

УДК 535.373

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

**КВАЗИЛИНЕЙЧАТЫЕ СПЕКТРЫ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ
ПРОСТЕЙШИХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ТВЕРДОЙ
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ**

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 28 XI 1972)

При изучении люминесцентных свойств производных бензола ⁽¹⁾ по методу Шпольского для ряда соединений (анилин, фенол) не удалось подобрать органическую матрицу, в которой бы они давали квазилинейчатый спектр. Было высказано предположение, что причиной этого является отрицательное влияние спин-орбитального взаимодействия неподеленных электронов атомов кислорода и азота, а также взаимодействия их с окружающей средой. Доказательством такого предположения послужил квазилинейчатый спектр солянокислого анилина в метилциклогексаноле ⁽¹⁾, а также пиридина в циклогексане в присутствии HCl ⁽²⁾.

Дальнейшие наши исследования показали, что наибольшую интенсивность и разрешение спектр анилина приобретает в концентрированной соляной кислоте. Как известно, даже концентрированная соляная кислота содержит более 60% воды. В связи с этим, несмотря на общепринятое мнение о том, что необходимым условием получения квазилинейчатых спектров ароматических соединений является введение их в соответствующую органическую матрицу, целесообразно было использовать в качестве матрицы водные растворы неорганических солей.

Объектом исследования были выбраны анилин и фенол, не имеющие дискретного спектра в органической матрице, а также бензол — простейшее ароматическое соединение, твердый раствор которого в циклогексане имеет отличный квазилинейчатый спектр люминесценции. В качестве матрицы использовали водные растворы солей: AlCl₃, AlBr₃, Al₂(SO₄)₃, MgSO₄, NaCl, KCl, KBr, KJ, K₂SO₄, SbCl₃, YCl₃, YbCl₃, CsCl, BaCl₂, NaF, BaF₂, ZnSO₄, а также HCl.

Концентрации растворов солей варьировали, исходя из соотношения количества органических молекул и молекул соли или HCl от 1 : 10 до 1 : 100. При этом концентрация органической примеси в матрице составляла 10⁻¹ или 10⁻² %.

Спектры флуоресценции регистрировали при температуре жидкого азота на фотоэлектрической установке с искровым флуороскопом.

Результаты эксперимента. Из всех опробованных растворов солей лишь некоторые оказались «удобными» в качестве матрицы для исследуемых органических веществ. К ним относятся AlCl₃, AlBr₃, YbCl₃, Al₂(SO₄)₃, а также HCl.

Исследование спектров поглощения * фенола и анилина в некоторых водно-солевых растворах и HCl показало, что существенных изменений в спектре не происходит и лишь интенсивность поглощения анилина в HCl сильно уменьшается. Максимумы спектров поглощения водных растворов солей и HCl расположены в далекой ультрафиолетовой области спектра ($\lambda \sim 210$ мμ и менее), и их можно рассматривать как доноры энергии воз-

* Спектры поглощения были зарегистрированы при комнатной температуре на спектрофотометре «Unikum» И. Н. Анисимовой, за что авторы приносят ей благодарность.

буждающего света для молекул фенола и анилина с максимумами поглощения 270 и 350 мμ соответственно.

Спектр флюоресценции анилина, растворенного в воде или в органических растворителях (метилциклогексан, метилциклогексанол), приобретает дискретную структуру лишь в присутствии HCl или солей $AlCl_3$, $AlBr_3$, $Al_2(SO_4)_3$ (рис. 1, I). При этом интегральная интенсивность флюоресценции и соотношение интенсивности отдельных линий в спектре меняется в зависимости от состава раствора. Слабый дискретный спектр бензольного типа появляется уже при соотношении количества молекул анилина и HCl (или солей), равном 1:2. Однако интенсивность и разрешение спектра

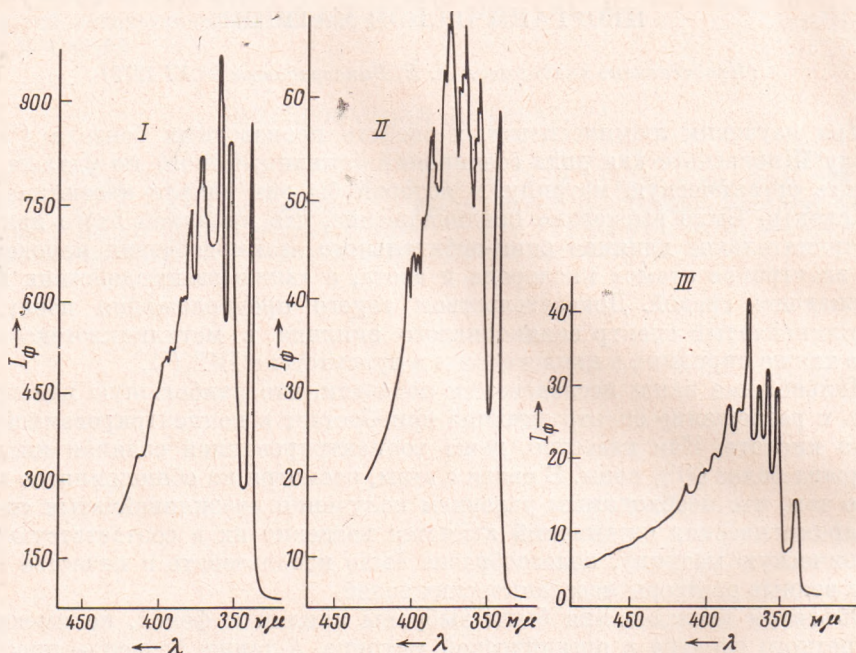


Рис. 1. Регистрограммы спектров флюоресценции анилина в соляной кислоте (I), фенола в водном растворе $AlBr_3$ (II) и флюоресценции бензола в водном растворе $AlCl_3$ (III). Соотношение 1:10

резко возрастает при соотношении 1:8, 1:10 и более. Наилучший эффект получается в случае раствора анилина в HCl концентрированной, что позволяет обнаружить до $10^{-5}\%$ примеси анилина в растворе.

Спектр флюоресценции фенола в органической матрице, в качестве которой использовали циклогексан, метилциклогексан, метилциклогексанол, гексан, гептан, этанол, бутанол, бромбензол, глицерин, даже в присутствии HCl или указанных выше солей становится дискретным. Однако в концентрированной соляной кислоте и спектр фенола приобретает дискретную структуру бензольного типа. Наряду с HCl «удобной» матрицей для фенола оказались и водные растворы солей $AlCl_3$, $AlBr_3$ и $YbCl_3$ (рис. 1, II). Интенсивность и степень разрешенности спектра, как и у анилина, зависят от соотношения количества молекул соли или HCl. Наилучший эффект наблюдается при большом избытке соли (соотношение 1:8 и более) или в концентрированной HCl. Чувствительность обнаружения фенола при этом достигает $10^{-4}\%$. Следует отметить, что ни фенол, ни анилин в чистой воде не люминесцируют.

Бензол, как известно (^{3, 4}), хорошо люминесцирует в органической матрице; наилучшее разрешение квазилинейчатого спектра бензола наблюдается в циклогексане. В воде бензол не люминесцирует. Однако в концентрированной HCl и в водных растворах некоторых солей также наблюдается флюоресценция, спектр которой подобен спектру бензола в органической

матрице (рис. 1, III). Интенсивность флуоресценции, как и в случае фенола и анилина, достигает максимума при больших концентрациях солей или HCl, но остается значительно меньшей, по сравнению с интенсивностью флуоресценции бензола в циклогексане.

Обсуждение результатов. Полученные нами экспериментальные данные показывают, что при охлаждении (замораживании) водно-солевых растворов фенола, анилина и бензола создаются условия для появления квазилинейчатого спектра флуоресценции растворенных органических молекул, в то время как в чистой воде люминесценция указанных веществ отсутствует. Несомненно, что причина этого в соседстве органической молекулы с молекулами HCl или солей.

Так как наибольший эффект наблюдается при относительно больших концентрациях соли или HCl (соотношение числа органических молекул соли или HCl порядка 1 : 10 и более), есть основание считать, что имеет место не образование комплекса из 2—3 разнородных молекул, а сольватация органической молекулы молекулами или ионами растворенных в воде солей, вследствие чего органическая молекула оказывается окруженной одним или даже несколькими слоями неорганических молекул, т. е. оказывается как бы введенной в неорганическую матрицу. Подобный эффект наблюдали М. У. Белый с сотрудниками в случае неорганических ионов (⁵) или полиатомных анионов типа CN⁻, SCN⁻, CNO⁻ и др., (⁶), не люминесцирующих в чистой воде и интенсивно излучающих свет в водно-солевых концентрированных растворах при замораживании.

Возможно, что неорганическая матрица вследствие кристаллохимических особенностей создает для некоторых органических молекул более «жесткую» систему, в результате чего появляется дискретный спектр флуоресценции. В случае использования в качестве матрицы галогенидов алюминия (кислоты Льюиса) или соляной кислоты разрешению спектра органической молекулы могут способствовать их электроноакцепторные свойства. Эффект наблюдается и в других матрицах, например в Al₂(SO₄)₃. Следует отметить, что в этом случае большое значение может иметь упорядочивающее действие Al₂(SO₄)₃ на структуру воды, вследствие чего молекуле сернокислого алюминия легче подойти к молекуле фенола, что может способствовать ее пересольватации.

Интересно отметить также и то, что сольватация анилина неорганическими молекулами, если судить по производимому эффекту, происходит как в воде, так и в органической матрице, а фенол и бензол сольватируются неорганическими молекулами лишь в водных растворах. Это можно объяснить, по нашему мнению, различным соотношением величины связи фенол (Ф) — органическая матрица (о.м.), Ф — вода (В) и Ф — неорганическая матрица (н.м.). По-видимому, взаимосвязь Ф — н.м. больше, чем Ф — В., но меньше, чем Ф — о.м., вследствие чего в органической матрице пересольватация невозможна. В случае же анилина (А) взаимосвязь А — н.м. не только больше связи А — В., но и больше связи А — о.м., или по крайней мере одного порядка, и эффект пересольватации наблюдается как в воде, так и в органической матрице.

Подобные соотношения взаимосвязи, обуславливающие пересольватацию, по-видимому, имеют место и в процессе экстракции примесей из растворов.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Москва

Поступило
6 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Карякин, Л. И. Аникина, Т. С. Сорокина, Оптика и спектроскопия, 32, 729 (1972). ² А. В. Карякин, Л. И. Аникина, Т. С. Сорокина, ДАН, 208, № 3 (1973). ³ H. Sponer, Y. Kanda, L. Blackwell, Spectrochim. acta, 16, 1135 (1960). ⁴ А. В. Карякин, Л. И. Аникина, Т. С. Чиркова, Журн. прикл. спектроскопии, 15, № 3, 455 (1971). ⁵ М. У. Белый, Б. А. Охрименко, Укр. физ. журн., 9, 1059 (1964). ⁶ М. У. Белый, Ю. Т. Кононенко и др., Тез. докл. Международн. конференц. по люминесценции, Л., 1972.