

Л. В. ЛЕВШИН

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ АКРИДИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 4 III 1954)

Увеличение концентрации раствора приводит к существенным изменениям оптических свойств молекул растворенного вещества (¹). В работе исследовалось влияние концентрации на оптические свойства акридиновых соединений. Опыты показали, что концентрационные эффекты обусловлены ассоциацией молекул этих соединений. Однако увеличение концентрации сказывается по-разному у различных веществ. Поэтому следует предположить, что ассоциация может осуществляться различными способами, в зависимости от структуры молекулы.

Первый вид ассоциации может состоять в соединении молекул «в цепочку», подобно двужадерным акридиновым молекулам. Подтверждением этому служит сравнение спектров поглощения 9,9'-биакридила и концентрированного раствора акридина. Удвоение акридинового ядра при помощи ординарной химической связи (молекула биакридила) существенно не меняет формы спектра поглощения, лишь несколько увеличивая поглощательную способность молекул. Возрастание концентрации акридинового раствора еще менее меняет форму спектра, но также приводит к увеличению поглощательной способности. Таким образом, молекулу 9,9'-биакридила можно считать аналогом димеров молекул акридина. При соединении «в цепочку» взаимодействие между частями ассоциированной молекулы должно быть невелико, чем можно объяснить малое изменение формы спектров поглощения, соответствующее этому виду ассоциации.

При соединении молекул «в цепочку» спектры поглощения отдельных акридиновых соединений изменяются неодинаково. У акридина и 1-аминоакридина при этом происходит увеличение поглощательной способности, у большинства же других соединений (9- и 2-хлор-9-аминоакридины, 9,9'-биакридил, дибромметилат-9,9'-биакридила, 10,10'-диметил-9,9'-биакриден-оксид) наблюдается уменьшение поглощения при возрастании концентрации. При этом ультрафиолетовые полосы поглощения оказываются наиболее чувствительными к изменению концентрации. Следует отметить, что до сих пор изучение влияния концентрации не распространялось на эту область спектра.

Второй вид ассоциации состоит в соединении плоских молекул «в стопку». При этом плоскости молекул располагаются на малом расстоянии параллельно друг другу. Здесь взаимодействие между частями ассоциированной молекулы должно быть велико и спектр поглощения может существенно изменять свою форму.

Этот вид ассоциации наблюдается у 3,6-диаминоакридина, растворенного в этиловом спирте. Из рис. 1 видно, что увеличение концентрации приводит к падению длинноволнового максимума ($\lambda = 460 \text{ м}\mu$) и нарастанию коротковолнового максимума ($\lambda = 405 \text{ м}\mu$); при этом все три спектра пересекаются в одной точке ($\lambda = 417 \text{ м}\mu$). Это указывает

на то, что растворы состоят из мономеров и димеров молекул 3,6-диаминоакридина (2, 4).

Подобные изменения спектров поглощения отмечались ранее у некоторых красителей (2-5). Сопоставление структурных формул этих соединений показывает, что ассоциация «в стопку» осуществляется прежде всего

у молекул, имеющих симметрично расположенные группы заместителей. Повидимому, такое соединение происходит при помощи этих групп.

Опыты показали, что наиболее интенсивно ассоциация молекул 3,6-диаминоакридина развивается в пиридине, ацетоне, спирте, глицерине, т. е. в тех растворителях, которые препятствуют ассоциации молекул красителей. Оказалось, что ассоциация не зависит от вязкости, диэлектрической постоянной и величины дипольного момента растворителя. Эти опыты указывают

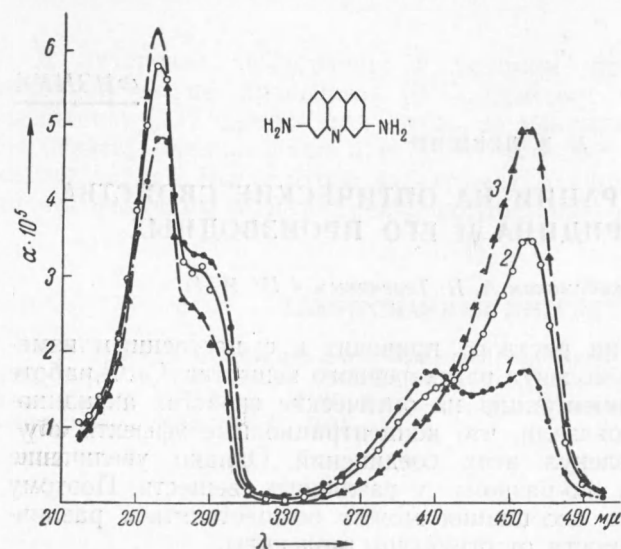


Рис. 1. Зависимость спектра поглощения 3,6-диаминоакридина в этиловом спирте от концентрации раствора. 1 — $2 \cdot 10^{-3}$ г/см³, 2 — $2 \cdot 10^{-4}$ г/см³; 3 — $2 \cdot 10^{-5}$ г/см³

на важную роль молекул растворителя в процессе соединения акридиновых молекул между собой.

Для этого вещества в пиридине и ацетоне была получена димерная плоская поглащения в чистом виде. Разложение полос 3,6-диаминоакридина на мономерную и димерную части позволяет определить степень ассоциации спиртового раствора. Используя димерные полосы, полученные в ацетоне и пиридине, можно определить степень ассоциации того же раствора. Расчет, проведенный для растворов различных концентраций, дал хорошее совпадение результатов, полученных всеми тремя способами. Оказалось, что при $C = 2 \cdot 10^{-3}$ г/см³, 70% молекул находится в димерном состоянии и 30% — в мономерном.

Ассоциированные молекулы могут либо сохранять люминесцентную способность (6), либо утрачивать ее полностью. У многих акридинов спектр люминесценции неизменен в широком интервале концентраций. Однако у некоторых из них он заметно меняет свою форму и сдвигается в сторону длинных волн при возрастании концентрации.

На рис. 2 приведены спектры люминесценции 9-аминоакридина. При $C = 2 \cdot 10^{-5}$ г/см³ можно считать, что получен спектр люминесценции мономеров 9-аминоакридина. При $C = 1 \cdot 10^{-3}$ г/см³ ассоциация завер-

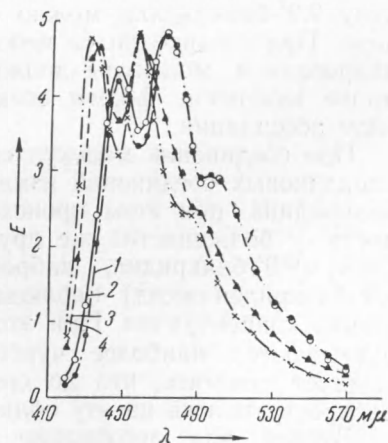


Рис. 2. Зависимость спектра люминесценции 9-аминоакридина в этиловом спирте от концентрации раствора. 1 — $1 \cdot 10^{-2}$ г/см³; 2 — $1 \cdot 10^{-3}$ г/см³; 3 — $1 \cdot 10^{-4}$ г/см³; 4 — $2 \cdot 10^{-5}$ г/см³

шается и спектр характеризует излучение димеров. Тогда спектр при $C = 1 \cdot 10^{-4}$ г/см³ характеризует излучение мономеров и димеров. Он может быть получен суперпозицией первых двух спектров. Расчет показывает, что наблюдается хорошее соответствие вычислений и опыта, если принять, что при $C = 1 \cdot 10^{-4}$ г/см³ 80% излучения обусловлено мономерами, а 20% димерами.

Аналогичные изменения спектра люминесценции наблюдаются у 2-хлор-9-аминоакридина. Изменения спектра обнаружены и у 3,6-диаминоакридина, у которого спектр зависит также от длины волны возбуждающего света. Ее уменьшение приводит к тем же изменениям, что и увеличение концентрации раствора. Это подтверждает наличие ассоциации молекул 3,6-диаминоакридина, так как уменьшение длины волны возбуждающего света, перемещая возбуждение в область поглощения димеров, увеличивает их участие в излучении (рис. 1), что и приводит к изменению спектра люминесценции.

Ассоциация приводит к увеличению молекулярных объемов, которые можно определить из поляризационных опытов. Из теории поляризации люминесценции известно (1), что имеет место соотношение

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{TR\tau}{\eta V},$$

где P — степень поляризации, P_0 — предельная поляризация, T — температура, η — вязкость раствора, R — газовая постоянная, τ — средняя длительность возбужденного состояния молекулы, V — ее объем.

Таким образом, функциональная зависимость $\frac{1}{P}$ от $\frac{T}{\eta}$ выражается прямой, тангенс угла наклона которой определит величину $\left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{R\tau}{V}$. Измерив τ на флуорометре, можно определить средний молекулярный объем.

Этим способом были определены грамм-молекулярные объемы для двух глицериновых растворов 9-аминоакридина ($C_1 = 1 \cdot 10^{-5}$ г/см³ и $C_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ г/см³). Оказалось, что при таком увеличении концентрации средний объем молекул возрастает примерно вдвое. Полученные результаты не тождественны с истинными значениями объемов молекул: картина усложняется наличием сольватных оболочек. Однако важен сам факт увеличения объема, который является непосредственным доказательством ассоциации молекул 9-аминоакридина.

В работе изучалась также зависимость поляризационного спектра 3,6-диаминоакридина от концентрации раствора. В разведенном растворе спектр обладает двумя максимумами в длинноволновой и коротковолновой областях спектра. При увеличении концентрации поляризация в максимумах спектра уменьшается, оставаясь почти без изменений в области между ними ($P \sim 20\%$). При $C = 1 \cdot 10^{-3}$ г/см³ спектр вырождается почти в прямую линию.

Эти изменения едва ли могут быть связаны с концентрационной деполяризацией, которая обычно не меняет формы поляризационного спектра. Более вероятно, что они связаны с агрегацией молекул, которая меняет взаимное расположение поглощающих диполей.

Наряду с ассоциацией, миграция энергии возбуждения оказывает в некоторых случаях существенное влияние на развитие концентрационных эффектов у растворов акридиновых соединений. Так, в спиртовых растворах 2- и 3-аминоакридинов ассоциация проявляется лишь при очень высоких концентрациях. Наблюденное нами тушение свечения и уменьшение средней длительности возбужденного состояния этих молекул, повидимому, обусловлено процессами индукционной передачи энергии возбуждения.

В заключение приношу глубокую благодарность проф. П. А. Бажулину за руководство, а также А. М. Григоровскому, М. Д. Галанину и Н. Д. Жевандрову за помощь в работе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
4 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Л. Левшин, Фотолюминесценция жидких и твердых веществ, М.—Л., 1951.
² В. Л. Левшин, ЖФХ, 6, 1 (1935). ³ E. Rabinowitch, L. Epstein, J. Am. Chem. Soc., 63, 69 (1941). ⁴ Т. П. Кравец, А. Л. Песькина, З. В. Жидкова, Изв. АН СССР, сер. физ., 14, 493 (1950). ⁵ V. Zanker, Zs. f. phys. Chem., 199, 225 (1952). ⁶ В. Л. Левшин, Zs. f. Phys., 43, 230 (1927).