

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

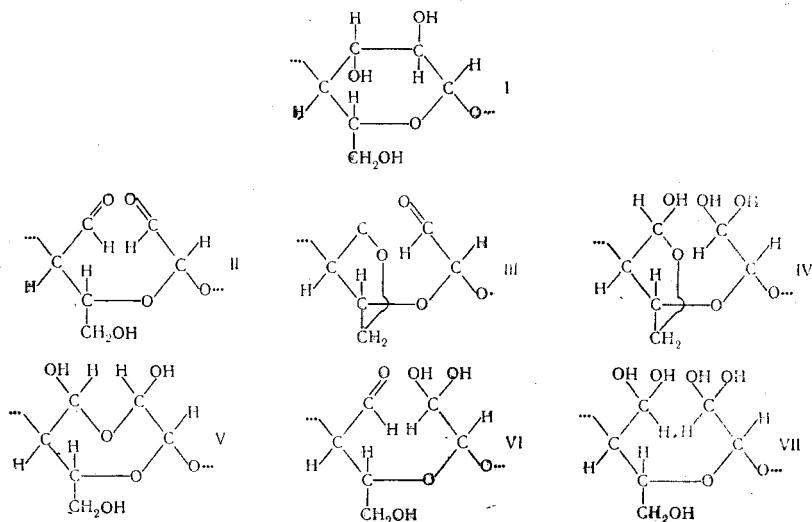
1967

УДК 661.728.8:678.01:53

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ДИАЛЬДЕГИДЦЕЛЛЮЗЫ

*М. З. Гаврилов, И. Н. Ермоленко*

Как следует из колебательных спектров, измеренных в обычных условиях, в диальдегидцеллюзах (ДАЦ) почти нет свободных альдегидных групп [1—3]. Судя по проявлению полосы поглощения групп  $C=O$  в области 5,8 мк, они возникают лишь при тщательном высушивании образцов [2, 4—6]. Предполагалось, что в присутствии воды в ДАЦ большинство альдегидных групп гидратировано и образует гемиацетальные и гемиальдильные связи [1—8]. Ниже приведены структуры I—VI элементарных звеньев макромолекул ДАЦ, находящихся в обратимом равновесии в зависимости от содержания воды. Структуры, подобные II—V, могут осуществляться также между звеньями соседних макромолекул, образуя «мостичные» связи.



Исходя из наличия подобных структур и предполагая, что УФ-поглощение ДАЦ связано со свободными альдегидными группами, вариация их содержания при гидратации и дегидратации должна сопровождаться изменением электронных спектров.

Цель работы — изучить электронные спектры поглощения ДАЦ и некоторые ее люминесцентные характеристики в зависимости от равновесной упругости пара воды над ней.

Очищенные обычными методами гидратцеллюзы (ГЦ) и хлопковую целлюлозу (хроматографическая бумага) окисляли в течение 6 час. до диальдегидцеллюзы методом, описанным в [9], в условиях, обеспечивающих накопление в составе продукта 4—5% групп CHO. После окисления образцы тщательно отмывали водой и сушили на воздухе.

Для измерения спектров образцы помещали в герметически закрытые кюветы, изготовленные из оптического плавленого кварца. В качестве осушителя использовали безводный хлорнокислый магний, а для создания в кюветах относительных влажностей, равных 32 и 80%, использовали насыщенные водные растворы хлористого кальция и мочевины, которые помещали на дно кварцевой кюветы. Сушку при нагревании, применявшуюся в [5], не проводили во избежание деструктивных превращений полимера.

Описание методов измерения спектров в люминесценции, спектров поглощения, спектров возбуждения люминесценции и зависимости относительного квантового выхода люминесценции от длины волны возбуждающей радиации приведено в [10, 11].

На рис. 1 приведены спектры поглощения окисленной перидатом натрия пленки ГЦ в зависимости от равновесной относительной упругости водяного пара ( $P$ ) в окружающей ее атмосфере.

Как видно из рис. 1, при  $P = 80\%$  в области 300  $\text{мкм}$  спектра ДАЦ (кривая 1) отсутствует полоса поглощения, в то время как при обычных условиях (при  $P = 32\%$ ) в этой области проявляется слабая полоса поглощения (кривая 2). В области же 200–220  $\text{мкм}$  с уменьшением влажности имеет место значительный рост поглощения, и тем больший, чем короче длина волны. Так, в области 200  $\text{мкм}$  интенсивность поглощения ДАЦ при  $P = 32\%$  примерно вдвое больше, чем поглощение образцов при  $P = 80\%$ . Сушка при комнатной температуре приводит к еще более интенсивному поглощению в этих областях спектра (кривая 3). При этом хорошо проявляется полоса поглощения в области 300  $\text{мкм}$ , а интенсивность поглощения в области 200–220  $\text{мкм}$  превосходит интенсивность увлажненных образцов более чем в два раза. Эффект обратим.

Эти данные соответствуют существующим представлениям о превращениях альдегидных групп при сушке и увлажнении и указывают на то, что поглощение в УФ-области обязано в основном менее гидратированным структурам, включающим альдегидные группы.

Основываясь на аналогии с низкомолекулярными алифатическими альдегидами [12], полоса поглощения в области 300  $\text{мкм}$ , вероятно, обязана запрещенному  $n \rightarrow \pi^*$ -переходу альдегидных групп, а область 200–220  $\text{мкм}$  — разрешенному  $n \rightarrow \sigma^*$ -переходу этих же групп. Максимум коротковолнового поглощения лежит в области  $\lambda < 200 \text{ мкм}$ , недоступной для измерений на обычных кварцевых спектрофотометрах. В спектре поглощения ДАЦ имеется плато в области 245  $\text{мкм}$ , отнесение которого на базе имеющихся данных затруднительно.

Подтверждением правильности отнесения поглощения ДАЦ является независимость от влажности поглощающей способности образцов, не содержащих значительного количества альдегидных групп. В качестве примера на рис. 1 (кривые 4 и 5) приведены спектры поглощения высушенной (4) и увлажненной (5) неокисленной ГЦ.

Полученные данные показывают, что электронные спектры поглощения обладают значительно большей чувствительностью к менее гидратированным структурам, включающим альдегидные группы, чем колебательные [4–6], что может служить основой для разработки метода определения альдегидных групп в ДАЦ.

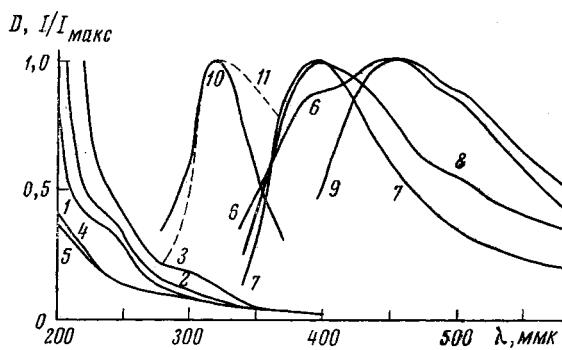


Рис. 1. Спектры поглощения ГЦ и ДАЦ, а также спектры люминесценции, спектр возбуждения люминесценции и зависимость относительного квантового выхода люминесценции от длины волны возбуждающей радиации (обозначения в тексте)

Помимо этого, в спектре поглощения ДАЦ при  $P = 32\%$  имеется пологий максимум в области 245  $\text{мкм}$ , отнесение которого на базе имеющихся данных затруднительно.

Подтверждением правильности отнесения поглощения ДАЦ является независимость от влажности поглощающей способности образцов, не содержащих значительного количества альдегидных групп. В качестве примера на рис. 1 (кривые 4 и 5) приведены спектры поглощения высушенной (4) и увлажненной (5) неокисленной ГЦ.

Полученные данные показывают, что электронные спектры поглощения обладают значительно большей чувствительностью к менее гидратированным структурам, включающим альдегидные группы, чем колебательные [4–6], что может служить основой для разработки метода определения альдегидных групп в ДАЦ.

На рис. 1 (кривые 6—8) приведены характерные спектры люминесценции этих же образцов ДАЦ при обычных условиях, полученные путем усреднения нескольких спектров различных образцов. В зависимости от длины волны возбуждающей радиации в спектре люминесценции проявляются три полосы. Так, при возбуждении линией 280 мкм максимум основной наиболее интенсивной полосы лежит в области 450—460 мкм (кривая 6). При этом в областях 400 и 500 мкм имеются две полосы меньшей интенсивности, сильно перекрывающиеся с основной полосой и проявляющиеся в спектре в виде плато. Аналогичный спектр наблюдается также при возбуждении линией 265 мкм.

Возбуждение линиями 297, 303 и 313 мкм ведет к спектрам люминесценции, в которых наибольшей интенсивностью обладает полоса с максимумом при 400 мкм (кривые 7 и 8). При этом полоса в области 500 мкм проявляется в спектре в виде плато только при возбуждении линиями 297 и 303 мкм. Полоса с максимумом в области 450—460 мкм сильно перекрывается с основной полосой при 400 мкм, что приводит к небольшому сдвигу ее максимума в сторону длинных волн.

При возбуждении линией 365 мкм максимум наиболее интенсивной полосы люминесценции лежит в области 450—460 мкм (кривая 9), что согласуется с данными работы [13]. В области 500 мкм проявляется при этом полоса в виде плато. Подобные спектры люминесценции при возбуждении линией 365 мкм проявляются также в исходных и ацетилированных целлюлозах [10, 11] и, вероятно, имеют одну и ту же природу.

Аналогичный характер имеют спектры люминесценции ДАЦ, полученной на основе хлопковой целлюлозы. Незначительное несоответствие спектров проявляется только в различном соотношении интенсивностей отдельных полос.

Влияние длины волны возбуждающей радиации на спектры люминесценции ДАЦ, выражающееся в проявлении трех полос люминесценции, позволяет предположить о существовании в ней нескольких типов центров люминесценции. К одному из таких типов центров относятся свободные альдегидные группы.

Так как возбуждение линиями 297, 303 и 313 мкм, лежащими в области полосы поглощения, отнесенной выше к менее гидратированным структурам с участием альдегидных групп, ведет к проявлению в спектрах люминесценции интенсивной полосы с максимумом в области 400 мкм, можно предположить, что она обязана испусканию именно этих групп.

Предполагалось [10], что при возбуждении люминесценции исходных целлюлоз линией 313 мкм спектр состоит из трех перекрывающихся полос. Поскольку в исходной целлюлозе всегда присутствует незначительное количество альдегидных групп, можно предположить, что и они вносят свой вклад, а ее спектр люминесценции следует считать состоящим не из трех, а из большого числа полос. Несоответствие в положении максимумов спектров ДАЦ и исходной целлюлозы (400 и 430—440 мкм) при возбуждении линией 313 мкм можно объяснить различным содержанием в них альдегидных групп, что ведет к различному соотношению интенсивностей отдельных полос люминесценции.

К испусканию второго типа центров люминесценции можно отнести полосу с максимумом в области 450—460 мкм, которая хорошо проявляется при возбуждении линией 365 мкм. В области 365 мкм не наблюдается выраженных полос поглощения.

Для определения области активного поглощения, приводящего к излучению полосы с максимумом при 400 мкм, при помощи измерений интенсивности в максимуме был получен ее спектр возбуждения. В нем проявляется хорошо выраженная полоса с максимумом в области 320 мкм (рис. 1, кривая 10). Подобная полоса проявляется также в спектре возбуждения, определенном по интегральным интенсивностям спектра люминесценции. Наличие в спектре возбуждения полосы в области длиноволнового погло-

щения альдегидных групп соответствует сделанному выше отнесению полос поглощения и люминесценции.

Незначительное несовпадение максимумов полос в спектрах возбуждения ( $\lambda_{\max} = 320 \text{ мкм}$ ) и поглощения ( $\lambda_{\max} = 300 \text{ мкм}$ ) можно объяснить тем, что на коротковолновый край полосы поглощения с максимумом при  $300 \text{ мкм}$  накладывается длинноволновый край полосы неактивного поглощения с максимумом в области  $245 \text{ мкм}$ , проявляющийся в спектре в виде плато. Пересяжение этих двух полос поглощения приводит к длинноволновому сдвигу полосы в спектре возбуждения. О слабой активности полосы поглощения при  $245 \text{ мкм}$  свидетельствует также то, что интенсивность люминесценции ДАЦ при возбуждении в этой области спектра ( $\lambda < 265 \text{ мкм}$ ) настолько низка, что при помощи используемой установки не удается зарегистрировать спектр люминесценции.

Зависимость относительного квантового выхода люминесценции от длины волны возбуждающей радиации, измеренного по интегральным интенсивностям спектров люминесценции, не имеет постоянного значения (кривая 11). Это также свидетельствует о том, что в УФ-области спектра имеется несколько полос поглощения, относящихся к различным центрам, различающимся квантовыми выходами люминесценции. Относительный квантовый выход рассчитывался из спектра возбуждения люминесценции путем введения поправок в последний на поглощение исследуемых образцов.

Подобный спектр возбуждения полосы люминесценции, обвязанной излучению альдегидных групп, характерен и для ДАЦ, полученной на основе хлопковой целлюлозы. Ее УФ-спектр поглощения также подобен спектру ДАЦ, полученной на основе ГЦ [14].

Как известно, линейная связь между интенсивностью люминесценции и концентрацией центров излучения имеется лишь в отсутствие тушения. К тушению может приводить ряд факторов, например увеличение концентрации как самих центров, выше определенной величины, так и примесей, в том числе сортированных компонент.

Так как при сушке образцов ДАЦ в ее спектре проявляется рост интенсивности полосы поглощения, обвязанной, как предполагалось выше, альдегидным группам, было интересно исследовать интенсивность соответствующей полосы люминесценции от влажности. Опыты показали, что сушка образцов ДАЦ приводит к уменьшению интенсивности полосы люминесценции при  $400 \text{ мкм}$ , отнесененной к испусканию альдегидных групп. Иллюстрацией этого служит рис. 2, где показана зависимость от влажности относительной интенсивности \* полосы люминесценции ДАЦ, полученной на основе хлопковой целлюлозы. Этот результат является несколько неожиданным и для его объяснения требуются дополнительные данные.

Наряду с ростом интенсивности полосы люминесценции при  $400-410 \text{ мкм}$  по мере увлажнения наблюдается также рост полосы люминес-

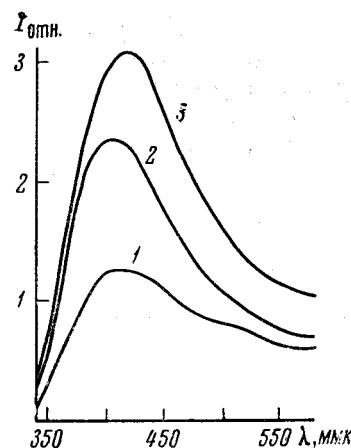


Рис. 2. Зависимость спектров люминесценции ДАЦ от влажности при возбуждении линией  $313 \text{ мкм}$ : Влажность, %: 1 — 0, 2 — 32, 3 — 80

\* При измерении интенсивностей люминесценции ДАЦ в зависимости от влажности образцом сравнения, люминесцентные свойства которого не зависят от влажности, служил люмоген светло-желтый. Независимость интенсивности его люминесценции от влажности проверялась сопоставлением с интенсивностью уранилового стекла.

ценции с максимумом при 450—460 мк, проявляющейся при возбуждении линией 365 мк. Этот эффект обратим. Повторное увлажнение, следующее за сушкой, ведет к уменьшению интенсивностей соответствующих полос. Полоса же люминесценции с максимумом при 500 мк слабо зависит от влажности.

Различная чувствительность отдельных полос люминесценции ДАЦ к содержанию адсорбированной воды ведет к значительным изменениям формы спектров при возбуждении различными длинами волн. Слабую зависимость от влажности по этой причине испытывают и спектры возбуждения люминесценции. Все эти изменения соответствуют мнению о наличии нескольких центров люминесценции, различающихся по их тушению при увлажнении и соответствующем изменении концентрации данных структур.

### Выводы

1. На основании изучения зависимости спектров поглощения ДАЦ от влажности показано, что поглощение в области 200—220 мк и полоса в области 300 мк обязаны свободным альдегидным группам.

2. Зависимость УФ-поглощения от влажности можно использовать для разработки метода обнаружения и определения содержания альдегидных групп.

3. В спектре люминесценции ДАЦ имеется три полосы, максимумы которых лежат при 400, 450—460 и 500 мк, а соотношение их интенсивностей зависит от длины волны возбуждающей радиации, что указывает на наличие нескольких типов центров испускания.

4. Соответствие спектров поглощения ДАЦ со спектрами возбуждения полосы люминесценции при 400 мк показывает, что последняя обязана испусканию свободных альдегидных групп. Поглощение в области 245 мк неактивно.

Институт общей и неорганической химии  
АН БССР

Поступила в редакцию  
6 VI 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. Rowen, E. H. Forziati, R. E. Reeves, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 4484, 1951.
2. И. Н. Ермоленко, Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз, Изд-во АН БССР, 1959.
3. Р. Г. Жбанков, Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных, изд-во «Наука и техника», 1964.
4. H. G. Higgins, A. S. McKenzi, Austral. J. Appl. Sci., **9**, 167, 1958.
5. H. Spedding, J. Chem. Soc., 1960, 3147.
6. O. Ant-Wuorinen, A. Visapää, Tied Voltiontekn. tutkimuslaitos, **4**, 21, 1963.
7. В. И. Иванов, И. Н. Ермоленко, С. С. Гусев, Н. Я. Ленишина, В. С. Иванова, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1960, № 12, 2249.
8. И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанков, В. И. Иванов, Н. Я. Ленишина, В. С. Иванова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, № 2, 249.
9. З. И. Кузнецова, В. С. Иванова, Н. Н. Шорыгина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, № 9, 1636.
10. М. З. Гаврилов, И. Н. Ермоленко, Ж. прикл. спектроскопии, **5**, 762, 1966.
11. М. З. Гаврилов, И. Н. Ермоленко, Ж. прикл. спектроскопии, **6**, 197, 1967.
12. Ч. Н. Рао, Электронные спектры в химии, изд-во «Мир», 1964.
13. И. Н. Ермоленко, М. З. Гаврилов, Сб. докладов I научно-технического совещания по применению методов молекулярного спектрального анализа, Изд-во Белорусского гос. ун-та, 1958.
14. И. Н. Ермоленко, М. З. Гаврилов, Весні. АН БССР, серия фіз.-мат. наук, 1966, № 4, 126.

### STUDY OF ELECTRON SPECTRA OF DIALDEHYDECCELLULOSE *M. Z. Gavrilov, I. N. Ermolenko*

#### Summary

Spectra of absorption at 200—400 mmk and luminiscence at 340—580 mmk of dialdehydecellulose (4—5% of CHO-groups) has been studied in dependence on humidity. The bands at 300 and 200—220 mmk have been ascribed to the structures of low hydration with aldehyde groups. On the basis of the data on dependence of luminescence spectra and relative quantum yield on the wave length of the exciting radiation it has been shown presence of several illuminating centers one of which developing the band at 400 mmk corresponding to the structure absorbing at 300 mmk and containing aldehyde groups.