

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. В. КАРЯКИН, академик А. Н. ТЕРЕНИН и Я. И. КАЛЕНИЧЕНКО

**ТУШЕНИЕ ОКИСЬЮ АЗОТА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ  
АНТРАХИНОНА В ПАРАХ И АДСОРБАТАХ**

Исключительно сильное тушащее действие кислорода на флуоресценцию ряда соединений было приписано наличию у молекулы  $O_2$  неспаренных электронов, придающих ей свойства валентно-ненасыщенного радикала, обладающего одновременно парамагнетизмом (1). Последнее обстоятельство должно облегчить переход возбужденной светом молекулы флуоресцирующего соединения из валентно-замкнутого (синглетного) состояния в бирадикальное (триплетное) состояние с двумя валентными электронами, способными образовать преходящую связь с молекулой  $O_2$ . Избирательность тушения, ярко продемонстрированная работой А. В. Карякина над производными антрахинона, была сопоставлена с взаимным расположением уровней указанных выше двух состояний: близость этих уровней должна способствовать процессу; когда же энергетический интервал между этими уровнями велик (порядка 1 эв), то было высказано предположение, что в таком случае тушение будет иметь место только при условии возможности восприятия молекулой  $O_2$  разности энергий указанных уровней (2). Полученные А. В. Карякиным результаты находились в согласии с таким предположением. Для дальнейшей проверки высказанной точки зрения необходимо было повторить исследование с иной парамагнитной молекулой, обладающей иными возможностями восприятия энергии от подвергаемой тушению флуоресцирующей молекулы. С этой целью в настоящей работе в качестве тушащего газа была применена окись азота, прозрачная в ультрафиолетовой области до 230 м $\mu$ . Известно, что из всех двуатомных газов только парамагнитная NO оказывает тушащее действие на флуоресценцию красителей, сколько-нибудь сравнимое по величине с действием  $O_2$  (3).

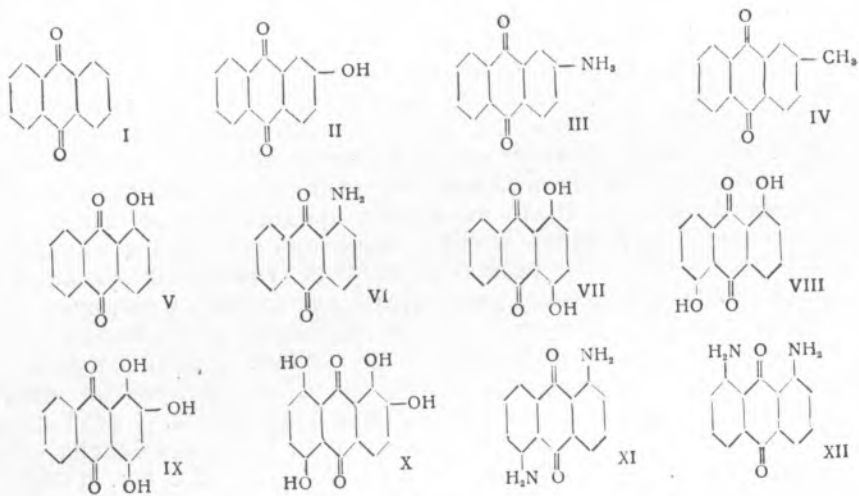
Измерения были проведены для тех же производных антрахинона в парообразном и адсорбированном состояниях в вакуумных условиях методами, описанными ранее. NO добывалась термическим разложением N-нитрозодифениламина в высоком вакууме. Возбуждение флуоресценции производилось группами линий у 366, 407, 436 и 491 м $\mu$  кварцевой ртутной лампы СВДШ 250, выделяемых с помощью светофильтров. Были исследованы как соединения с максимумом спектра флуоресценции в области  $\lambda < 500$  м $\mu$ , испытывающие сильное тушение кислородом, так и такие производные антрахинона с максимумом у  $\lambda > 530$  м $\mu$ , флуоресценция которых практически кислородом не тушилась (2). Общая характеристика тушения действием NO приведена в табл. 1.

Из сравнения этой таблицы с соответствующей таблицей для тушения тех же соединений кислородом (2) следует совершенно сходная закономерность: соединения с максимумом спектра свечения в области

Таблица 1

Тушение флуоресценции производных антрахинона окисью азота

Соединение	Структурная формула	Положение максимумов флуоресценции паров в м $\mu$ (*)	Тушение флуоресценции в парах	Тушение флуоресценции адсорбатах на силикагеле
Антрахинон . . . . .	I	480	Сильн.	Сильн.
$\beta$ -оксидантрахинон . . . . .	II	450	»	»
$\beta$ -аминдантрахинон . . . . .	III	470	»	»
$\beta$ -метилдантрахинон . . . . .	IV	480	Реакция	Нет
$\alpha$ -оксидантрахинон . . . . .	V	550	Нет или возгорание флуоресценции	Нет
$\alpha$ -аминдантрахинон . . . . .	VI	530	То же	»
Диоксидантрахинон 1,4 (хинизарин) . . . . .	VII	550	»	»
Диоксидантрахинон 1,5 . . . . .	VIII	560	»	»
Триоксидантрахинон 1,2,4 (пурпурин) . . . . .	IX	560	»	»
Тетраоксидантрахинон 1,2,5,8 (хинализарин) . . . . .	X	550	»	»
Диаминдантрахинон 1,5 . . . . .	XI	550	»	»
Диаминдантрахинон 1,8 . . . . .	XII	550	»	»



\* Положения максимумов спектров флуоресценции адсорбатов незначительно отличаются от случая паров.

$\lambda < 500 \text{ м}\mu$  испытывают сильное тушение окисью азота как в парах, так и в адсорбатах; соединения с максимумом флуоресценции, длина волны которого больше  $530 \text{ м}\mu$ , не тушатся вовсе также и окисью азота. В отличие от  $\text{O}_2$ , молекула  $\text{NO}$  не имеет низко расположенного уровня энергии (около 1 эв) и самая малая порция электронной энергии, которую она может воспринять, составляет около 5,3 эв (переход  $^2\pi \rightarrow ^2\Sigma$ ). Таким образом, наблюдаемый в случае  $\text{NO}$  полный параллелизм тушению кислородом исключает необходимость восприятия части электронной энергии возбуждения от флуоресцирующей молекулы с передачей ее тушащей молекуле в виде электронной же энергии, что допускалось нами ранее для объяснения избирательного тушения кислородом. Остается, следовательно, в силе только предположение о необходимости для тушения парамагнитной ча-

стицей близкого расположения возбужденного и бирадикального уровней во флуоресцирующей молекуле (2). Действительно, все испытываемые сильные тушения производные антрахинона обнаруживают в адсорбированном состоянии послесвечение (замедленную флуоресценцию), свидетельствующее о том, что тепловой энергии при комнатной температуре достаточно для перевода метастабильного (бирадикального) состояния молекулы на более высокий уровень возбужденного состояния, с которого и совершается испускание. Разность энергий этих уравнений, следовательно, невелика (порядка 0,2 эв). Напротив, производные, не испытывающие тушения, не дают послесвечения, что означает большую величину интервала между уровнями. Кроме того, непосредственным опытом для нетушащихся производных было действительно установлено глубокое положение бирадикального уровня по наличию инфракрасного свечения в адсорбатах, что дает для интервала между рассматриваемыми уровнями величину 0,8 эв (2,4).

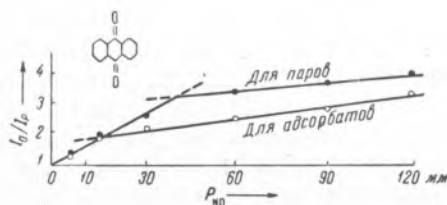


Рис. 1. Тушение флуоресценции антрахинона окисью азота.  $I_0$  — начальная интенсивность флуоресценции в вакууме;  $I_p$  — интенсивность флуоресценции при давлении  $P$  окиси азота. Угловым коэффициентом прямых дает константу тушения по формуле  $I_0/I_p = 1 + RqP$

Измерения хода ослабления интенсивности флуоресценции в зависимости от давления  $NO$ , проведенные фотоэлектрическим методом, выявили, однако, некоторые существенные отличия процесса с участием  $NO$  от тушения кислородом. Антрахинон и его  $\beta$ -производные (замещающие группы —  $OH$ , —  $NH_2$  и —  $CH_3$ ), испытывающие при малых давлениях  $NO$  сильное тушение с эффективностью тушащих столкновений, близкой единице, с возрастанием давления свыше приблизительно 15—40 мм рт. ст. обнаруживают значительно меньшую эффективность действия молекул  $NO$ , как можно видеть из рис. 1. Это явление имеет место как для паров, так и для адсорбатов тех же соединений, причем оно воспроизводится при обратном ходе, т. е. при уменьшении давления. Напомним, что в случае тушения кислородом наблюдалась только для антрахинона как раз обратная последовательность эффективности тушения: слабое тушение переходило с увеличением давления тушащего газа в более сильное. Весь ход тушения описывается на рис. 1 двумя прямолинейными участками, дающими два определенных, но различных значения „константы“ тушения (1). На этом основании можно попытаться рассматривать две различные стадии тушения окисью азота: 1) бимолекулярные встречи партнеров приводят к образованию слабо связанного комплекса, удерживающего энергию возбуждения некоторое время (порядка  $10^{-8}$  сек.) до ее деградации в тепло; 2) если за это время подходит вторая частица  $NO$ , то комплекс распадается с испусканием энергии возбуждения. Для аномального хода тушения антрахинона кислородом необходимо было принять, наоборот, возможность распада нестойкого бимолекулярного комплекса на первой стадии редких столкновений и упрочнение его приближением второй молекулы  $O_2$ . Реальность опи-

санного немонотонного хода тушения подтверждается его сохранением как в парах, так и в адсорбатах тех же флуоресцирующих соединений. Трудная обратимость восстановления флуоресценции адсорбатов после удаления окиси азота при малых давлениях, не наблюдаемая для кислорода, согласуется с большей склонностью NO к реакциям присоединения.

Изложенные выше объяснения аномального хода тушения нуждаются, разумеется, в дополнительных экспериментальных обоснованиях.

Флуоресценция паров  $\beta$ -метилантрахинона тушится при малых давлениях NO сильно и необратимо (табл. 1), очевидно, вследствие химической реакции, наступающей в парах из-за повышенной температуры опыта ( $230^\circ$ ). Адсорбаты же исследовались при  $20^\circ$ .

Характерное отличие действия NO на флуоресценцию паров от действия кислорода есть наличие явления возгорания свечения, наблюдаемое при увеличении давления газа. Это явление, установленное и подробно исследованное Б. С. Непорентом<sup>(5)</sup>, объясняется тем, что избыток колебательной энергии, сообщаемый флуоресцирующей молекуле при поглощении кванта света, может привести к ее распаду (преддиссоциации) без испускания. Посторонний газ, в данном случае NO, воспринимая колебательную энергию, устраняет возможность распада возбужденной молекулы и тем самым повышает выход испускания. Это явление наблюдалось для паров тех производных антрахинона, которые не испытывают тушения флуоресценции ( $\alpha$ - и полипроизводные) (табл. 1) при возбуждении линиями ртути 407 и 436 м $\mu$ . В случае возбуждения более коротковолновым светом (линиями 366 м $\mu$ ) при малых давлениях NO наблюдается лишь очень слабое тушение, которое при больших давлениях переходит в возгорание, причем достигается интенсивность флуоресценции, в несколько раз превышающая исходную, имеющую место в вакууме, без NO\*. Пары сильно тушащегося  $\beta$ -аминоантрахинона с возрастанием давления NO свыше 15 мм, как и пары антрахинона при давлениях NO свыше 40 мм, начинают испытывать менее эффективное тушение, но затем наблюдается даже некоторый подъем интенсивности испускания, очевидно, из-за преобладания описанного выше процесса отвода колебательной энергии и повышения выхода и испускания возбужденной молекулой.

В адсорбатах никакого возгорания флуоресценции не наблюдается, что объясняется, очевидно, сильным отводом колебательной энергии, производимым уже самим адсорбентом (силикагель). По этой причине уменьшение константы тушения с возрастанием давления NO, наблюдаемое в адсорбатах, не может быть приписано увеличению выхода испускания, как это может быть сделано для паров. Остается, следовательно, для адсорбатов допущение о двухстадийном процессе, высказанное выше.

Поступило  
16 V 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, изд. АН СССР, 1947, гл. 7; *Acta physicochim. URSS*, 18, 210 (1943); *ЖФХ*, 18, 1 (1943). <sup>2</sup> А. В. Карякин и А. Н. Теренин, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 13, 9 (1949). <sup>3</sup> В. Н. Кондратьев и М. Зискин, *Sov. Phys.*, 6, 293 (1934). <sup>4</sup> А. В. Карякин и Я. И. Калениченко, *ДАН*, 66, № 2 (1949). <sup>5</sup> Б. С. Непорент, *ЖФХ*, 13, 965 (1939); 21, 1111 (1947).

\* Процесс возгорания наблюдается особенно отчетливо, когда возбуждение происходит в коротковолновой части первого максимума спектра поглощения соединения, т. е. именно в условиях сообщения молекуле большого избытка колебательной энергии<sup>(1)</sup>.