

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Ф. ГАЧКОВСКИЙ

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

**ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРА
ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ФТАЛОЦИАНИНА МАГНИЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ
КОМПЛЕКСОВ С ДРУГИМИ МОЛЕКУЛАМИ В АДСОРБИРОВАННОМ
СОСТОЯНИИ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 9 VI 1950)

Адсорбаты фталоцианина* на окиси магния, полученные из растворов этого красителя в этаноле, эфире, ацетоне и подобных им растворителях, обладают интенсивным структурным спектром флуоресценции при возбуждении светом ультрафиолетовых линий около 366 м μ , попадающих в область их спектра поглощения (1). Нами была сделана попытка получить такой же адсорбат непосредственно из пара фталоцианина в особо чистых вакуумных условиях, исключающих возможность попадания посторонних веществ, как например, воды и кислорода, которые всегда присутствуют в вышеуказанных растворах и, как было показано (2), играют в изменениях флуоресценции не менее важную роль, чем сам растворитель. Необходимо было также исключить другие примеси, как тиофен и тиотолея, свойственные ароматическим растворителям типа бензола, толуола и т. д. Фталоцианин легко сублимирует в вакууме при температуре около 300° без разложения.

Эксперимент велся в условиях высокого вакуума. Окись магния обезгаживалась в течение 4—6 час. при температуре около 350—400°. Одновременно в отростке при температуре около 150° обезгаживался фталоцианин. После обезгаживания окись магния под непрерывной откачкой в течение 2 час. выдерживалась в струе паров фталоцианина, что достигалось нагреванием всей системы до 250—300°.

При этой операции происходила адсорбция фталоцианина на адсорбенте. Покрытие дозировалось лишь приблизительно и по плотности окраски отвечало адсорбатам, полученным на 0,6 г окиси магния из 0,05 см³ раствора фталоцианина в этаноле с коэффициентом погашения $E_{668} = 0,8$. Если поверхность порошка окиси магния считать равной по порядку величины 20 м²/г, то это приблизительно соответствует покрытию адсорбента монослоем молекул фталоцианина. Предполагается, что плоские молекулы фталоцианина площадью приблизительно $\approx 100 \text{ \AA}^2$ адсорбируются параллельно плоскостям кристалликов адсорбента. Центрами адсорбции преимущественно являются атомы кислорода кристаллической решетки окиси магния. Адсорбционное взаимодействие возникает между ними и атомами магния, расположенными в центре

* Под словом фталоцианин везде надо понимать фталоцианин магния.

молекулы фтaloцианина. Возможность образования скоплений молекул фтaloцианина около центров адсорбции на поверхности исключается. Оказалось, что если фтaloцианин адсорбировать таким способом из паров, то адсорбат флуоресценцией не обладает.

Этот важный результат, находящийся в полном согласии с экспериментальными данными предыдущих сообщений (1, 2), дает вместе с тем возможность путем адсорбции различных паров и газов на таком нефлуоресцирующем адсорбате непосредственно показать, образованию каких именно комплексов фтaloцианина свойственно появление флуоресценции. Вместе с тем представляло интерес в связи с обнаруженным сложным строением главной полосы флуоресценции фтaloцианина (2) изучить структуру других его полос флуоресценции, лежащих в ближней инфракрасной части спектра в сторону длинных волн от главного максимума.

На полученный вышеописанным способом и охлажденный до 20° нефлуоресцирующий адсорбат фтaloцианина пускались пары незначительной упругости веществ, указанных в табл. 1. Эти вещества перед пуском на адсорбат дополнительно очищались в вакууме от посторонних примесей путем фракционированной возгонки. Капиллярная конденсация их паров на адсорбенте, которая могла иметь здесь место была исключена температурой адсорбента, превышающей температуру конденсата в отростке. При появлении флуоресценции фотографировался ее спектр на двух сортах спектрографических пластинок: 1-F и 1-N (Истмэн)*.

Таблица 1

Молекула	Флуоресценция	Молекула	Флуоресценция
C_6H_6	Отсут.	CH_3COCH_3	Есть
$C_6H_5CH_3$	"	CO_2	"
$C_{10}H_{12}$	"	C_6H_5OH	"
O_2	Есть	NH_3	"
C_2H_5OH	"	H_2S	"
H_2O	"	Cl_2	"
$C_2H_5OC_2H_5$	"	J_2	"

Из рассмотрения табл. 1 мы видим, что пары бензола, толуола и других чистых и сухих углеводородов флуоресценции адсорбата фтaloцианина не вызывают. Присутствие в этих растворителях следов кислорода или воды тотчас же вызывает появление спектра флуоресценции, характерного для образующихся при этом комплексов: адсорбат фтaloцианина + кислород или адсорбат фтaloцианина + вода. Продукты окисления этих углеводородов, например, оксибензол, также вызывают флуоресценцию.

Кислород, двуокись углерода, пары этанола, эфира, ацетона и воды вызывают появление флуоресценции, характерной для каждого из этих веществ (см. рис. 1 на вклейке к стр. 910). Положение максимумов полос флуоресценции в точности совпадает с положением максимумов флуоресценции, полученных с теми же молекулами на адсорбатах из растворов. Это говорит о тождестве природы флуоресценции в обоих случаях, что, в свою очередь, указывает на идентичность состояний адсорбатов фтaloцианина на окиси магния, полученных двумя различными способами: из пара и из раствора с последующим обезгаживанием при температуре около 400°.

Поскольку молекула кислорода при адсорбции на адсорбате фтaloцианина вызывает появление флуоресцирующего комплекса, следовало

* Возбуждение флуоресценции, как и прежде, производилось излучением лампы ПРК-2, пропущенным через увиолевый светофильтр.

ожидать образования аналогичных комплексов фталоцианина с целым рядом других молекул, например, с аналогом кислорода — серой и ее соединениями, а также с молекулами галоидов и их соединений с одной стороны, с азотом и азотсодержащими молекулами — с другой, т. е. молекулами с атомами, обладающими свободными парами электронов, могущих участвовать в образовании комплексов.

Поставленные с этой целью дополнительные опыты во всех случаях дали положительный результат с характерным для всех исследованных молекул спектром флуоресценции.

На рис. 1 приведены в качестве примера спектры комплексов с Cl_2 , J_2 , NH_3 . Интересно здесь заметить, что флуоресценция иодного комплекса наблюдаема только при незначительных упругостях пара иода. Спектр фотографировался при $p = 5 \cdot 10^{-3}$ мм. При увеличении упругости пара флуоресценция очень резко гаснет из-за поглощения ее света адсорбированными молекулами иода. По этой причине главный максимум флуоресценции (665 м μ) на фотографии сильно ослаблен в интенсивности.

На рис. 2 даны микрофотограммы спектров флуоресценции: адсорбата фталоцианина на окиси магния, полученного из раствора этого красителя в этиловом эфире (1), и адсорбатов комплексов фталоцианина (2), кислородом (3), водой (4) и комплекса неизвестной природы (5). Из их рассмотрения отчетливо видно, что спектр, представляемый микрофотограммой 1, является суммой спектров, представленных микрофотограммами 2, 3, 4 и 5, уменьшенными в интенсивности соответственно содержанию этих простейших комплексов в адсорбате, полученном из раствора.

Соотношение их интенсивностей, очевидно, задается процентным содержанием в растворе этилового эфира молекул кислорода и воды и кинетикой последующих изменений комплексов в процессе получения адсорбата фталоцианина. Показанная на данном примере сложность структуры полос спектра флуоресценции справедлива и для спектров адсорбатов, полученных из других растворов. Это показывает, что обычно наблюдаемые спектры флуоресценции в неочищенных растворах являются суммарным эффектом налагающихся друг на друга найденных нами спектров этих комплексов, присутствующих в растворе, и не могут служить характеристикой спектра невозмущенной молекулы фталоцианина.

Все полученные спектры флуоресценции имеют одно и то же строение, отличаясь друг от друга расположением полос в спектре. На всех снимках обнаруживаются три или четыре полосы, затухающие в интенсивности в сторону длинных волн и отстоящие друг от друга на интервалы, которые колеблются для различных комплексов и различных полос одного и того же комплекса приблизительно от 500 до 900 см $^{-1}$ (см. рис. 1). Зеркальное отображение системы полос поглощения и системы полос флуоресценции (1) свидетельствует об имеющем здесь место одном только электронном переходе для всей системы полос. Сближение полос в спектре флуоресценции в зависимости от утяжеления молекулы, образующей комплекс с адсорбатом фтало-

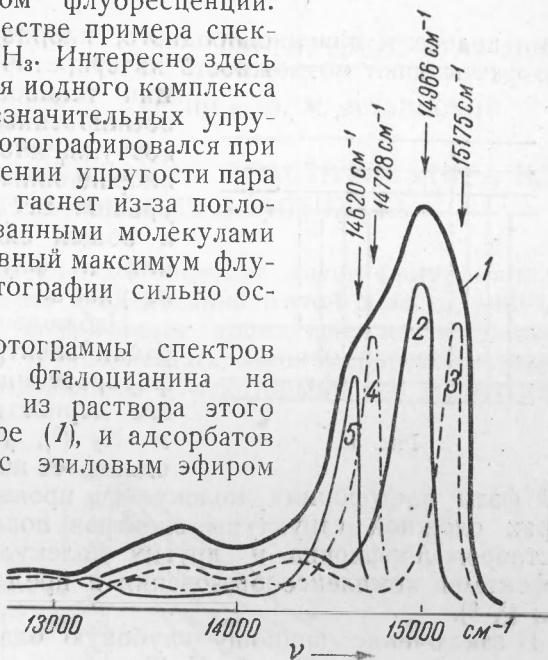


Рис. 2

цианина, иллюстрируются фотографиями спектров 3, 5 и 6 рис. 1 и табл. 2, где даны разности частот $\Delta\nu$ между главной полосой и побочными полосами для кислородного, хлорного и иодного комплексов.

Таблица 2

Молекула	$\Delta\nu_{1-2}$ см ⁻¹	$\Delta\nu_{1-3}$ см ⁻¹	$\Delta\nu_{1-4}$ см ⁻¹
O ₂	899	1451	2263
Cl ₂	823	1365	2234
J ₂	738	1245	1978

Эти факты дают возможность интерпретировать спектры флуоресценции вышеописанных комплексов как обычные электронные переходы с возбужденного уровня комплекса на вибрационные состояния нормального уровня. Все сказанное выше приводит к общей схеме термов полос поглощения и флуоресценции, изображенной на рис. 3.

Наблюдавшееся изменение конфигурации спектров поглощения и спектров флуоресценции растворов хлорофилла и его дериватов под действием O₂, CO₂ и N₂ (3), усиление флуоресценции и сдвиги ее полос при адсорбции из жидкой фазы посторонних молекул (4), проявление при низких температурах сложной структуры спектров поглощения и флуоресценции растворов порфирина и других молекул (5) могут быть объяснены эффектами комплексообразования в предложенной нами интерпретации (1, 2).

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
18 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 В. Ф. Гачковский, ДАН, **70**, 51 (1950). 2 В. Ф. Гачковский, ДАН, **71**, 509 (1950). 3 H. V. Krieg and V. M. Albers, Cold. Spr. Harb. Symp. Biol., **3**, 98 (1935). 4 F. Bandow, Zs. phys. Chem., **39**, 455 (1938). 5 K. W. Haussner, R. Kuhn и G. Seitz, ibid., **29**, B, 391 (1935); K. W. Haussner, R. Kuhn и E. Kuhn, ibid., **29**, B, 417 (1935).