

02 Влияние молекулярного йода на люминесценцию синглетного кислорода в тетрахлорметане

© В.М. Киселев, И.В. Багров, А.М. Стародубцев

Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,
199034 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: kiselevvm21@gmail.com

Поступила в редакцию 01.09.2017 г.

Выполнен анализ спектральных свойств люминесценции синглетного кислорода на переходе $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g$ с применением красителя бенгальского розового в качестве фотосенсибилизатора. Показано влияние йода в растворе в CCl_4 на эффективность генерации синглетного кислорода и на структуру спектра его люминесценции. Выполнено сравнение результатов исследований, полученных с тетрахлорметаном, с другими растворителями.

DOI: 10.21883/OS.2018.02.45523.192-17

Введение

При сравнении эффективности генерации синглетного кислорода с использованием твердофазного поликристаллического фуллерена C_{60} [1] с наработкой синглетного кислорода в растворе бенгальского розового в CCl_4 нами были замечены характерные особенности в спектре люминесценции синглетного кислорода, наблюдаемой из объема раствора бенгальского розового в CCl_4 . Наряду с наблюдавшимися ранее более слабыми максимумами люминесценции на длинах волн 1415 и 1588 nm [1–3] в спектре синглетного кислорода из раствора бенгальского розового в CCl_4 появилась еще одна сателлитная линия с $\lambda_m = 1372$ nm, подобная той, которая наблюдалась в растворителях типа $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ [2], содержащих тяжелые атомы галогенов. Авторы работы [2] связали эту линию со стоковой компонентой, индуцированной колебаниями связи C–Br растворителя с частотой 513 cm^{-1} по аналогии с линией на длине волны 1415 nm, индуцированной колебаниями связи C–Cl растворителя с частотой 770 cm^{-1} . В тетрахлорметане нет тяжелых атомов галогенов, однако они присутствуют в составе молекулы красителя бенгальского розового в виде атомов йода в соответствии с его формулой $\text{C}_{20}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{I}_4\text{O}_5$. И, по-видимому, их присутствие в растворе является причиной появления в спектре люминесценции синглетного кислорода еще одной сателлитной линии, близкой по своему положению в спектре к линии, которая наблюдалась в работе [2]. Близость положения этих линий в спектре люминесценции объясняется близостью частот колебаний связей C–Br ($\sim 550 \text{ cm}^{-1}$) и C–I ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$) [4].

Исследованиями люминесценции синглетного кислорода в присутствии йода было посвящено немало работ [5–11], в которых изучались комплексы йода $\text{I}_2\text{--I}_2$ в тетрахлорметане и *n*-гептане и в других растворителях [5–8], изучалось использование йода в качестве триплетного фотосенсибилизатора для получения син-

глетного кислорода в углеводородном растворе при комнатной температуре [9] и в замороженной твердофазной аргоновой матрице [10]. В работе [11] отмечалось негативное влияние йода на генерацию синглетного кислорода с применением фуллерена C_{60} в качестве фотосенсибилизатора.

В последнее время в проводимых исследованиях большое внимание уделяется специфике галогеновой связи с растворителями (йода в частности) в плане органического синтеза и катализа [12–17], которая эффективно дополняет водородную связь. В этих работах показано, что молекулярный йод является отличным катализатором для многих органических превращений, но в то же время происхождение его каталитической активности, по мнению авторов работы [16], пока не до конца выяснено.

Поэтому исследование влияния йода на спектральные характеристики люминесценции синглетного кислорода в тетрахлорметане и в других растворителях, выполненное в настоящей работе, может оказаться полезным как в русле изучения специфики галогенной связи с растворителями, так и для дальнейшего понимания механизма образования структуры спектра люминесценции синглетного кислорода, индуцированного взаимодействием с растворителем [18,19].

Материалы и методика эксперимента

При проведении исследований в качестве растворителей для фотосенсибилизаторов применялись тетрахлорметан CCl_4 , толуол, ацетон и этанол исходя из высокой растворимости в них молекулярного кислорода [20], а также достаточно большого времени жизни синглетного кислорода [21]. Чистота растворителей обеспечивалась двукратной перегонкой исходных образцов квалификации „ОСЧ“. Спектры поглощения растворов измерялись с помощью спектрофотометра UV-3600 (фирма Shimadzu, Japan). Образцы растворов объемом 1 ml

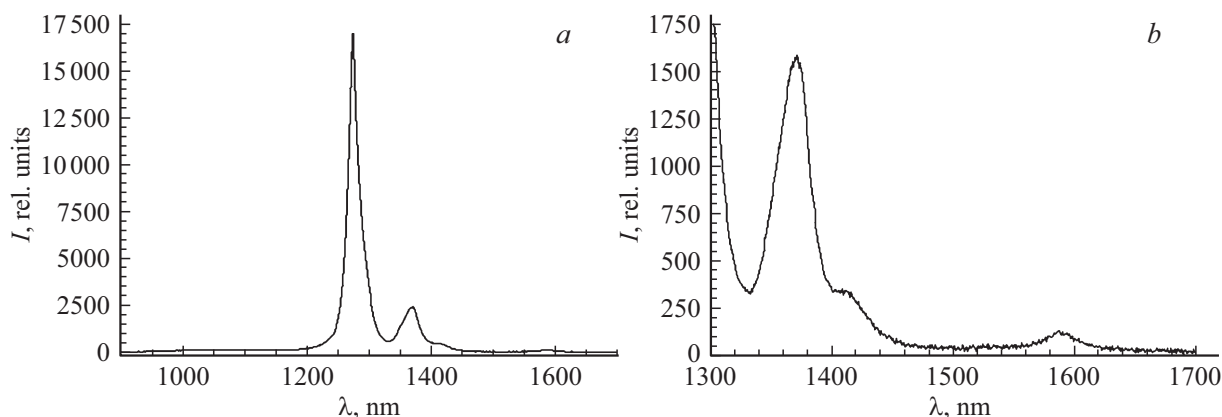


Рис. 1. Спектр люминесценции синглетного кислорода в растворе BR в CCl_4 при возбуждении на $\lambda_m = 525$ нм (плотность мощности 0.6 W/cm^2).

помещались в кварцевые оптические кюветы с длиной оптического пути 0.3 см. Степень чистоты используемых образцов фотосенсибилизаторов 99.96%.

Для оптического возбуждения фотосенсибилизаторов использовались светодиодные матрицы (2.3×2.3 см) серии HPR40E (подводимая электрическая мощность 100 W) с непрерывным излучением на длинах волн $\lambda_m = 370, 405, 465, 525$ и 625 нм с $\Delta\lambda_{0.5} = 20$ нм для всех матриц. Плотность мощности светодиодного излучения используемых матриц находится в диапазоне от 0.35 W/cm^2 ($\lambda_m = 370$ нм) до 1.0 W/cm^2 ($\lambda_m = 625$ нм). Измерение мощности излучения светодиодных источников осуществлялось измерителем мощности излучения Coherent-Moletron PS-10.

Основным методом при исследовании эффективности генерации синглетного кислорода для всех образцов, как и прежде [1], был метод регистрации люминесценции синглетного кислорода в ИК области спектра в районе перехода $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g$ с применением ИК спектрометра SDH-IV с приемной InGaAs-линейкой фирмы Hamamatsu (Япония), выпускаемого фирмой „Солар Лазерные системы“ (Беларусь). Спектральный диапазон прибора от 868 до 1700 нм. Предел спектрального разрешения прибора в диапазоне 1065–1330 нм не превышает 1.3 нм. Применявшиеся схемы эксперимента со светодиодной оптической накачкой для исследуемых образцов представлены в [1].

Результаты эксперимента и их обсуждение

Характерный профиль спектра люминесценции синглетного кислорода в ИК диапазоне, наблюдаемый из раствора бенгальского розового (BR) в CCl_4 , представлен в общем виде на рис. 1, *a* и отдельно для более слабых максимумов на рис. 1, *b*. Спектральный профиль с $\lambda_m = 1372$ нм на этом рисунке заметно выделяется по интенсивности по сравнению с максимумами на $\lambda_m = 1415$ и 1588 нм. Но это только частный случай.

В свежеприготовленном растворе BR в CCl_4 этого максимума нет совсем. Он появляется, постепенно увеличиваясь по амплитуде, на определенном временном интервале. Процесс его роста иллюстрируется на рис. 2. Кстати, подобный факт для растворителя $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ отмечался и в работе [2], который авторы этой работы связали с постепенным химическим процессом, происходящим в исследуемом растворе.

Очевидно, что в данном случае в растворе также происходит определенный химический процесс, который приводит к постепенному росту интенсивности сателлита, индуцированного колебаниями C–I-связи по аналогии с работой [2]. Этот химический процесс, вероятнее всего, связан с взаимодействием растворителя с красителем с замещением хлора йодом в молекуле CCl_4 . При этом, однако, в растворах красителя бенгальского розового в ацетоне, этаноле и толуоле данный сателлит нами не наблюдался.

В свое время этому взаимодействию растворителя с присутствующим в растворе йодсодержащим веществом с образованием различных комплексов йода было уделено очень большое внимание [5–8], которое нашло свое продолжение в работах [12–17] в плане органического синтеза и катализа.

Чтобы убедиться, что в исследуемом растворе бенгальского розового в CCl_4 происходит взаимодействие растворителя с йодом, содержащимся в составе красителя, было решено сделать небольшую добавку (2 мг в 25 мл) кристаллического йода в раствор фуллерена C_{60} в CCl_4 (0.32 мг/мл). Результат оказался ожидаемым, в спектре синглетного кислорода появился отчетливый сателлит с $\lambda_m = 1372$ нм при одновременном понижении интенсивности максимума на $\lambda_m \approx 1274$ нм вследствие известного процесса передачи возбуждения от синглетного кислорода йоду [22,23], который, как известно, лежит в основе работы кислород-йодного лазера [24,25].

В спектре люминесценции синглетного кислорода этот максимум на $\lambda_m = 1372$ нм появляется и при добавке кристаллического йода в исходный чистый

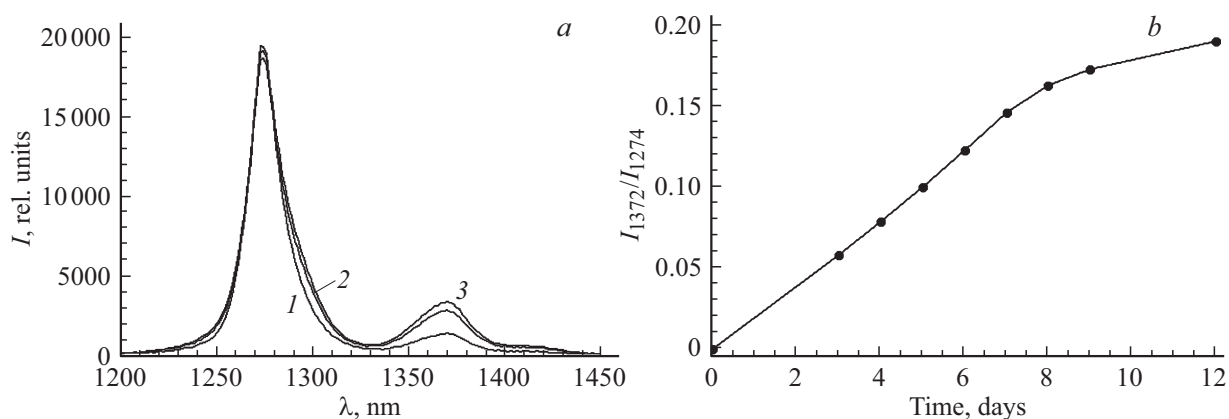


Рис. 2. Спектр люминесценции синглетного кислорода в растворе BR в CCl_4 (a) на третий (1), на пятый (2) и на седьмой день (3) после растворения и временная зависимость отношения интенсивностей сателлита и $\lambda_m = 1273.6$ nm (b) при возбуждении на $\lambda_m = 525$ nm (плотность мощности 0.6 W/cm^2).

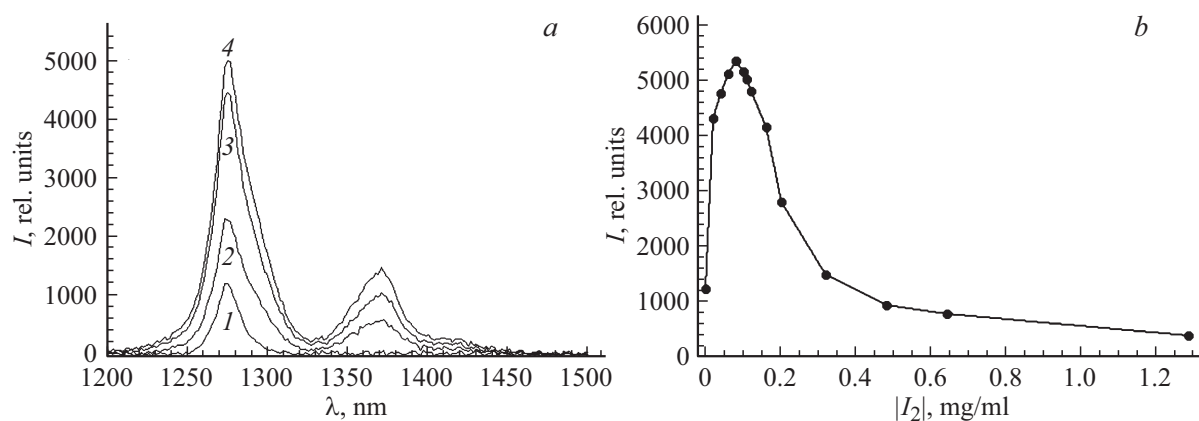


Рис. 3. Спектр люминесценции синглетного кислорода в растворе йода в CCl_4 (a) при концентрациях йода в растворе 0 (1), 0.005 (2), 0.04 (3) и 0.06 mg/ml (4) и зависимость эффективности генерации синглетного кислорода от концентрации йода в растворе (b).

растворитель CCl_4 , в котором генерация синглетного кислорода, как известно, наблюдается и без наличия фотосенсибилизатора в растворе при прямом возбуждении молекулярного кислорода, растворенного в этом растворителе [26–28]. Как видно на рис. 3, a, при добавке йода в растворитель интенсивность генерации синглетного кислорода заметно возрастает по сравнению с той, которая была при прямом возбуждении молекулярного кислорода в отсутствие фотосенсибилизатора, что свидетельствует о том, что йод в данном растворе исполняет роль фотосенсибилизатора. Одновременно в спектре люминесценции появляется и максимум на $\lambda_m = 1372$ nm. В данном случае этот максимум появляется сразу же после растворения йода в растворе с конечной интенсивностью без процесса постепенного роста, как это имело место в растворе BR в CCl_4 . Однако остается зависимость интенсивности этого максимума от концентрации йода в растворе, как и зависимость от этой концентрации эффективности генерации синглетного кислорода, как это видно на рис. 3, b. Приведенные на рис. 3 результаты

получены при возбуждении на $\lambda_m = 525$ nm (плотность мощности 0.6 W/cm^2).

Заметное уменьшение эффективности генерации синглетного кислорода с ростом концентрации йода в растворе объясняется активным действием уже отмеченного выше процесса передачи возбуждения от синглетного кислорода йоду [22,23].

На рис. 3, a можно отметить сдвиг максимума люминесценции синглетного кислорода для раствора йода в CCl_4 по отношению к чистому растворителю CCl_4 , который составляет 1.6 ± 0.2 nm. Аддитивное действие растворителя и фотосенсибилизатора на сдвиг максимума спектра люминесценции синглетного кислорода отмечалось уже ранее [1,26] для фуллерена C_{60} в CCl_4 и в толуоле, а здесь это явление наблюдается для йода в CCl_4 .

Тот факт, что йод в растворе в данном случае исполняет роль фотосенсибилизатора, подтверждается тесной корреляцией спектральной зависимости эффективности генерации синглетного кислорода в растворе

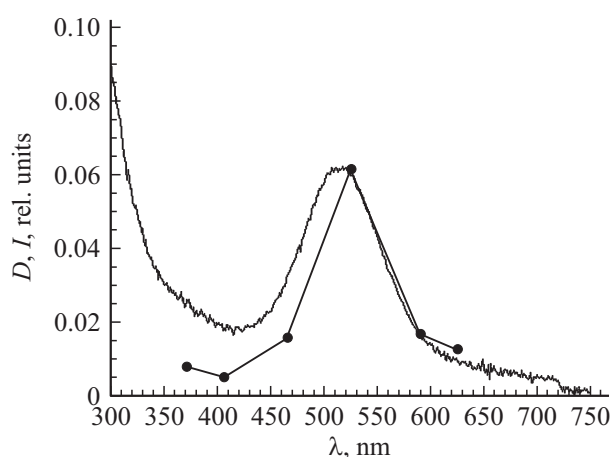


Рис. 4. Спектральный профиль поглощения раствора йода в CCl_4 (1) и спектральная зависимость интенсивности люминесценции синглетного кислорода в этом растворе (2). Концентрация раствора 0.08 mg/ml.

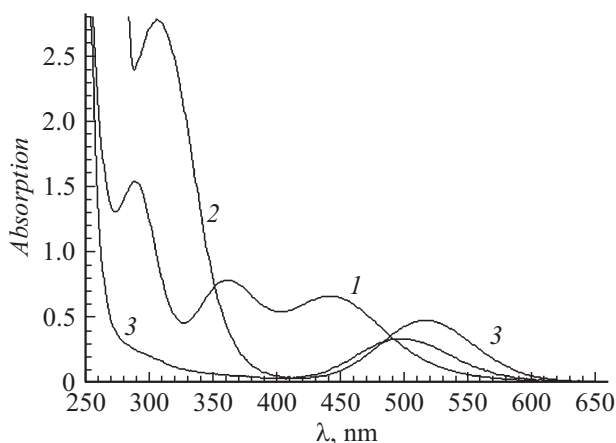


Рис. 5. Спектральные профили поглощения комплексов йода с растворителями: этанол (1), толуол (2) и тетрагидрофуран (3).

йода в CCl_4 со спектральным профилем поглощения раствора йода в тетрагидрофуране. Эти зависимости приведены на рис. 4. Для спектральной зависимости люминесценции представлены значения интенсивностей в максимуме спектрального профиля люминесценции, отнесенные к плотности мощности светового потока на выходе конкретной светодиодной матрицы. Более низкое левое крыло спектральной зависимости эффективности генерации синглетного кислорода в растворе йода в CCl_4 , по-видимому, объясняется влиянием наработки атомарного йода в этом спектральном диапазоне оптической накачки. А атомарный йод очень эффективно тушит возбужденное состояние $^1\Delta_g$ молекулярного кислорода [22,23] вследствие близости их энергетических уровней. Кстати, в отличие от работы [10], люминесценция из возбужденного состояния атомарного йода на переходе $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ из объема раствора в настоящей работе не наблюдалась.

Роль йода в качестве фотосенсибилизатора в других растворителях (ацетон, этанол, толуол) тоже была замечена, однако при значительно меньшей эффективности генерации синглетного кислорода вследствие более низкого значения времени жизни синглетного кислорода в этих растворителях [21]. Не было практически и сателлита на $\lambda_m = 1372$ nm в спектре люминесценции синглетного кислорода из объема растворов йода в этих растворителях, или, точнее, его сложно было заметить вследствие низкой эффективности генерации синглетного кислорода даже на основной линии с $\lambda_m = 1274$ nm по сравнению с раствором йода в CCl_4 .

По-видимому, следует еще раз отметить существенное различие в спектрах поглощения растворов йода в различных растворителях (рис. 5), наблюдаемое вследствие образования комплексов йода с растворителями, что уже многократно отмечалось ранее [29–31]. В этих комплексах йод выступает в качестве акцептора, а молекулы растворителя в качестве донора.

Поэтому те особенности, что наблюдаются в спектре люминесценции синглетного кислорода из раствора йода в тетрагидрофуране, не должны в обязательном порядке наблюдаться из раствора йода в других растворителях вследствие различной специфики комплексов йода в разных растворителях.

Заключение

В результате выполненного исследования влияния молекулярного йода на спектральные свойства люминесценции синглетного кислорода, наблюдаемого с применением красителя бенгальского розового и йода в качестве фотосенсибилизаторов, показано, что применение этого красителя и молекулярного йода для генерации синглетного кислорода демонстрирует все основные закономерности, которые были получены с другими фотосенсибилизаторами. Кроме того, показано, что формирование сателлита на $\lambda_m = 1372$ nm, индуцированного колебаниями C–I-связи, наблюдается только в тетрагидрофуране, и оно не было замечено в других исследованных растворителях.

Не наблюдалась и люминесценция из возбужденного состояния атомарного йода на переходе $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ из объема раствора в CCl_4 , которая отчетливо регистрировалась в работе [10] в замороженной твердофазной аргоновой матрице.

Несмотря на относительно узкий диапазон проведенных исследований и не очень большой объем полученных результатов, эти результаты все же могут оказаться в какой-то мере полезными для более качественного понимания механизма образования структуры спектра люминесценции синглетного кислорода, индуцированного взаимодействием с внешним окружением, и, в частности, с растворителем и йодсодержащими фотосенсибилизаторами.

В заключение авторы считают своим приятным долгом отметить, что представленные исследования явились прямым продолжением инициированных А.А. Красновским мл. исследований по регистрации стоковых компонент в спектре люминесценции синглетного кислорода, вследствие чего выражают ему свою признательность и благодарность.

Представленная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 14-02-00851а).

Список литературы

- [1] *Kиселев В.М., Багров И.В.* // Опт. и спектр. 2017. Т. 123. № 4. С. 125.
- [2] *Chou P.T., Khan A.U.* // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 103. N 4. P. 281.
- [3] *Nissen M.K., Wilson S.M., Thewalt M.L.W.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69(16). P. 2423.
- [4] *Mohan Jag* Organic Spectroscopy: Principles and Application. Alpha Science International, Ltd; 2nd edition. 2004.
- [5] *De Maine P.A.D.* // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 1091; Ibid. 1957. V. 26. P. 1192.
- [6] *Keefer R.M., Allen T.L.* // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. P. 1059.
- [7] *Strong R.L., Rand S.J., Britt J.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82(19). P. 5053.
- [8] *Bühler R.E., Ebert M.* // Nature. 1967. V. 214. P. 1220.
- [9] *Olmsted III J., Karal G.* // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94(10). P. 3305.
- [10] *Bühling R., Becker A.C., Minaev B.F., Seranski K., Schurath U.* // Chem. Phys. 1990. V. 142. P. 445.
- [11] *Багров И.В., Белоусова И.М., Ермаков А.В., Киселев В.М. и др.* // Опт. и спектр. 2009. Т. 106. № 4. С. 570.
- [12] *Robertson C.C., Perutz R.N., Brammer L., Hunter C.A.* // Chem. Sci. 2014. V. 5. P. 4179.
- [13] *Xue Pang, Wei Jun Jin.* // New J. Chem. 2015. V. 39. P. 5477.
- [14] *Yusubov M.S., Zhdankin V.V.* // Resource-Efficient Technologies. 2015. V. 1. P. 49.
- [15] *Bulfield D., Huber S.M.* // Chemistry A European J. 2016. V. 22. N 41. P. 14434.
- [16] *Breugst M., Detmar E., von der Heiden D.* // ACS Catal. 2016. V. 6(5). P. 3203.
- [17] *Benz S., López-Andarias J., Mareda J., Sakai N., Matile S.* // Angewandte Chem. 2017. V. 56. N 3. P. 812.
- [18] *Minaev B.F.* // J. Molecular Structure (Theochem). 1989. V. 183. P. 207.
- [19] *Minaev B.F., Lunella S., Kobzev G.I.* // J. Molecular Structure (Theochem). 1993. V. 284. P. 1–9.
- [20] *Разумовский С.Д.* Кислород — элементарные формы и свойства. М.: Химия, 1979.
- [21] *Schweitzer C., Schmidt R.* // Chem. Rev. 2003. V. 103(5). P. 1685.
- [22] *Derwent R.G., Thrush B.A.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2: Molecular and Chem. Phys. 1972. V. 68. P. 720.
- [23] *Derwent R.G., Thrush B.A.* // Farad. Discuss. Chem. Soc. 1972. V. 53. P. 162.
- [24] *McDermott W.E., Pchelkin N.R., Benard D.J., Bousek R.R.* // Appl. Phys. Lett. 1978. V. 32. P. 469.
- [25] *Benard D.J., McDermott W.C., Pchelkin N.R., Bousek R.R.* // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 34. P. 40.
- [26] *Багров И.В., Белоусова И.М., Киселев В.М., Кисляков И.М., Соснов Е.Н.* // Опт. и спектр. 2012. Т. 113. № 1. С. 59.
- [27] *Багров И.В., Киселев В.М., Кисляков И.М., Соснов Е.Н.* // Опт. и спектр. 2014. Т. 116. № 4. С. 609.
- [28] *Киселев В.М., Кисляков И.М., Багров И.В.* // Опт. и спектр. 2016. Т. 120. № 6. С. 916.
- [29] *Walker II L.A., Pullen S., Donovan B., Sension R.J.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 242. N 1–2. P. 177.
- [30] *Liu Z.-B., Tian J.-G., Zang W.-P. et al.* // Optics Lett. 2004. V. 29. N 10. P. 1099.
- [31] *Refat M.S., El-Didamony A.M., Grabchev I.* // Spectrochim. Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2007. V. 67. N 1. P. 58.