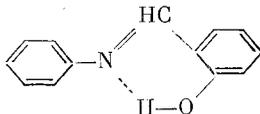


Т. Н. МАЦКЕВИЧ, Л. А. ШАНТЕР, Ю. А. ШАНТЕР,  
Е. П. ТРАЙЛИНА, И. А. САВИЧ, академик Викт. И. СПИЦЫН

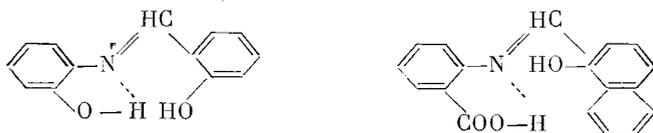
### ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ АЗОМЕТИНОВ

Выяснению зависимости между строением молекул и ее люминесценцией посвящены работы (1-4). Известно, что люминесцирующая молекула должна иметь систему сопряженных связей, обладать жесткостью, обусловленной наличием внутримолекулярной связи, которая вызывает образование квазиароматического цикла (5, 6). Как установлено рядом исследователей (7), молекулы азометинов с нежесткой структурой аюопланарны вследствие того, что взаимодействие неподеленной пары электронов азота с кольцом амина сопровождается поворотом последнего. Возможно, что такие азометины не будут люминесцировать. В то же время по мере увеличения жесткости молекулы вероятность люминесценции возрастает. В настоящей работе сделана попытка использовать явление люминесценции для выяснения структуры синтезированных нами азометинов. Для соединений, представленных в табл. 1, определена их относительная люминесценция. За единицу сравнения (100%) принята интенсивность *m*-оксибензантрацена. Все измерения люминесценции проводились на спектрографе ИСП-51 с приставкой ФЭП-1, у которой приемником излучения служил фотоэлектронный умножитель с сурьмяно-калиево-цезиевым катодом (ФЭУ-51). Запись велась на автоматическом самопишущем потенциометре ПС-1-02. Люминесценция возбуждалась ртутно-кварцевой лампой ПРК-2 со светофильтром УФС-4 (линия ртути в области 366 мμ). Измерения производились с поверхности порошков. Максимумы люминесценции определялись с учетом спектральной чувствительности установки. Как видно из табл. 1, азометины, полученные взаимодействием различных альдегидов с анилином, *n*-анизидином, *n*-аминобензойной кислотой,  $\alpha$ -аминопиридином, ацетил-*n*-фенилендиаминном, в той или иной мере проявляют свойство люминесценции.

Во всех этих случаях очевидно, что молекула такого азометина имеет достаточную жесткость, вследствие замыкания квазиароматического цикла



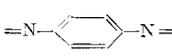
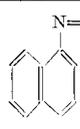
Азометины, выделенные из тех же альдегидов и *o*-аминофенола, *o*-аминобензойной кислоты, *n*-толуидина, не являются люминофорами. Это можно объяснить на основании явления ортоэффекта (8), т. е. возможности замыкания у *o*-аминофенола, *o*-аминобензойной кислоты, *n*-толуидина внутримолекулярной водородной связи



Наличие такой связи у азометинов препятствует замыканию квазиароматического цикла, а поэтому не образуется жесткой молекулы, способной люминесцировать. В литературе (2) есть данные о наличии интенсивной лю-

R	Цвет в порошке	T. пл., °C	$\lambda_{max}$	I/I <sub>0</sub>	R	Цвет в порошке	T. пл., °C	$\lambda_{max}$	I/I <sub>0</sub>
						Желтый	86	537	0,844
	Салатный	76	530	0,043		Ярко-красный	174	570	0,047
	Ярко-оранжевый	64	554	0,977					
	Ярко-желтый	156	540	1,487		Ярко-желтый	128	540	1,433
	Оранжевый	206	574	0,79		Желто-оранжевый	164	566	0,676
						Желтый	184	550	1,244
	Желтый	100	536	1,697		Темно-желтый	162	550	0,047
	Желтый	106	544	1,108		Желтый	260	544	0,004
	Темно-желтый	170	534	0,394					
	Красный	270	606	0,009		Желтый	96	530	0,520
	Оранжевый	232	560	0,538		Ярко-желтый	102	540	1,519
						Желтый	170	550	0,597

(продолжение)

R	Цвет в порошке	T. пл., °C	$\lambda_{\max}$	I/I <sub>0</sub>	R	Цвет в порошке	T. пл., °C	$\lambda_{\max}$	I/I <sub>0</sub>
	Красный	270	658	0,002		Ярко-красный	176	580	0,209

Порошки веществ  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{J}$ ;  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{J}$ ;  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_6$  при 293° К не люминесцируют, при 77° К люминесцируют.

люминесценции у азометинов, не имеющих *o*-оксинальдегидной группы, но содержащих  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -группу в *n*-положении альдегидного кольца. Однако нами не обнаружена при 293° К люминесценция *n*-диметилбензальдегида в сочетании с анилином,  $\alpha$ -нафталамином, *n*-ашизидином, *o*-поданилином, *n*-поданилином, хотя при 77° К (в жидком азоте) эти соединения люминесцируют. По-видимому, при 293° К молекула имеет недостаточную жесткость. Проведенные нами исследования показали, что азометины, синтезированные из различных альдегидов (салицилового, 5-нитросалицилового,  $\alpha$ - и  $\beta$ -оксинафтольного) и одних и тех же аминов, люминесцируют в самой различной степени. Это заставляет предполагать, что интенсивность люминесценции может быть связана с величиной индуктивного действия заместителей. Однако этот вопрос нами детально не изучен и требует дальнейшего исследования.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
26 VI 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. Mühbauer, Нем. пат. 728303, 1940.
- <sup>2</sup> Я. А. Терской, Б. М. Болотин, В. Г. Врудзь, Д. А. Драпкина, Изв. АН СССР, сер. физич., 27, 6, 754 (1963).
- <sup>3</sup> H. Matsushita, J. Chem. Japan, 84, 373 (1963); Б. М. Красовицкий, Оптика и спектроскопия, 17, 558 (1964); Р. Н. Нурмухаметов, Л. А. Милетина и др., Оптика и спектроскопия, 20, 36 (1966).
- <sup>4</sup> Б. М. Красовицкий, Б. М. Болотин, Д. Г. Переяслова, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 11, 52 (1966); Е. А. Смирнов, Л. Н. Кириченко, ДАН, 177, 865 (1967); Е. А. Смирнов, Е. В. Аграчева, В. Ф. Гачковский, ЖОХ, 39, 375 (1969).
- <sup>5</sup> А. И. Киприанов, Введение в электронную теорию органических соединений, Киев, 1965, стр. 58.
- <sup>6</sup> К. П. Столяров, Н. Н. Григорьев, Люминисцентный анализ неорганических веществ, Л., 1967, стр. 40.
- <sup>7</sup> В. И. Минкин, Е. А. Медянцева, А. М. Симонов, ДАН, 149, 1347 (1963); В. И. Минкин, Е. А. Медянцева, Ю. А. Остроумов, ЖОХ, 34, 1512 (1964); В. И. Минкин, Р. А. Жданов и др., ДАН, 162, 108 (1965); В. И. Минкин, Р. А. Жданов и др., ЖФХ, 40, 657 (1967); В. И. Минкин, ЖФХ, 41, 556 (1967).