

А. Т. ВАРТАНЯН

**УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЙ СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПАРОВ БЕНЗИДИНА**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 11 III 1939)

Ультрафиолетовый спектр поглощения паров органических соединений с двумя бензольными ядрами исследовался Первисом (1) и Кастиллем (2). Было установлено, что спектр поглощения паров дифенила ( $C_6H_5 \cdot C_6H_5$ ), расположенный в области  $\lambda$  2 200—2 700 Å, и дифениламина ( $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$ )—в области  $\lambda$  2 400—3 000 Å (3), вполне непрерывный; спектр же поглощения паров дифенилметана ( $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ) и дибензила ( $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ) имеет ясно выраженную структуру в области  $\lambda$  2 700—2 400 Å, аналогичную ультрафиолетовому спектру поглощения паров бензола (4) и обусловленную электронным переходом в фенильной группе. Возмущающее действие тождественных групп атомов настолько велико, что спектр поглощения дифенила совершенно лишен структуры. Наличие

группы  $\begin{array}{c} H \\ | \\ -C- \\ | \\ H \end{array}$  у дифенилметана и дибензила сильно снижает взаимодей-

ствие фенильных радикалов, благодаря чему появляется структура. То же самое наблюдается и в случае растворов этих соединений (5). Таким образом в случае дифенилметана и дибензила каждый радикал сохраняет свою, правда, сильно возмущенную электронную систему\*.

В случае простейших производных бензола влияние заместителя (не тождественные группы атомов:  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ ,  $-OH$ ,  $-Cl$ ,  $-NH_2$  и т. д.) сказывается на положении области поглощения и на величине колебательных квантов. Все эти производные обладают, хотя и весьма сложными, однако вполне дискретными спектрами поглощения. Кроме того в случае аминокислот производных твердо установлено, что две области поглощения обусловлены самостоятельными электронными переходами в двух хромофорных группах. Например в молекуле анилина такими хромофорами являются

\* Следует заметить, что в тех случаях, когда имеется электронная система, общая всей цепи атомов (наличие сопряженной связи), разрыв цепи и введение группы  $\begin{array}{c} H \\ | \\ -C- \\ | \\ H \end{array}$  вызывает действие, обратное вышеописанному, а именно: размывание спектра и смещение его в сторону коротких волн.

— $C_6H_5$  и  $-NH_2$  (<sup>6,7</sup>). Из сказанного следует, что влияние аминогруппы на фенильную и обратно имеет характер возмущения, а потому общая электронная система у этих молекул отсутствует.

Представлялось интересным выяснить вопрос: насколько эти же соотношения сохраняются в случае аминокпроизводных дифенила. В качестве объекта исследования был выбран бензидин ( $p-p'$ -диаминодифенил,  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ ), являющийся родоначальным веществом ряда азокрасителей.

Насколько нам известно, спектр поглощения паров бензидина исследовался только Первисом. Тесла-люминесценцию наблюдали Марш, Мак-Викер и Стюарт. Флуоресценция же бензидина до сего времени не наблюдалась. В виду наличия интенсивной флуоресценции паров бензидина мы исследовали также спектр поглощения при возможно чистых условиях опыта.

Бензидин (основание) очищался многократной перекристаллизацией и перегонкой в вакууме. После такой очистки бензидин не окрашен. Для получения спектра поглощения паров запаивалось в эвакуированном кварцевом сосуде длиной 56 мм небольшое количество бензидина, перегнанного в вакууме.

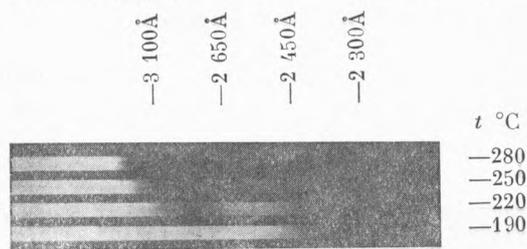
В качестве источника непрерывной ультрафиолетовой радиации служила водородная разрядная трубка. Расположение опыта было обычное для опытов по поглощению паров.

Флуоресценция наблюдалась как в отпаянном эвакуированном сосуде, содержащем небольшое количество чистого бензидина, так и в кварцевом сосуде, присоединенном к вакуумной установке. В этом случае в кварцевом сосуде находилась ампула с исследуемым веществом. На сосуд надевались две электрические печи, благодаря чему можно было давление и температуру паров независимо менять. Источниками возбуждения служили конденсированные искры между различными электродами (Mg, Al, Zn и Fe).

Были получены следующие результаты:

1. Ультрафиолетовый спектр поглощения паров бензидина состоит из двух областей (фиг. 1). При упругостях, соответствующих  $200-250^\circ$ , длинноволновая область поглощения лежит в пределах  $\lambda$  3100—2450 Å с максимумом при  $\lambda$  2650 Å; коротковолновая же область начинается примерно с  $\lambda$  2300 Å. С увеличением упругости паров обе области поглощения сливаются в одну широкую полосу поглощения, причем длинноволновая граница полосы поглощения смещается в сторону длинных волн. Поглощение в обеих областях непрерывное, лишенное какой-либо структуры. Спектр поглощения паров подобен спектру поглощения спиртового раствора, с той лишь разницей, что последний смещен в сторону длинных волн примерно на 150—200 Å (<sup>1,8,9</sup>).

Первису не удалось исследовать спектр поглощения паров бензидина при температурах выше  $172^\circ$ , так как вещество принимало темную окраску, что указывало на наступление химических изменений. Согласно Первису, в этом случае имело место термическое разложение бензидина. Хотя бензидин действительно при нагревании разлагается, все же следует указать, что наблюдаемое им изменение должно быть приписано присутствию посторонних веществ в виде загрязнений, в частности должно быть приписано

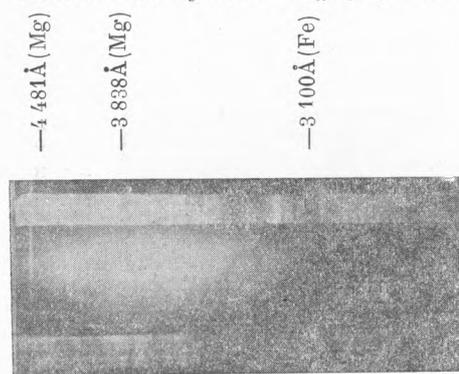


Фиг. 1.—Спектр поглощения паров бензидина при различных упругостях (спектрограф Фюсса  $f:5$ ).

воздуху (возможно окисление), так как при условии хорошего вакуума пары бензидина могут быть нагреты до 350° без особенно сильных изменений.

Однако бензидин все же медленно разлагается с образованием аммиака, в чем легко убедиться по спектру поглощения. Если пары бензидина нагревать при температуре 200° в течение 4 часов, то в коротковолновой области спектра поглощения наблюдаются вполне отчетливые полосы, которые в пределах ошибок измерений совпадают с полосами аммиака<sup>(10-14)</sup>. Таким образом, начиная приблизительно с 200°, бензидин медленно разлагается на аммиак и сложного состава соединения, благодаря которому бензидин в кварцевом сосуде принимает слегка желтоватую окраску.

II. Пары бензидина флуоресцируют синевато-фиолетовым светом. Область возбуждения флуоресценции совпадает с областью поглощения.



Фиг. 2.—Спектр флуоресценции паров бензидина (спектрограф Фюса f:5, температура паров 200°, экспозиция 50 мин., искра—Mg).

Если возбуждать пары бензидина суммарным светом магниевой, железной, цинковой или алюминиевой искры, то наиболее интенсивную флуоресценцию вызывает свет магниевой искры. По возбуждению флуоресценции искры могут быть расположены в следующем порядке: Mg—10, Fe—6, Zn—3 и Al—1 (оценка в произвольных единицах). В случае магния флуоресценция в основном обязана возбуждению группой интенсивных линий 2 803, 2 798, 2 796, 2 791 и 2 780 Å.

Спектр флуоресценции представляет одну интенсивную непрерывную полосу в области 2 950—4 500 Å (фиг. 2) с максимумом при 3 700 Å. Фиолетовое свечение становится ви-

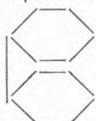
димым при температуре выше 120°. С увеличением упругости паров интенсивность флуоресценции возрастает, достигая максимума примерно при 200°. При дальнейшем увеличении упругости паров свечение из объемного переходит в поверхностное.

Интенсивная флуоресценция бензидина наблюдается в спиртовом растворе, а также в твердом состоянии.

Если сравнить спектры поглощения паров дифенила и бензидина, то увидим, что область поглощения последнего (3 100—2 450 Å) сильно сдвинута в область длинных волн, примерно на 4 500 см<sup>-1</sup>. Столь значительное смещение области поглощения характерно для аминопроизводных бензола. Так например, в случае анилина область поглощения смещена по отношению к области поглощения бензола на 4 590 см<sup>-1</sup><sup>(15-18)</sup>. Сплошное поглощение бензидина в области 3 100—2 450 Å вполне понятно, поскольку уже спектр поглощения паров дифенила непрерывный. Влияние же заместителей—NH<sub>2</sub> может сказаться лишь на положении области поглощения, что и наблюдается.

Из исследований ряда авторов<sup>(3,6)</sup> и в особенности из работы Като и Сомено<sup>(7)</sup> известно, что в спектрах поглощения целого ряда аминопроизводных бензола помимо поглощения фенильной группы наблюдается вторая дискретная область поглощения при коротких длинах волн, обусловленная электронным переходом в заместителе. В случае бензидина не удалось обнаружить структуры в области короче 2 350 Å (исключая полосы аммиака). Причина этого неясна. Либо группы NH<sub>2</sub> пространственно

ближе расположены друг к другу, и это ведет к взаимному влиянию тождественных групп атомов, либо условия опыта были неподходящие. Для дифенила и его производных на основании химических данных были предложены различные конфигурации: вытянутая, изогнутая и наконец при-

нятая Кауфлером согнутая: . Анализ структуры кристалла <sup>(19)</sup>,

а также измерения электрического момента <sup>(20, 23)</sup> показывают, что для дифенила и его *p-p'*-производного следует принять вытянутую форму ( $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ ), так как их дипольный момент равен нулю. Поэтому остается допустить, что условия опыта, а именно: небольшая толщина поглощающего слоя (56 мм) и высокая температура паров, к которой пришлось прибегнуть для создания достаточной плотности паров, не благоприятствовали обнаружению дискретного поглощения аминокруппы.

Как и в случае других ароматических соединений, области поглощения и испускания бензида частично перекрывают друг друга. Любопытно отметить, что испускание паров дифенила <sup>(24)</sup> значительно уступает по интенсивности флуоресценции бензида. Аналогичное явление наблюдается при сравнении флуоресценции паров бензола и анилина. Это обстоятельство несомненно связано с большим коэффициентом поглощения (приблизительно от 5 до 10 раз) бензида и анилина по сравнению с коэффициентом поглощения дифенила и бензола.

Сплошной характер спектра флуоресценции бензида будет понятен, если иметь в виду, что уже спектр испускания паров дифенила сплошной и содержит лишь несколько слабых, диффузных максимумов <sup>(24)</sup>; это свидетельствует о сильном возмущающем влиянии групп тождественных атомов.

Мак Викар, Марш и Стюарт наблюдали спектр тесла-люминесценции паров бензида в виде интенсивной непрерывной полосы в пределах 3200—4600 Å (максимум 3830 Å) <sup>(24)</sup>. Таким образом спектр флуоресценции и спектр тесла-люминесценции вполне идентичны.

Лаборатория фотохимии  
Государственного оптического института.  
Ленинград.

Поступило  
5 IV 1939.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Y. E. Purvis, Journ. Chem. Soc., **105**, 590 (1914). <sup>2</sup> A. Castille, Bull. Acad. roy. Belgique (5), **12**, 498 (1926). <sup>3</sup> N. Prileshajewa u. R. Tschubarow, Acta Physico-chim. URSS, **1**, 777 (1935). <sup>4</sup> Henri, Journ. d. Phys. Rad., **3**, 181 (1922). <sup>5</sup> S. Menczel, ZS. phys. Chem., **125**, 161 (1927); R. Titeica, C. R., **199**, 458 (1924). <sup>6</sup> G. Herzberg u. P. Kolsch, ZS. Elektrochem., **39**, 572 (1933). <sup>7</sup> S. Kato, F. Someno, Sci. Papers Inst. Phys. Res., **33**, 209 (1937). <sup>8</sup> Cain, Macbeth a. Stewart, Journ. Chem. Soc., **103**, 586 (1913). <sup>9</sup> D. Biquard, Bull. Soc. chim. France (5), **3**, 909 (1936). <sup>10</sup> J. Duclaux et P. Jeantet, Journ. d. physique, **4**, 115 (1923). <sup>11</sup> M. Ferrieres, C. R., **178**, 202 (1924). <sup>12</sup> G. Landsberg, A. Predwoditeleff, ZS. f. Phys., **31**, 544 (1925). <sup>13</sup> W. Leifson, Astrophys. Journ., **63**, 73 (1926). <sup>14</sup> A. Briot, B. Vodar, C. R., **201**, 500 (1935). <sup>15</sup> J. Savard, C. R., **190**, 678 (1930). <sup>16</sup> Masao Horio, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **37**, 284 (1934). <sup>17</sup> Koiti Masaki, Bull. chem. Soc. Japan, **11**, 346 (1936). <sup>18</sup> А. Т. Вартанян, Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ., 341 (1938). <sup>19</sup> L. W. Pickett, Nature, **131**, 513 (1933). <sup>20</sup> A. Weissberger u. J. W. Williams, ZS. phys. Chem., **3**, 367 (1929). <sup>21</sup> A. Weissberger u. R. Sängewald, ZS. phys. Chem., **5**, 237 (1929). <sup>22</sup> J. W. Williams u. J. M. Fogelberg, Phys. ZS., **31**, 363 (1930). <sup>23</sup> N. V. Sidgwick, Chem. Rev., **19**, 183 (1936). <sup>24</sup> W. H. McVicker, J. K. Marsh и A. W. Stewart, Journ. Chem. Soc., **127**, 999 (1925). <sup>5</sup> W. H. McVicker, J. K. Marsh и W. A. Stewart, Journ. Chem. Soc., **128**, 17 (1926).