

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПЕНТАЦЕН-6,13-ХИНОНА В РАСТВОРАХ

Н. А. Щеглова и Л. Г. Лесненко

Исследован электронный спектр пентацена-6,13-хинона. Определено относительное положение $n\pi^*$ и $\pi\pi^*$ синглетных и триплетных уровней.

Пентацен-6,13-хинон (I) является одним из представителей ряда парахинонов с симметрией D_{2h} , изучаемых с целью выяснения влияния длины цепи π -сопряжения на положение низших электронных уровней S и T ($n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -типа).

Ранее [1] в спектре поглощения I $S_{\pi\pi^*}$ -полоса не была получена, в то время как по данным [2] она является более длинноволновой, чем у 9,10-антрахинона (II) [3, 4]. Этот факт, а также вывод автора [2] о $T_{\pi\pi^*}$ природе спектра испускания I , противоречащий экспериментальным данным, приведенным в цитируемой работе [2], привели к необходимости исследования как спектров его поглощения, так и спектров люминесценции.

Соединение I было синтезировано по методу [5], очищено перекристаллизацией и многократной возгонкой в вакууме.

Спектры поглощения (рис. 1) в области $42\ 000\text{--}24\ 250\text{ см}^{-1}$ характеризуются интенсивными $S_{\pi\pi^*}$ -полосами, а частично перекрытая полоса $S_{n\pi^*}$ наблюдается в виде малоинтенсивного плеча. Значение $\nu = 21\ 200\text{ см}^{-1}$ ($\lg \epsilon = 1.2$ в CCl_4) было принято нами за ее длинноволновый край. Из этих данных следует, что увеличение цепи сопряжения π -системы в I по сравнению с II снижает энергию $n \rightarrow \pi^*$ -перехода в I, что согласуется с данными [6] для других соединений. Растворы пентацен-6,13-хинона в н.-уг-

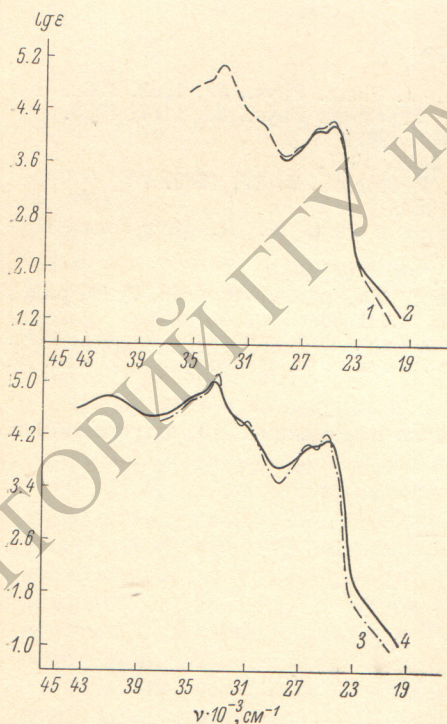


Рис. 1. Спектры поглощения пентацен-6,13-хинона в растворах при 295° К . Спектрофотометр SP-700. Растворители: 1 — бензол, 2 — хлорбензол, 3 — CCl_4 , 4 — диоксан.

ледородах ($C = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л) при 295° К не флуоресцируют, а при 77° К они имеют чистую зеленую фосфоресценцию с временем затухания 2.5—3 сек., характерным для $T_{\pi\pi^*}$ -состояния [7]. Спектры (рис. 2) расположены в области $195\ 000\text{--}16\ 500\text{ см}^{-1}$ и состоят из трех полос, каждая из которых расщепляется на узкие полосы. В длинноволновой части спектра число узких полос уменьшается и возрастает их диффузность.

Наиболее узкие полосы наблюдались в спектре раствора I в гектане и декане. В целом спектры I отличаются от спектров флюоресценции $T_{\pi\pi^*}$ нафтахинона-1,4 [3] и антрахинона-9,10- [4], характеризующихся слабой начальной полосой, интенсивно проявляющейся карбонильной частотой и коротким временем жизни ($\tau=3 \cdot 10^{-4}$ сек.). По данным вибрационного анализа в спектре флюоресценции пентацен-6,13-хинона в гектане и декане проявляются частоты, характерные для π -системы, но не для карбонильной группы. Так, в спектре флюоресценции I в гектане можно выделить две последовательности линий с начальными полосами 19 558 и 19 515 см^{-1} , отсчет от которых дает следующие частоты: 216 сл., 238 ср. д.,

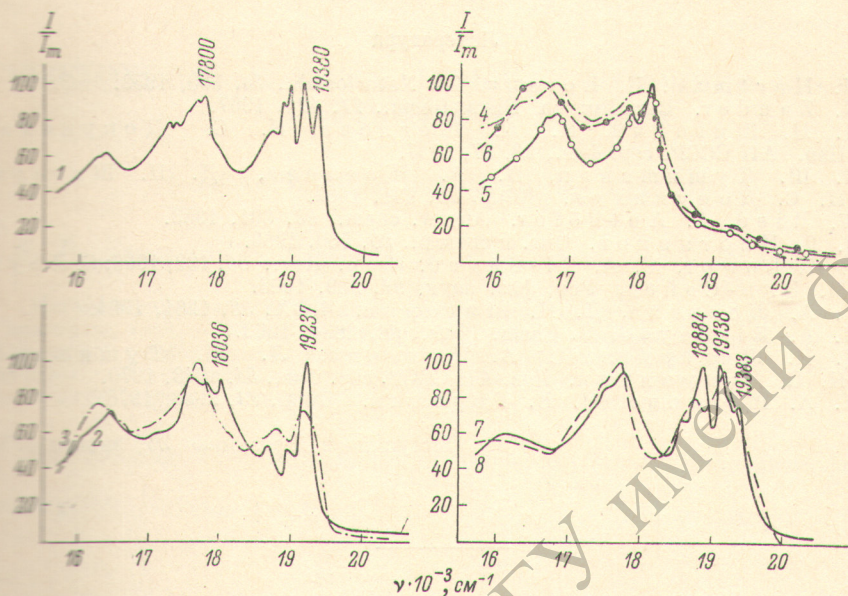


Рис. 2. Спектры испускания пентацен-6,13-хинона в различных растворителях при 77° К.

I — квантовая интенсивность: 1 — в гектане, 2 — в этаноле, 3 — в диоксане, 4 — в порошке (295° К), 5 — в порошке (77° К), 6 — в бензоле, 7 — в изомазяной кислоте, 8 — в хлорбензоле.

304 ср. д., 347 ср. д., 470 ср. д., 586 сл. д., 710 сл. д., 837 сл., 919 сл. д., 1070 сл. д., 1189 сл. д., 1388 и. д., 1568 ср. д., 1670 ср. д., 1803 ср. д., 1982 сл. д., 2738 сл. д. Последние 3 частоты представляют, вероятно, комбинации низких частот с наиболее интенсивной. Большинство этих частот проявляются в ИК спектре I в вазелиновом масле.

Спектры флюоресценции в полярных растворителях по сравнению со спектрами в н-углеводородах претерпевают слабый bathochromный сдвиг, при этом природа низшего уровня, ответственного за испускание, как и следовало ожидать, не изменяется и имеет во всех растворителях $T_{\pi\pi^*}$ характер. Изменение природы спектра флюоресценции пентацен-6,13-хинона по сравнению с 9,10-антрахиноном является следствием увеличения длины цепи сопряжения π -системы, приводящей к неравномерным bathochromным сдвигам $S_{\pi\pi^*}$ - и $S_{n\pi^*}$ -полос, а также благодаря различным величинам $S-T$ ($n\pi^*$ и $\pi\pi^*$)-расщеплений. Из данной работы следует, что для I экспериментальная величина $S-T$ ($\pi\pi^*$) в CCl_4 , хлорбензоле и диоксане составляет соответственно 4950, 4820 и 5070 см^{-1} , а для $S-T$ ($n\pi^*$) менее 1700 см^{-1} . Порядок расположения электронных уровней (для раствора в CCl_4)

$$S_0; T_{\pi\pi^*} (19\ 500); T_{n\pi^*} (19\ 600); S_{n\pi^*} (21\ 200); S_{\pi\pi^*} (24\ 450).$$

Тот факт, что при близко расположенных $T_{n\pi^*}$ - и $T_{\pi\pi^*}$ -уровнях испускание происходит с последнего, свидетельствует также о большой ве-

роятности безызлучательных переходов между уровнями разной природы и разной мультиплетности ($S_{n\pi^*} \rightarrow T_{\pi\pi^*}$) [6, 9]. Не исключено, что колебательное взаимодействие между близко расположенными $T_{\pi\pi^*}$ - и $T_{n\pi^*}$ -уровнями может привести к их смешиванию [10], однако основной вклад в спектр вносит $T_{\pi\pi^*}$ -состояние.

Проведенное исследование позволило снять противоречие между данными эксперимента и их интерпретацией, наблюдающееся в работе [2], и дает основание полагать, что и в пентацен-5,12-хиноне низший уровень является $T_{\pi\pi^*}$, а не $T_{n\pi^*}$, что согласуется с полученными ранее данными [11] о природе $T_{\pi\pi^*}$ спектра испускания 1,4-антрахинона.

Литература

- [1] H. Hartman, E. Lorenz. Zs. Naturforsch., 7a, 360, 1952.
- [2] M. Zander. Ber. Bunsen Phys. Chem., 71, 424, 1967.
- [3] Д. Н. Шигорин, Н. А. Щеглова, Н. С. Докунихин. Изв. АН СССР, сер. физ., 23, 37, 1957.
- [4] Л. Ш. Тушишвили, Н. А. Щеглова, Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунихин. ЖФХ, 43, 981, 1969.
- [5] W. Ried, F. Anthöfer. Angew. chem., 65, 601, 1953.
- [6] В. Г. Плотников. Опт. и спектр., 20, 589, 1966.
- [7] S. K. Lower, M. A. El-Sayed. Chem. Rev., 66, 199, 1966; С. Лоуэр, М. Эль-Сайед. Усп. физ. наук, 94, 289, 1968.
- [8] Н. А. Щеглова, Д. Н. Шигорин. ЖФХ, 38, 1261, 1964.
- [9] М. А. El-Sayed. J. Chem. Phys., 38, 2834, 1963.
- [10] Д. Н. Шигорин, Н. А. Щеглова, Л. Ш. Тушишвили, Н. С. Докунихин. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 1343, 1970.
- [11] Н. А. Щеглова, М. В. Горелик. ЖФХ, 44, 2988, 1970.

Поступило в Редакцию 26 января 1970 г.