

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Б. ЕВСТИГНЕЕВ и А. А. КРАСНОВСКИЙ

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ФТАЛОЦИАНИНА МАГНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 10 IV 1947)

Близкие по своей структуре к порфиринам фталоцианины и в особенности комплексное соединение с магнием представляют интерес как более простые модели ряда порфириновых производных, сенсibiliзирующих и катализирующих многие биохимические процессы.

Спектры поглощения магниевого комплекса, в числе других металлических производных, измеряли Линстед и сотр. (^{1,2}), давшие положение максимумов полос поглощения и величины логарифмов коэффициентов погашения в α -хлорнафталиновом растворе.

Однако приведенные ими данные не могут считаться достоверными, так как из результатов наших исследований очевидно, что эти авторы работали с веществом, имевшим заметную примесь фталоцианина без металла, искажившую действительный вид спектра.

Мы имели в своем распоряжении магниевое соединение фталоцианина, синтезированного по Линстеду и Лове (³) действием металлического магния на фталонитрил, перекристаллизованное из пиридина.

В этом случае кристаллизуется дигидрат $(C_8H_4N_2)_4Mg \cdot 2H_2O$ с мол. весом 572,5. Кристаллический продукт содержал все же некоторое количество фталоцианина без металла, от которого нельзя было освободиться даже возгонкой в вакууме.

Магниевый комплекс, свободный от примесей, можно было получить при использовании свойства фталоцианина без металла не растворяться на холоду в таких растворителях, как ацетон, спирт и эфир.

Небольшое количество кристаллического порошка взбалтывалось на холоду с одним из указанных растворителей (обычно ацетоном) до появления интенсивной окраски. Нерастворившийся остаток отфильтровывался. Содержащийся в фильтрате фталоцианин магния получался при выпаривании ацетона на водяной бане.

Без тщательного удаления примеси свободного фталоцианина получалась ошибочная картина отношения исследуемого соединения к растворителям. Так как фталоцианин без металла лучше, чем магниевый комплекс, растворяется в гидрофобных растворителях (бензол, α -бромнафталин и т. п.) и несравненно хуже в растворителях типа ацетона, спирта, эфира и т. д., то при обработке первыми в раствор переходил в основном фталоцианин без металла, имеющий две сильные полосы поглощения в красной части спектра, а при обработке гидрофильными растворителями только магниевый комплекс, имеющий одну сильную полосу поглощения в указанной области спектра.

В случае применения веществ, растворяющих оба соединения (например скипидар), или использования порошка, имеющего малое содержание примеси чистого фталоцианина, при обработке гидрофобны-

ми растворителями, получается спектр, обладающий тремя полосами в участке 700—650 м μ , что, очевидно, и имело место в указанной работе Линстеда и сотр.

Малая растворимость исследуемого соединения, не превышающая порядка 10^{-5} М/л почти во всех растворителях, явилась затруднением при приготовлении растворов известной концентрации или определении последней для уже приготовленного раствора.

Отвешивание малой навески на микровесах не приводило к желаемым результатам, так как растворение шло медленно, требовало длительного нагревания, с трудом доходило до конца, что вызывало сомнение в неизменяемости веществ в процессе растворения.

Для определения концентрации растворов в низкокипящих растворителях нами было использовано свойство фталоцианина магния легко растворяться в концентрированной H_2SO_4 и давать резкую полосу поглощения с максимумом 838 м μ и молекулярным коэффициентом

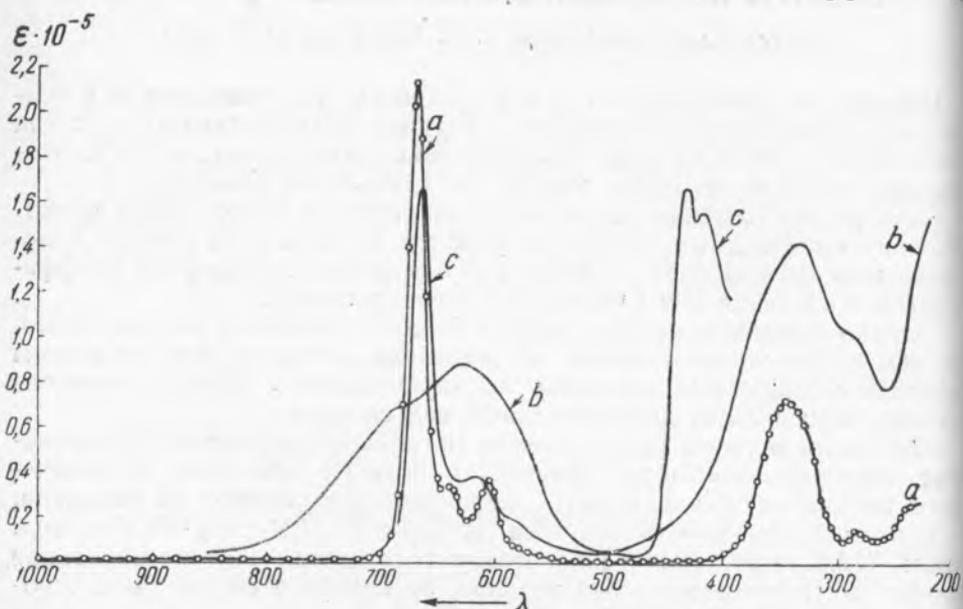


Рис. 1

погашения $\epsilon = 1,1 \cdot 10^5$. Магниевый комплекс при этом разрушается превращаясь во фталоцианин без металла.

Точно отмеренное количество исследуемого раствора выпаривалось до полного удаления растворителя. К остатку добавлялось измеренное количество H_2SO_4 и после растворения измерялся коэффициент погашения $\epsilon_{838 \text{ м}\mu}^1 \text{ см} = \lg \frac{I_0}{I}$.

Концентрация C в мг фталоцианина Mg на 1 л определялась из выражения $C = 5,0 \frac{b}{a} \epsilon_{838 \text{ м}\mu}^1 \text{ см}$ (полученного из экспериментальных данных)

где a — мл исследуемого раствора, b — мл H_2SO_4 .

В случае растворителей, кипящих при более высокой температуре (например пиридин), выпаривание не производилось во избежание возможного разрушения соединения, а приготавливался раствор путем растворения остатка от выпаренного измеренного объема ацетонового раствора известной концентрации.

* Измерено нами в 95% H_2SO_4 .

Спектральные измерения были проведены с помощью кварцевого спектрофотометра Бекмана, модель DU, позволяющего снимать кривые поглощения в интервале от 1000 до 220 м μ . Исследуемые растворы помещались в кварцевые кюветы с толщиной слоя в 1000 см.

На рис. 1 приводятся: *a* — абсорбционная кривая раствора фталоцианина магния в этаноле, *b* — кривая поглощения твердой пленки этого соединения, нанесенной на кварцевую пластинку путем возгонки при пониженном давлении, *c* — кривая поглощения хлорофилла *a* в метаноле (по данным Гарриса, Цшейле⁽⁴⁾ и Маккиннея⁽⁵⁾),

Для кривых *a* и *c* поглощения выражено в величинах молекулярного коэффициента погашения, а для *b* в относительных величинах, так как толщина пленки не определялась.

Вид абсорбционных кривых фталоцианина Mg в других растворителях почти не отличается от кривой *a*.

Смещение положения основных максимумов поглощения в зависимости от растворителя можно видеть в табл. 1.

Таблица 1

Растворитель	Положение максимумов, м μ				
Ацетон	665	638	601	344	—
Этанол	668	640	605	344	283
Эфир серн.	666	638	601	344	—
Пиридин	673	647	608	349	—
Диоксан	666	638	602	344	—
Бензол	672	646	608	346	—
Толуол	672	646	609	346	—
Тетралин	672	646	609	347	—
α -бромнафталин	678	649	613	355	—
Твердая пленка	—	630	—	335	290

Кроме указанных, наблюдаются еще две очень слабые полосы, лежащие около 578—582 и 556—560 м μ .

В табл. 2 приведены измеренные нами молекулярные коэффициенты погашения ϵ , умноженные на 10^{-5} для фталоцианина магния, и для основных максимумов хлорофилла *a* в эфире по Маккиннею⁽⁵⁾.

Таблица 2

Растворитель	λ		ϵ		λ		ϵ	
Ацетон	665	1,89	638	0,31	601	0,37	344	0,71
Этанол	668	2,13	640	0,33	605	0,36	344	0,71
Эфир	666	2,36	638	0,28	601	0,35	344	0,61
Пиридин	673	1,93	647	0,32	608	0,37	349	0,65
Хлорофилл <i>a</i> в эфире	660	1,85	—	—	—	—	430	2,24

Из кривых и результатов измерений видно, что спектры поглощения фталоцианина магния и хлорофилла, обусловленные наличием в обоих случаях подобной системы конъюгированных связей в красной части спектра, весьма близки друг к другу как по положению главной полосы поглощения, так и по величине коэффициента погашения.

Этот факт и то, что фталоцианин магния обладает такой же огненно-красной флуоресценцией и хемолуминесценцией⁽⁶⁾, как и хлоро-

филл, подтверждают возможность рассмотрения его как более просто построенного аналога хлорофилла. Красновский и Брин установили также, что фталоцианин магния обладает подобным хлорофиллу фотосенсибилизирующим действием в твердой фазе (8) и растворе.

Следует также отметить смещение в коротковолновую сторону спектра поглощения твердой пленки по сравнению со спектром фталоцианина Mg в растворенном состоянии; подобное явление для кристаллического фиолетового наблюдалось Вартамяном (7).

Интерпретация полученных данных будет дана в другом месте. Приносим глубокую благодарность руководителю лаборатории фотобиохимии академику А. Н. Теренину за ценные указания и помощь в работе.

Лаборатория фотобиохимии
Института биохимии им. А. Н. Баха
Академии Наук СССР

Поступило
8 IV 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. S. Anderson, E. F. Bradbrook, A. H. Cook and R. P. Linstead, *J. Chem. Soc. London*, 1151 (1938). ² P. A. Barret, R. P. Linstead, F. G. Rundall and G. A. Tuey, *ibid.*, 1083 (1940). ³ R. P. Linstead and A. R. Lowe, *ibid.*, 1022 (1934). ⁴ D. G. Harris and E. P. Zscheile, *Bot. Gaz.*, **104**, 515 (1943). ⁵ G. Mackinney, *J. Biol. Chem.*, **132**, 91 (1940). ⁶ J. H. Helberger, *Naturwissensch.*, **26**, 316 (1938). ⁷ А. Г. Вартамян, *ЖФХ*, **20**, 1065 (1946). ⁸ А. А. Красновский и Г. П. Брин, *ДАН*, **53**, 447 (1946).