

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Ф. ГАЧКОВСКИЙ

**СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И СПЕКТРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ
ХЛОРОФИЛЛА И ФТАЛОЦИАНИНА МАГНИЯ В
АДСОРБИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 26 IX 1953)

Нами были изучены, кроме уже исследованных ранее спектров флуоресценции (¹⁻⁴), также и спектры поглощения фталоцианина магния и хлорофилла в адсорбированном состоянии. В этих опытах для сравнения вместе со спектрами поглощения фотографировались и спектры флуоресценции адсорбата. Поглощение изучалось путем диффузного отражения от объекта неконцентрированного света обычной лампочки накаливания в 45 вт*.

Адсорбат фталоцианина магния на окиси магния, полученный из раствора этого пигмента в этаноле или в диэтиловом эфире, как и в прежних опытах (³), имел покрытие, не выходящее за пределы монослоя. Адсорбат прогревался в высоком вакууме при 375° до полного исчезновения красной флуоресценции, характерной для фталоцианина магния. Прогревание после доведения температуры до 360—375° длилось при этой температуре от 1—2 до 30 мин. Общая длительность прогрева была обычно около 2 час. **. Факт исчезновения флуоресценции проверялся при комнатной температуре после охлаждения адсорбата. Такой адсорбат, просушенный предварительно на воздухе, а затем под непрерывной откачкой в вакууме при ловушке, охлаждаемой жидким азотом, имеет легкую голубоватую окраску. Спектры его даны на рис. 1, 1, составленном по обработанным микрофотограммам рис. 2. После нагрева в высоком вакууме до 375° эта голубоватая окраска пропадает; адсорбат становится серовато-белым. Вместе со спектром поглощения в рассеянном свете совершенно исчезает и спектр флуоресценции. Исчезновение поглощения ясно видно по тождественности микрофотоспектрограмм 1 и 2¹ рис. 2.

Рис. 1, 3 иллюстрирует появление спектров поглощения и флуоресценции у такого предварительно прогретого в вакууме адсорбата после пуска на него кислорода ($P_{O_2} = 100$ мм). Если этот адсорбат указанным прогреванием в вакууме снова освободить от кислорода и адсорбировать на нем пары какого-либо растворителя (этанола, диэтилового эфира

* Для контроля в нескольких случаях снимки были произведены под двумя углами к падающему свету лампочки: 70 и 40°. В обоих случаях был получен одинаковый результат. Расстояние от лампочки до объекта было 40 см.

** Ранее нами было показано, что интенсивность эффекта возгорания флуоресценции, ее полное исчезновение или степень ее ослабления обусловлены не длительностью прогрева, а наибольшей предельной температурой прогрева в высоком вакууме (!). Исчезает флуоресценция при 360—375°.

и т. п.), то появляются уже другие спектры поглощения и флуоресценции, специфичные для воздействия этих паров (рис. 1, 2) *.

На рис. 1, 4, 5, 6 представлено изменение спектров поглощения и флуоресценции кислородного комплекса в результате описанных уже ранее последующих темновых процессов, идущих на адсорбатах фталоцианина магния и хлорофилла (5). Эти рисунки показывают изменение спектров поглощения и флуоресценции кислородного комплекса фталоцианина магния при пуске паров воды. Мы видим, что изученная ранее на спектрах флуоресценции двустадийность этих темновых процессов (5) отображается и спектрами поглощения адсорбата фталоцианина магния.

Таким образом, указанная термическая обработка адсорбатов в вакууме приводит к исчезновению не только способности флуоресценции у молекул фталоцианина магния, но также и характерного спектра поглощения в видимой области. При напуске паров или кислорода спектры появляются вновь с отличиями, характерными для каждого адденда, и, кроме того, во всех без исключения исследованных случаях обнаруживают обычную зеркальную симметрию. Это говорит об едином происхождении спектров поглощения и флуоресценции.

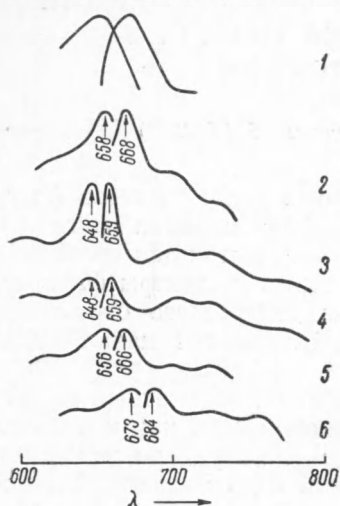


Рис. 1. Спектры поглощения и флуоресценции адсорбированного фталоцианина магния: 1 — исходный адсорбат до термической обработки; 2 — комплекс адсорбата с диэтиловым эфиром; 3 — комплекс с кислородом ($P_{O_2} = 100$ мм); 4 — комплекс с кислородом ($P_{O_2} = 0$ мм); 5 — продукт первой стадии темнового процесса взаимодействия кислородного комплекса с парами воды; 6 — продукт второй стадии замедленной) этого процесса

Для выяснения роли атома магния в образовании указанных комплексов нами были проведены опыты с получением в вакууме адсорбатов на окиси магния фталоцианина магния и фталоцианина без металла из паров этих пигментов. В том и другом случае были получены нефлуоресцирующие адсорбаты. При пуске на них кислорода или паров перечисленных выше растворителей оказалось, что возгорание флуоресценции происходит только на адсорбатах фталоцианина магния, а на адсорбатах фталоцианина без металла флуоресценция не появляется. Такие же опыты были проведены и на адсорбатах, полученных из растворов этих пигментов. После нагревания их в вакууме до любой температуры в интервале от комнатной до 375° возгорание флуоресценции тоже происходило только на адсорбатах, содержащих фталоцианин магния.

Описанные опыты убедительно показывают, что комплексообразование с появлением характерных для данного комплекса спектров поглощения и флуоресценции происходит по атому магния.

Описанные опыты убедительно показывают, что комплексообразование с появлением характерных для данного комплекса спектров поглощения и флуоресценции происходит по атому магния.

Очень малая стабильность хлорофилла не дает возможности провести аналогичные опыты с адсорбатами его молекул. Хлорофилл на окиси магния не выдерживает обработки в вакууме с нагреванием, постепенно разрушается (1, 4). В частности, таким путем совершенно не удается наблюдать быстро протекающего изменения спектра кислородного комплекса, наблюдаемого при напуске на адсорбаты фталоцианина магния паров воды, спирта, диэтилового эфира и других подобных молекул (5). Поэтому с хлорофиллом был изыскан другой способ постановки опыта, без нагревания.

* Адсорбция кислорода и паров растворителей и все измерения всегда производилась при 15—20°.

В этих опытах свежеприготовленный из раствора в диэтиловом эфире адсорбат хлорофилла на окиси магния помещался в высокий вакуум и длительно откачивался при температуре 20°. После этого на нем адсорбировался хорошо просушенный кислород при давлении, достигающем 1 атм. Такая операция повторялась несколько раз. При этом при откачке исходного адсорбата происходило уширение главного максимума в области коротких длин волн, а при напуске кислорода — увеличение интенсивности этой области (область 625—650 м μ для спектра флуоресценции и область 620—640 м μ для поглощения). После указанных операций кислород откачивался и адсорбировались пары этанола, диэтилового эфира или воды при упругости паров этих веществ, соответствующей комнатной температуре. Затем пары десорбировались обратной их конденсацией в специальную ловушку, охлаждаемую жидким азотом. В результате этих воздействий указанная выше коротковолновая часть главного максимума спектра флуоресценции адсорбата хлорофилла исчезала и появлялся селективный четкий максимум у 648 м μ , соответствующий максимуму 666 м μ спектра флуоресценции продукта темнового процесса, наблюдаемого при напуске тех же молекул для случая адсорбата фталоцианина магния (5). Область главного максимума, лежащая в сторону длинных волн от 648 м μ , оставалась неизменной. При напуске паров воды максимум 648 м μ , являющийся главным максимумом спектра продукта первой быстро протекающей стадии процесса, медленно переходит в результате второй замедленной стадии к положению в спектре у 671 м μ (для адсорбата фталоцианина магния он лежит у 684 м μ (5)). Фотографии рис. 3 (на вклейке к стр. 451) иллюстрируют сказанное.

Изменение спектра поглощения адсорбата хлорофилла во всех случаях параллельно изменению его спектра флуоресценции. Это видно из микрофотограмм, аналогичных показанным на рис. 2, которые мы здесь не приводим.

Таким образом, в условиях, исключающих термическое разрушение молекул, была показана полная тождественность явлений на адсорбатах хлорофилла с явлениями, детально изученными на адсорбатах фталоцианина магния, четкую последовательность деталей которых удалось достигнуть только благодаря стабильности этой молекулы, позволившей применить нагревание до 350—400° в высоком вакууме для удаления с адсорбата посторонних примесей и аддендов, связанных с самой молекулой фталоцианина магния. Высокая стабильность молекулы фталоцианина магния в парообразном состоянии отмечалась ранее (6), а именно, было констатировано, что фталоцианин магния возгоняется без разложения при 500°.

Работы (6), в которых впервые был описан синтез фталоцианинов и показано количественным химическим анализом, что молекула фталоцианина металла, в противоположность молекуле без металла, всегда связана с двумя молекулами воды, говорят о большой прочности этой связи, так как фталоцианин металла, по этим данным, может быть освобожден

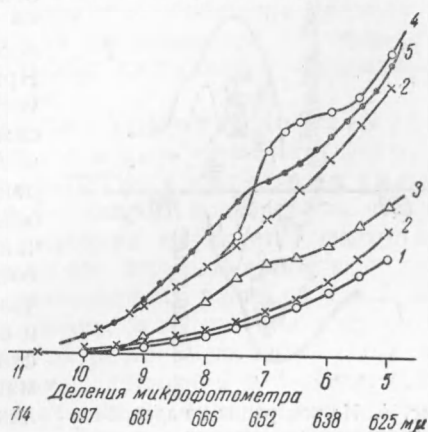


Рис. 2. Микрофотограммы: 1 — спектра баритовой пластинки; 2 — спектра адсорбата фталоцианина магния после нагревания в вакууме до 375°; 3 — спектра адсорбата фталоцианина магния до нагревания в вакууме; 4 — спектра комплекса адсорбата с кислородом; 5 — спектра комплекса продукта первой стадии темнового процесса взаимодействия кислородного комплекса адсорбата с парами воды

ден от воды только частично при нагревании, например, его суспензии в кипящем декалине. Авторами цитируемых исследований была дана постоянная формула фталоцианина магния в виде: $(C_8H_4N_2)_4Mg \cdot 2H_2O$. Эти количественные данные химического анализа находятся в полном согласии с нашими спектрографическими измерениями при образовании и разрушении в вакууме комплексов различных аддендов с изучаемыми нами пигментами, позволившими, кроме того, установить место связей комплексообразования в молекуле (Mg).

Эти результаты позволяют считать, что обнаруженная нами тонкая структура * спектров поглощения и флуоресценции фталоцианина магния и хлорофилла, схематически изображенная на рис. 4, обусловлена химическими свойствами этих внутрикмплексных соединений, обязана их координирующему центру — атому магния и проявляется при соединении к нему ряда аддендов: молекул растворителя, кислорода, воды и др.

Согласно квантовой теории цветности полученным результатам можно дать следующее объяснение.

По нашим представлениям ⁽³⁾, молекула фталоцианина магния или хлорофилла связана с одной стороны своей плоскости с решеткой адсорбента координативной связью $Mg_{\text{молекулы}}$ — $O_{\text{решетки}}$; с другой стороны плоскости несет координационно по магнию адденд.

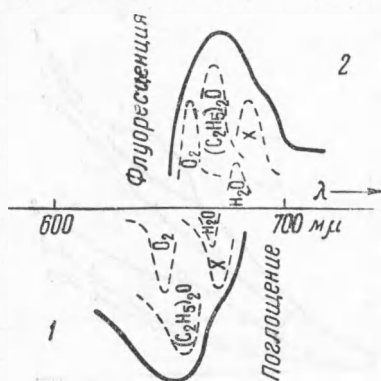


Рис. 4. Иллюстрация на адсорбате фталоцианина магния тонкой структуры главного максимума спектров поглощения (1) и флуоресценции (2) адсорбированного хлорофилла и фталоцианина магния.

При нагревании в вакууме этот адденд устраняется, в результате устраняется и симметричность координативных связей молекулы. При наличии сильного взаимодействия с адсорбентом, что показано на опыте **, это может привести к чрезвычайно большому изменению электронного состояния молекулы и в силу этого к исчезновению спектра поглощения, а с ним и спектра флуоресценции в видимой области. При впуске паров или кислорода к магнию присоединяются посторонние молекулы, вследствие чего восстанавливается симметричность координативных связей и электронное состояние молекулы пигмента; в результате вновь появляется спектр.

В заключение приношу большую благодарность руководителю лаборатории акад. А. Н. Теренину за ценные советы и критическое обсуждение результатов этой работы.

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

Поступило
24 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Ф. Гачковский, ДАН, 70, 51 (1950). ² В. Ф. Гачковский, ДАН, 71, 509 (1950). ³ В. Ф. Гачковский, ДАН, 73, 963 (1950). ⁴ В. Ф. Гачковский, ДАН, 75, 407 (1950). ⁵ В. Ф. Гачковский, ДАН, 82, 739 (1952). ⁶ R. T. Linstead, J. Chem. Soc., 1934, 1016.

* См. также (2).

** Фталоцианин магния с адсорбента мы не могли элюировать ни этанолом, ни диэтиловым эфиром, ни пиридином, даже в горячем состоянии. Как показал опыт, такая прочная связь наступает в результате одной только адсорбции из раствора, а отнюдь не от прогреваний адсорбата в вакууме.