Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. СИДОРОВ и академик А. Н. ТЕРЕНИН

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ФТАЛОЦИАНИНОВ И ДЕЙСТВИЕ НА НИХ ГАЗООБРАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В работах лаборатории фотобиохимии Института биохимии АН СССР ([1]) была обнаружена высокая чувствительность видимого спектра поглощения и флуоресценции хлорофилла и его аналога фталоцианина магния к присутствию в углеводородном растворителе следов воды, спирта и других полярных молекул, могущих присоединяться координационно к центральному атому металла этих пигментов *. В связи с этим возникла задача выяснения характера и деталей такого межмолекулярного взаимодействия при помощи колебательных спектров в инфракрасной области. С самого начала было ясно, что методика и. к. спектров не позволит иметь дело с теми низкими концентрациями пигментов и аддендов в растворах, которые достаточны для наблюдения указанных выше эффектов в видимой области. Поэтому мы обратились к спектрам твердых, т. е. заведомо микрокристаллических, слоев пигментов. Оказалось, что для слоев фталоцианинов, несмотря на их микрокристаллическую структуру, имеет место, как показано ниже, сорбция аддендов во всем объема слоя.

Фталоцианины (ф-ны) железа и кобальта были синтезированы у нас по Линстеду ([3]) **, ф-ны магния, цинка и меди, а также ф-н без металла были изготовлены в Институте полупродуктов и красителей. Перед употреблением ф-ны подвергались очистке путем фракционной возгонки в вакууме (при 10^{-4} мм рт. ст.). Чистота пигментов следовала из совпадения спектров поглощения их растворов в видимой области с опубликованными спектрами. Для ф-на Cu и без металла полученные нами и. к. спектры совпадали со спектрами, описанными другими исследователями ([5]).

Для получения и. к. спектров ф-ны наносились в виде тонких (0,01 мм) слоев на сильвиновые пластинки сублимированием в вакууме при 400—450°. После первой съемки спектра слои ф-нов приводились в соприкосновение с парами адденда, и спустя 15—20 час. снова производилась съемка спектра. Получение слоев ф-нов и все операции с ними (съемка спектров, обработка образцов парами различных аддендов) производились в вакуумных условиях в стеклянной кювете с сильвиновыми окошками. Спектральные измерения производились на однолучевом и. к. спектрометре ИКС-11 с призмами NaCl и LiF.

На схематической диаграмме (рис. 1) изображены спектры сублимированных слоев фталоцианинов в вакуумных условиях (первые шесть спектров снизу). Как видно из рисунков, спектры всех ф-нов имеют общие полосы поглощения, положение которых незначительно меняется при переходе от одного ф-на к другому. При этом можно заметить для отдельных полос последовательное смещение в сторону бо́льших частот в ряду: ф-н магния — ф-н цинка — ф-н меди — ф-н железа — ф-н кобальта. Спектр ф-на без металла значительно отличается от спектров ф-нов с металлами наличием узкой полосы поглощения связи NH 3298 $см^{-1}$ и рядом других особенностей (рис. 1). Это показывает, что при образовании комплекса ф-на с каким-либо металлом вся система

* Это явление было независимо обнаружено для хлорофилла за рубежом, где ему была дана неправильная интерпретация ([2]).

** Мы приносим В. В. Зелинскому глубокую благодарность за проведение синтеза этих пигментов.

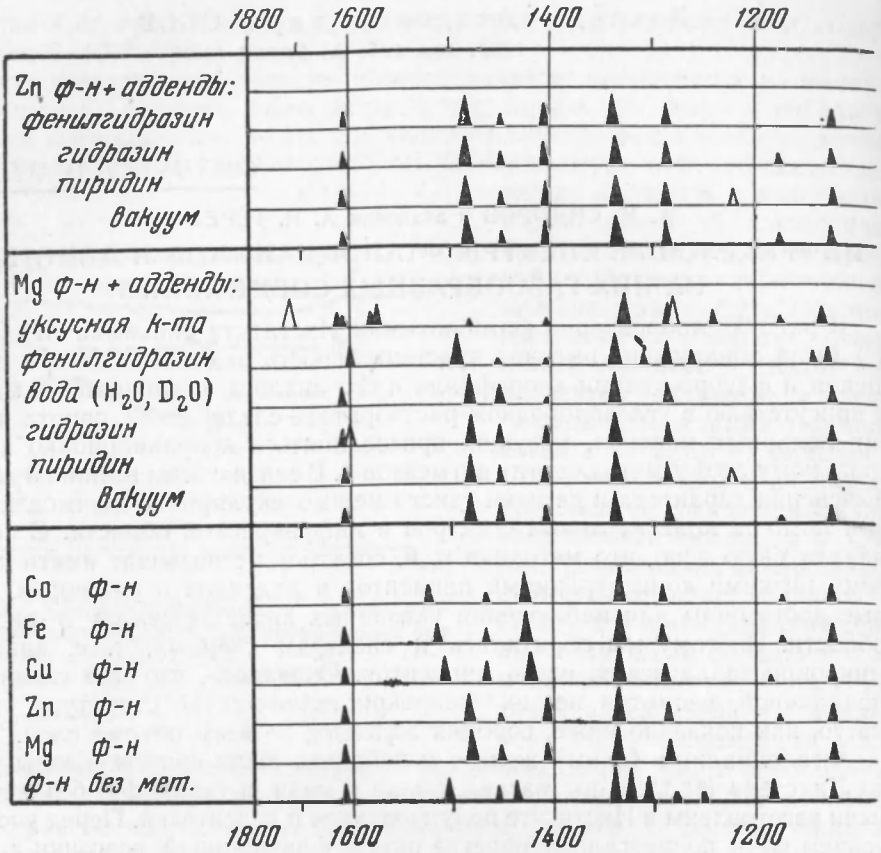
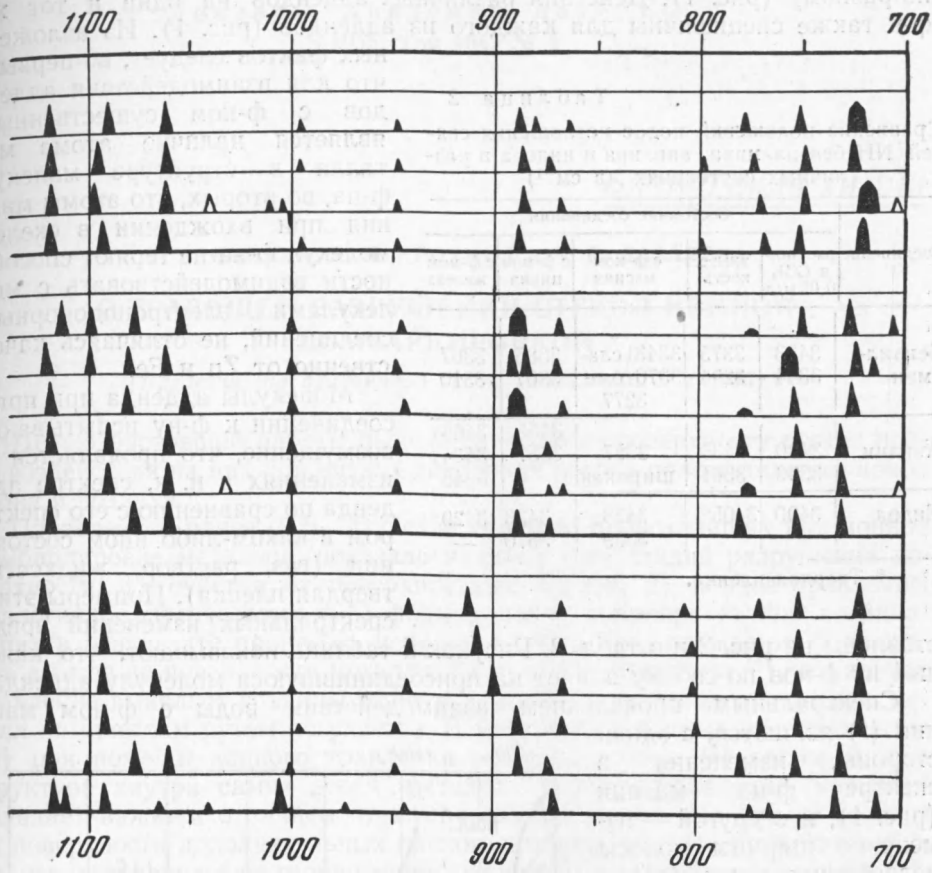


Рис. 1. Сводная диаграмма и. к. спектров сублимированных слоев фтало

сопряженных связей молекулы ф-на испытывает значительное возмущение, которое сравнительно мало зависит от природы металла. Тем не менее, различия в спектрах ф-нов различных металлов указывают на специфические особенности влияния каждого из металлов на весь скелет молекулы ф-на.

Критерием наличия взаимодействия ф-нов с парами адденда являлись изменения в спектрах ф-нов и появление в этих спектрах полос поглощения адденда, отличных по положению и форме от полос поглощения адденда в парообразном или жидком состоянии. В качестве аддендов нами был исследован ряд соединений, обладающих свойствами доноров водорода или оснований. В табл. 1 знак + означает, что ф-н и адденд взаимодействуют друг с другом; знак — означает отсутствие взаимодействия. В той же таблице приведено давление паров аддендов, находящихся в кювете с образцами ф-нов во время опытов. Диаграмма рис. 1 иллюстрирует для некоторых случаев проявление взаимодействия ф-нов с парами аддендов в и. к. спектрах слоев ф-нов. Это взаимодействие приводит к смещению полос поглощения ф-нов по сравнению с полосами исходных образцов (до соприкосновения с парами адденда), что свидетельствует о возмущении всей системы сопряженных связей молекулы ф-на. При этом можно утверждать, что присоединение молекул адденда к молекулам ф-на происходит не только на поверхности сублимированного слоя, но и во всей его толщине, так как практически не остается никакого следа несмещенных полос, соответствующих исходному ф-ну.

Во всех случаях изменения, происходящие при взаимодействии слоев ф-нов с парами аддендов, обратимы: после откачки кюветы с образцом при 200—250° в течение 2—3 час. спектр образца практически совпадает



цианинов в вакууме и при воздействии паров различных соединений ($см^{-1}$)

со спектром исходного образца. Исключение составляет ф-н цинка при его взаимодействии с фенилгидразином, анилином и бензиламином. При 20° из ф-на цинка удалить эти адденды не удается, при повышении же температуры ф-н цинка, повидимому, вступает в необратимое химическое взаимодействие с перечисленными соединениями, приводящее к дальнейшим изменениям в спектре ф-на цинка, отличным от тех изменений, которые происходят в спектре ф-на цинка в присутствии этих аддендов при 20°.

Табл. 1 показывает, что ф-н без металла не вступает во взаимодействие ни с одним из исследованных соединений. Из комплексов ф-на с металлами взаимодействуют с аддендами ф-ны магния, цинка и железа. При этом различные ф-ны ведут себя с одним и тем же аддендом

Таблица 1

Адденды	Фталоцианины						Давление паров (мм рт. ст.)
	без мет.	Mg	Zn	Cu	Fe	Co	
Вода (обычная и тяжелая)	—	+	+	—	—	—	10—15
Сероводород	—	—					200
Гидразин	—	+	+	—		—	5—10
Фенилгидразин	—	+	+				доли мм
Аммиак	—	—	—	—	—	—	200
Бензиламин	—	+	+	—	+	?	0,3
Анилин	—	+	+	—	+	?	0,2
Дифениламин	—	—	—	—	—	—	доли мм
Пиридин	—	+	+	—	+	—	10—15
Индол	—	+	+	—	+	—	доли мм
Кислород	—	—	—	—	—	—	250—500

по-разному (рис. 1). Действия различных аддендов на один и тот же ф-н также специфичны для каждого из аддендов (рис. 1). Из изложенных фактов следует, во-первых, что для взаимодействия аддендов с ф-ном существенным является наличие атома металла в структуре молекул ф-на, во-вторых, что атомы магния при вхождении в скелет молекул ф-на не теряют способности взаимодействовать с молекулами электронодонорных соединений, не отличаясь качественно от Zn и Fe.

Таблица 2

Сравнение положений полос поглощения связей NH бензиламина, анилина и индола в различных состояниях (в $см^{-1}$)

Соединение	Состояние соединения				
	раствор в CCl_4 0,02 м/л	жидкость	с ф-ном магния	с ф-ном цинка	с ф-ном железа
Бензиламин	3433 3344	3375 3294	3343) сла- 3370) бые 3277	3385 3307	3367 3310
Анилин	3490 3396	3435 3361	3357 широкая	3455 3357	3466) 3434) 3348
Индол	3490	3405*	3433 3359	3433 3370	3429 —

* Твердая пленка.

Молекулы адденда при присоединении к ф-ну испытывают возмущение, что проявляется в изменениях в и. к. спектре адденда по сравнению с его спектром в каком-либо ином состоянии (газ, раствор, жидкость, твердая пленка). Примеры этих спектральных изменений представлены на рис. 2 и в табл. 2. Рисунок и таблица показывают, что каждый из ф-нов по-своему влияет на присоединившуюся молекулу адденда.

Спектральным проявлением взаимодействия воды с ф-ном магния ([4]) являются, с одной стороны, изменения в спектре ф-на магния (рис. 1), и с другой — изменение ширины полосы поглощения воды (обычной и тяжелой): а именно ее сужение, и смещение этой полосы в сторону бо́льших частот по сравнению с полосой жидкой воды (рис. 2).

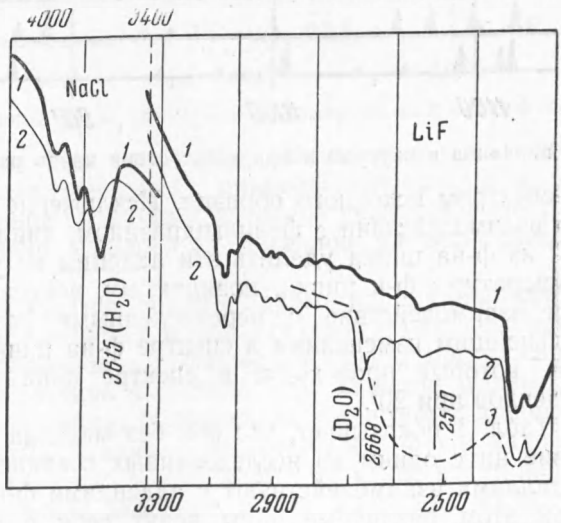


Рис. 2. И. к. спектры слоев фталоцианина магния: *1* — в парах H_2O, *2* — в парах D_2O, пунктирная кривая, *3* — поглощение жидкой D_2O, слой ~0,005 мм

Дальнейшая наша задача состоит в получении и. к. спектров адсорбированных молекул ф-нов для сопоставления результатов этого метода с данными о смещениях видимого спектра флуоресценции ф-на Mg, наблюдаемых при адсорбции газообразных соединений ([6]).

Поступило
4 VII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. В. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, А. А. Красновский, ДАН, 66, 1133 (1949); 70, 261 (1950); 74, 315 (1950); А. Н. Теренин, Фотохимия хлорофилла и фотосинтез, М., 1951. [2] R. Livingston, W. F. Watson, J. McArdle, J. Am. Chem. Soc., 71, 1542 (1949). [3] R. P. Linstead, J. Chem. Soc., London, 1934, p. 1016. [4] R. P. Linstead, Lowe, ibid., p. 1022. [5] C. G. Cannon, G. B. B. M. Sutherland, Spectrochimica Acta, 4, 373 (1951); J. E. Tyler, S. A. Ehrardt, Anal. Chem., 25, 390 (1953); D. N. Kendall, ibid., 25, 382 (1953). [6] В. Ф. Гачковский, ДАН, 73, 963 (1950).