

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. В. КАРЯКИН и академик А. Н. ТЕРЕНИН

**ВЛИЯНИЕ КОНДЕНСАЦИИ КИСЛОРОДА НА ФЛУОРЕСЦЕНЦИЮ
И СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ АНТРАХИНОНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
В АДСОРБИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ**

Для изучения начальной стадии присоединения кислорода и его взаимодействия с молекулами многочисленных производных антрахинона и акридина нами было проведено исследование тушения кислородом флуоресценции этих соединений в газообразном и адсорбированном состояниях ⁽¹⁾. Было установлено, что для производных антрахинона имеет место резко выраженная избирательность тушения флуоресценции газообразным кислородом в зависимости от положения заместителя. Так например, β -производные испытывают сильное тушение флуоресценции, а α -производные не испытывают его вовсе или в слабой степени.

Аналогичная избирательность обнаружена и в случае тушения флуоресценции окисью азота. Была также сделана попытка объяснить эти явления, исходя из допущения о переходе возбужденной молекулы при столкновении с O_2 в метастабильное (триплетное) состояние.

Однако возможны и другие причины различного отношения к кислороду соединений изомерного строения. В первой статье данного цикла работ ⁽¹⁾ мы рассмотрели также ту возможность, что имеющаяся в α - и аналогичных производных внутримолекулярная водородная

связь между близлежащими группами $\text{>C=O} \dots \text{H-O} \dots \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ и $\text{>C=O} \dots \text{H-NH-C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ и создает именно повышенную стабильность к воздействию молекулы O_2 . Мы считали, что молекула O_2 должна была действовать преимущественно на атомы Н в группах ОН и NH₂. Действительно, такая внутримолекулярная водородная связь в виде шестичленного цикла, сопряженная с ароматическим полициклом π -связей, представляет собой замкнутую электронную систему ⁽¹⁾. Известно, что константа кислотной диссоциации (протона) для ОН-групп в α -производных антрахинона на несколько порядков меньше, чем для β -производных. Однако нашими аргументами против такого объяснения стабильности к тушению были: а) сильное тушение самого антрахинона, у которого нет групп ОН и NH₂; б) отсутствие тушения у полиокси- и полиамино-производных, у которых, наряду со связанными водородной связью группами, имеются также свободные; в) отсутствие тушения у α -производных также и в парах при 300°, когда внутримолекулярная связь должна была разорваться.

Отсутствие тушения кислородом флуоресценции α -производных можно тем не менее приписать внутримолекулярной водородной связи, если тушащее воздействие молекула O_2 оказывает не на Н в группах ОН и NH₂, а на карбонильные группы антрахинона и его производных. Включение хотя бы одной из этих групп в водородную связь с соседними группами ОН и NH₂ оказывается достаточным для создания инертности к воздействию O_2 или NO. Более сложные законо-

мерности тушения имеют место для акридинов, которым не может быть дано такое же объяснение.

Следующей ступенью в наших исследованиях были поиски предполагаемых первичных лабильных комплексов с кислородом. Однако для их обнаружения по спектрам флуоресценции и спектрам поглощения необходимо, чтобы концентрация их была больше, чем создающаяся в газообразном кислороде. Повышение концентрации кислорода было в настоящей работе достигнуто путем адсорбции и капиллярной конденсации кислорода при температуре жидкого воздуха на силикагеле, содержащем на поверхности адсорбированные органические молекулы. В качестве флуоресцирующих и поглощающих свет органических молекул нами были избраны те же производные антрахинона.

Приготовление адсорбатов производных антрахинона, а также методика спектрального исследования тушения флуоресценции были описаны ранее (1). В качестве объектов исследования было выбрано несколько производных антрахинона; одни испытывали тушение флуоресценции газообразным кислородом, другие не испытывали. К первым относятся антрахинон и β -аминоантрахинон, ко вторым α -аминоантрахинон.

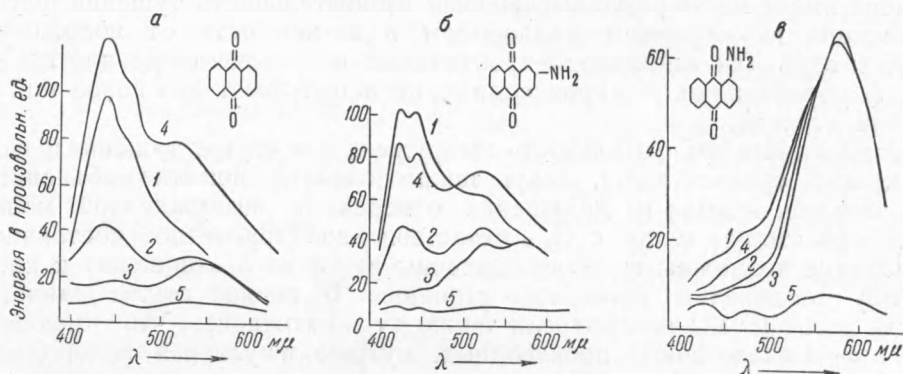


Рис. 1. Спектры флуоресценции адсорбатов: антрахинона (а), β -аминоантрахинона (б) и α -аминоантрахинона (в). 1 — вакуум, $+20^\circ$; 2 — 15 мм O_2 , $+20^\circ$; 3 — 100 мм O_2 , $+20^\circ$; 4 — вакуум, -180° ; 5 — 5 мм O_2 , -180° .

Флуоресценция адсорбата антрахинона при комнатной температуре в присутствии кислорода давлением 15—100 мм рт. ст. испытывает тушение (1). Рис. 1 а (кривые 2 и 3) показывает, что тушение спектра флуоресценции происходит избирательно — более сильное тушение испытывает область от 400 до 500 мμ и менее сильное длинноволновая область, начиная от 500 мμ. Охлаждение адсорбата жидким воздухом (без кислорода) приводит к усилению и перераспределению интенсивности спектра флуоресценции.

При впуске и конденсации кислорода на охлажденный жидким воздухом адсорбат происходит гораздо более эффективное тушение флуоресценции, а именно, уже от 5 мм остаточного давления кислорода в газовой фазе происходит почти полное и равномерное тушение по всему спектру флуоресценции, включая и область $\lambda\lambda > 500$ мμ.

Изменение спектра флуоресценции адсорбата β -аминоантрахинона в присутствии O_2 при 20° происходит аналогично изменению флуоресценции антрахинона (см. рис. 1 б). Тушение флуоресценции всего спектра кислородом при температуре жидкого воздуха такое же сильное и не избирательное, как и в случае тушения флуоресценции антрахинона.

Флуоресценция адсорбата α -аминоантрахинона при комнатной температуре не испытывает тушения газообразным кислородом за исклю-

чением коротковолновой части спектра флуоресценции (до 500 м μ) (см. рис. 1 *в*). В противоположность отсутствию тушения флуоресценции адсорбата α -аминоантрахинона при комнатной температуре, наблюдается сильное тушение кислородом флуоресценции равномерно по всему спектру при низкой температуре. При этом, однако, выявляются слабые тушащиеся коротковолновые максимумы 430 и 530 м μ , намек на которые имеется на кривой 5 рис. 1 *а* для антрахинона и на кривой 5 рис. 1 *б* для β -аминоантрахинона.

Сильное тушение флуоресценции адсорбированным кислородом при -180° наблюдается также для акридина и акридона, флуоресценция которых при комнатной температуре не испытывала тушения газообразным кислородом, и акридина, флуоресценция которого испытывала тушение газообразным кислородом.

Даже длительная откачка адсорбата при низкой температуре недостаточна для получения прежней интенсивности флуоресценции. Только откачка кислорода при 20° с последующим охлаждением до -180° приводит флуоресценцию к первоначальной интенсивности.

На основании литературных данных ⁽²⁾ можно считать, что в наших условиях кислород находится в порах силикагеля в капиллярно-конденсированном состоянии.

Большая стационарная концентрация молекул кислорода вокруг окисляемой молекулы, реализуемая в наших опытах, должна благоприятствовать влиянию на возбужденную молекулу парамагнетизма O_2 . Известно, что адсорбированный кислород в этих условиях сохраняет в первом слое полностью свои парамагнитные свойства ⁽²⁾. Конденсированный кислород поэтому должен легче снимать запрет перехода между синглетным (возбужденным) и не только близлежащим, но и более низкими триплетными метастабильными уровнями ⁽³⁾, чем это возможно для газообразных молекул при кратковременных столкновениях, вызывая «парамагнитное тушение» (см ⁽⁴⁾, гл. VII, § 21). На триплетном уровне молекула, вследствие наличия двух неспаренных электронов, способна присоединить соседнюю валентно-ненасыщенную молекулу кислорода, являющуюся бирадикалом, с образованием переходящего комплекса (см. ⁽⁴⁾, гл. VII), на что указывает медленность процесса восстановления флуоресценции.

Из опытов по тушению флуоресценции адсорбатов кислородом нельзя вывести заключения о необходимости света, возбуждающего флуоресценцию (366 м μ), для образования таких комплексов. Отсутствие зависимости тушения от времени освещения свидетельствует в пользу темнового образования комплекса. Для проверки этого проделаны опыты по обнаружению изменений в спектре поглощения.

Спектры поглощения адсорбатов измерялись при помощи дифференциальной приставки к стеклянному монохроматору с последующей регистрацией света фотоэлектрическим методом. Адсорбаты для этих опытов готовились в вакуумных условиях на пластинках микропористого стекла ⁽⁶⁾ толщиной 4 мм, подвергавшихся предварительной тренировке в высоком вакууме при температуре $350-400^\circ$ в течение 2 час. для удаления адсорбированных газов.

При контрольном опыте было установлено, что конденсация кислорода или азота при -180° уменьшает пропускание микропористого стекла равномерно по всему спектру на 5–10%*.

Адсорбаты антрахинона и β -аминоантрахинона при охлаждении до -180° и впуске 250 мм O_2 обнаружили уменьшение пропускания на 30–50% исходного значения, т. е. увеличение поглощения только

* Как было нами ранее установлено, кислород и азот, адсорбируясь при -180° на микропористом стекле, приводят к своеобразному изменению и. к. полосы групп ОН поверхности стекла, оказывая практически одинаковое действие ⁽⁵⁾.

в длинноволновой части максимума поглощения (420 м μ), а именно, на участке 500—650 м μ (см. рис. 2). Этот эффект обратим: при длительной откачке (3—4 часа) кислорода даже при -180° восстанавливается первоначальное значение пропускания.

Освещение ультрафиолетовым светом (366 м μ) в течение 30 мин. в присутствии 250 мм O_2 при -180° дополнительно уменьшает пропускание (на 10%), но уже необратимо. Длительная откачка адсорбата при -180° не восстанавливает исходного пропускания. Только если довести адсорбат до $+20^\circ$ под откачкой, то пропускание при -180° возвращается к начальному значению (рис. 2). Эти изменения наиболее значительны для антрахинона.

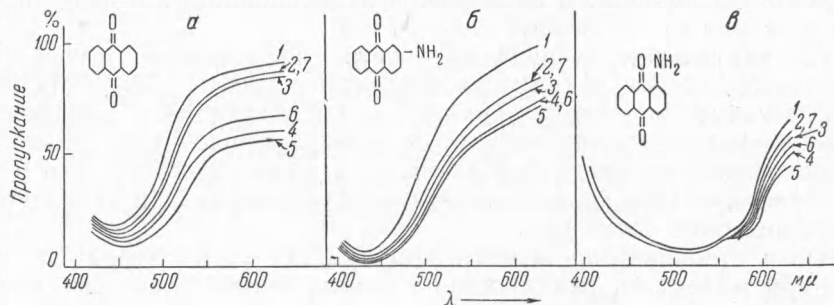


Рис. 2. Спектры пропускания адсорбатов: антрахинона (а); β -аминоантрахинона (б) и α -аминоантрахинона (в). 1 — вакуум, $+20^\circ$; 2 — вакуум, -180° ; 3 — 50 мм O_2 , -180° ; 4 — 250 мм O_2 , -180° ; 5 — 250 мм O_2 , -180° (у. ф. свет 30 мин.); 6 — вакуум, -180° ; 7 — вакуум, -180° (после нагревания до $+20^\circ$)

В отличие от предыдущих, спектр поглощения адсорбатов α -аминоантрахинона и 1,4-диоксиантрахинона (хинизарина), т. е. производных с внутримолекулярной водородной связью, менее изменяется при конденсации O_2 . Длинноволновой край максимума поглощения 500 м μ уменьшает свое пропускание при -180° и впуске O_2 лишь на 10—20% исходного значения (рис. 2). При освещении ультрафиолетовым светом в течение 30 мин. адсорбатов α -аминоантрахинона и хинизарина с O_2 при -180° также наблюдается дополнительное уменьшение пропускания, но меньшее, чем для антрахинона и β -аминоантрахинона. Однако, несмотря на малость изменения при конденсации O_2 , спектр пропускания этих адсорбатов возвращается к первоначальному значению только после откачки кислорода при $+20^\circ$, даже если освещение ультрафиолетовым светом не производилось. Другими словами, ассоциация с O_2 более стойкая для данных производных. Освещение ультрафиолетовым светом в присутствии 250 мм азота не понижает пропускания адсорбата антрахинона при -180° , как это имеет место в присутствии кислорода. Изменения спектра поглощения адсорбатов в присутствии кислорода при освещении их ультрафиолетовым светом и без света, указывает на образование продуктов ассоциации с O_2 , обратимо распадающихся при откачке кислорода при $+20^\circ$.

Поступило
20 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Карякин, А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 9 (1949); А. В. Карякин, ЖФХ, 23, 1332, 1345 (1949); А. В. Карякин, А. Н. Теренин, Я. И. Калениченко, ДАН, 67, 305 (1949); А. В. Карякин, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 556 (1951); А. Н. Теренин, А. В. Карякин, ЖЭТФ, 21, 107 (1951).
- ² R. Juza, F. Grasenick, Zs. Elektrochem., 54, 147 (1950).
- ³ А. В. Карякин, Я. И. Калениченко, ДАН, 66, 191 (1949).
- ⁴ А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд. АН СССР, 1949, стр. 158.
- ⁵ Н. Г. Ярославский, А. В. Карякин, ДАН, 85, 1103 (1952).
- ⁶ И. В. Гребенщиков, О. С. Молчанова, ЖОХ, 12, 588 (1942); О. С. Молчанова, Природа, № 4, 47 (1947).