

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Б. ЕВСТИГНЕЕВ и А. А. КРАСНОВСКИЙ

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ФТАЛОЦИАНИНОВ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 15 VII 1947)

Спектры поглощения фталоцианинов, близких по строению к порфиринам, представляют значительный интерес, так как эти соединения можно рассматривать как более простые модели многих биологически важных систем.

Ранее нами были измерены спектры поглощения магниевого фталоцианина, являющегося аналогом хлорофилла (1). В настоящей работе исследуются спектры поглощения фталоцианина без металла и его медного комплекса.

Поглощение этих веществ в видимой части спектра описано английскими исследователями (2). Однако приведенные авторами величины коэффициентов погашения в α -хлорналфталине мы склонны считать заниженными, так как способ приготовления растворов известной концентрации (растворение малой навески в органическом растворителе) не может привести к правильному результату из-за трудной растворимости фталоцианина и возможности образования коллоидов в процессе растворения. Поглощение в ультрафиолете и близкой инфракрасной части спектра не измерялось этими исследователями вообще.

Фталоцианин без металла, исследованный нами, был получен из магниевого соединения путем растворения последнего в концентрированной H_2SO_4 с последующим разбавлением водой и тщательным промыванием полученного осадка. Фталоцианин меди был синтезирован по Денту и Линстеду (3) из фталонитрила и металлической меди в хинолиновой среде и после промывки перекристаллизован из хинолина.

Воднорастворимый сульфированный фталоцианин меди был получен из технического образца многократным переосаждением соляной кислотой.

Трудно растворимые почти во всех органических растворителях фталоцианины легко растворяются на холоду в крепкой серной кислоте. Это позволяет воспользоваться серной кислотой для определения концентрации растворов фталоцианинов в органических растворителях с не слишком высокой температурой кипения (4).

Исследованные фталоцианины неодинаково устойчивы по отношению к серной кислоте. Медное соединение является весьма устойчивым, и его растворы в крепкой H_2SO_4 могут сохраняться продолжительное время без изменения. Фталоцианин без металла разрушается довольно быстро и тем скорее, чем больше воды содержит серная кислота. В наших опытах в 95–96% H_2SO_4 в течение часа разрушалось 3–4% находящегося в растворе фталоцианина.

Растворы фталоцианинов для измерений в H_2SO_4 готовились путем растворения навески вещества 0,2–0,3 мг, взятой на микро-

весах с точностью до 0,01—0,02 мг, в определенном объеме H_2SO_4 (95—96%) и тотчас же фотометрировались на спектрофотометре Бекмана (модель DU).

Растворы в органических растворителях готовились путем взбалтывания некоторого количества фталоцианина с растворителем на холоду с последующим фильтрованием. Концентрация их определялась через серную кислоту.

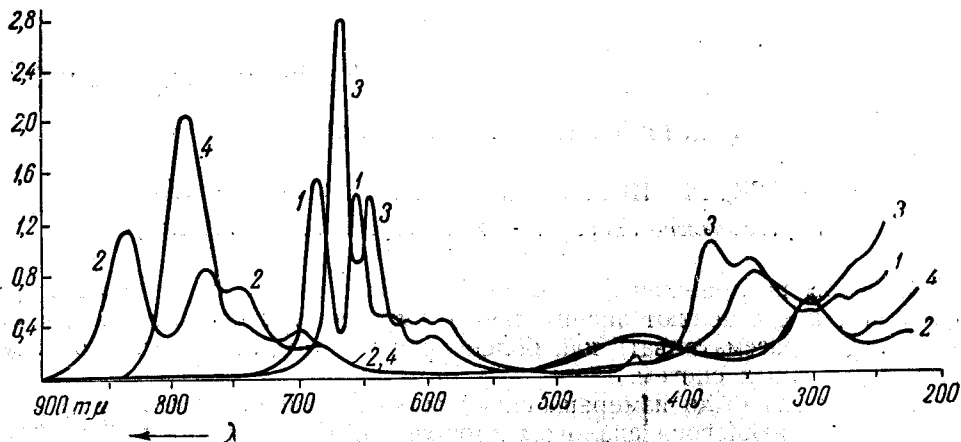


Рис. 1. Фталоцианин без металла: 1 — в диоксане, 2 — в H_2SO_4 . Фталоцианин меди: 3 — в диоксане, 4 — в H_2SO_4 .

Водный раствор сульфированного фталоцианина был получен путем прямого растворения навески вещества в мерной колбе.

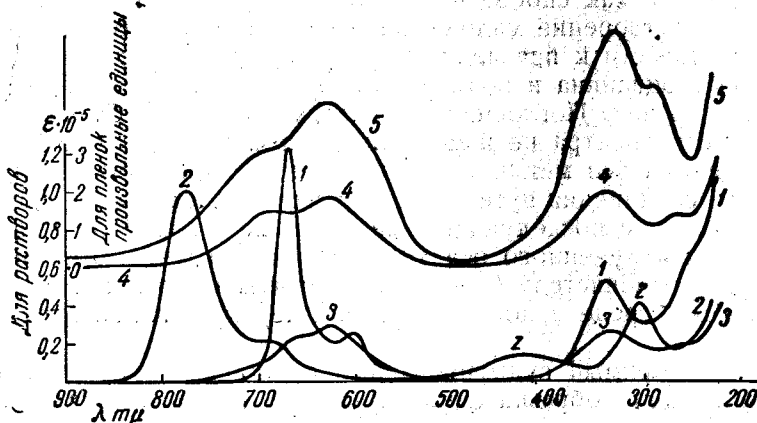


Рис. 2. Сульфированный фталоцианин меди: 1 — в метаноле, 2 — в H_2SO_4 , 3 — в воде, 4 — фталоцианин меди, пленка на кварце, 5 — фталоцианин без металла, пленка на кварце

На рис. 1 приведены кривые поглощения фталоцианина без металла и медного комплекса в диоксане и H_2SO_4 , на рис. 2 — сульфированного фталоцианина Cu в метиловом спирте, воде и H_2SO_4 , и твердых пленок фталоцианинов на кварце, нанесенных возгонкой в вакууме.

В табл. 1 даны молекулярные коэффициенты погашения ϵ (умноженные на 10^{-5}) в основных максимумах кривых.

Сравнивая спектры каждого соединения в органическом растворителе и серной кислоте, можно видеть, что, несмотря на значительное уменьшение абсолютной величины коэффициента погашения и расширение полос в H_2SO_4 , система полос поглощения в обоих случаях

Фталоцианин без металла				Фталоцианин меди				Сульфированный фталоцианин меди					
в диоксиде		в H ₂ SO ₄		в диоксиде		в H ₂ SO		в метаноле		в H ₂ SO ₄		в воде	
λ	ε	λ	ε	λ	ε	λ	ε	λ	ε	λ	ε	λ	ε
688	1,5	838	1,14	670	2,8	791	2,02	670	1,22	775	1,03	628	0,30
655	1,4	773	0,83	648	1,4	748	0,41	603	0,27	688	0,22	335	0,26
636	0,46	745	0,65	615	0,4	698	0,35	343	0,53	425	0,14	265	0,20
629	0,44	690	0,23	605	0,43	440	0,27	—	—	305	0,43	—	—
595	0,29	440	0,23	436	0,14	305	0,57	—	—	—	—	—	—
344	0,78	305	0,55	375	1,0	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	347	0,86	—	—	—	—	—	—	—	—

подобна, что говорит о неизменяемости основного хромофора — системы конъюгированных связей фталоцианина.

Однако все полосы в H₂SO₄ сильно сдвинуты в длинноволновую часть спектра. Внешне это выражается в исчезновении обычно синего цвета фталоцианина и появлении желто-зеленой окраски. Основные полосы поглощения, лежащие при органическом растворителе в красной части спектра, уходят почти целиком в невидимую инфракрасную

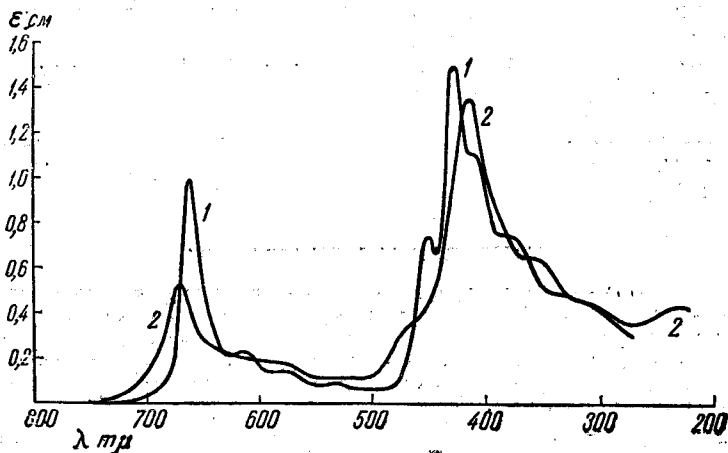


Рис. 3. Хлорофилл а + b: 1 — в этиловом эфире, 2 — в H₂SO₄

область, а в сине-фиолетовой области появляется заметная полоса обуславливающая желтый оттенок. Подобное явление наблюдалось рядом исследователей⁽⁴⁾ для других красителей, содержащих в хромофорной системе конъюгированных связей азот (=N—). Было найдено, что батохромный эффект является следствием присоединения протона или другой кислоты (в смысле Льюиса) к азоту хромофорной системы этих красителей, тогда как присоединение кислоты к азоту боковых аминогрупп вызывало гипсохромию.

Следует думать, что в случае фталоцианинов протон присоединяется к атомам азота, включенным в 18-членную систему конъюгированных связей, а не к атомам азота пиррольных ядер.

Об этом говорят также данные, полученные Барретом и др.⁽²⁾ по окраске сернокислотных растворов тетрабензпорфирина и тетрабенз-азпорфиринов.

Порфирины, имеющие вместо азотных метиновые мостики, связывающие пиррольные кольца, не меняют свою зеленую окраску при растворении в H₂SO₄.

Только три- и ди-азпорфирины, т. е. соединения, в которых две или три метиновых группы замещены на азот, дают растворы с окрас-

кой, которую авторы называют бурой. К сожалению, эти авторы не измеряли поглощения, но по аналогии с фталоцианинами можно предполагать, что изменение окраски имеет одинаковую причину в обоих случаях.

На рис. 3 приводятся кривые поглощения хлорофилла (a + b) в эфире и в концентрированной H_2SO_4 .

Наблюдаемое изменение в расположении полос поглощения не носит характера, который позволил бы заключить о явном батохромном эффекте.

Молекула хлорофилла достаточно лабильна, и растворение в крепкой серной кислоте может вызвать изменение в ее строении. Однако отсутствие и здесь сильного батохромного эффекта свидетельствует о том, что этот эффект не связан с присоединением протона к атомам азота пиррольных колец.

Вид кривой поглощения водного раствора сульфированного фталоцианина резко отличается от вида подобной кривой в спирте как по положению, так по величине полос поглощения и весьма похож на кривые поглощения твердых пленок фталоцианина, приведенных на том же рисунке.

Причиной размазывания и понижения полос, вероятно, является взаимодействие молекул красителя с полярными молекулами растворителя в случае водных растворов и молекул фталоцианина между собой в случае твердых пленок.

Приносим глубокую благодарность акад. А. Н. Теренину за ценные указания и помощь в работе.

Институт биохимии
им. А. Н. Баха
Академии Наук - СССР

Поступило
15 VII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Б. Евстигнеев и А. А. Красновский, ДАН, 58, № 3 (1947). ² J. Anderson et al., J. Chem. Soc. L., 1151 (1938); P. A. Barret, R. P. Linstead et al., *ibid.*, 1083 (1940). ³ C. E. Dent and R. P. Linstead, *ibid.*, 1027 (1934). ⁴ G. N. Lewis and J. Biegeleisen, J. Am. Chem. Soc., 65, 1144 (1943); G. Schwarzenbach and L. Michaelis, *ibid.*, 60, 1667 (1938); L. Michaelis and S. Granick, *ibid.*, 63, 1636 (1941).