

А. В. КАРЯКИН, Л. И. АНИКИНА, Т. С. СОРОКИНА

О ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ПИРИДИНА

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 20 VI 1972)

Хотя у пиридина можно ожидать фосфоресценцию * бензольного типа (¹), вследствие подобия структуры молекул, люминесценцию его не удавалось наблюдать ни в парах, ни в замороженных растворах. Между тем, из-за более низкой симметрии молекулы пиридина, вероятность люминесценции его должна быть больше, чем у бензола, подобно тому как коэффициент экстинкции пиридина на порядок больше коэффициента экстинкции бензола. Причиной отсутствия люминесценции пиридина, вероятно, можно считать внутримолекулярное спин-орбитальное взаимодействие вследствие наличия неподеленных электронов у гетероатома. Другой причиной может являться и использование слабых источников возбуждения.

В настоящей работе сделана попытка создать условия для появления фосфоресценции пиридина. Слабая фосфоресценция пиридина наблюдается при искровом возбуждении. Регистрация спектров фосфоресценции производилась на фотоэлектрической установке с искровым фосфороскопом при температуре жидкого азота. Техника эксперимента и фотоэлектрическая установка описаны в предыдущей работе (³). Спектр фосфоресценции замороженного пиридина состоит из нескольких довольно узких полос — квазилиний с интервалом $\sim 600, 800 \text{ см}^{-1}$.

Подобную фосфоресценцию имеют и твердые растворы пиридина (концентрации 1–10%) в некоторых органических матрицах — циклогексане, гептане (рис. 1, а). В других органических матрицах (метилциклогексан, метилциклогексанол) пиридин не фосфоресцирует.

Для устранения предполагаемого отрицательного влияния спин-орбитального взаимодействия на люминесцентные свойства пиридина целесообразно было каким-либо способом связать неподеленные электроны гетероатома. Для этой цели можно использовать протоны, подобно тому как в предыдущей нашей работе применяли их для уменьшения влияния неподеленных электронов на характер фосфоресценции анилина (⁴).

Полученный нами спектр фосфоресценции солянокислого пиридина в циклогексане или м-циклогексане показан на рис. 1, б. Как и следовало ожидать, характер спектра меняется. С коротковолнового края полосы фосфоресценции солянокислого пиридина появляются четкие квазилинии и спектр напоминает спектр фосфоресценции толуола, при этом интенсивность фосфоресценции увеличивается вдвое. Следует отметить, что эффект получается только при соотношении молекул пиридина и HCl 1 : 2 и более. При взаимодействии молекулы пиридина с одной молекулой HCl наблюдается лишь резкое уменьшение интенсивности, вплоть до полного тушения фосфоресценции пиридина в циклогексане.

В качестве акцепторов электронов, как известно (^{5, 6}), могут быть использованы и так называемые кислоты Льюиса, представляющие собой соединения с недостатком электронов, например AlCl_3 , AlBr_3 , SbCl_3 .

* У гетероциклических молекул с одним атомом азота, в частности у пиридина, низшим триплетным состоянием является $T_{\text{пл}}^*$ -состояние (²), поэтому у него возможна лишь длительная пл^* -фосфоресценция и практически отсутствует флуоресценция, вследствие большой вероятности интеркомбинационных переходов.

Проведенное нами исследование показало, что при взаимодействии пиридина с AlCl_3 (при соотношении 1 : 2) образуется комплекс, фосфоресцирующий в ряде матриц (особенно хорошо в воде и циклогексане). Для образования фосфоресцирующего комплекса достаточно и одной молекулы AlCl_3 , но при этом в раствор необходимо предварительно ввести протоны, добавляя HCl (1 : 1). При взаимодействии пиридина только с AlCl_3 при соотношении 1 : 1, как и в случае с HCl , наблюдается лишь уменьшение интенсивности фосфоресценции пиридина в циклогексане.

Следует отметить, что фосфоресцирующий комплекс образуется и в самом растворителе, содержащем пиридин, например в циклогексане,

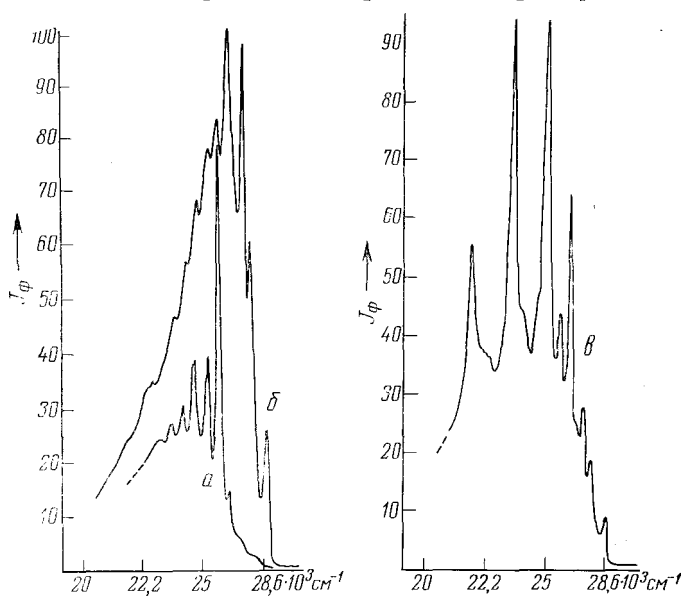


Рис. 1. Регистрограммы спектров фосфоресценции пиридина (концентрация 5%) (а), солянокислого пиридина (концентрация 3,5%) (б) и комплекса пиридина с AlCl_3 (в) в циклогексане

м-циклогексане или в воде, что может иметь большое значение в аналитической химии. Спектр фосфоресценции комплекса в циклогексане представляет собой ряд хорошо разрешенных полос (рис. 1, в). В данном случае наряду с коротковолновыми квазилиниями, наблюдаемыми и при взаимодействии пиридина с протонами, появляется несколько более широких и интенсивных хорошо разрешающихся полос в длинноволновой части спектра с интервалом $\sim 1500, 1700 \text{ см}^{-1}$. Положение широких полос и расстояние между ними создает подобие данного спектра спектру фосфоресценции ацетофенона и бензальдегида в циклогексане (⁴). Интенсивность фосфоресценции комплекса пиридина с AlCl_3 в циклогексане на порядок выше по сравнению с фосфоресценцией солянокислого пиридина. Если принять во внимание плохую растворимость комплекса в органических матрицах (доли процента), можно считать, что относительный выход фосфоресценции пиридина достаточно высок. Наибольшую интенсивность фосфоресценции, позволяющую обнаружить миллионные доли примеси пиридина, имеет раствор комплекса пиридина с AlCl_3 в воде, где комплекс полностью растворяется. В последнем случае спектр фосфоресценции представляет собой широкую, неразрешенную полосу с максимумом 395 мμ. Размытие колебательной структуры спектра может быть связано с полярностью растворителя. Следует заметить, что компоненты комплекса в воде при тех же условиях не фосфоресцируют.

Обсуждение результатов. Приведенные экспериментальные данные подтверждают, как нам кажется, наше предположение о причине малой вероятности люминесценции пиридина. В молекуле пиридина орбиталь n -электронов, вследствие гибридизации s - и p -орбиталей, ориентирована в плоскости бензольного кольца и это, по-видимому, создает препятствие свободному движению π -электронов и приводит к большой потере поглощенной энергии. Столь слабая фосфоресценция чистого пиридина и его растворов, возможно, связана с наличием внутримолекулярного спин-орбитального взаимодействия.

При взаимодействии с протонами или кислотами Льюиса отрицательное влияние n -электронов на процесс излучения уменьшается и увеличивается вероятность излучательных переходов в молекуле пиридина. Возможно, что квазилинии, появляющиеся в спектре фосфоресценции пиридина — следствие электронных переходов псевдобензольного кольца в сочетании с колебательными частотами, соответствующими различным элементам молекулы. Такое предположение подтверждается п.-к. спектрами поглощения. В спектрах фосфоресценции чистого и солянокислого пиридина наблюдаются квазилинии с интервалом $\sim 600, 800 \text{ см}^{-1}$, что наблюдается и в спектре бензола. Указанные частоты соответствуют внеплоскостным колебаниям группы $C-H$ кольца (⁷). Кажущееся смещение спектра, вероятно, обусловлено перераспределением интенсивностей отдельных квазилиний. Интенсивные полосы с интервалом $1500, 1700 \text{ см}^{-1}$, появляющиеся при взаимодействии пиридина с $AlCl_3$, — следствие участия в излучении колебаний групп $-C=C-$ и $-C=N <$ (⁷⁻⁹). Появление этих линий, а также возрастание интенсивности люминесценции в целом отмечается только при взаимодействии пиридина с кислотами Льюиса, что, вероятно, связано не только с блокированием электронов гетероатома, но и с влиянием «тяжелого атома».

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
31 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Н. Нурмухаметов, Поглощение и люминесценция ароматических соединений, М., 1971.
- ² L. Goodman, R. W. Nargell, J. Chem. Phys., **30**, 1131 (1959).
- ³ А. В. Карякин, Л. И. Аникина, Т. С. Чиркова, Журн. прикл. спектроскоп., **15**, 455 (1971).
- ⁴ А. В. Карякин, Л. И. Аникина, Т. С. Сорокина, Оптика и спектроскопия, **32**, 729 (1972).
- ⁵ Новые проблемы физической органической химии, М., 1969.
- ⁶ А. Н. Теренин, Усп. хим., **24**, 121 (1955).
- ⁷ К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, М., 1965.
- ⁸ Л. Н. Пирожная, Журн. прикл. спектроскоп., **16**, 518 (1972).
- ⁹ В. Н. Филимонов, Д. С. Быстров, А. Н. Теренин, Оптика и спектроскопия, **3**, 481 (1957).