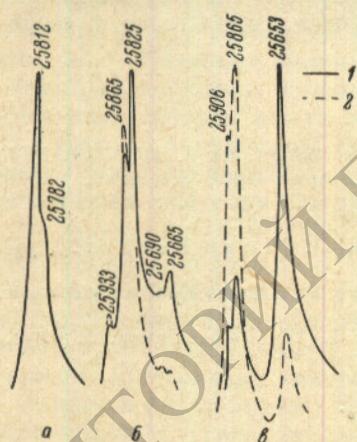


КВАЗИЛИНЕЙЧАТЫЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С 1,2,5-Х-ДИАЗОЛЬНЫМ ЦИКЛОМ

I. СПЕКТР ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АНТРАОКСАДИАЗОЛА

Л. П. Кульберг, Р. Н. Нурмухаметов и М. В. Горелик

Исследован квазилинейчатый спектр флуоресценции антраоксадиазола в н.-углеводородах при 77° К. В гексане спектр оказался состоящим из дублетов с $\Delta\nu$ между компонентами 30 см⁻¹, в гептане — из секстетов ($\Delta\nu=20, 48, 40, 132, 27$ см⁻¹), в октане — из квартетов ($\Delta\nu=20, 41, 212$ см⁻¹). Установлено изменение относительной интенсивности компонент мультиплетов в спектрах гептанового и октанового растворов в зависимости от длины волны возбуждающего света ($\lambda_{\text{Hg}} = 313$ и 365 нм). Проведен колебательный анализ спектра флуоресценции антраоксадиазола.



Мультиплет 0,0-полосы спектра флуоресценции антраоксадиазола при 77° К.

a — в гексане, *b* — в гептане, *c* — в октане; 1 — $\lambda_{\text{возб.}} = 313$ нм, 2 — $\lambda_{\text{возб.}} = 365$ нм.

Ранее нами [1] было показано, что антра-1,2,5-Х-диазолы обладают в условиях метода Шюльского квазилинейчатыми спектрами люминесценции. В данной работе изложены результаты детального исследования квазилинейчатого спектра флуоресценции антраоксадиазола в растворах н.-углеводородов при 77° К. Спектры регистрировались фотографически на дифракционном спектрографе ПГС-2 (фирма Цейсс) с дисперсией 7.4 Å/мм в первом порядке. Концентрация антраоксадиазола составляла $5 \cdot 10^{-5}$ М/л. Кроме того, был измерен ИК спектр антраоксадиазола в таблетках КВг на спектрометре UR-10; некоторые из частот этого спектра приведены в таблице.

1. Спектр флуоресценции растворов антраоксадиазола в н.-углеводородах расположен в области 26 000—22 500 см⁻¹ и состоит при 77° К из большого числа квазилиний с характерной для каждого растворителя мультиплетной структурой. В гексане спектр состоит из дублетов с $\Delta\nu$ между компонентами 30 см⁻¹, в гептане — из секстетов ($\Delta\nu=20, 48, 40, 132, 27$ см⁻¹), в октане — из квартетов ($\Delta\nu=20, 41, 212$ см⁻¹) (см. рисунок). Частоты компонент мультиплета 0,0-полосы (см. рисунок) равны 26 812/25 782 см⁻¹ — в гексане, 25 933/25 913/25 825/25 865/25 690/25 665 см⁻¹ — в гептане и 25 926/25 906/25 865/25 653 см⁻¹ — в октане. Линия 25 885 см⁻¹, ранее [1] описанная как компонента мультиплета 0,0-полосы антраоксадиазола в октане, оказалась принадлежащей спектру ртутной лампы. Наиболее узкие квазилинии ($\Delta\nu \sim 25$ см⁻¹) наблюдаются в спектре флуоресценции октанового раствора. Для растворов антра-1,2,5-оксадиазола в гептане и октане наблюдалась зависимость

относительной интенсивности компонент мультиплета от длины волны возбуждающего света. При возбуждении гептанового раствора светом $\lambda=313$ нм интенсивность 3-й и 4-й компонент оказывается намного выше интенсивности других компонент; при возбуждении же $\lambda=365$ нм относительная интенсивность 1-й и 2-й компонент повышается, а 5-й и 6-й уменьшается (см. рисунок). В спектре октанового раствора наиболее интенсивной компонентой является при возбуждении светом $\lambda=313$ нм 4-я компонента, а при возбуждении $\lambda=365$ нм — 2-я и 3-я компоненты (см. рисунок).

Спектр флуоресценции антра-1,2-5-оксадиазола в гексане при 77° К и интерпретация колебательной структуры

Номер компоненты	ν , см ⁻¹	$\nu_1 - \nu$, см ⁻¹	$\nu_2 - \nu$, см ⁻¹	Интерпретация	I	Частоты ИК спектра
1	25812			0-0'	10	
2	25782			0-0''	5	
3	25503	309		310	1	
4	25470		312	0''-310	<1	
5	25315	497		495	2	495 с.л.
6	25283		499	0''-495	1	
7	25207	605		605; 570	<1	
8	25188	624		2×310	<1	623 с.л.
9	25093	719		727	<1	732 ср.
10	25024	788		782	1	776 с.
11	24936	876		875	2	870 с.
12	24905	907	877	907	1	900 с.
13	24874		908	0''-875	1	
14	24819	993		0''-907	<1	
15	24776	1036		2×495	<1	
16	24635	1177		1035	1	1035 с.л.
17	24605		1177	1178	1	1185 оч. с.л.
18	24554	1258		0''-1178	1	
19	24523		1259	1255	1	1258 с.л.
20	24425	1387		0''-1255	<1	
21	24395		1387	1385	3	1385 оч. с.л.
22	24347	1465		0''-1385	3	
23	24324	1488		1460	4	1460 оч. с.л.
24	24294	1518	1488	1490	3	1505 с.
25	24265	1547	1517	1515; 0''-1490	3	
26	24235	1577	1547	1550; 1515	3	1545 с.л.
27	24191	1621		1580; 0''-1550	2	
28	24147	1665		1620	2	1620 ср.
29	24115	1697		495+1178	2	1660 с.л.
30	24060	1752		310+1385	<1	
31	23931	1884		2×875; 495+1255	1	
32	23859	1953		495+1385	1	
33	23828	1984		495+1460	1	
34	23763	2049		495+1490	1	
35	23695	2117		495+1550	1	
36	23650	2162		495+1620	1	
37	23556	2256		495+1665	<1	
38	23478	2334		875+1385	1	
39	23445	2367		875+1460	1	
40	23385	2427		875+1490	<1	
41	23319	2493		875+1550	1	
42	23173	2639		875+1620	<1	
43	23109	2703		1385+1255	<1	
44	23045	2767		1515+1178	<1	
45	22971	2841		2×1385	<1	
46	22934	2878		1385+1460	<1	
47	22903		2879	1385+1490	<1	
48	22871	2941		0''-(1385+1490)	1	
49	22803	3009		1385+1550	1	
50	22767	3045		1385+1620;	1	
				1550+1460;		
51	22669	3143		1550+1490	<1	
				1550+1580		

2. В таблице приведена интерпретация колебательной структуры спектра флуоресценции антраоксадиазола в гексане. Наиболее интенсивные квазилинии спектра интерпретированы с помощью колебательных частот 310, 495, 875, 1178, 1255, 1385, 1460, 1490, 1515, 1550, 1580, 1620 см^{-1} , а также их комбинаций и обертонов. Кроме того, в спектре найдены и менее активные частоты — 570, 605, 720, 782, 907, 1035, 2705 и 3143 см^{-1} . В структуре спектра флуоресценции октанового и гептанового растворов найдены те же колебательные частоты, что и в спектре гексанового раствора.

3. Молекула антра-1,2,5-оксадиазола представляет собой в определенной степени гетероциклический аналог бензантрацена. В связи с этим представляло интерес выяснить, насколько колебательные частоты, активные в спектре флуоресценции антраоксадиазола, близки к таковым бензантрацена. В спектре флуоресценции бензантрацена активны [2] частоты 303, 353, 443, 528, 573, 643, 720, 759, 793, 979, 1036, 1260, 1337, 1384, 1448 и 1626 см^{-1} . В спектре антраоксадиазола можно отметить близкие частоты 310, 720, 1035, 1255, 1385, 1620 см^{-1} . С другой стороны, для таких интенсивно проявляющихся в спектре последнего соединения частот, как 495, 875, 1178, 1460, 1490 и 1550 см^{-1} , в спектре бензантрацена не содержится аналогов. Частоты 495, 1385 и 1620 см^{-1} близки по значениям к соответствующим характерным частотам нафталина. Их активность в спектре антраоксадиазола можно связать с тем, что, как было показано в работе [3], кольцо, смежное с гетероциклом, обладает *o*-хиноидной структурой, и потому в хромофорной системе сохраняется ароматическое нафталиновое, а не антраценовое ядро. Поэтому можно ожидать проявления в структуре спектра флуоресценции антраоксадиазола некоторых частот, близких к частотам скелетных колебаний нафталинового ядра. Это соображение дополнительно подтверждается тем, что в спектре антраоксадиазола почти отсутствуют «антраценовые» частоты.

Частоты 625, 875 и 1550 см^{-1} , по-видимому, относятся к характеристическим частотам колебаний оксадиазольного цикла, так как близки к частотам 631, 872 и 1546 см^{-1} скелетных колебаний оксадиазольного кольца [4].

Таким образом, с помощью спектрографа большой разрешающей способности удалось достаточно хорошо разрешить сложную тонкую структуру квазилинейчатого спектра *n*-углеводородных растворов антраоксадиазола и провести его подробный колебательный анализ.

Литература

- [1] А. А. Ефимов, Л. П. Кульберг, Р. Н. Нурмухаметов. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 1283, 1970.
- [2] Н. А. Фенна. Опт. и спектр., 20, 768, 1966.
- [3] Л. П. Кульберг, Р. Н. Нурмухаметов, М. В. Горелик. Ж. физ. химии, 45, 1049, 1971.
- [4] G. Sbrana, M. Ginanneschi, M. P. Marzocchi. Spectrochim. Acta, 23A, 1757, 1967.

Поступило в Редакцию 23 июля 1970 г.