

Рис. 1. Сложное строение главного максимума в спектре флуоресценции адсорбата фталоцианина магния. 1 — исходный препарат. Обезгаженный в вакууме: 2 — при 180° , 3 — при 250° . На адсорбат, потерявший флуоресценцию в результате термической обработки в вакууме, пущены: 4 — пары этанола (30 мм); 5 — кислород (60 мм); 6 — пары воды (12 мм); 7 — пары этилового эфира; 8 — кислород и смесь паров этанола и воды

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Ф. ГАЧКОВСКИЙ

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

**СЛОЖНОЕ СТРОЕНИЕ ГЛАВНОГО МАКСИМУМА В СПЕКТРЕ
ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ФТАЛОЦИАНИНА МАГНИЯ
В АДСОРБИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 21 I 1950)

Как указывалось ранее (¹), возникновение и положение главного максимума у 673 м μ в спектре флуоресценции адсорбата фталоцианина магния зависит от природы адсорбируемого постороннего газа. Данное сообщение посвящено описанию эксперимента, выявившего это изменение при напуске кислорода, паров воды и этанола. Выбор этих веществ основывался на тех соображениях, что адсорбат фталоцианина магния был получен из этанолового раствора, а из возможных примесей в любом растворе присутствуют растворенный воздух, в частности, кислород и вода, которая, как известно, сильно адсорбируется. Таким образом, при растворении фталоцианина магния следует ожидать образования, по крайней мере, трех видов комплексов по координационным связям атома магния: с молекулами самого растворителя (в нашем случае этанола), с молекулами растворенного в нем кислорода и с молекулами воды. Если справедлива концепция об образовании флуоресцирующих комплексов фталоцианина магния или хлорофилла с другими активными молекулами (¹), то каждому из них должна быть присуща своя флуоресценция с несколько смещенным спектром.

Этанол, предварительно перегнанный на ректификационной колонке (около 30 теоретических тарелок), обезгаживался и дополнительно очищался в вакууме путем возгонки из специального пальца, находящегося при -40° ; вода добывалась в вакууме разложением $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; кислород получался из KMnO_4 способом, описанным в работе (¹). Спектр флуоресценции возбуждался ртутными линиями в области 3660 \AA , выделенными светофильтром. Измерения интенсивности флуоресценции производились с помощью фотометра Пульфриха с светофильтром RG-2 и относились к первоначальной интенсивности. Обезгаживание адсорбата происходило в условиях высокого вакуума при различных температурах: фотографирование же его флуоресценции и измерения ее интенсивности производились всегда при 20° .

Как видно из рис. 1, интенсивность флуоресценции адсорбата фталоцианина магния, измеренная при 20° , падает с повышением температуры предварительного обезгаживания в вакууме и при температуре, близкой к 400° , исчезает совсем. При этом, по мере уменьшения интенсивности, происходит постепенное разделение главной полосы на со-

ставляющие (рис. 1, 3). Широкая полоса, занимающая вначале интервал 635—710 м μ с хорошо выраженным максимумом, лежащим при 673 м μ , постепенно становится плоской (рис. 1, 2). Затем, после обезгаживания при 280°, принимает седлообразную форму (рис. 1, 3), а после 300° разделяется на две полосы с отчетливыми максимумами 659 и 697 м μ ; около 400° эти два максимума пропадают. Из этого опыта с очевидностью следует сложное строение главного максимума флуоресценции адсорбата фталоцианина магния. Для расшифровки природы составляющих его компонент на адсорбат, потерявший флуоресценцию после обезгаживания при температуре близкой к 400° и затем охлажденный до 20°, были адсорбированы в различных опытах кислород и пары: этилового спирта и воды. С пуском пара этанола (упругостью в 30 мм) мгновенно произошло возгорание флуоресценции (рис. 1, 4). После этого тот же адсорбат был вновь обезгажен до исчезновения флуоресценции и пущен кислород ($p = 60$ мм), при адсорбции которого также мгновенно появилась флуоресценция (рис. 1, 5). Наконец, по обезгаживании адсорбата до исчезновения и этой флуоресценции, были пущены пары воды упругостью

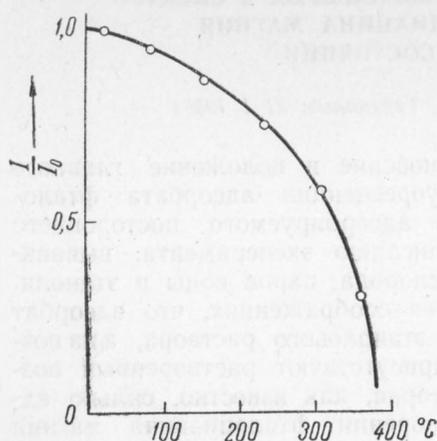


Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции адсорбата фталоцианина магния от температуры обезгаживания в вакууме

12 мм, вызвавшие также мгновенное появление флуоресценции (рис. 1, 6). Сравнивая фотографии спектров 2 и 4, мы видим, что полоса, лежащая у 673 м μ (исчезающая при термической обработке в вакууме около 300°, рис. 1, 3), обязана своим происхождением комплексу адсорбированного фталоцианина магния с этанолом; полосы с максимумами 659,3 и 697,0 м μ следует приписать комплексам адсорбата фталоцианина магния с кислородом (рис. 1, 3, 5), комплексы с молекулами воды дают полосу 679 м μ . Кроме этих четырех полос в главном максимуме флуоресценции обнаруживается еще пятая составляющая, лежащая в области 670—679 м μ , природа которой пока не изучена.

Измерения показали, что интенсивность флуоресценции фталоцианина магния и хлорофилла уменьшается в зависимости от повышения температуры обезгаживания в вакууме по закону, представленному на рис. 2. Наблюдаемое падение интенсивности может быть интерпретировано как термическое разрушение комплексов, параллельно распаду которых исчезает и присущая им флуоресценция.

Для выяснения роли атома магния фталоцианина магния в образовании указанных комплексов были поставлены в тех же условиях опыты по получению флуоресцирующего адсорбата молекул фталоцианина, не содержащих магния в своей структуре. Попытки получить флуоресцирующий адсорбат не увенчались здесь успехом. Последнее обстоятельство подтверждает, что комплексообразование с появлением характерной для данного комплекса флуоресценции происходит по атому магния и не имеет места для молекул фталоцианина в структуре, не содержащих магния.

Опыты, проведенные на адсорбатах, полученных из других растворов, как, например, из растворов фталоцианина магния в эфире и ацетоне, дали тот же результат, но, как это и следовало ожидать, с различным положением в спектре максимумов полос, принадлежащих

комплексам адсорбата фталоцианина магния с молекулами самого растворителя. Так, тогда как для этанола максимум лежал у 673,0 м μ , для эфира (этилового) и ацетона он лежит у 668,2 м μ . Положение в спектрах флуоресценции максимумов полос комплексов адсорбата фталоцианина магния с молекулами кислорода 659,3 и 697,0 м μ и воды 679,0 м μ остается неизменным при употреблении всех трех растворителей: этанола, эфира и ацетона.

Таким образом, можно считать установленным, что главный максимум флуоресценции в адсорбатах фталоцианина магния, полученных из различных растворов, состоит из суммы полос флуоресценции, каждая из которых принадлежит определенному комплексу адсорбата фталоцианина магния: с молекулами растворителя, с молекулами растворенного в нем кислорода и с молекулами воды, присутствующей в виде примеси. В качестве иллюстрации этого, интересен последний спектр (рис. 1, 8), ничем не отличающийся (если не считать уменьшенной интенсивности) от исходного и полученный в результате пуска на адсорбат фталоцианина магния кислорода и смеси паров этанола и воды.

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

Институт биохимии
им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
15 IX 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Ф. Гачковский, ДАН, **70**, № 1 (1950).