

Э. В. ШПОЛЬСКИЙ, А. А. ИЛЬИНА и В. В. БАЗИЛЕВИЧ

СПЕКТРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АНТРАЦЕНА, 1, 2-БЕНЗАНТРАЦЕНА И НЕКОТОРЫХ ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 13 VII 1948)

1. Исследования оптических свойств полициклических углеводов представляют большой интерес как с физико-химической, так и с биологической точки зрения. Достаточно упомянуть, что к числу этих соединений относятся такие биологически высокоактивные вещества, как гормоны, канцерогены и др. (¹⁻³). С физической точки зрения полициклические ароматические углеводороды представляют особенный интерес как соединения, обладающие жестким скелетом, резкими полосами поглощения в конденсированном состоянии (⁴) и, в большинстве случаев, сильной флуоресценцией. К тому же оптические свойства этих веществ исследованы в значительно меньшей степени, чем свойства красителей, являющихся наиболее обычным объектом при изучении флуоресценции.

Ввиду этого мы предприняли систематическое исследование оптических свойств этих веществ и в настоящем сообщении приводим краткое описание экспериментальной методики и результаты, полученные при исследовании спектров флуоресценции первой, пока еще небольшой, группы веществ.

2. Флуоресценция возбуждалась светом ртутно-кварцевой лампы ПРК2-2, пропущенным через кобальто-никелевый фильтр для выделения группы линий 365 мμ. Свет конденсировался цилиндрической кварцевой линзой на кварцевой кювете с исследуемой жидкостью. При этом флуоресцирующая область была расположена в тонком слое у передней стенки кюветы и имела вид узкой полоски*. Последняя проектировалась другой кварцевой линзой на входную щель кварцевого монохроматора (Бауш и Ломб, светосила F:4 у λ = 250 мμ). Линейная дисперсия монохроматора в области 400 мμ составляла 20 мμ/мм.

Приемником излучения служил вакуумный сурьмяно-цезиевый фотоэлемент, имеющий максимум чувствительности около 460 мμ. Образцы сурьмяно-цезиевых фотоэлементов** (без цоколя и с тонким окошком, прозрачным для ультрафиолета) характеризуются линейностью ответа, полной стабильностью в работе и при чувствительности нашей электрометрической схемы в 10⁻¹² А/дел. шкалы давали устойчивый темновой ток, не превосходящий 0,5 деления шкалы.

* При малых концентрациях флуоресцирующего вещества свечение становилось объемным, что ухудшало условия измерений.

** Изготовленные для нас Н. С. Хлебниковым, которому мы выражаем за это искреннюю благодарность.

Измерение фототока производилось электрометрически по методу постоянного отклонения, дававшего чувствительность, с избытком, достаточную для наших целей. Падение потенциала на высоком сопротивлении (использовался набор из трех сопротивлений $4 \cdot 10^8$, $8 \cdot 10^8$ и $1 \cdot 10^{10}$ Ω) измерялось при помощи электрометра Линдемана, оказавшегося весьма удобным для этой цели. Для наблюдения был применен микропроектор, дающий возможность отсчитывать положение иглы электрометра на шкале в 100 делений с таким же удобством, как в любом стрелочном приборе.

Для вычислений распределения энергии в спектре флуоресценции необходимо было промерить кривую чувствительности установки. Для этого измерялся ответ установки при освещении щели лампой накаливания с известной цветовой температурой ($T = 2848^\circ \text{K}$). Относительная чувствительность установки S_λ для каждой длины волны находилась путем деления показания электрометра I_λ на относительную величину энергии E_λ , испускаемой лампой для этой длины волны:

$$S_\lambda = I_\lambda / E_\lambda.$$

Цифры E_λ были взяты из таблиц (5, 6). Для вычисления распределения энергии в спектре флуоресценции какого-либо объекта показания электрометра для каждой длины волны делились на чувствительность установки для той же длины волны.

Для того чтобы исключить возможное непостоянство источника, через 1—2 отсчета повторялось измерение интенсивности флуоресценции для некоторой стандартной длины волны (обычно 410 $\text{m}\mu$), и вся серия отсчетов I_λ приводилась к одному и тому же значению I_{410} . При обработке результатов ордината главного максимума в каждом спектре принималась за единицу и кривая пересчитывалась по отношению к этому максимуму.

3. Измерены были спектры флуоресценции антрацена, 1,2-бензантрацена и некоторых их производных, растворенных в бензоле и в вазелиновом медицинском масле (бесцветное, очень слабо флуоресцирующее). Концентрации растворов были 10^{-3} — 10^{-4} г/см³.

Для антрацена в табл. 1 дано сопоставление с литературными данными. Совпадение для первых трех полос удовлетворительное. На рис. 1, 2 и 3 приведены несколько спектров флуоресценции*.

Спектры поглощения исследуемой группы углеводородов характеризуются наличием узких тесно расположенных максимумов (4, 7). Вполне возможно, что некоторые из измеренных нами полос флуоресценции также могут быть разрешены дальше. Однако сравнительно небольшая дисперсия монохроматора, в котором светосила выигрывается за счет уменьшения фокусного расстояния, не позволяет это сделать.

Откладывая более подробное обсуждение характера спектров и их связи со структурой до получения результатов с большим числом веществ, отметим здесь лишь следующие факты, вытекающие из рассмотрения кривых. Присоединение бензольного кольца в положение 1,2 молекулы антрацена меняет распределение интенсивности между двумя главными полосами — первая полоса антрацена (385 $\text{m}\mu$) становится главной у 1,2-бензантрацена, а главный максимум антрацена (405 $\text{m}\mu$) снижается. Кроме того, и та и другая полосы сильно смещаются в длинноволновую сторону. Присоединение второго кольца

* Ввиду того, что каждая кривая измерялась при неизменной ширине щели (обычно 0,1—0,08 мм), слабые полосы в области $\lambda > 440$ $\text{m}\mu$ обычно проявлялись лишь в виде перегибов.

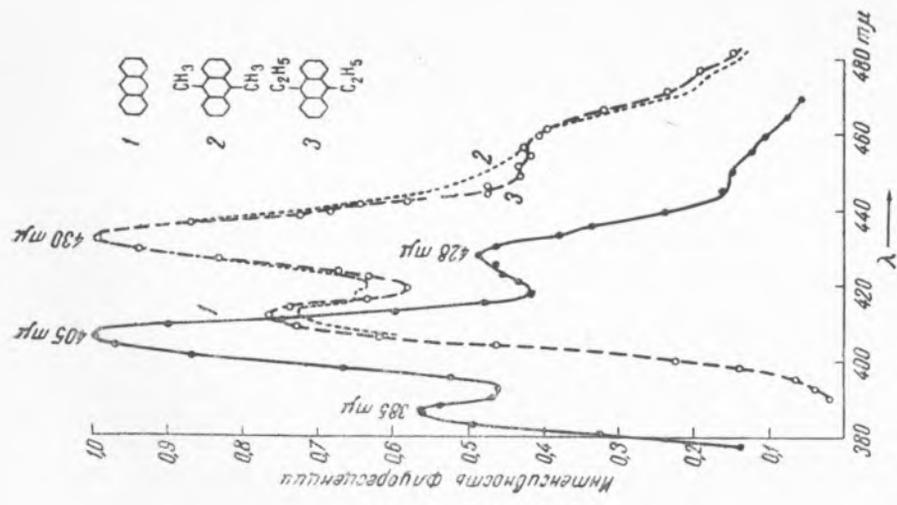


Рис. 1. Спектры флуоресценции бен-
зольных растворов: 1 — антрацен, 2 — 9,
10-диметилантрацен, 3 — 9, 10-диэтилант-
рацен

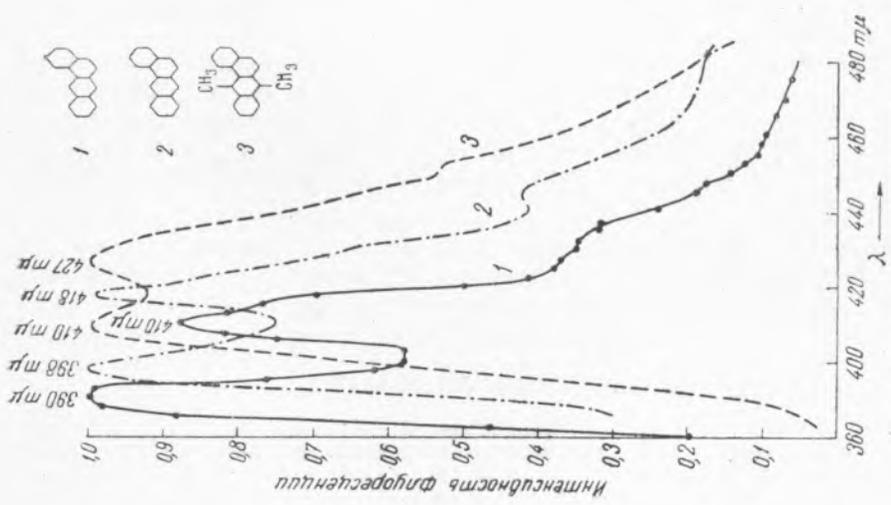


Рис. 2. 1 — 1, 2-бензантрацен, 2 —
1, 2, 5, 6-добензантрацен, 3 — 9, 10-диметил
1, 2-бензантрацен

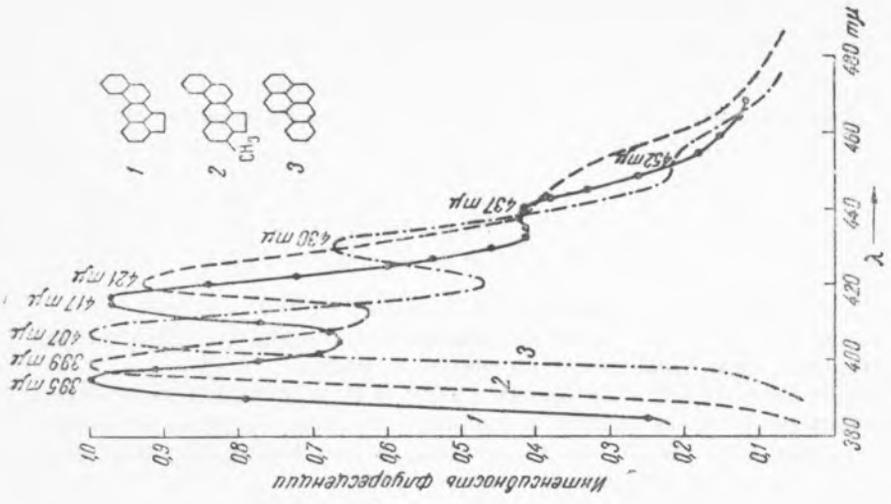


Рис. 3. 1 — холантрен, 2 — 20-метилхолантрен,
3 — 3, 3, 4-бензперлен

Флуоресценция антрацена в бензоле

Измерения, автор	Максимумы полос флуоресценции, в мμ			
Наши	385	405	428	~450
Шишловского (8)	383	405	422	447
Бэрдетта и Джонса (9)	—	405	428	454
Прингсгейма (10)	385,5	405	427,5	454

в положение 5,6 дает еще более заметный сдвиг полос, но деформирует спектр меньше, чем присоединение первого кольца.

Введение метильных и этильных групп в положение 9,10 молекул антрацена смещает весь спектр в длинноволновую сторону без изменения его характера. В случае 1,2-бензантрацена введение метильных групп в те же положения резко меняет спектр.

Мы приводим попутно данные для 3,4-бензпирена, так как хотя он и является производным пирена, но по характеру спектра флуоресценции сходен с 1,2-бензантраценом (то же можно сказать и о спектрах поглощения обоих веществ).

В заключение считаем своим долгом принести искреннюю благодарность чл.-корр. Академии медицинских наук Л. М. Шабаду и доктору химических наук В. М. Михайлову (лаборатория онкологии АМН СССР) за предоставление химических веществ и ценные советы и указания. В. М. Бергольца благодарим за оказанную им энергичную помощь в работе.

Оптическая лаборатория
Московского государственного
педагогического института
им. В. И. Ленина

Поступило
22 VI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. М. Шабад, Очерки экспериментальной онкологии, М., 1947, гл. VIII и IX. ² Н. А. Ремезов, Химия и биохимия гормонов пола, 1936. ³ Д. Нидхэм, Усп. совр. биол., 6, № 3, 499 (1937). ⁴ W. Maunord and E. M. Roe, Proc. Roy. Soc., A, (L), 152, 299 (1935). ⁵ М. Рибо, Оптическая пирометрия, 1936. ⁶ W. Forsythe and B. Adams, JOSA, 35, 108 (1945). ⁷ R. N. Jones, J. Am. Chem. Soc., 63, 151 (1941). ⁸ А. Шишловский, ЖЭТФ, 7, 1253 (1937). ⁹ R. A. Burdett and L. C. Jones, JOSA, 37, 544 (1947). ¹⁰ P. Pringsheim, Fluorescenz u. Phosphorescenz, 1928, S. 210.