

ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КИСЛОРОДА АКЦЕПТОРАМИ И ДОНОРАМИ ЭЛЕКТРОНОВ

И. М. Бытеева и К. И. Салохиддинов

Методом импульсной спектроскопии исследовано тушение сенсibilизированной порфиринами люминесценции кислорода производными нитробензола (акцепторы электронов) и восстановителями в CCl_4 , хлороформе, пиридине и ацетоне. Установлено, что акцепторы электронов не взаимодействуют с $\text{O}_2 (^1\Delta_g)$. Уменьшение интенсивности люминесценции O_2 в присутствии 1,3,5-тринитробензола и мета-динитробензола является следствием образования комплексов с порфиринами-сенсibilизаторами. Восстановители сокращают время жизни $\text{O}_2 (^1\Delta_g)$ за счет реакции окисления. Константы скорости тушения люминесценции кислорода в пиридине соответственно равны для фенилгидразина — $1.4 \cdot 10^8$, гидрата гидразина — $8.7 \cdot 10^7$, аскорбиновой кислоты — $7 \cdot 10^7$, тиомочевины — $6 \cdot 10^7$ моль $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. В ацетоне константы того же порядка, в CCl_4 примерно в 100 раз меньше.

Синглетный кислород легко взаимодействует с возбужденными и невозбужденными частицами. Эти взаимодействия могут привести к безызлучательной дезактивации возбужденных молекул O_2 или к химическим реакциям, в частности к окислению [1]. Люминесценция кислорода при исследовании таких процессов служит спектроскопическим зондом и дает сведения о путях дезактивации энергии возбуждения и механизмах реакций. Целью настоящей работы является исследование тушения сенсibilизированной порфиринами люминесценции кислорода в органических растворителях акцепторами и донорами электронов. Работа выполнена методом импульсной лазерной спектроскопии, что дало возможность непосредственно измерить относительные интенсивности и время затухания люминесценции O_2 в растворах без тушителя и с тушителем и рассчитать константы тушения.

Методика эксперимента

Измерения проведены на импульсной лазерной установке [2]. Источником возбуждения служил перестраиваемый по частоте лазер на растворах органических красителей с длительностью светового импульса 15—20 нс. Временное разрешение установки лимитировалось сопротивлением нагрузки ФЭУ и составляло $2 \cdot 10^{-7}$ с. Генерирующие красители подбирали так, чтобы возбуждать порфирины в полосу Soret. Полосу люминесценции O_2 выделяли с помощью интерференционного светофильтра с максимумом пропускания при 1270 нм и полушириной 38 нм в сочетании с кремниевой пластинкой, отрезающей свет до 960 нм.

Сенсibilизированное окисление восстановителей исследовали методом открытой манометрии и спектроскопически [3, 4].

В качестве сенсibilизаторов использовали тетрафенилпорфин (ТФП), мезопорфирин диэтиловый эфир IX (мезо) и Pd-мезопорфирин в концентрации $10^{-6} \div 10^{-7}$ моль/л. Эти порфирины имеют близкий к единице квантовый выход интерконверсии [6], время жизни в триплетном состоянии порядка 10^{-4} с, энергия низшего триплетного состояния ($13\,000$ — $16\,000$ см $^{-1}$ [6, 7]) достаточна для заселения синглетных уровней моле-

кулы O_2 , что обеспечивает хорошие условия возбуждения люминесценции. Тушителями служили акцепторы электронов [1,3,5-тринитробензол (ТНБ) и мета-динитробензол (ДНБ)] и доноры электронов, которые или совсем не взаимодействуют с порфиринами в растворах [тиомочевина (ТМ)] или взаимодействуют только на свету в анаэробных условиях [аскорбиновая кислота (АС), фенилгидразин (ФГ), гидрат гидразина (ГГ)]. ТМ,

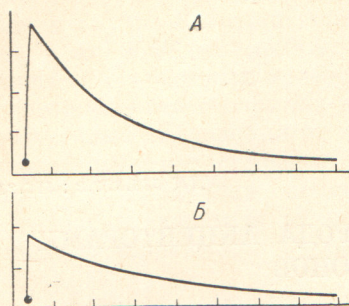


Рис. 1. Осциллограммы затухания люминесценции кислорода в CCl_4 .

А — без тушителя, Б — с ТНБ ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Сенсibilизатор — мезо. Развертка — 10^{-3} с/деление.

ТНБ и ДНБ очищали перекристаллизацией, ФГ перегоняли под вакуумом, ГГ (марки ЧДА) и АС дополнительной очистке не подвергали. Растворители использовали высокой степени очистки или перегоняли по стандартным методикам. Все исследования проведены при комнатной температуре в растворах, насыщенных воздухом.

Результаты и их обсуждение

Производные нитробензола уменьшают интенсивность люминесценции кислорода и практически не влияют на ее длительность (рис. 1). Эффективность тушения зависит от свойств тушителя и сенсibilизатора и уменьшается в ряду мезо-ТНБ, ТФП-ТНБ, мезо-ДНБ, ТФП-ДНБ.

Восстановители уменьшают длительность свечения O_2 и не влияют на его начальную интенсивность (рис. 2). Константы скорости тушения люминесценции кислорода восстановителями, рассчитанные по уравнению Штерна-Фольмера, приведены в табл. 1, их значения не зависят от сенсibilизатора.

Таблица 1

Константы скорости взаимодействия кислорода с восстановителями

Тушитель	Растворитель	τ_0 , с	k_{11} , моль $^{-1}$ · л · с $^{-1}$	
			тушение люминесценции	фотоокисление
Фенилгидразин	CCl_4	$3 \cdot 10^{-2}$ [11]	$8.6 \cdot 10^6$	
	$CHCl_3$	$2.5 \cdot 10^{-4}$ [2]	$7.5 \cdot 10^6$	
	Пиридин	$1.6 \cdot 10^{-5}$ [2]	$1.4 \cdot 10^8$	$2.4 \cdot 10^8$
	Ацетон	$5.1 \cdot 10^{-5}$ [2]	$9 \cdot 10^7$	10^8
Гидрат гидразина	CCl_4		$6.1 \cdot 10^5$	
	Пиридин		$8.7 \cdot 10^7$	$9 \cdot 10^7$
	Ацетон		$5.5 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^7$
Аскорбиновая кислота	Пиридин		$7 \cdot 10^7$	
	Ацетон		$9 \cdot 10^5$	
Тиомочевина	Пиридин		$6 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^7$
	Ацетон		$2.5 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^7$

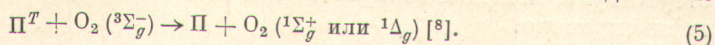
Для объяснения полученных результатов рассмотрим, что происходит в системе растворитель—сенсibilизатор— O_2 под действием света. После поглощения кванта света молекулой порфирина (П)



протекают следующие процессы:



К образованию синглетного кислорода приводит взаимодействие



Молекулярный кислород в $^1\Sigma_g^+$ -состоянии в растворах не обнаружен [11], возможно, вследствие процесса $O_2 (^1\Sigma_g^+) \rightarrow O_2 (^1\Delta_g)$, который разрешен по спину и должен протекать с большой вероятностью. Константа

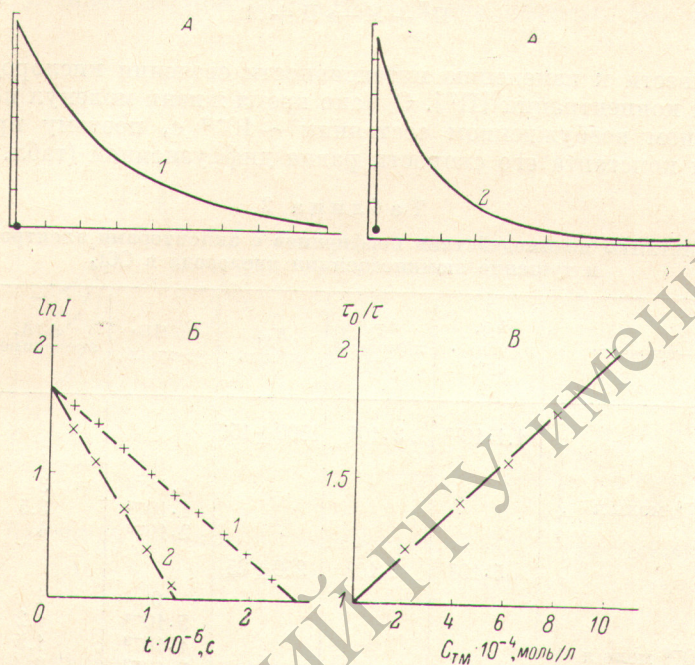


Рис. 2. Тушение люминесценции кислорода тиомочевинной в пиридине.

Сенсибилизатор — Pd-мезо. Развертка — $5 \cdot 10^{-6}$ с/деление. А — осциллограмма затухания люминесценции O_2 : 1 — без тушителя, 2 — с ТМ (10^{-3} моль/л); Б — линейные анаморфозы кривых 1 и 2; В — зависимость Штерна—Фольмера при тушении люминесценции кислорода ТМ.

скорости процесса (5) равна диффузионной [9], в насыщенных воздухом растворах (если время жизни $\Pi^T \sim 10^{-4}$ с) каждый акт тушения приводит к образованию молекулы синглетного кислорода, и квантовый выход $O_2 (^1\Delta_g)$ равен квантовому выходу интерконверсии сенсибилизатора. Металлопорфирины с Mn, Fe, Ni, Co, Ag, у которых время жизни триплетного состояния меньше 10^{-11} с [10], не сенсибилизируют образования $O_2 (^1\Delta_g)$, так как безызлучательная конверсия в них преобладает над переносом энергии.

В растворах люминесценция кислорода наблюдается при 1270 нм [11] и соответствует переходу



При малых интенсивностях поглощенного света кривые затухания люминесценции являются экспонентами, при больших интенсивностях экспоненциальность нарушается за счет взаимодействия молекул $O_2 (^1\Delta_g)$ друг с другом [2].

Уменьшение интенсивности свечения $O_2 (^1\Delta_g)$ является следствием взаимодействия тушителя (М) с невозбужденными молекулами сенсибили-

затора и кислорода. Мы ограничимся рассмотрением процесса комплексообразования



так как используемые нами тушители не образуют с порфиринами химически устойчивых соединений и темновое окисление их практически отсутствует, комплексообразование типа $M + O_2 \rightleftharpoons MO_2$ тоже не было зафиксировано.

Процессы



могут привести к изменению интенсивности свечения кислорода за счет изменения концентрации $[П^T]$. Однако время жизни молекул порфиринов в синглетном возбужденном состоянии $\sim 10^{-9}$ с, поэтому процесс (8), даже если константа его скорости равна диффузионной (табл. 2), может

Т а б л и ц а 2

Константы взаимодействия порфиринов с акцепторами электронов и тушение люминесценции кислорода в CCl_4

Пигмент—тушитель	k_S , л/(моль · с) ⁻¹	k_T , л/(моль · с) ⁻¹	K_p , л/моль	$C_{ТНБ}$, моль/л	A_0/A , эксперимент	A_0/A , расчет
Мезо-ТНБ	$1.1 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^6$	1500 ± 150			
$C_{\text{мезо}} = 7 \cdot 10^{-6}$ моль/л	{			0	1	1
				$5 \cdot 10^{-4}$	3	2.5
				$1 \cdot 10^{-3}$	3.5	3
				$2 \cdot 10^{-3}$	4	4
ТФП-ТНБ	$5 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^5$	250 ± 25			
$C_{\text{ТФП}} = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л	{			0	1	1
				$5 \cdot 10^{-4}$	1.2	1.1
				$1 \cdot 10^{-3}$	1.5	1.3
				$2 \cdot 10^{-3}$	2	1.5
Мезо-ДНБ	$5 \cdot 10^9$	$7 \cdot 10^3$	150 ± 15			
$C_{\text{мезо}} = 10^{-5}$ моль/л	{			0	1	1
				10^{-3}	1	1.15
				$5 \cdot 10^{-3}$	1.2	1.3
ТФП-ДНБ			35			
$C_{\text{ТФП}} = 10^{-5}$ моль/л	{			0	1	1
				$5 \cdot 10^{-3}$	1	1.1

П р и м е ч а н и е. Значения k_S и k_T даны для толуола [14].

повлиять на выход люминесценции O_2 только при концентрации тушителя 1—10 моль/л. Исследовать тушение при $[M] > 10^{-2}$ моль/л вряд ли целесообразно без использования особо чистых веществ, так как небольшая примесь эффективно взаимодействующего с O_2 (Δ_g) вещества исказит результаты опытов. В наших измерениях концентрация тушителя не превышала $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, и влияние реакции (8) было ничтожным. Используемые нами тушители не увеличивают интерконверсию порфиринов [12], и процесс (9) можно не рассматривать. В насыщенных растворах, где O_2 порядка 10^{-3} моль/л [13], процесс (10) тоже вносит незначительный вклад в уменьшение $[П^T]$, так как протекает с константой скорости на 2—4 порядка меньше диффузионной (табл. 2).

Уменьшение интенсивности люминесценции кислорода в растворах, содержащих производные нитробензола (НБ), объясняется комплексобразованием. Известно, что ТНБ и ДНБ образуют с порфиринами комплексы с переносом заряда (КПЗ) в соотношении 1 : 1 [15]. КПЗ фиксируются по изменениям в спектрах поглощения порфиринов (рис. 3), что дает возможность определить коэффициенты экстинкции ($\epsilon_{\text{компл.}} \approx 0.7 \epsilon_{\text{пигм.}}$ [14]) и константы равновесия (K_p) [16] (табл. 2). Эффективность образования комплексов порфиринов с ТНБ выше, чем с ДНБ, так как первый более сильный акцептор электронов, чем второй [14]; сравнение K_p показывает, что мезо образует КПЗ эффективнее, чем ТФП. Сильное уменьшение интенсивности люминесценции O_2 наблюдается в тех растворах, где происходит эффективное связывание порфирина в комплекс, и является результатом уменьшения концентрации сенсibilизатора. Мы определили

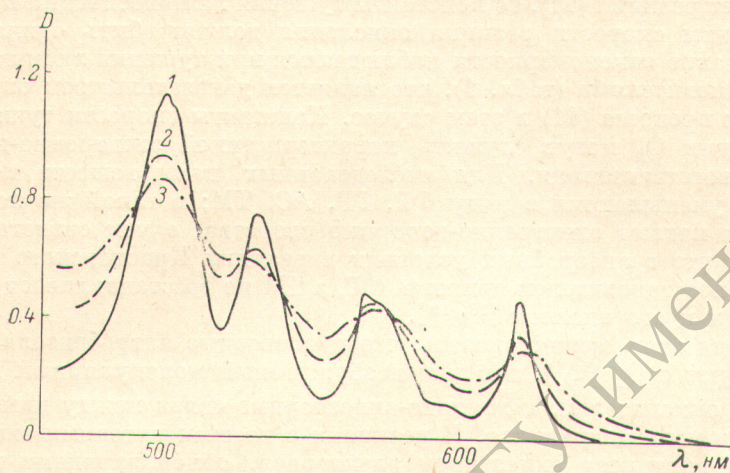


Рис. 3. Изменения в спектре поглощения мезо в CCl_4 в присутствии ТНБ:
1 — $C_{\text{ТНБ}} = 0$, 2 — $C_{\text{ТНБ}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 3 — $C_{\text{ТНБ}} = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

концентрацию свободного пигмента ($C_{\text{п}}$) в растворах с НБ $C_{\text{п}} = C_0 - C_{\text{компл.}}$ по закону действующих масс $C_{\text{компл.}} = K_p C_{\text{НБ}} C_{\text{п}}$ при $C_{\text{НБ}} \gg C_0$ (C_0 — концентрация сенсibilизатора в растворе без добавок), учли количество поглощенного им света и оценили изменение интенсивности люминесценции кислорода по формуле $\frac{A_0}{A} = \frac{D_{\Sigma} (1 - 10^{-D_0})}{D_{\text{п}} (1 - 10^{-D_{\Sigma}})}$, где D_0 , D_{Σ} , $D_{\text{п}}$ — оптические плотности растворов порфирина без добавок, с НБ и свободного пигмента в присутствии КПЗ; A_0 и A — максимальные значения интенсивности люминесценции O_2 в растворах без НБ и с ним. Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений A_0/A показывает неплохое соответствие между ними (табл. 2).

Из того, что комплексы порфиринов с производными нитробензола не сенсibilизируют образование синглетного кислорода, следует, что их триплетное возбужденное состояние является очень короткоживущим, таким, что безызлучательная дезактивация возбужденных состояний КПЗ преобладает над переносом энергии в процессе (5). Cu-мезо, у которого время жизни молекул в T -состоянии порядка 10^{-7} с [5], сенсibilизирует люминесценцию O_2 , поэтому есть основания считать время жизни триплетных состояний комплексов порфиринов с ТНБ и ДНБ короче 10^{-7} с. Маловероятно, что T -уровни КПЗ лежат ниже 7800 см^{-1} , так как в этом случае следует ожидать сокращения времени жизни O_2 ($^1\Delta_g$) в присутствии производных нитробензола за счет безызлучательного переноса энергии, как это наблюдается для β -каротина [17].

Все выбранные нами восстановители испытывают в растворах сенсibilизированное порфиринами окисление. Известно, что этот процесс протекает с участием синглетного кислорода [8]



При достаточно высоких концентрациях восстановителя (10^{-2} — 10^{-1} моль/л) и кислорода (больше 10^{-4} моль/л) окисление идет с квантовым выходом, равным квантовому выходу интерконверсии сенсibilизатора или даже превышает его, если в окислении участвует не одна, а несколько молекул O_2 [3, 4].

Взаимодействие тушителя непосредственно с молекулой синглетного кислорода сокращает время жизни и не влияет на начальную интенсивность его свечения. Если дезактивация $O_2 (^1\Delta_g)$ происходит главным образом за счет реакции (11), то константы тушения люминесценции кислорода и константы скорости реакции окисления должны быть одинаковыми. Именно такие закономерности наблюдаются при тушении люминесценции O_2 восстановителями (табл. 1), что является доказательством определяющей роли процесса (11) в этом случае. Константы скорости тушения люминесценции O_2 могут служить характеристикой электронно-донорных свойств восстановителя. Для исследованных нами веществ константы тушения уменьшаются в ряду ФГ, ГГ, АС, ТМ; в такой же последовательности падают электронно-донорные свойства, о чем свидетельствует тот факт, что в анаэробных условиях в реакции Красновского наиболее сильным восстановителем является ФГ, а ТМ не восстанавливает на свету хлорофилл и его аналоги [18, 19].

Подводя итог, можно сказать, что производные нитробензола не взаимодействуют с $O_2 (^1\Delta_g)$, так как возбужденный молекулярный кислород является окислителем, и донорно-акцепторные связи между ним и тушителями не устанавливаются. В реакциях с восстановителями синглетный кислород выступает акцептором электронов, обмен зарядами приводит к тушению люминесценции O_2 и к окислительно-восстановительным реакциям.

Фотоокисление порфиринов происходит по такой же схеме, что и восстановителей: в процессе (5) образуется синглетный кислород, который взаимодействует с невозбужденной молекулой порфирина, окисляя ее [4]. Квантовый выход фотоокисления порфиринов имеет порядок 10^{-5} — 10^{-6} [20], и соответственно константы скорости окисления малы: 10^3 — 10^6 моль $^{-1}$.л.с $^{-1}$. Тушение люминесценции кислорода порфиринами с константой 10^6 — 10^8 моль $^{-1}$.л.с $^{-1}$ [21] объяснить реакцией окисления не удастся, вопрос требует дальнейших исследований.

Авторы благодарят А. М. Шульгу за синтез порфиринов, С. Л. Бондарева и Б. М. Джагарова за обсуждение результатов исследования, Г. П. Гуриновича за постоянный интерес к работе.

Литература

- [1] В. Я. Шляпникох, В. Б. Иванов. Усп. химии, 45, 202, 1976.
- [2] К. И. Салохиддинов, И. М. Бытева, Б. М. Джагаров. Опт. и спектр., 47, 881, 1979.
- [3] И. М. Бытева, Л. В. Стополянская. ДАН БССР, 21, 183, 1977.
- [4] И. М. Бытева, Г. П. Гуринович, О. М. Пецольд. Биофизика, 20, 51, 1975.
- [5] Б. М. Джагаров, Ю. М. Козлов, А. П. Симонов, Г. П. Гуринович. Опт. и спектр., 32, 17, 1972.
- [6] Porphyrins and Metalloporphyrins. Ed. K. M. Smith. Amsterdam, Oxford, N. Y., 1975.
- [7] Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. «Наука», Минск, 1968.
- [8] D. R. Kearns. Chem. Rev., 71, 395, 1971.
- [9] Б. М. Джагаров, К. И. Салохиддинов, С. Л. Бондарев. Биофизика, 23, 762, 1978.
- [10] Б. М. Джагаров, Ю. В. Тиминский, В. С. Чирвоный. ДАН СССР, 1980.

- [11] А. А. Красновский. Photochem. Photobiol., 29, 26, 1977.
- [12] С. Л. Бондарев, К. И. Салохиддинов. Опт. и спектр., 42, 768, 1977.
- [13] Справочник химика, т. III. «Химия», М.—Л., 1964.
- [14] С. Л. Бондарев. Автореф. канд. дисс., Минск, 1978.
- [15] M. Gouterman, P. E. Stevenson. J. Chem. Phys., 37, 2266, 1962.
- [16] H. A. Venesi, J. H. Hildebrand. J. Am. Chem. Soc., 71, 2703, 1949.
- [17] Л. В. Стополянская, И. М. Бытева. Биофизика, 1980.
- [18] А. А. Красновский, И. М. Сапожникова. ДАН СССР, 169, 695, 1966.
- [19] И. М. Бытева, М. В. Саржевская. Биофизика, 17, 523, 1972.
- [20] И. Ф. Гуринович, И. М. Бытева, В. С. Черников, О. М. Пецольд. Ж. орг. хим., 8, 842, 1972.
- [21] А. А. Красновский, Е. А. Венедиктов. Биофизика, 23, 164, 1978.

Поступило в Редакцию 17 августа 1979 г.
