

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Ф. ГАЧКОВСКИЙ

**ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ФТАЛОЦИАНИНА МАГНИЯ И ХЛОРОФИЛЛА
В РАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЯХ**

**ДЕЙСТВИЕ КИСЛОРОДА НА ФЛУОРЕСЦЕНЦИЮ ФТАЛОЦИАНИНА
МАГНИЯ И ХЛОРОФИЛЛА [В АДсорБИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 5 XI 1949)

Тушение флуоресценции красителей кислородом общеизвестно и хорошо изучено (1). Поэтому было непонятным наблюдавшееся нами еще в 1947 г. возгорание флуоресценции фталоцианина магния в адсорбированном состоянии, наступающее при адсорбции кислорода и отличное от возгорания фосфоресценции адсорбатов красителя, наблюдавшегося Каутским (2). Данное сообщение посвящено описанию этого явления.

Адсорбаты готовились путем адсорбции соответствующих веществ на MgO из их растворов в эталоне с последующей просушкой препарата*. Флуоресценция возбуждалась радиацией лампы ПРК-2, пропущенной через увиолевый фильтр, т. е. практически линией Hg 3660 Å. Измерения интенсивности флуоресценции производились фотометром Пульфриха через красный светофильтр RG-2, что позволяло изучать влияние кислорода на главную полосу флуоресценции фталоцианина магния ($\lambda_{\max} = 673 \text{ м}\mu$) и хлорофилла ($\lambda_{\max} = 671 \text{ м}\mu$). Измерения производились в условиях высокого вакуума после предварительного длительного обезгаживания адсорбата под откачкой. Кислород добывался нагреванием KMnO_4 с последовательным пропуском его через U-образную трубку с КОН и ловушку, находящиеся при температуре жидкого воздуха.

Фталоцианин магния. Из рассмотрения полученных снимков спектров поглощения и флуоресценции фталоцианина магния можно вывести заключение о существовании взаимной зеркальности системы полос поглощения и системы полос флуоресценции как в растворе, так и в адсорбированном состоянии, а также о смещении всей системы полос поглощения и флуоресценции в адсорбированном состоянии в сторону коротких длин волн по сравнению с этими же спектрами фталоцианина магния в растворе. На рис. 3, 1 даны спектры, иллюстрирующие: а — взаимную зеркальность для раствора и б, б' — смещение главной полосы флуоресценции в адсорбированном состоянии.

Адсорбат фталоцианина магния, обезгаженный в вакууме при нагревании, флуоресцирует светлым лилово-малиновым цветом. При адсорбции кислорода на таком препарате флуоресценция темнеет,

* MgO в качестве адсорбента была выбрана согласно предыдущим работам лаборатории (3). Перед опытом порошок MgO прокаливался в кварцевом тигле при 600—700°.

приобретая темнокрасный цвет. Это изменение цвета обязано возгоранию флуоресценции фталоцианина магния, но главным образом, сильному гашению кислородом флуоресценции адсорбента MgO, которая гасится преимущественно в синей части спектра совершенно так же, как флуоресценция порошков Al_2O_3 и ZnO , исследованных нами ранее (4). Спектр флуоресценции таких порошков простирается далеко в красную область, включая и область 670 м μ . Таким образом, наблюдаемая через светофильтр RG-2 суммарная флуоресценция состоит из наложения флуоресценции фталоцианина магния на флуоресценцию окиси магния. Для учета этого обстоятельства при фотометрировании вводилась соответствующая поправка путем измерения действия O_2 на адсорбент в отдельном опыте. Кроме того, изучение влияния адсорбции кислорода на вышеуказанные адсорбаты произво-

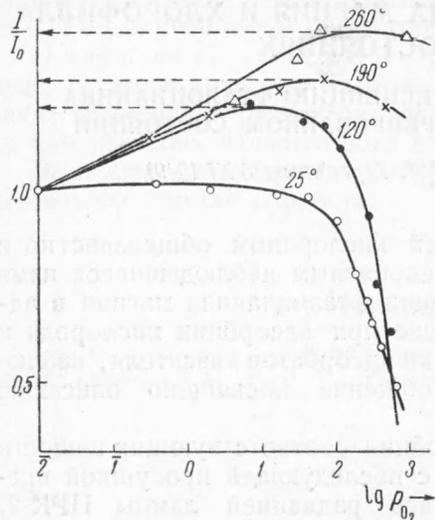


Рис. 1

дилось независимыми двумя методами: 1) путем сравнения с постоянным эталоном, приготовленным из того же адсорбата в аналогичных условиях, что и исследуемый объект, и 2) путем сравнения с образцом исходной окиси магния. Оба метода привели к одному и тому же результату.

С увеличением давлений кислорода сначала обнаруживается возгорание флуоресценции фталоцианина магния на всех образцах, независимо от условий обезгаживания. При дальнейшем увеличении давления наступает тушение. Относительная величина возгорания зависит от температуры, при которой происходит предварительное обезгаживание флуоресцирующего адсорбата. Длительность нагрева, варьиру-

вавшая от 0,5 до 4 час., на результате заметно не сказывалась. С повышением же температуры обезгаживания с 20 до 260° кривая возгорания флуоресценции поднимается все круче и максимум интенсивности перемещается все дальше в сторону больших давлений кислорода (рис. 1).

Десорбция кислорода при 20° обратимо повышает интенсивность, следуя каждой кривой до точек максимума. Дальнейшая десорбция кислорода до полного удаления оставляет интенсивность флуоресценции на том же повышенном уровне (пунктирная линия со стрелкой). Только после откачки при температуре обезгаживания интенсивность, измерявшаяся при 20°, возвращается к первоначальному значению. Повторная адсорбция кислорода увеличивает интенсивность флуоресценции вновь по тому же закону. Такая обратимость явления наблюдалась 6 раз на одном и том же препарате, без остаточных изменений. Кривые изменения интенсивности, полученные после обезгаживания при 20°, обратимы полностью.

Был установлен интересный факт: если прогреть адсорбат в вакууме при более высокой температуре, близкой к 400°, полоса флуоресценции фталоцианина магния исчезает, но при впуске кислорода при 20° (при самых незначительных давлениях) возгорается вновь с уменьшенной интенсивностью (рис. 3, 3)*.

* Нельзя не отметить здесь высокой стабильности молекулы фталоцианина магния в адсорбированном состоянии.

Хлорофилл. Результаты, полученные для хлорофилла (a + b), как это видно из рис. 2 и рис. 3, 2 (см. вклейку к стр. 96), представляют собой полную аналогию с результатами фталоцианина магния с тем только отличием, что возгорание флуоресценции хлорофилла в адсорбированном состоянии менее резко выражено. Кроме того, кривые зависимости интенсивности флуоресценции от давления кислорода сдвинуты в сторону меньших давлений по сравнению с фталоцианином магния.

Получить кривую после температуры обезжизивания свыше 150° нельзя, так как происходит разрушение хлорофилла, обнаруживающееся по появлению в спектре флуоресценции наряду с полосами хлорофилла также дополнительных полос. Эти полосы (главный максимум лежит при $602,5 \text{ м}\mu$), повидимому, принадлежат молекулам порфирина магния в адсорбированном состоянии, образовавшимся в результате частичного термического распада молекул хлорофилла. Распад в слабой степени имеет место уже при 100° (рис. 3, 4).

Возгорание флуоресценции, как показали дальнейшие опыты, происходит при действии также и паров органических соединений, как, например, спирта, эфира, ацетона и т. п.

Вышеописанные экспериментальные факты на данной предварительной стадии допускают три варианта объяснения.

1. Адсорбированные на поверхности MgO молекулы фталоцианина и хлорофилла агрегированы в димеры или более сложные образования, которые, как известно, не флуоресцируют из-за эффекта самотушения. Димеры обладают спектром поглощения, сдвинутым в сторону более коротких длин волн по сравнению с мономером, что и наблюдается на опыте. Роль кислорода* состоит в том, что его молекулы вклиниваются между молекулами, составляющими агрегат, вызывая их обратимое диспергирование на поверхности. Центром преимущественного присоединения кислорода служит, очевидно, атом магния, содержащийся в структуре молекулы, имеющей два свободных координационных места. При таком присоединении молекул O_2 достигается взаимная изоляция адсорбированных молекул фталоцианина и хлорофилла друг от друга, устраняется самотушение флуоресценции тождественными молекулами и, как показывает опыт, кислород при этом не тушит их флуоресценцию. При дальнейшем возрастании давления кислорода происходит обычно наблюдаемый эффект тушения, который, повидимому, связан с воздействием молекул O_2 на периферические части флуоресцирующих молекул (5).

2. Фталоцианин и хлорофилл адсорбированы на MgO в виде мономеров, но адсорбент оказывает сильное тушащее действие на их флуоресценцию. Кислород при малых давлениях вклинивается между адсорбированной молекулой и адсорбентом, присоединяясь преимущественно к атому Mg молекулы, устраняя непосредственный контакт последней с поверхностью (центром адсорбции могут быть также атомы Mg в нарушенной с поверхности решетке).

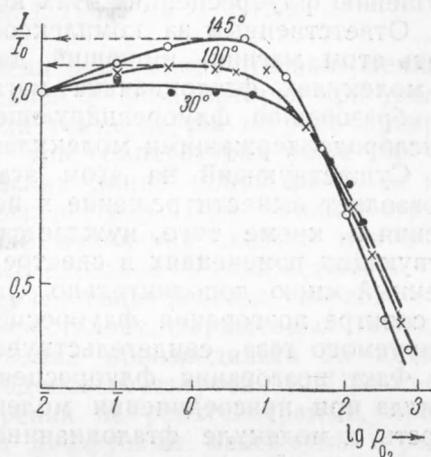


Рис. 2

* А также перечисленных выше органических паров.

Предварительная термическая обработка адсорбата в вакууме приводит к более выраженному эффекту возгорания, так как способствует тушащей агрегации большего числа адсорбированных молекул при охлаждении до 20° (в первом варианте) или способствует глубокой тушащей их адсорбции большего числа молекул (во втором варианте).

3. Флуоресценция адсорбированных молекул фталоцианина магния и хлорофилла появляется только при образовании комплексов этих молекул с молекулами кислорода, а также кислородсодержащих молекул растворителя, остающихся после завершения адсорбции из раствора. С повышением температуры обезгаживания препарата в вакууме все большее число комплексов разрушается на поверхности адсорбента. При адсорбции кислорода флуоресценция разрушенных комплексов восстанавливается. Когда флуоресцирующие комплексы воссозданы, дальнейшая адсорбция кислорода приводит к обычному тушению флуоресценции этих комплексов.

Ответственным за комплексообразование следует, очевидно, считать атом магния, имеющий два свободных координационных места в молекулах фталоцианина магния и хлорофилла, что и приводит к образованию флуоресцирующего комплекса с молекулами O₂ или кислородсодержащими молекулами растворителя.

Существующий на этом этапе экспериментальный материал не позволяет вынести решение в пользу того или иного варианта объяснения и, кроме того, нуждается в дополнительных данных о сопутствующих изменениях в спектре поглощения света. Однако установленный мною дополнительно факт спектрального изменения полос в спектре возгорания флуоресценции, зависящего от природы адсорбируемого газа, свидетельствует в пользу последней концепции.

Факт возгорания флуоресценции фталоцианина магния и хлорофилла при присоединении молекул кислорода, а также неприменимость к молекуле фталоцианина магния механизма флуоресценции кетознольной таутомерии делают мало вероятной интерпретацию природы флуоресценции растворов хлорофилла, данную Ливингстоном с соавторами (6).

В заключение приношу глубокую благодарность С. И. Вавилову и моему руководителю А. Н. Теренину, неocenимая поддержка которых дала возможность выполнить эти исследования.

Поступило
15 VI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, гл. VII, 1947. ² Н. Kautsky, Ber., 66, 1588 (1933). ³ А. А. Красновский, Изв. АН СССР, сер. биол., № 3, 381 (1947); А. А. Красновский и Г. П. Брин, ДАН, 63, № 2 (1948). ⁴ В. Ф. Гачковский и А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, 805 (1936). ⁵ В. Б. Евстигнев, В. А. Гаврилова и А. А. Красновский, ДАН, 66, № 6 (1949). ⁶ L. Livingstone, M. F. Watson and Jamie McArdle, Journ. Am. Chem. Soc., 71 1542 (1949).