ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ПО ТРИПЛЕТНЫМ УРОВНЯМ

В. Л. Ермолаев и А. Н. Теренин

В наших предыдущих работах было установлено и изучено явление сенсибилизованной фосфоресценции, обязанное междумолекулярному переносу энергии с триплетного уровня ароматических альдегидов и кетонов к молекулам нафталина, его галоидопроизводных, дифенила и другим, с переводом последних прямо на триплетный уровень, минуя синглетный [1–7]. Возник вопрос: если подобный перенос энергии по триплетным уровням возможен в условиях слабого междумолекулярного взаимодействия, вызванного наложением периферических частей электронных оболочек двух молекул, то этот процесс может, в принципе, еще лучше осуществиться между двумя группами той же молекулы. Трудность заключается в том, что весьма сложно найти автономные группы в сопряженных ароматических молекулах и приписать им раздельные системы электронных уровней. Тем не менее, со всеми оговорками, мы рассмотрели экспериментально возможность подобного внутримолекулярного переноса между различными группами той же молекулы.

С этой целью мы выбрали карбонильные производные нафталина и дифенила, поскольку м е ж д у м о л е к у л я р н ы й перенос по триплетным уровням нами наблюдался именно между содержащими карбонильную группу молекулами и молекулами нафталина и дифенила. Измеренные нами спектры поглощения этих производных действительно указывали на локализацию первичного возбуждения в карбонильной группе, в то время как спектры фосфоресценции свидетельствовали о высвечивании с триплетного уровня нафтильной или дифенильной группировки Наиболее четкие результаты были получены нами с фенил-4-дифенилкетоном (фенил-4-бензофеноном), спектр поглощения которого в этанол-эфирной смеси (2 : 1) при —196° С приведен на рис. 1, где он сопоставлен со спектром поглощения бензофенона в тех же условиях (концентрация $\sim 10^{-2}$ *моль/л*). Спектр поглощения фенилдифенилкетона имеет две полосы: первая в длинноволновой области 26 000—30 000 $см^{-1}$ (ε=100—400), вторая, начинающаяся с 30 000 $см^{-1}$ и продолжающаяся в сторону коротких длин волн (ε=10 000—20 000). Первая по своему положению и интенсивности весьма сходна с первой полосой бензофенона. В замороженных растворах видна структура, которая весьма сходна с наблюдаемой для бензофенона (рис. 1). Это сходство спектрального расположения и структуры первой полосы усугубляется одинаковым их поведением при переходе от инертного растворителя (петролейного эфира) к активному в смысле образования водородной связи растворителю (этанол-эфирная смесь). При замене первого на последний наблюдается смещение рассматриваемой полосы спектра в коротковолновую сторону, что служит признаком принадлежности электронного перехода к типу n—π^*, локализованному в карбонильной группе Нами было показано ранее для бензальдегида и бензофенона [8–9], что такой переход действительно локализован в карбонильной группе и не затрагивает остальную электронную систему молекулы. Такая интерпретация сохраняется и для рассматриваемого фенил-4-бензофенона, так как в структуре области поглощения, воспроизведенной на рис. 1, выявляется, как и в случае бензофенона, серия с одной частотой 1200 $см^{-1}$, принадлежащей валентному колебанию связи C=O в возбужденном синглетном состоянии.

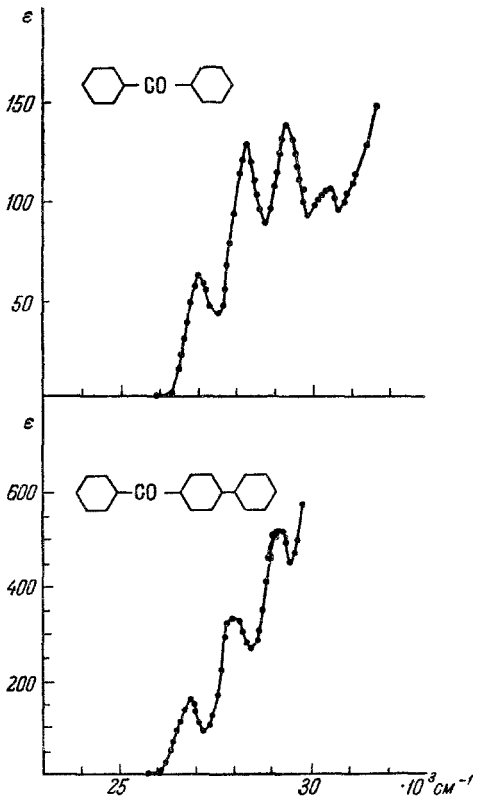


Рис 1. Спектры поглощения бензофенона и фенил-4-дифенилкетона в эт. + эф. (—196° С).

С аналогичными особенностями мы встречаемся и при рассмотрении спектров поглощения и других рассматриваемых ниже карбонильных производных дифенила и нафталина.

Все вышесказанное позволяет считать, что первое возбужденное синглетное состояние исследованных соединений весьма близко по положению и своим свойствам к состоянию возбуждения группы карбонила в производных бензола. Спектры флуоресценции и фосфоресценции последних были уже исследованы в работах [8—9]. В них было показано, что флуоресцентный (S^*) и фосфоресцентный—триплетный (T)—уровни разделены лишь небольшим интервалом в 2000—3000 $см^{-1}$. Более того, вероятность внутренней конверсии с флуоресцентного на фосфоресцентный уровень на 2—3 порядка больше, чем величина вероятности перехода с флуоресцентного уровня на основной (S^*—S_0) с излучением. Это объясняет тот факт, что в люминесценции карбонилпроизводных бензола имеется только фосфоресценция (переход $T \rightarrow S_0$) и полностью отсутствует флуоресценция с длительностью короче чем 10^{-6}—10^{-7} *сек*).

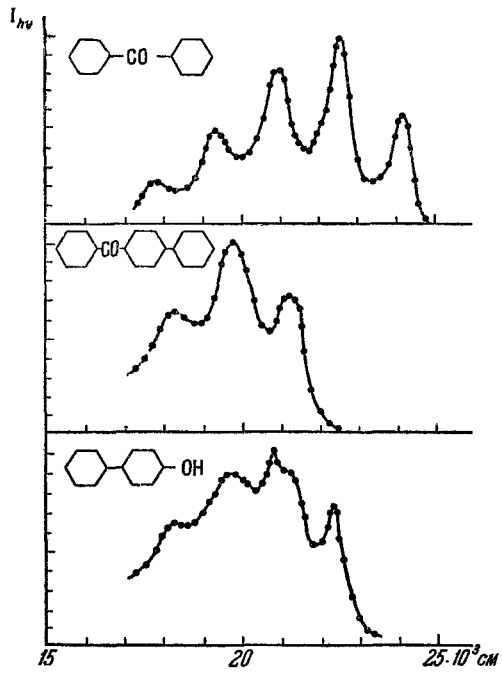


Рис. 2. Спектры фосфоресценции бензофенона, фенил-4-дифенилкетона и n-оксидифенила в эт. + эф. (−196° С).

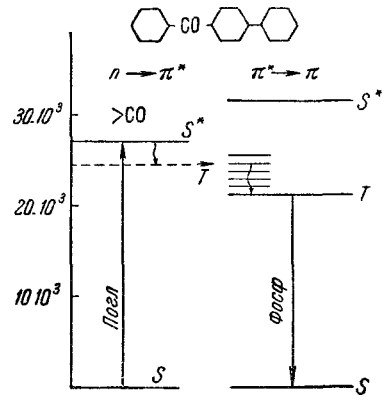


Рис. 3. Схема электронных уровней фенил-4-дифенилкетона.

Изученная нами люминесценция растворов фенил-4-дифенилкетона (при возбуждении 366 *мк*) показала, что у этого соединения также отсутствует иное свечение, кроме фосфоресценции, т. е. растворы люминесцируют только при низкой температуре и спектры суммарного свечения и фосфоресценции совпадают.

Однако этот спектр фосфоресценции фенилдифенилкетона совершенно отличен по положению и структуре от спектра бензофенона и довольно близок к спектру фосфоресценции паразамещенного дифенила (см. рис. 2), хотя заметно размыт и сдвинут в длинноволновую область по сравнению с последним.

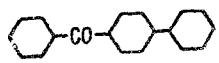
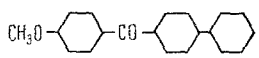
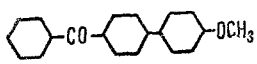
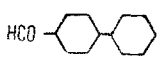
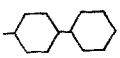
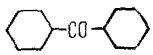
Длительность фосфоресценции фенилдифенилкетона, равная 0,3 *сек*, кроме того, превышает на два порядка длительность фосфоресценции бензофенона ($4{,}7 \cdot 10^{-3}$ *сек*) и близка к длительности n-оксидифенила (2,5 *сек*). Все это заставляет приписать наблюдаемое испускание именно группе дифенила в фенилдифенилкетоне. А поскольку поглощение света, по сказанному выше, первично локализовано в карбонильной группе, то мы приходим к неизбежному выводу, что поглощенная энергия возбуждения мигрировала от последней к дифенильной группе внутри молекулы. Раствор был достаточно разбавлен, чтобы исключить междумолекулярный механизм переноса, и квантовый выход фосфоресценции был высоким (около 0,5). Для изображения этого процесса внутримолекулярного переноса мы используем следующую схему электронных уровней в фенил-4-дифенилкетоне. Мы предполагаем, что в молекуле сохраняются электронные уровни, как мы показали для $n \rightarrow \pi^*$-перехода карбонильной группы, а также уровни дифенильной группы. Кроме того, разумеется, могут существовать более высокие электронные уровни, соответствующие общей сопряженной системе, включающей все рассматриваемые части. Схема уровней, основанная на таком предположении, приведена на рис. 3. Слева на нем мы видим электронные уровни карбониль-

ной группы так, как они проявляются в спектре поглощения и люминесценции бензофенона. Справа изображены нижние синглетный и триплетный уровни паразамещенного дифенила, а именно *п*-оксидифенила. Эти уровни близки, как показывает опыт, уровням фенилдифенилкетона.

При возбуждении в первой полосе поглощения молекула попадает на верхний синглетный уровень S^*_{CO} карбонильной группы. Этот переход соответствует возбуждению несвязанного $2p$-электрона атома кислорода на возбужденную π^*-орбиту связи $C=O$ карбонильной группы. Как это было показано для простых карбонилпроизводных бензола, из этого состояния S^*_{CO} молекула переходит без излучения на триплетный уровень T с вероятностью в 10^2—10^3 раз большей, чем на основной уровень с излучением флуоресценции. Аналогично и в фенил-4-дифенилкетоне отсутствует флуоресценция, т. е тоже должен происходить быстрый безызлучательный переход из флуоресцентного состояния в триплетное состояние карбонильной группы, из которого нормально должно было происходить испускание соответствующего спектра фосфоресценции. Однако в случае фенилдифенилкетона мы не наблюдаем такого спектра вовсе, а только спектр фосфоресценции, возникающий с триплетного уровня дифенильной группы. Это и заставляет нас предположить, что из триплетного состояния карбонильной группы молекула безызлучательно за время 10^{-13}—10^{-14} *сек* переходит в более низкое триплетное состояние дифенильной группы, соответствующее переходам $\pi^* \to \pi$ этой электронной системы. Общая сопряженная система, включающая кетонную и дифенильную группы, имеет синглетный возбужденный уровень, расположенный выше $n \to \pi^*$-уровня, и соответствует второй полосе поглощения указанного соединения. Другое объяснение наблюдаемого явления заключается в предположении безызлучательного перехода с синглетного уровня S^*_{CO} карбонильной группы путем обычной колебательной дезактивации на самый нижний триплетный

Таблица I

Высота нижнего возбужденного синглетного уровня ($\nu_{0\ погл}$), высота нижнего триплетного уровня ($\nu_{0\ фосф}$), время затухания ($\tau_{фосф}$) и квантовые выходы фосфоресценции ($\eta_{фосф}$) некоторых карбонилпроизводных дифенила в эт. +эф. при —196° С

Соединение *)	$\nu_{0\ погл}$ в $см^{-1}$	$\nu_{0\ фосф}$ в $см^{-1}$	$\tau_{фосф}$ в *сек.*	$\eta_{фосф}$
	26 800	21 225	0,30±0,02	0,47±0,05
	—	21 350	0,28±0,02	0,65±0,06
	—	20 600	0,48±0,02	0,50±0,10
	—	21 050	—	—
	32 000	22 350	2,5±0,5	—
	27 000	24 250	$4,7 \cdot 10^{-3}$	0,74 **)

* Первые три соединения были предоставлены нам И. Я. Постовским.
** По данным Мак-Клюра.

уровень сопряженной электронной системы всей молекулы как целого. Такое объяснение менее вероятно, так как полное сопряжение между карбонильной группой >C=O и дифенильной группой не имеет места из-за некопланарности этих частей молекулы, как было показано путем исследования инфракрасных спектров таких соединений И. Я. Постовским с сотрудниками[10].

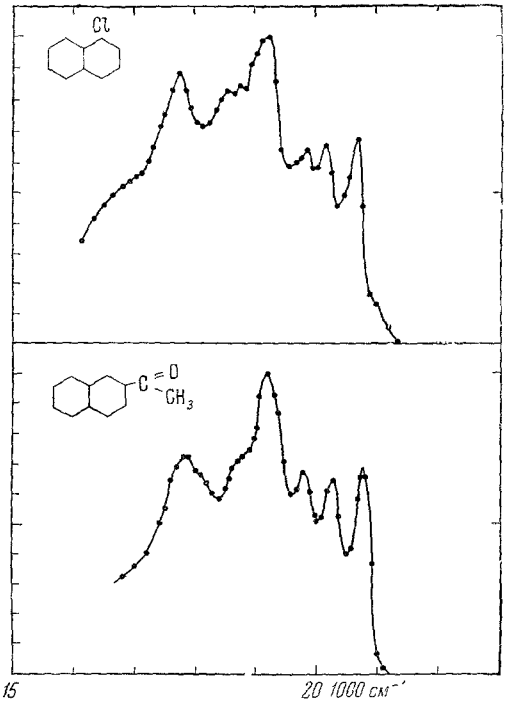


Рис. 4. Спектры фосфоресценции 1-хлорнафталина и 2-нафтилметилкетона в эт. + эф. (—196° С).

Аналогичные явления наблюдались нами и для других карбонильных производных дифенила и нафталина (таблицы I и II). При возбуждении длиной волны 366 *ммк* в первой полосе поглощения в этих соединениях не наблюдается никакой флуоресценции, а только спектр фосфоресценции, сходный со спектром фосфоресценции дифенила или нафталина.

В таблице II приведены данные о люминесценции и поглощении некоторых карбонилпроизводных нафталина. Примечательно, что у всех них полностью отсутствует флуоресценция, а положение и отчасти структура спектров фосфоресценции весьма сходны со спектром фосфоресценции нафталина и его галогенпроизводных (см. рис. 4). В то же время спектры поглощения этих соединений весьма сильно отличаются по положению и по структуре от спектра нафталина (а также его галогенпроизводных). В отличие от фенил-4-дифенилкетона $n \rightarrow \pi^*$-переход в карбонилпроизводных нафталина удается заметить лишь в виде слабого выступа на длинноволновом крае второй интенсивной полосы поглощения.

Из нашего исследования следует, что люминесценция карбонильных производных дифенила и нафталина может быть приписана внутримолекулярному

Таблица II

Высота нижнего возбужденного синглетного уровня ($\nu_{0\ погл}$), высота нижнего триплетного уровня ($\nu_{0\ фосф}$), время затухания ($\tau_{фосф}$) и квантовые выходы фосфоресценции ($\eta_{фосф}$) некоторых карбонилпроизводных нафталина в эт. +эф. при —196° С

Соединение *)	$\nu_{0\ погл}$ в $см^{-1}$	$\nu_{0\ фосф}$ в $см^{-1}$	$\tau_{фосф}$ в сек	$\eta_{фосф}$
C=O H	(26 800)	20 800	0,35±0,02	0,03±0.01
C=O CH3	(27 200)	20 775	0,97±0,03	0,05±0,01
O H C	—	19 750	0,08±0,01	0,03±0,01

*) Указанные производные нафталина были предоставлены нам А. Н. Шаттенштейном, В. К. Матвеевым и А. Т. Трощенко.

Продолжение табл. II

Соединение	ν_0 погл в $см^{-1}$	ν_0 фосф в $см^{-1}$	$\tau_{фосф}$ в *сек*	$\eta_{фосф}$
	—	19 250	—	0,06±0,02
	(26 700)	20 100	0,74±0,03	0.25±0,03
	—	19 925	0,56±0,02	0,29±0,03
	31 740	21 250	2,3±0,1	0,05±0,005

переносу энергии возбуждения. Это объясняет отсутствие в этих соединениях спектра флуоресценции, примыкающего к первому максимуму поглощения, и наличие только спектра фосфоресценции, характерного для дифенильной или нафтильной группы. В структуре спектров фосфоресценции мы не встречаем частоты 1600—1700 $см^{-1}$ группы C=O но только частоты ароматических колец 1400 $см^{-1}$ для фенилдифенилкетона и частоты нафталина в ацетилнафталинах.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев, Докл. АН СССР **85**, 547 (1952).
2. В. Л. Ермолаев, А. Н. Теренин, Сб. памяти С. И. Вавилова, Изд. АН СССР, стр. 137, 1952.
3. В. Л. Ермолаев, Докл. АН СССР **102**, 925 (1955).
4. В. Л. Ермолаев, Изд. АН СССР, сер. физ. **20**, 514 (1956).
5. А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев, Trans. Farad. Soc. **52**, 1042 (1956).
6. В. Л. Ермолаев, А. Н. Теренин, J. de chim. phys. **55**, 698 (1958).
7. В. Л. Ермолаев, Оптика и спектроскопия **6**, 642 (1959).
8. А. Н. Теренин, Acta phys. chim. **12**, 617; **13**, 1(1940).
9. В. Л. Ермолаев, Оптика и спектроскопия **1**, 523 (1956).
10. И. Я. Постовский, Л. Ф. Трефилова, Ю. Н. Шейнкер, С. Г. Богомолов, Докл. АН СССР **113**, 347 (1957).