

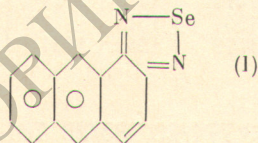
КВАЗИЛИНЕЙЧАТЫЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С 1,2,5-Х-ДИАЗОЛЬНЫМ ЦИКЛОМ

IV. СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АНТРАСЕЛЕНАДИАЗОЛА

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

Исследованы квазилинейчатые спектры н.-углеводородных растворов антраселенадиазола при 77° К. Спектр флуоресценции антраселенадиазола в гексане состоит из квинтетов (частоты компонент мультиплета 0—0-полосы 23 763/23 701/23 650/23 622/23 561 см⁻¹), в гептане — из квартетов (23 774/23 735/23 701/23 661 см⁻¹), в октане — из триплетов (23 740/23 701/23 645 см⁻¹). Спектр фосфоресценции антраселенадиазола в октане состоит из дублетов (частоты компонент дублета 0—0-полосы 17296/17236 см⁻¹). Спектры люминесценции антраселенадиазола интерпретированы с помощью колебательных частот: 285, 405, 495, 610, 720, 860, 1000, 1035, 1070, 1120, 1160, 1200, 1250, 1290, 1320, 1350, 1385, 1480, 1515, 1545, 1575 и 1620 см⁻¹. Найденные в спектрах люминесценции антраселенадиазола частотные интервалы 720 и 1385 см⁻¹ отнесены к характеристическим частотам колебаний гетероцикла, а частоты 495, 1385 и 1620 см⁻¹ — к характеристическим частотам колебаний нафталинового ядра.

Ранее нами [1] было показано, что антраселенадиазол обладает в условиях метода Шпольского квазилинейчатыми спектрами люминесценции. В данной статье изложены результаты исследования спектров флуоресценции и фосфоресценции антраселенадиазола (I) в н.-углеводородах при 77° К. Концентрация



растворов составляла $\sim 10^{-5}$ М/л. Возбуждение люминесценции производилось светом $\lambda = 365$ нм ламп ПРК-2 и ДРШ-250. Спектр флуоресценции регистрировался фотографически на спектрографе ПГС-2 фирмы Цейсс (с дисперсией 7.4 Å/мм в первом порядке) и фотоэлектрически на спектрометре ДФС-12, а спектр фосфоресценции — на кварцевом спектрографе «Хильгер» (средняя камера). Измерен также ИК спектр антраселенадиазола в таблетках КВг на спектрометре UR-10; некоторые из частот этого спектра приведены в табл. 1 и на рисунке.

Раствор антраселенадиазола флуоресцирует значительно слабее, чем раствор антраоксадиазола (\sim в 5 раз) и антратиadiaзола (\sim в 50 раз), интенсивность его флуоресценции и фосфоресценции одного порядка. Фосфоресценция антраселенадиазола и антраоксадиазола примерно в 10 раз слабее фосфоресценции антратиadiaзола.

1. Спектр флуоресценции антраселенадиазола расположен в области 23 800—20 900 см⁻¹ и состоит в гексане из квинтетов (частоты компонент мультиплета 0—0-полосы 23 763/23 701/23 650 23 622/23 561 см⁻¹), в геп-

Таблица 1

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

№ п./п.	λ , Å	ν , см ⁻¹	$\nu_1 - \nu_2$	$\nu_2 - \nu_3$	$\nu_3 - \nu_4$	Интерпретация	ИК, J
1	4211	23740				0—0'	
2	4218	23701				0—0''	
3	4228	23645				0—0'''	
4	4235	23606	134			130	
5	4251	23517			128	130	
6	4261	23462	278			285	
7	4270	23412		289		285	
8	4283	23941	399		304	405, 285	403 оч. сл.
9	4291	23298		403		405	
10	4301	23243	497		402	495, 405	482 ср.
11	4308	23206		495		495	
12	4319	23147			498	495	
13	4325	23114	626			610	617 оч. сл.
14	4331	23082		619		610	
15	4341	23029	711		616	610, 720	720 сл.
16	4349	22987		714		720	
17	4359	22934			711	720	
18	4371	22871	869			860	860 оч. сл.
19	4387	22788			857	860	
20	4399	22726	1014			1000	1000 оч. сл.
21	4405	22695	1045	1006		1035, 1000	
22	4408	22679	1061	1022		1070	1060 оч. сл.
23	4421	22612	1128		1033	1120	1120 оч. сл.
24	4427	22582	1158	1119	1063	1160, 1120, 1070	1140 сл.
25	4437	22531	1209		1114	1200, 1120	1700 оч. сл.
26	4445	22490	1250	1210	1155	1250, 1200, 1160	1200 оч. сл.
27	4453	22450	1290	1251	1195	1290, 1250, 1200	1240 оч. сл.
28	4458	22425	1315			1320	1260 оч. сл.
29	4464	22395	1345		1250	1350, 1250	1280 оч. сл.
30	4473	22350	1390	1351	1295	1385, 1350, 1290	1320 оч. сл.
31	4478	22325	1415	1376	1320	1425, 1385, 1320	1345 оч. сл.
32	4489	22270	1470	1431	1375	1480, 1425, 1385	1390 оч. сл.
33	4498	22225	1515	1476	1420	1515, 1480, 1425	1410 оч. сл.
34	4506	22186	1554	1515		1545, 1515	1460 оч. сл.
35	4511	22161	1579	1540	1484	1575, 1545, 1480	1518 оч. сл.

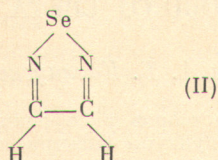
тане — из кватретоов (23 774/23 735/23 701/23 661 см⁻¹), в октане — из триплетоов (23 740/23 701/23 645 см⁻¹).

Наиболее интенсивные линии спектра описываются с помощью колебательных частот 130, 405, 495, 610, 720, 1200, 1250, 1320, 1350, 1385, 1425, 1480, 1575 см⁻¹. Колебательный анализ всего спектра флуоресценции приведен в табл. 1.

2. Спектр фосфоресценции антраселенадиазола расположен в области 17 300—15 200 см⁻¹, состоит в октане из дублетоов с $\Delta\nu=60$ см⁻¹ и интерпретируется от дублета 0—0-полосы 17 296/17 236 см⁻¹ с помощью колебательных частот: 285, 405, 610, 720, 990, 1070, 1200, 1385, 1480 и 1620 см⁻¹ (табл. 2).

3. В спектрах флуоресценции антраселенадиазола в числе наиболее активных имеются частоты 495, 720, 1350 и 1385 см⁻¹. В работе [4], посвященной исследованию колебательных спектров 1,2,5-селенадиазола (II) близкие частоты 489, 726, 1360, 1385 см⁻¹ отнесены к характеристическим колебаниям селенадиазольного гетероцикла. Спектры флуоресценции антраселена-, антраокса- и антратианадиазола имеют сходный вид. Это указывает на то, что их колебательная структура определяется одними теми же колебаниями. Сопоставление колебательных частот, определен-

ных из спектров флуоресценции антра-1,2,5-X-диазолов и приведенных на рис. 2, позволяет заключить, что замена X=S на X=Se вызывает уменьшение частот ряда колебаний. Частоты 830 и 1470 см⁻¹, отнесенные к характеристическим колебаниям гетероцикла в антрадиазоле, в спектре флуоресценции антраселенадиазола оказываются уменьшенными до значений 720 и 1385 см⁻¹ соответственно. Аналогичное влияние Se на частоты колебаний отмечено ранее для соединений ряда C₆H₅-X-C₆H₅ (X=O → S → Se) [2] и R₂SeO₂ и R₂SeO (R=CH₃, C₂H₅, n.-C₃H₇) [3] и при исследовании колебательных спектров 1,2,5-селенадиазола [4].



В то же время в спектрах флуоресценции антра-1,2,5-X-диазолов проявляется ряд частот, которые мало или совсем не меняются при изменении природы атома X (O → S → Se): 310—295—285, 494—480—495, 605—610—610, 1035—1007—1000, 1178—1165—1160, 1255—1255—1250, 1385—1380—1385, 1620—1620—1620 см⁻¹. Среди них имеются частоты, отнесенные нами к характеристическим частотам колебаний нафталинового ядра (в случае антраселенадиазола это частоты 495, 1385 и 1620 см⁻¹).

Из данных по антраокса-, антрадиа- и антраселенадиазолу видно, что с утяжелением атома X происходит увеличение относительной интенсивности в спектрах люминесценции вибронных квазилиний, связанных с характеристическими колебаниями, гетероцикла.

Таблица 2

Спектр фосфоресценции антраселенадиазола в октане при 77° K и интерпретация колебательной структуры

№ п.п.	λ, Å	ν, см ⁻¹	ν _i - ν _j	Интерпретация	№ п.п.	λ, Å	ν, см ⁻¹	ν _i - ν _j	Интерпретация
1	5780	17296	—	O—O'	9	6160	16229	1067	1070
2	5800	17236	—	O—O''	10	6210	16098	1198	1200
3	5875	17016	280	285	11	6280	15919	1377	1385
4	5920	16887	409	405	12	6320	15818	1478	1480
5	5985	16703	593	610	13	6380	15669	1627	1620
6	6028	16584	712	720	14	6440	15523	1773	1480+285
7	6067	16478	818	2×405	15	6480	15427	1869	1480+405
8	6130	16308	988	990	16	6570	15216	2080	1480+610

Литература

- [1] А. А. Ефимов, Л. П. Кульберг, Р. Н. Нурмухаметов. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 1283, 1970.
 [2] P. Dancelot, M. Chaix. Compt. Rend., 201, 501, 1935.
 [3] R. Paetzold, G. Bachmann. Spectrochim. Acta., A26, 391, 1970.
 [4] E. Benedetti, V. Bertini. Spectrochim. Acta., A24, 57, 1968.

Поступило в Редакцию 15 февраля 1971 г.