

Н. Д. ЖЕВАНДРОВ

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СПЕКТРЫ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАЦЕНА

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 6 VII 1950)

Независимость спектра свечения растворов от длины волны возбуждающего света и постоянство степени поляризации в пределах полосы излучения позволяют ввести понятие о поляризационных спектрах ⁽¹⁾. Впервые зависимость степени поляризации флуоресценции от длины волны возбуждающего света была экспериментально обнаружена В. Л. Левшиным ⁽²⁾. С. И. Вавилов ⁽³⁾ распространил наблюдение на всю ультрафиолетовую область и обнаружил резкие изменения степени поляризации. На основании его данных стало возможным считать поляризационные спектры новой характеристикой флуоресцирующих растворов.

Изменение степени поляризации при изменении длины волны возбуждающего света имеет причиной изменение угла между осциллятором, соответствующим поглощению в данной области, и осциллятором излучения. Угол α между этими осцилляторами может быть истолкован либо как угол поворота осциллятора за время возбужденного состояния молекулы, либо как статический угол между различными осцилляторами, ответственными за поглощение и излучение. Обе гипотезы формально приводят к одной и той же формуле, связывающей степень поляризации P с углом α ^(4,5) (формула Левшина — Перрена).

$$P = \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{\cos^2 \alpha + 3}. \quad (1)$$

Два предельных значения угла α , -90 и 0° , соответствуют по этой формуле двум предельным значениям степени поляризации: $1/2$ и $-1/3$. Все наблюдаемые на опыте значения P действительно никогда не выходят из этих пределов.

Так как в поляризационных спектрах проявляется различная ориентация осцилляторов, ответственных за поглощение различных полос, то большой интерес представляет сопоставление спектров поглощения растворов с их поляризационными спектрами в целях определения относительной ориентации этих осцилляторов.

Однако поляризационные спектры позволяют не только определить относительную ориентацию осцилляторов поглощения и излучения по отношению друг к другу, но и их абсолютную ориентацию по отношению к элементам химической структуры молекулы. Исследования поляризационных спектров растворов многих флуоресцирующих красителей были произведены П. П. Феофиловым ⁽⁶⁾. Сопоставление поляризационных спектров со спектрами поглощения позволило ему сделать ряд выводов об ориентации осцилляторов относительно структурных элементов молекул некоторых акридиновых ⁽⁷⁾ и трифенилметановых ⁽⁸⁾ красителей.

Нами были измерены поляризационные спектры десяти ариламиновых производных антрацена*. Исходное вещество — дифенилдиаминоантрацен, 3 толильных производных, 3 хлорных, 1 метокси и 2 нафтильных. Спектры поглощения их были опубликованы ранее (9). Поляризация флуоресценции исследовалась в глицериновых растворах. Предварительно вещества растворялись в небольшом количестве этилового спирта, затем этот раствор смешивался с глицерином, прогревался до 70—80° и тщательно перемешивался. Концентрация растворов была $2 \cdot 10^{-5}$ г/см³. Применялся обезвоженный глицерин, свечение его составляло не более 2% свечения растворов. Возбуждение флуоресценции производилось вертикально поляризованными линиями ртутной

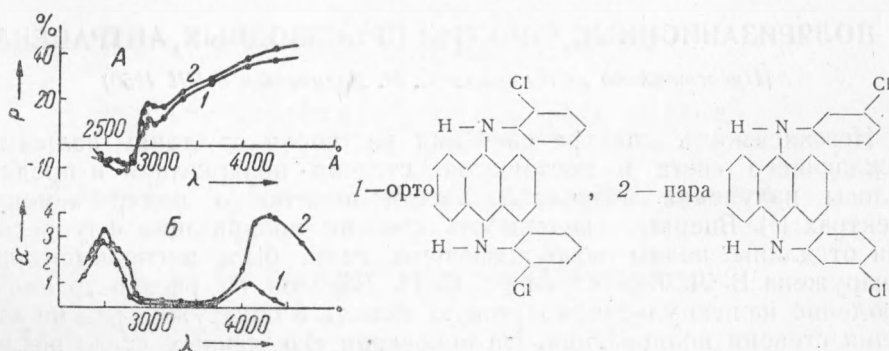


Рис. 1. Поляризационные спектры (А) и спектры поглощения (Б) 9, 10-дихлорфенилдиаминоантраценов

лампы ПРК-4, выделяемыми с помощью кварцевого монохроматора Фюсса и поляризуемыми призмой Франка — Риттера. Флуоресцирующий раствор наливался в кювету из плавленого кварца. Измерение степени поляризации производилось на поляриметре Корню. При возбуждении видимыми линиями измерения производились через фильтр, срезающий рассеянный синий свет. Для проверки установки был измерен поляризационный спектр флуоресцеина в глицерине. Результаты совпадают с данными других авторов (6).

Поляризационные спектры производных антрацена, имеющих в боковой цепи одно фенильное кольцо, имеют общий характер. Сюда относятся: исходное вещество 9,10-дифенилдиаминоантрацен, толильные производные: орто-, мета- и пара-9,10-дитолилдиаминоантрацены и хлорные производные: орто-, мета- и пара-9,10-дихлорфенилдиаминоантрацены. У этих веществ в длинноволновой области (около 4000 Å) поляризация имеет большое положительное значение (порядка 40%). В промежуточной области (около 3000 Å) у всех веществ имеется более или менее резко выраженный небольшой положительный максимум. В коротковолновом ультрафиолете (начиная примерно с 2850 Å) поляризация становится отрицательной (порядка -10%). На рис. 1 приведены поляризационные спектры двух веществ этого класса совместно со спектрами поглощения.

Несколько иначе ведут себя спектры нафтильных производных. В них нет промежуточного максимума, и в далеком ультрафиолете поляризация не меняет знака, оставаясь положительной (порядка +10%). На рис. 2 представлены поляризационный спектр и спектр поглощения 9,10-ди- α -нафтилдиаминоантрацена.

* Исследуемые вещества были синтезированы в Институте органической химии АН СССР.

Вращательная деполаризация исследуемых веществ в глицерине мала. Это было показано двумя контрольными опытами. Во-первых, сравнивалась степень поляризации флуоресценции глицеринового раствора, измеренная при комнатной температуре и температуре жидкого азота. В пределах экспериментальных ошибок данные совпали. Во-вторых, производилось измерение предельной поляризации веществ

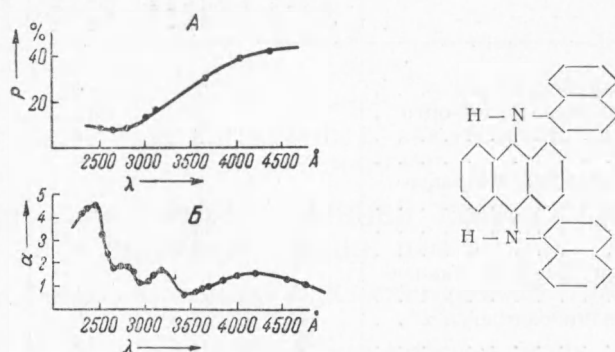


Рис. 2. Поляризационный спектр (А) и спектр поглощения (Б) 9, 10-ди- α -нафтилдиаминоантрацена

в другом, менее вязком растворителе — вазелиновом масле. Значение P_0 , полученное в этих растворах экстраполяцией функции $1/P = f(T/\eta)$ на бесконечно большую вязкость, весьма близко к степени поляризации глицериновых растворов.

Антрацен и его производные имеют две основные полосы поглощения — длинноволновую (в области 4000—4500 Å) и коротковолновую (в области 2500 Å). Из работ Джонса (¹⁰), а также из результатов исследования спектров ариламиновых производных антрацена (⁹) следует, что коротковолновое поглощение в области 2500 Å связано с „продольной“ осью молекулы антрацена, направленной вдоль цепочки бензольных колец, а длинноволновое поглощение обусловлено „поперечной“ осью, направление которой проходит через положения 9, 10 молекулы антрацена. Таким образом, эти направления взаимно перпендикулярны.

Как известно, независимость спектра флуоресценции от длины волны возбуждающего света позволяет считать ответственным за флуоресценцию один и тот же осциллятор, независимо от того, в какой полосе поглощается возбуждающий свет. Основываясь на этом и пользуясь формулой (1), можно рассчитать углы: а) между осциллятором флуоресценции и осциллятором длинноволнового поглощения и б) между осциллятором флуоресценции и осциллятором коротковолнового поглощения. Сумма этих углов дает нам угол между осциллятором коротковолнового и осциллятором длинноволнового поглощения, если принять, что все осцилляторы лежат в одной плоскости. Из данных табл. 1, в которой приведены эти углы, вычисленные для всех исследованных веществ, видно, что для всех веществ, содержащих в боковой цепи одно фенильное кольцо, угол между осцилляторами длинноволнового и коротковолнового поглощения близок к прямому. Это является новым доказательством высказанной ранее гипотезы.

Для нафтильных производных имеет место значительное отклонение от перпендикулярности. Это находится в согласии с тем фактом, что в спектрах поглощения рассматриваемых соединений несколько смещается коротковолновая полоса, неизменная у всех производных с одним фенильным кольцом. Возможно, что такое расположение

Таблица 1

Вещество	Степень поляризации P_1 при возбуждении в длинноволновой полосе в %	Угол α , между осциллятором излучения и осциллятором длинноволнового поглощения в °	Степень поляризации P_2 при возбуждении в коротковолновой полосе в %	Угол α , между осциллятором излучения и осциллятором коротковолнового поглощения в °	Угол $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$ между осцилляторами длинноволнового и коротковолнового поглощения в °
9,10-дифенилдиаминоантрацен . . .	36	27	— 9	61	88
9,10-дитолилдиаминоантрацен-орто .	40	23	—10	62	85
То же — мета	40	23	— 9	61	84
То же — пара	41	22	— 6,5	60	82
9,10-дихлорфенилдиаминоантрацен-орто	37	26,5	—12	63,5	90
То же — мета	40	23	— 7,5	61	84
То же — пара	41	22	— 8	61	83
9,10-диортометоксифенилдиаминоантрацен	33	30	1,5	54	84
9,10-динафтилдиаминоантрацен- α . .	40	23,5	8	49	72,5
То же — β	37	26,5	15	44,5	71

осцилляторов обусловлено несимметричным расположением замещающих нафтильных групп относительно продольной оси молекулы.

Наблюдается небольшая зависимость величины угла α от положения заместителя в толильных и хлорных производных. Наибольший угол соответствует орто-положению, средний — мета-, наименьший — пара-положению. Наиболее отчетливо эта закономерность видна в ряду хлорных производных, которые обладают очень интенсивной зеленой флуоресценцией и у которых поэтому мала экспериментальная ошибка.

Приношу благодарность проф. В. Л. Левшину, под руководством которого выполнена эта работа.

Поступило
4 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. И. Вавилов, Изв. АН СССР, сер. физ., **9**, 283 (1945). ² В. Л. Левшин, Zs. f. Phys., **26**, 274 (1924). ³ С. И. Вавилов, *ibid.*, **55**, 690 (1929). ⁴ В. Л. Левшин, ЖРФХО, ч. физ., **57**, 283 (1925); Тр. ФИАН, **1**, в. 4, 19 (1938); Zs. f. Phys., **32**, 307 (1925). ⁵ F. Perrin, Ann. de Physique, **12**, 169 (1929). ⁶ П. П. Феофилов, ЖЭТФ, **12**, 328 (1942). ⁷ П. П. Феофилов, Изв. АН СССР, сер. физ., **9**, 317 (1945). ⁸ П. П. Феофилов, ДАН, **57**, 447 (1947). ⁹ Н. Д. Жевандров, В. Л. Левшин и К. К. Мозгова, Изв. АН СССР, сер. физ., **13**, 49 (1949). ¹⁰ R. N. Jones, Journ. Am. Chem. Soc., **67**, 2127 (1945).