

П. П. ФЕОФИЛОВ

О СТРУКТУРЕ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 30 III 1947)

Полосы поглощения многих красителей часто обнаруживают в своей коротковолновой части один или несколько побочных максимумов, проявляющихся в виде небольшого, но отчетливо выраженного горба. Выяснению природы этих максимумов посвящено уже значительное число исследований, однако единой точки зрения на их происхождение не имеется.

В ряде случаев появление и развитие побочных максимумов связано с возрастанием концентрации красителя в растворе, что позволяет приписывать их димерам и более сложным обратимым полимерам (см., например, (1)). Максимумы, не чувствительные к возрастанию концентрации, связывали или с особенностями колебательной структуры полосы поглощения, или с образованием в растворе стереоизомеров красителя (2). Повидимому, в действительности причины появления побочных максимумов могут быть различными.

В настоящей заметке мы хотим показать, пользуясь методикой поляризационных спектров, что в случае трифенилметановых красителей, обладающих структурой, близкой к симметричной, наличие побочных максимумов определяется особенностями строения молекул этих красителей и связано с существованием другого электронного перехода, нежели переход, определяющий основную полосу поглощения.

Исследование поляризации люминесценции красителей показывает, что при возбуждении люминесценции в области длинноволновой полосы поглощения предельная поляризация близка к $\frac{1}{2}$ — величине, вычисляемой для линейных поглощающих и излучающих осцилляторов, совпадающих по направлению. Это соответствует тому, что излучение связано с переходом между теми же электронными уровнями, между которыми происходит переход при возбуждении длинноволновым светом. У всех исследованных ранее красителей, несимметричных или имевших симметрию не выше второго порядка, предельная поляризация люминесценции была близка к $\frac{1}{2}$ и практически не менялась при изменении длины волны возбуждающего света в пределах одной полосы поглощения (см., например, (3)).

Существенно иной результат был получен нами при исследовании трифенилметановых красителей, молекулы которых имели по три ауксохрома и обладали структурой, близкой к симметричной. В жидких растворах эти красители не флюоресцируют, что, повидимому, связано с тем, что их структура допускает вращение вокруг цепочки конъюгированных связей, соединяющей ауксохромы и определяющей

окраску. В твердых средах, где возможность такого вращения ликвидирована, трифенилметановые красители начинают довольно ярко люминесцировать (4).

Мы исследовали поляризационные спектры твердых сахарных растворов ряда трифенилметановых красителей в пределах основной полосы поглощения. Были исследованы: фуксин, парафуксин, новый фуксин, метиловый фиолетовый, кристаллический фиолетовый и этиловый фиолетовый красители, имеющие три симметрично расположенные ауксохромы, а также щелочной фенолфталеин и малахитовый зеленый, имеющие по два ауксохрома. Типичные кривые (спектры поглощения и поляризационные спектры), полученные при этом, приведены на рис. 1.

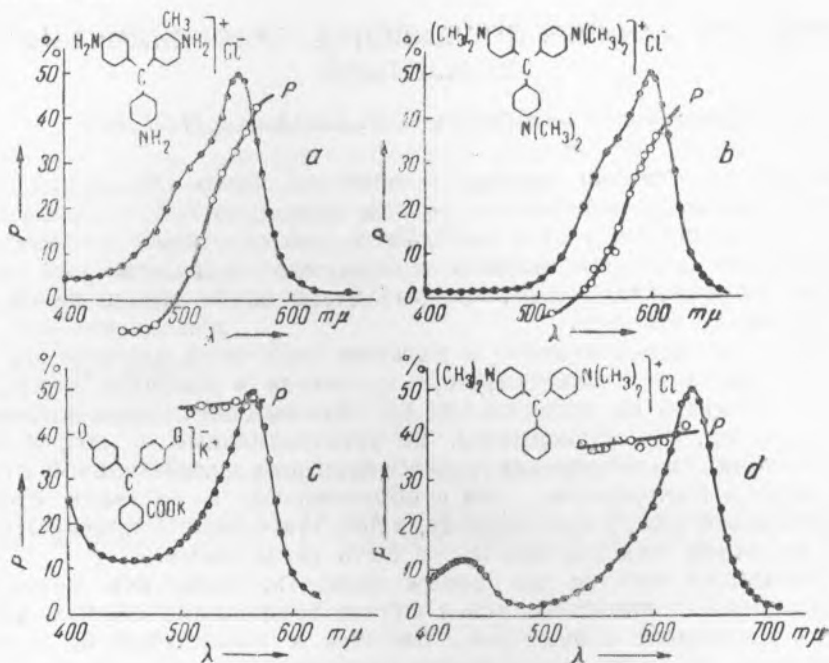


Рис. 1. *a* — фуксин, *b* — кристаллический фиолетовый, *c* — фенолфталеин, *d* — малахитовый зеленый

Как видно, в случае красителей с двумя ауксохромами, в полном соответствии с тем, что наблюдалось ранее, поляризация близка к предельной и практически не меняется при изменении длины волны возбуждающего света. Повидимому, в этом случае можно предполагать, что основной осциллятор (длинноволновое поглощение и люминесценция) расположен вдоль линии, соединяющей ауксохромы. Спектры поглощения этих красителей не имеют побочных максимумов на коротковолновом спаде основной полосы.

В случае красителей с тремя ауксохромами наблюдается отчетливо выраженный побочный максимум, и степень поляризации резко изменяется при изменении длины волны возбуждающего света в пределах полосы поглощения. При возбуждении в длинноволновой части полосы поглощения степень поляризации имеет ту же величину, что и у большинства несимметричных красителей — около 40–45%. (Достигнуть предельно высокой поляризации не удалось, так как при возбуждении в области длинноволнового спада поглощения чрезвычайно трудно подобрать светофильтр, исключаяющий возбуждающий свет и пропускающий люминесценцию.) При уменьшении длины волны степень поляризации

резко падает и при возбуждении в коротковолновой части полосы поглощения принимает отрицательные значения (абсолютные значения около 5—7%).

Полученные результаты позволяют утверждать, что осцилляторы, определяющие коротковолновое поглощение, расположены в молекуле, имеющей три ауксохрома, существенно иначе, чем осцилляторы длинноволнового поглощения и параллельные им излучающие осцилляторы. Таким образом, основная полоса поглощения симметричных трифенилметановых красителей является сложной и может быть моделирована лишь с помощью двух линейных осцилляторов, имеющих несколько отличающиеся частоты и ориентированных различным образом относительно осей молекулы.

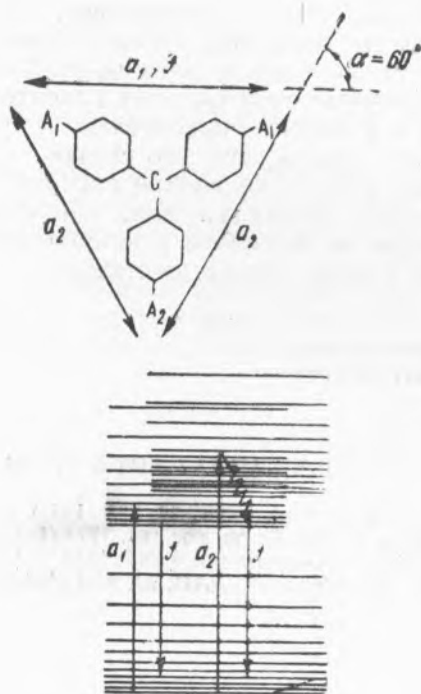


Рис. 2. $P_{v_1} = \frac{1}{2}$, $P_{v_2} = -\frac{1}{13}$

Нам представляется весьма правдоподобным следующее объяснение наблюдаемых явлений. Если молекула красителя, имеющая три ауксохрома, обладает некоторой асимметрией (например, если один ауксохром несколько отличен от двух других), то можно думать, что частоты электронных колебаний вдоль линий, соединяющих ауксохромы (предположение о том, что поглощающий осциллятор направлен вдоль этих линий, сделанное нами ранее ⁽³⁾, подтверждается рядом экспериментов), будут несколько отличаться друг от друга. Это отличие может быть очень небольшим и проявляться в виде небольшого горба на коротковолновом спаде основной полосы поглощения красителя, соответствующей возбуждению осциллятора, имеющего наименьшую частоту колебаний. В процессе перестройки молекулы, следующей за актом поглощения, колебания передаются этому осциллятору, независимо от того, какой из осцилляторов был возбужден (рис. 2). При возбуждении в длинноволновой части полосы поглощения поглощающий и излучающий осцилляторы совпадают по направлению, и поляризация может быть близка к $1/2$. Напротив, при

возбуждении светом с длинами волн, расположенными в коротковолновой части полосы поглощения, будут возбуждаться осцилляторы, ориентированные под углом 60° к излучающему осциллятору, и поляризация, согласно формуле Левшина-Перрена

$$P_\alpha = \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{\cos^2 \alpha + 3} = -\frac{1}{13} \quad \text{при } \alpha = 60^\circ.$$

Как видно, предлагаемая модель вполне удовлетворительно объясняет наблюдаемые явления. Среди исследованных красителей имелись также красители, обладающие, согласно приписываемой им структурной формуле, вполне симметричным строением (парафуксин, кристаллический фиолетовый). Расчет показывает, что в случае плоских молекул, имеющих ось симметрии третьего порядка и выше, предельная поляризация не может превышать $1/7$ (⁵). Однако спектры поглощения и поляризационные спектры этих красителей имеют в точности такой же вид, как и в случае красителей, обладающих небольшой асимметрией. Можно думать, что это связано с тем, что препараты, с которыми мы имели дело, не вполне соответствовали приводимым для них структурным формулам или, вероятнее, что в растворе ауксохромы молекулы не являются равноценными, поскольку солеобразующий анион связан преимущественно с каким-то одним из ауксохромов.

Лаборатория люминесценции
Государственного оптического
института

Поступило
30 III 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. E. Sheppard, *Rev. Mod. Phys.*, **14**, 303 (1942). ² G. N. Lewis, Th. T. Magel and D. Lipkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1774 (1942). ³ П. П. Феофилов, *Изв. АН СССР*, **9**, 317 (1945); Диссертация, ГОИ, 1944. ⁴ П. П. Феофилов, *ДАН*, **45**, 387 (1944). ⁵ П. П. Феофилов, *ДАН*, **57**, № 4 (1947).