  $T_{\pi, \pi^*}$  низшим уровнем испускания ( $N$  — этилакридон) значения  $\Delta R$  становятся на порядок меньше, чем для соединений с  $T_{\pi, \pi^*}$ -уровнем испускания (табл. 2). Однако полученные значения  $\Delta R$  для молекул с  $T_{\pi, \pi^*}$ -уровнями испускания (типа антрахинона) не передают наблюдаемого распределения интенсивности полос в спектре.

Таким образом, можно сделать вывод, что доля энергии (интенсивности), вносимая данной хромофорной группой в общую энергию спектра, а также характер распределения интенсивностей в электронно-колебательном спектре определяется не только относительным расположением низших электронных уровней различной природы, но и их относительной близостью.

В общем случае, спектрально-люминесцентные свойства молекул с  $n$ - $\pi$ ,  $\pi$ - $2P_x$ - и  $n^0$ -электронами определяются природой, относительным расположением и близостью электронно-возбужденных уровней  $n$ ,  $\pi^*$ - и  $\pi$ ,  $\pi^*$ -типа.

Поступило  
14 VIII 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. Н. Шигорин, ЖФХ, 30, 2753 (1956); 32, 1739 (1958). <sup>2</sup> Д. Н. Шигорин, Н. А. Щеглова и др., ДАН, 120, 1242 (1958); Изв. АН СССР, сер. физ., 23, 37 (1959). <sup>3</sup> Д. Н. Шигорин, Н. А. Щеглова, Н. С. Докунихин, ДАН, 137, 1416 (1961). <sup>4</sup> Д. Н. Шигорин, В. Г. Плотников, В. К. Потапов, ЖФХ, 40, 192 (1966). <sup>5</sup> Д. Н. Шигорин, В. Г. Плотников, ЖФХ, 40, 295 (1966). <sup>6</sup> В. Г. Плотников, Оптика и спектроскопия, 22, в. 5, 735 (1966); 23, в. 1, 40 (1967). <sup>7</sup> Р. Н. Нурмухаметов, В. Г. Плотников, Д. Н. Шигорин, ЖФХ, 40, 1154 (1966). <sup>8</sup> D. N. Shigorin, V. M. Vosniak et al., Proc. of the Intern. Conf. of Luminescence, 1966, p. 540. <sup>9</sup> С. Лоуэр, М. Эль-Сайед, УФН, 94, в. 2, 289 (1968). <sup>10</sup> К. Л. Рогожин, А. Н. Родионов, Д. Н. Шигорин, ЖФХ, в печати. <sup>11</sup> Взаимодействие неравновесного излучения с веществом, под ред. М. А. Ельшиевич, Минск, 1965, стр. 180. <sup>12</sup> Н. Ваба, Т. Такешига, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 9, 2215 (1967). <sup>13</sup> Д. Н. Шигорин, Н. А. Щеглова, Н. С. Докунихин, ДАН, 133, 420 (1960); Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 778 (1960). <sup>14</sup> Н. А. Щеглова, Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунихин, ЖФХ, 34, 1938 (1962). <sup>15</sup> E. F. McCooy, I. G. Ross, Austr. J. Chem., 15, № 4, 573 (1962). <sup>16</sup> В. Л. Ермолаев, А. Н. Теренин, УФН, 74, 137 (1960). <sup>17</sup> Р. Р. Нурмухаметов, Л. А. Милешина, Д. Н. Шигорин, Оптика и спектроскопия, 22, 5 (1967). <sup>18</sup> Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин и др., ЖФХ, 40, 9 (1966). <sup>19</sup> Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунихин, ЖФХ, 34, 2056 (1960); Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 727 (1960).