

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик А. Н. ТЕРЕНИН и А. В. КАРЯКИН

ФОТОПЕРЕНОС ПРОТОНА В ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

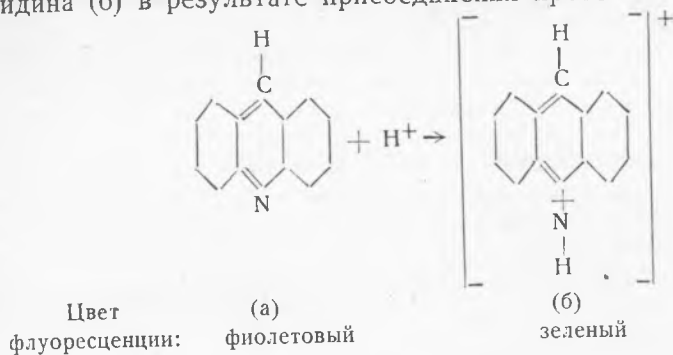
Обмен электронами между молекулами органических соединений сравнительно легко происходит под действием света на первичном этапе фотохимических окислительно-восстановительных процессов⁽¹⁾. Отщепление и перенос протона происходит, однако, в качестве следящего акта уже после действия света, как было ясно показано работами Льюиса с сотрудниками⁽²⁾.

При спектральных исследованиях междумолекулярных соединений, образованных водородными связями, мы попытались обнаружить возможность переноса протона между органическими соединениями прямым действием света. Было с самого начала очевидно, что отщепление „лабильного“ протона от кислотной молекулы, находящейся в изолированном состоянии, например в вакууме, потребует больших фотонов, соответствующих весьма коротким ультрафиолетовым длинам волн. Искомый эффект мог бы быть наблюден в обычной спектральной области в том случае, если бы имела место частичная компенсация требующейся энергии непосредственно в самом акте поглощения света. Последующее выделение добавочной энергии, как, например, энергии сольватации протона, не может войти в баланс энергии, если оно совершается после завершения акта поглощения. Поэтому мы исследовали „сопряженные“ системы, состоящие из молекул кислотного и основного типа, соединенные сильной водородной связью, для которых протон в некоторой мере принадлежит одновременно обоим партнерам взаимодействия. Относительные „силы“ кислоты и основания должны быть, однако, выбраны таким образом, чтобы перенос протона между ними не давал бы в результате нейтрализации прочных солеобразных соединений. С таким „лабильным“ состоянием протона мы встретились раньше при исследовании индикаторов кислотности (фенолфталеина, розоловой кислоты) в твердых органических растворителях⁽³⁾.

В настоящей работе мы использовали, однако, для обнаружения переноса протона не цветные индикаторы кислотности, а флуоресцентные индикаторы кислотности и, кроме того, применили вакуумную технику.

В качестве флуоресцентного индикатора, резко изменяющего цвет флуоресценции при отщеплении или присоединении протона, мы взяли акридин, который, как известно, меняет в водном растворе свою нормальную фиолетовую флуоресценцию на зеленую при подкислении раствора. Это изменение связано с превращением нейтральной моле-

кулы акридина (а), обладающей основными свойствами, в катион акридина (б) в результате присоединения протона:



Спектр поглощения катиона (б) также отличается от спектра нейтральной молекулы (а) появлением широкой полосы поглощения, смещенной в сторону более длинных волн⁽⁴⁾.

В качестве доноров протона мы использовали кристаллические органические кислоты, достаточно легко испаряющиеся и сублимирующиеся в вакууме без разложения, как, например, щавелевая кислота, янтарная кислота, терефталевая кислота и др. Некоторые опыты были проведены с бензойной и салициловой кислотами, однако, их собственная яркая флуоресценция мешала наблюдениям. Константы диссоциации этих кислот составляют: для щавелевой $3,8 \cdot 10^{-2}$, янтарной $7,36 \cdot 10^{-4}$, терефталевой $3,1 \cdot 10^{-4}$. Эти постоянные, полученные для водных растворов, могут служить лишь ориентировочными данными для оценки относительных значений энергии, требующихся для отщепления протона от кислот в использованных нами условиях.

Оба компонента взаимодействия, т. е. акридин и кислота, наносились в виде молекулярной смеси путем сублимации в вакууме на охлаждаемый жидким воздухом отросток кварцевого сосуда, описанного ранее⁽⁵⁾. В некоторых опытах такой смешанный слой наносился при комнатной температуре.

Все три органические кислоты, упомянутые выше, начинают поглощать ультрафиолетовый свет только с 300 м μ и могут рассматриваться как практически прозрачные в спектральной области от 300 до 450 м μ , где лежат первые максимумы поглощения молекулы акридина (а) и ее катиона (б). Флуоресценция их возбуждалась ультрафиолетовым светом от ртутной лампы высокого давления, фильтрованным через черное увиолевое стекло Шотта, пропускавшее группу ртутных спектральных линий у 366 м μ .

Фиолетовый свет флуоресценции акридина, сублимированного в виде тонкого слоя, вызван интенсивным максимумом испускания, лежащим у 450 м μ (при комнатной температуре). Для получения спектра молекул акридина, изолированных друг от друга, акридин напылялся совместно с карбамидом (мочевина) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, который служил в данном случае в качестве инертного разбавителя. Максимум полосы флуоресценции, достаточно отчетливо выраженный, лежит при длине волны в 510 м μ при температуре жидкого воздуха. Такое же положение максимум имеет место для замороженного раствора акридина в четыреххлористом углероде.

Для получения спектра акридина, присоединившего протон, т. е. катиона акридина (б), был специально приготовлен солянокислый акридин, который напылялся вместе с щавелевой кислотой как средой, инертной для данного иона. Солянокислый акридин, т. е. катион (б), имеет зеленую флуоресценцию с максимумом, лежащим у 550 м μ при температуре жидкого воздуха.

При проведении совместного напыления акридина и щавелевой кислоты как донора протона получается первоначально яркая фиолетовая флуоресценция, принадлежащая нейтральной молекуле акридина (а). Через 1—2 сек. цвет флуоресценции изменялся на зеленый, соответствующий по положению максимума катиону акридина. Следовательно, достаточно было сравнительно небольшого термического воздействия, чтобы протон от щавелевой кислоты перешел к основанию — акридину. Длинноволновая ультрафиолетовая радиация, применявшаяся для возбуждения флуоресценции, как показали опыты, не является активной в данной смеси. Однако достаточно было осветить одно место флуоресцирующего зеленым светом слоя полной ультрафиолетовой радиацией ртутной лампы, включающей более короткие длины волн, как в этом месте зеленая флуоресценция изменялась на голубую с максимумом, характерным для нейтральной молекулы акридина. При стоянии в темноте первоначальная зеленая флуоресценция восстанавливается и то же явление может быть повторено много раз. На рис. 1 приведены спектральные кривые флуоресценции такой смеси акридина с щавелевой кислотой до освещения коротким ультрафиолетовым светом и после освещения. Положение максимумов не оставляет сомнений в том, что до освещения мы имели дело с катионом акридина, а после освещения с нейтральной молекулой, получившейся в результате отщепления протона от катиона акридина.

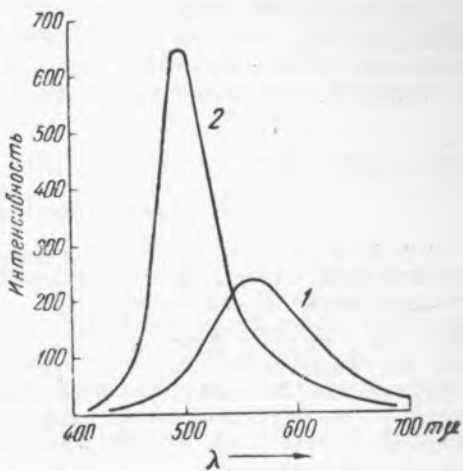
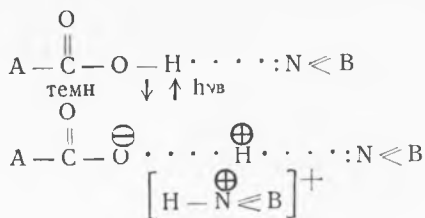


Рис. 1. Спектр флуоресценции акридина в щавелевой кислоте при -180°C . 1 — до освещения коротким ультрафиолетовым светом, 2 — после освещения. Масштаб кривой 2 уменьшен в 200 раз по сравнению с кривой 1

Из многочисленных опытов такого рода, произведенных с другими кислотами, однозначно следует такой механизм наблюдаемой нами фотореакции:



Поглощение фотона $h\nu_{\text{в}}$ ультрафиолетового света в коротковолновом максимуме поглощения (около 250 мμ) катиона акридина (б) вызвало активацию группы N—H и осуществило отщепление от нее „лабильного“ протона с переносом его к близлежащему аниону кислоты, образовавшемуся при *термической* реакции переноса протона от нейтральной молекулы кислоты к нейтральной молекуле акридина. Это явление может быть названо „сопряженной преддиссоциацией“ с одновременным участием двух партнеров: одного — отщепляющего протон под действием света и другого — немедленно его акцептирующего. Энергетическое сопряжение обоих партнеров следует из того

наблюдения, что для системы терефталевая кислота + акридин даже сравнительно малые фотоны, поглощаемые в первом максимуме катиона акридина (около 360 м μ), достаточны для фотопереноса протона. Терефталевая кислота в наших условиях должна, очевидно, обладать большим сродством к протону, чем щавелевая. Янтарная кислота занимает промежуточное положение.

Следует отметить, что сами эти кислоты не обладают флуоресценцией, сколько-нибудь сравнимой по интенсивности с флуоресценцией акридина и его катиона.

Наблюденная нами обратимая фотореакция переноса протона, совершающаяся против термодинамического потенциала от катиона акридина аниону кислоты, как показали наши опыты, не может быть достигнута локальным нагревом слоя.

Поступило
30 V 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, изд. АН СССР, 1947. ² G. N. Lewis and D. Lipkin, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2801 (1942); G. N. Lewis and Bigeleisen, *ibid.*, **65**, 1144, 2419, 2424 (1943). ³ А. Н. Теренин и Н. Г. Ярославский, Изв. АН СССР, сер. физ., **9**, 305 (1945). ⁴ D. Radulescu и G. Ostrogowich, Ber. Chem. Ges., **64**, 2233 (1931); B. Charlampowiczowa и L. Marchlewski, Bull. Int. Acad. Polon. Sci. Lettr. (A), 376 (1930). ⁵ А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, сер. хим., № 1, 59 (1940); А. Н. Теренин, Яковкин и Волобуев, Уч. зап. ЛГУ, № 89, серия физич. наук, в. 7, 3 (1941); А. Теренин, Acta Phys. Chim., **12**, 617 (1940); **13**, 1 (1940); **14**, 566 (1941).