

В. В. ЗЕЛИНСКИЙ

ОБ ОДНОЙ ИЗ ВОЗМОЖНЫХ ПРИЧИН ВНУТРЕННЕГО ТУШЕНИЯ  
ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

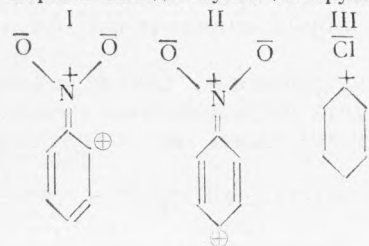
(Представлено академиком С. И. Вавиловым 16 I 1947)

Вопрос о том, почему одни вещества флуоресцируют, а другие нет, очень мало освещен. После старых работ (1-3) вопрос этот долгое время не привлекал внимания. Некоторые общие высказывания о связи между флуоресценцией и структурой молекул были сделаны в статье Льюиса и Кальвина (4). В последнее время Теренин (5) и Феофилов (6) обратили внимание на то, что флуоресценция отсутствует почти во всех тех случаях, когда две части молекулы, принимающие участие в резонансе, не жестко связаны друг с другом.

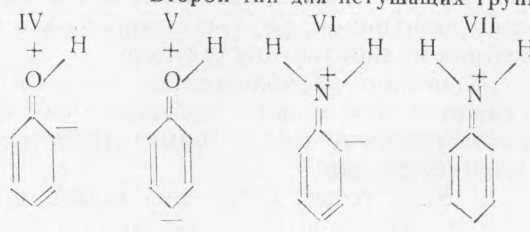
Цель настоящей статьи—обратить внимание еще на одну возможную причину отсутствия флуоресценции в ряде производных ароматических углеводородов. Почти все производные ароматических углеводородов флуоресцируют, если в них нет других заместителей, кроме аминогруппы, алкиламино-, окси- и алкокси-групп, и если они не подпадают под ограничение Феофилова. Наоборот, соединения, в которые входит нитро- или нитрозогруппа, за весьма редкими исключениями не флуоресцируют; соединения, в которые входят галоиды, или не флуоресцируют или флуоресцируют весьма слабо. Соединения, содержащие в качестве заместителей только карбонильные и особенно карбоксильные группы, имеют сильно пониженную флуоресценцию. Если помимо карбонильной и карбоксильной групп имеются амино- или оксигруппы, то флуоресценция усиливается, причем особенно при орто-положении карбонильной или карбоксильной группы по отношению к амино- или оксигруппе и лишь в незначительной степени при пара-расположении этих групп. Обращает на себя внимание тот факт, что сильно тушащие группы—нитрогруппа, нитрозогруппа, галоиды—обладают большим дипольным моментом, причем диполь расположен так, что положительный конец его приходится на бензольное ядро, а отрицательный—на конечные атомы заместителя. Наоборот, у групп, не вызывающих тушения амино- и оксигрупп,—дипольный момент повернут таким образом, что на атомы заместителя приходится положительный заряд, а на бензольное ядро—отрицательный (7).

Исходя из этого, можно приписать значительные веса следующим структурам (8):

Первый тип для тушащих групп



Второй тип для нетушащих групп



Примем в качестве первого приближения предложенную Люисом <sup>(4)</sup> модель электронного осциллятора, предполагающую колебания всего облака  $\pi$ -электронов, входящих в резонирующую систему. Подобное предположение находит подтверждение в работе Феофилова <sup>(9)</sup>, исследовавшего зависимость поляризации флуоресценции от длины волны возбуждающего света. При этом предполагается, что обладающие наименьшей частотой колебания происходят вдоль направления наибольшей поляризуемости молекулы, часто совпадающего с направлением диполя.

При поглощении света энергия электронного облака увеличивается. При этом увеличивается участие в резонансе структур, более богатых энергией, какими являются изображенные выше внутрионизованные структуры I—VII. С увеличением участия в резонансе внутрионизованных структур связан сдвиг электронов к кислороду или галоидам в соединениях первого типа и к углероду в соединениях второго типа. Иными словами, с увеличением участия в резонансе внутрионизованных структур связано изменение характера связи указанных атомов в сторону уменьшения ее кратности. Как известно, расстояния между атомами в молекулах зависят от характера связи между соответствующими атомами, причем при уменьшении кратности связи между атомами расстояния между ними увеличиваются. Изменение нормального расстояния между атомами способствует переходу энергии электронного возбуждения в энергию колебания соответствующих атомов. Увеличение вероятности перехода энергии возбуждения в колебательную энергию поведет к ослаблению флуоресценции, т. е. к тушению ее.

В соединениях первого типа сдвиг электронов происходит к кислороду и галоидам, которые обладают большим сродством к электронам. Следовательно, в соединениях этого типа сдвиг электронов и изменение характера связи будут происходить легко, и вероятность перехода энергии возбуждения в энергию колебания атомов будет велика, т. е. в случае структур типа I—III будет наблюдаться тушение флуоресценции.

В соединениях второго типа сдвиг электронов происходит к углеродным атомам, сродство которых к электронам значительно меньше. Кроме того, сдвиг в этом случае происходит к трем равноценным атомам углерода и, следовательно, изменение характера связей у каждого из них будет маловероятно. Поэтому у соединений этого типа сильного тушения флуоресценции не наблюдается.

Если в ароматическом соединении присутствуют два заместителя, для одного из которых преимущественное значение имеют структуры типа I—III, а для другого типа IV—VII, то возможны два случая. В первом случае, когда дипольный момент тушащей группы больше или близок по величине к таковому нетушащей группы, направление наибольшей поляризуемости, вдоль которого происходит колебание электронного облака, будет проходить через тушащую группу. В этом случае наличие нетушащей группы мало скажется или даже усилит тушащее действие, так как будет сдвигать электроны в бензольное ядро, что благоприятствует образованию заряженных структур типа III. Последнее явление имеет место в галоидо-замещенных анилинах. По данным Лея и Энгельгарта <sup>(2)</sup>, хлорбензол и бром-бензол обладают небольшой флуоресценцией, а в хлор- и бром-анилинах флуоресценция полностью отсутствует.

Взаимное расположение групп в рассматриваемом случае мало скажется, но можно ожидать, что при мета-расположении групп, когда резонанс между ними отсутствует, будут иметь место случаи люминесценции.

В том случае, когда дипольный момент нетушащей группы (второго типа) превышает таковой тушащей группы (первого типа), на-

правление максимальной поляризуемости и колебания электронного облака будет проходить через нетушащую группу. В этом случае надо ожидать значительной зависимости флуоресценции от расположения групп. Если тушащая группа расположена на линии колебания электронного облака, т. е. в пара-положении к нетушащей группе, то ее электроны будут в большей степени вовлечены в колебания электронного облака, чем при других положениях, и тушение в случае пара-положения группы будет наибольшим. Это, как уже указывалось выше, имеет место в случае соединений, содержащих, с одной стороны, карбоксильную или карбонильную группы, а с другой, amino- или оксигруппу. Так, по данным Лея и Энгельгарта <sup>(2)</sup>, пара-оксibenзольная кислота и ее производные флуоресцируют много слабее орто- и мета-оксibenзойных кислот; по данным Кауфмана <sup>(3)</sup>, 2, 5-диметоксиацетофенон флуоресцирует, а у изомерных 2, 4- и 3, 4-диметоксиацетофенонов флуоресценция отсутствует.

Детальный разбор отдельных случаев будет дан в другом месте.

Поступило  
16 I 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> K. Meyer, *Phys. Chem.*, **24**, 486 (1897). <sup>2</sup> H. Ley u. K. V. Engelhardt, *Z. phys. Chem.*, **74** (1910). <sup>3</sup> H. Kaufmann, *Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften. u. chemischen Konstitutionen*, Stuttgart, 1920. <sup>4</sup> Г. Льюис и М. Кальвин, *Успехи химии*, **10**, В. I 32 (1941); G. N. Lewis and M. Calvin, *Chem. Rev.*, **25**, 273 (1939). <sup>5</sup> A. N. Terenin, *Acta Physicochimica URSS*, **18**, 210 (1943). <sup>6</sup> П. П. Феофилов, *ДАН*, **45**, № 9 (1944). <sup>7</sup> L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 1940; Р. Креман и М. Пестемер, *Зависимость между физическими свойствами и химическим строением*, 1939; Г. Стюарт, *Структура молекул*, 1937. <sup>8</sup> Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина и А. А. Жуховицкий, *Успехи химии*, **10**, в. 2 (1941). <sup>9</sup> П. П. Феофилов, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **9** (1945); *ЖЭТФ*, **12**, 328 (1942); *J. of Physics*, **7**, 18 (1943).