

СПЕКТРЫ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
БЕНЗОЛА В ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

А. В. Карякин, Л. И. Аникина и Т. С. Сорокина

Проведено исследование спектров фосфоресценции производных бензола в органических матрицах при низкой температуре. Сделан вывод о том, что излучающим центром твердых органических растворов гомологов и производных бензола является бензольное кольцо с ближайшей к нему группой радикала. Квазилинейчатые спектры фосфоресценции некоторых производных бензола могут быть использованы для их идентификации и количественного определения с чувствительностью 10^{-5} — $10^{-6}\%$.

Наиболее интересные работы, посвященные люминесценции производных бензола, были выполнены Ермолаевым [1] и Дорром [2]. В работе [1] исследованы спектры люминесценции и поглощения растворов бензальдегида и ацетофенона в смеси спирта и эфира (2 : 1) и гексане при температуре жидкого азота. В работе [2] изучались спектры поглощения (при комнатной температуре) и люминесценции (при температуре жидкого азота) растворов бензальдегида, ацетофенона и диацетилбензола в смеси метилциклогексана и пентана в этиловом спирте и в смеси метилового спирта и воды. В этих работах показано, что спектры люминесценции ацетофенона и бензальдегида в органических растворителях при низкой температуре состоят из серии полос с интервалом 1650 — 1700 см^{-1} (частота валентного колебания карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$). Авторы считают, что электронные переходы, ответственные за длинноволновое поглощение и люминесценцию, локализованы в группе $\text{C}=\text{O}$ и почти не затрагивают бензольное кольцо.

Длительность свечения, равная $\sim 10^{-3}$ сек., по их мнению, свидетельствует о том, что наблюдаемое излучение обусловлено триплет-синглетным переходом, а именно $T_{\text{лт}^*} \rightarrow S_0$.

В предыдущей нашей работе [3] рассматривались спектры фосфоресценции гомологов бензола в различных органических матрицах при температуре жидкого азота с целью изучения изменения спектров в зависимости от матрицы и поиска оптимальных условий получения квазилинейчатых спектров, которые могли бы найти применение в аналитической химии. Подобную задачу было решено поставить и в отношении ряда производных бензола: бензальдегида, ацетофенона, бензойной кислоты, фенола, бензиламина, N-метилбензиламина, бензилового спирта и фенилуксусной кислоты.

Работа проводилась с растворами указанных выше производных бензола в ряде растворителей: циклогексане, метилциклогексане, метилциклогексаноле, циклогексаноне и метилциклогексаноне. Концентрации растворов 0.1%.

Регистрация спектров фосфоресценции растворов производилась на фотоэлектрической установке с искровым фосфороскопом. Техника эксперимента и фотоэлектрическая установка описаны в работе [3].

Регистрограммы ряда спектров фосфоресценции исследованных растворов при температуре жидкого азота в области 300 — 500 нм показаны на рис. 1—7.

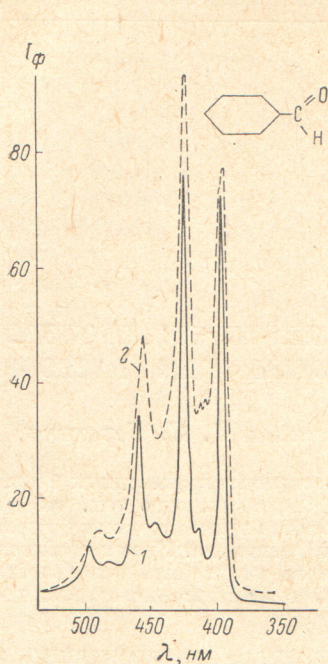


Рис. 1. Регистрограммы спектров флуоресценции бензальдегида в циклогексане (1) и метилциклогексаноле (2) (уменьшено в 4 раза).

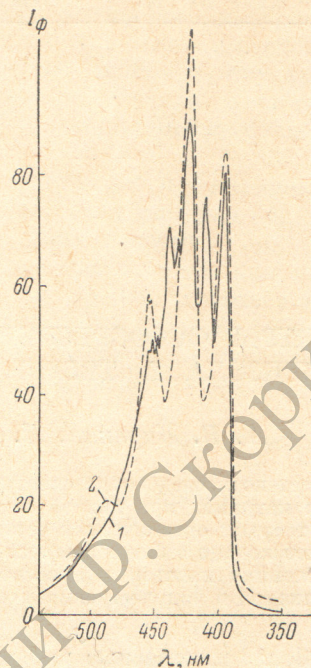


Рис. 2. Регистрограммы спектров флуоресценции бензальдегида в циклогексаноне (1) и метилциклогексаноне (2).

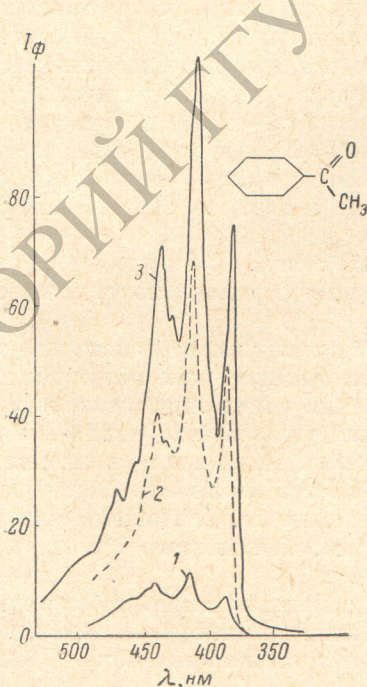


Рис. 3. Регистрограммы спектров флуоресценции ацетофенона в метилциклогексане (1), метилциклогексаноле (2) (уменьшено в 5 раз) и метилциклогексаноне — (3).

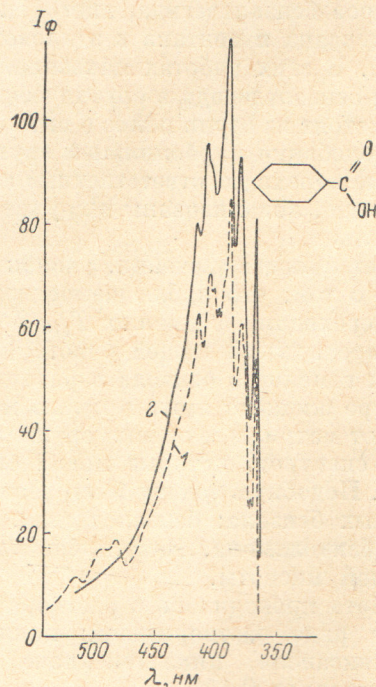


Рис. 4. Регистрограммы спектров флуоресценции бензойной кислоты в циклогексане (1) и метилциклогексане (2).

Общее свойство всех рассмотренных производных бензола — интенсивное свечение их в метилциклогексаноле в области 450—350 нм, причем спектр фосфоресценции анилина и фенола (рис. 7) представляет собой

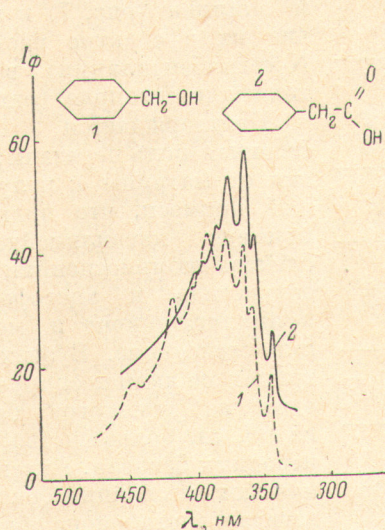


Рис. 5. Регистрограммы спектров фосфоресценции бензилового спирта (1) и фенилуксусной кислоты (2) в метилциклогексаноле.

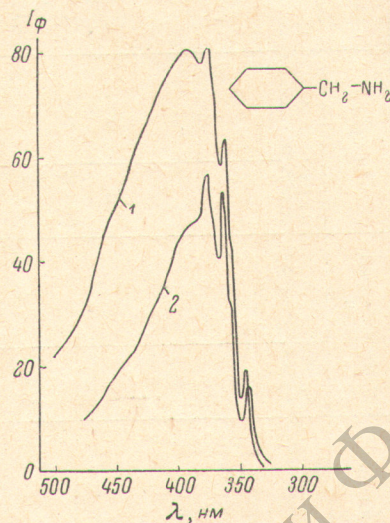


Рис. 6. Регистрограммы спектров фосфоресценции бензиламина (1) и N-метилбензиламина (2) (уменьшено в 2,5 раза) в метилциклогексаноле.

одну широкую полосу. В большинстве случаев (бензойная кислота, бензиловый спирт, фенил-уксусная кислота, бензиламин, N-метилбензиламин) в коротковолновой части полосы фосфоресценции появляются узкие линии, длины волн которых и интенсивности приведены в таблице.

Спектры же растворов бензальдегида и ацетофенона хорошо разрешаются на несколько узких полос и не только в метилциклогексаноле, но и в остальных четырех матрицах.

Бензойная кислота люминесцирует тоже во всех опробованных матрицах, однако ее спектры люминесценции не всегда имеют четкую структуру, как спектр бензальдегида и ацетофенона. Отдельные линии видны с коротковолнового края полосы фосфоресценции в циклогексане, метилциклогексане и метилциклогексаноле. В циклогексаноне и метилциклогексаноне линий почти не видно. Наилучшее разрешение спектра происходит в метилциклогексане (рис. 4).

Фенол, бензиламин и N-метилбензиламин люминесцируют только в метилциклогексаноле.

Сопоставляя полученные спектры фосфоресценции производных бензола в различных органических растворителях, можно сказать, что, как в случае гомологов бензола, симорфность молекул матрицы и люминесцирующей примеси не всегда является определяющим фактором появления квазилиней-

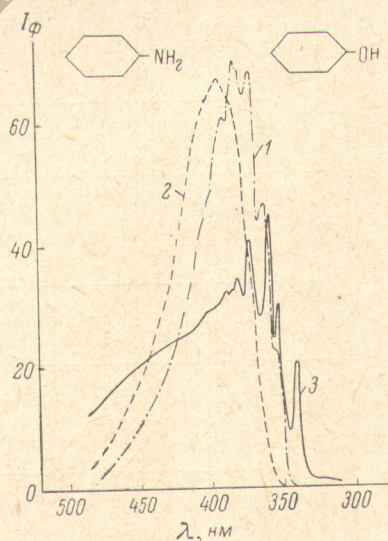


Рис. 7. Регистрограммы спектров фосфоресценции фенола (1), анилина (2) (уменьшено в 4 раза) и солянокислого анилина (3) в метилциклогексаноле.

Положение и интенсивность полос флуоресценции производных бензола в метилциклогексаноле

Бензальдегид		Ацетофенон		Бензойная кислота в метилциклогексане		Бензиловый спирт		Фенилуксусная кислота		Бензиламин		N-Метилбензиламин		Толуол		Анилин + HCl	
λ , нм	I	λ , нм	I	λ , нм	I	λ , нм	I	λ , нм	I	λ , нм	I	λ , нм	I	λ , нм	I	λ , нм	I
453.5	ср.	440	с.	408	ср.	449.5	сл.	393	оч. сл.					395	сл.		
421.5	оч. с.	411.5	оч. с.	390	с.	419	ср.	383	сл.					386.5	ср.	383	с.
395	с.	386.5	с.	381.5	ср.	391.5	ср.	375	с.	381.5	ср.	378	с.	377.7	с.	374	с.
				368	с.	363.5	ср.	362.5	с.	366	ср.	364.5	с.	363.5	оч. с.	359	оч. с.
						358.5	сл.	357.5	сл.	359.5	оч. сл.	359.5	сл.	357	ср.	354	ср.
						345	ср.	344	ср.	347	ср.	346	ср.	344	ср.	341	с.
						345	ср.										

чатого спектра. Подтверждением этого может служить отсутствие квазилиний в спектре флуоресценции фенола и анилина (рис. 7) и наличие их в спектре раствора N-метилбензиламина в метилциклогексаноле (рис. 6).

Подтверждается существенная роль передачи энергии от матрицы к излучающей примеси, что видно на примере квазилинейчатого спектра люминесценции бензальдегида и ацетофенона в циклогексаноле и метилциклогексаноле. В этих матрицах не люминесцирует ни один из гомологов бензола [3], ни большинство производных бензола. Интенсивная люминесценция бензальдегида и ацетофенона обязана наличию в спектре поглощения этих веществ длинноволновых полос 350 и 370 нм [1], вследствие чего энергия возбуждающего света может передаваться от матрицы к примеси, а не наоборот.

В квазилинейчатых спектрах флуоресценции производных и гомологов бензола видна некоторая закономерность. Сопоставляя спектры флуоресценции бензальдегида и ацетофенона (рис. 1—3), легко заметить их сходство, что объясняется, как уже было сказано выше, участием в поглощении и излучении этих веществ групп C=O. Если сопоставить спектры флуоресценции бензилового спирта, фенилуксусной кислоты (рис. 5), бензил-амина, N-метилбензиламина (рис. 6), можно заметить и их сходство, а также подобие этих спектров спектрам флуоресценции толуола (рис. 8) и других гомологов бензола [3].

В составе всех этих веществ присутствует группа CH₂, расположенная рядом с бензольным кольцом. По аналогии с предыдущим выводом это дает основание предположить, что сходство

спектров ряда перечисленных веществ обусловлено участием в их поглощении и излучении группы Ph—CH₂. Следует обратить внимание на то, что в спектре фосфоресценции фенилуксусной кислоты, имеющей в своем составе группу C=O, но отделенную от бензольного кольца группой CH₂, практически отсутствует характерная для C=O группы частота валентного колебания ~1700 см⁻¹.

На основании изложенных экспериментальных данных можно предположить, что характер квазилинейчатых спектров гомологов и производных бензола определяется главным образом ближайшим к бензольному кольцу радикалом и не без участия самого бензольного кольца.

Это предположение подтверждается также и другими экспериментальными данными. Спектры фосфоресценции фенола и анилина представляют собой широкие неразрешенные полосы (рис. 7), что можно объяснить взаимодействием этих веществ с матрицей, а также внутримолекулярным спин-орбитальным взаимодействием вследствие наличия в группах OH и NH₂ неспаренных электронов. Такое предположение находится в соответствии с выводами работы [4].

В спектре же бензильного спирта или бензиламина и N-метилбензиламина, в которых группы OH и NH₂ отделены от бензольного кольца группой CH₂, появляются квазилинии, обусловленные этой группой. Влияние же групп OH и NH₂ на процесс излучения уменьшается.

Для того чтобы убедиться в отрицательной роли неспаренных электронов, была попытка уменьшить их активность. Вместо анилина был снят спектр фосфоресценции солянокислого анилина в метилциклогексане. Как и предполагалось, полученный спектр имел квазилинейчатую структуру (рис. 7) и напоминал спектр фосфоресценции толуола (колебательный спектр CH₃ подобен спектру NH₃ вследствие близости атомного веса углерода и азота).

Таким образом, на основании всей совокупности экспериментальных данных можно считать, что излучающим центром твердых органических растворов гомологов и производных бензола является бензольное кольцо с ближайшей к нему группой радикала.

Необходимо отметить, что в некоторых случаях возможны отступления от правила, как, например, в случае бензойной кислоты (рис. 4), спектр которой, несмотря на наличие группы C=O, ближе к спектру чистого бензольного кольца или толуола, чем к спектру бензальдегида или ацетофенона, содержащих также группу C=O. По нашему мнению, это отступление можно объяснить отрицательным влиянием группы OH в молекуле бензойной кислоты.

Хорошо разрешающиеся спектры фосфоресценции замороженных органических растворов производных бензола могут быть с успехом использованы в аналитической химии для их идентификации и количественного определения при условии небольшого количества компонент. По нашим экспериментальным данным спектры фосфоресценции некоторых производных бензола (бензальдегид, ацетофенон) позволяют определять их с чувствительностью 10⁻⁵—n·10⁻⁶%.

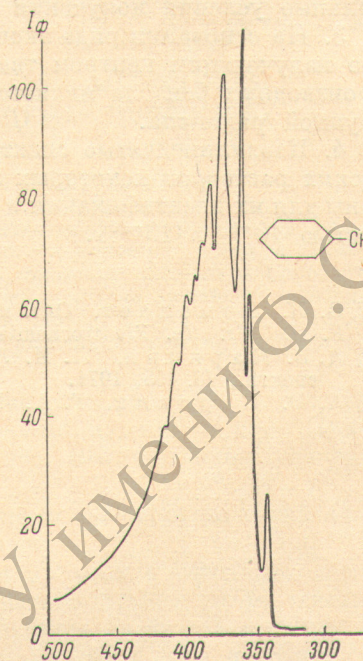


Рис. 8. Регистрограммы спектра фосфоресценции толуола в метилциклогексане.

Выводы

1. Исследование спектров флюоресценции производных бензола в органических матрицах при низкой температуре показало, что характер спектров в соответствии с условиями возникновения квазилинейчатых спектров зависит от степени синморфности и взаимодействия молекул примеси и матрицы, а также от соотношения энергетических уровней возбужденных молекул.

2. Показано, что метилциклогексанол может быть универсальной матрицей для всех рассмотренных производных бензола, создающей оптимальные условия получения квазилинейчатых спектров флюоресценции.

3. На основании ряда экспериментальных данных сделан вывод о том, что излучающим центром твердых органических растворов гомологов и производных бензола является бензольное кольцо с ближайшей к нему группой радикала.

4. Квазилинейчатые спектры флюоресценции замороженных органических растворов некоторых производных бензола могут быть использованы для их идентификации и количественного определения с чувствительностью 10^{-5} — $n \cdot 10^{-6}\%$.

Литература

[1] В. Л. Ермолаев. Опт. и спектр., 1, 522, 1956.

[2] F. Dögg. Zs. Elektrochemie, 61, 950, 1957.

[3] А. В. Карякин, Л. И. Аникина, Т. С. Чиркова. Ж. прикл. спектр., 15, 455, 1971.

[4] А. В. Карякин, Г. А. Мурадова. ЖФХ, 45, 1054, 1971.

Поступило в Редакцию 15 февраля 1971 г.