

В. Ф. ГАЧКОВСКИЙ

ПЕРЕНОС ВОДОРОДА К МОЛЕКУЛЕ КИСЛОРОДА
БИНАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ ФТАЛОЦИАНИНА МАГНИЯ + O₂

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 14 VIII 1969)

Большая реакционная способность бинарного соединения фталоцианина магния + O₂ (кислородного комплекса фталоцианина магния PcMgO₂) была показана в адсорбированном его состоянии в вакуумных условиях опыта (1^a, ж, 3, 4). Следствием этой активности фталоцианина магния является обнаруженная темновая двустадийная окислительно-восстановительная реакция с водородсодержащими молекулами.

Первая быстро протекающая ее стадия, с изменением спектра флуоресценции 659 → 666 мμ, где 659 и 666 мμ — головные максимумы (чисто электронные переходы) спектров адсорбата в вакууме до и после реакции, была интерпретирована как реакция восстановления адденда — молекулы кислорода кислородного комплекса за счет окисления водородсодержащей молекулы, с отщеплением от нее атома водорода и образованием нового адденда, продукта реакции — радикала HO₂ (1^ж). Предполагалось, что реакция протекает по схеме:

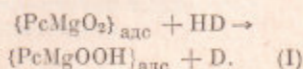


Рис. 1. Превращение спектра флуоресценции фталоцианина магния в спектр кислородного комплекса. Микрофотограммы спектров адсорбатов: 1 — исходный, полученный из раствора в диэтиловом эфире и откачанный до 10⁻⁵ мм; 2 — вакуумированный при 100°, охлажденный до комнатной температуры + O₂ (60 мм); 3 — вакуумированный при 200°, охлажденный до комнатной температуры + O₂ (60 мм); 4 — вакуумированный при 360°, охлажденный до комнатной температуры + O₂ (60 мм)

Перенос водорода от водородсодержащей молекулы HD донора водорода к кислороду кислородного комплекса до настоящего времени прямым опытом не был подтвержден.

Для получения большей информации об этой реакции были повторены опыты по тушению молекулярным кислородом флуоресценции молекул фталоцианина магния, адсорбированных на окиси магния из раствора (1^б). Предварительно, как и в прежних опытах, адсорбаты вакуумировались при различных температурах в интервале 20—375°. Результат был получен одинаковый: первоначальная флуоресценция адсорбата резко тушилась молекулярным кислородом при ~100 мм рт. ст., у адсорбата, потерявшего флуоресценцию после вакуумирования при 375°, флуоресценция только возгоралась, а у адсорбатов, вакуумированных при промежуточных температурах, флуоресценция вначале возгоралась, а затем тушилась.

Кроме того, опыты показали, что после вакуумирования при заданной все повышающейся температуре в интервале $25-375^\circ$, охлаждения до комнатной температуры и напускания на адсорбат кислорода, наряду с все увеличивающимся возгоранием и уменьшением тушения флуоресценции, происходит постепенная замена одного спектра флуоресценции адсорбата другим (рис. 1). Из этих результатов видно, что первоначальная флуоресценция с максимумом спектра при ~ 673 м μ (в откачанном состоянии, в согласии с работой ⁽¹⁵⁾) ~ 666 м μ) тушится кислородом, а вновь образующаяся флуоресценция с максимумом при ~ 659 м μ не испытывает тушения. Это следует из того факта, что ветви тушения интенсивности флуоресценции в процессе опыта постепенно уменьшаются и к концу опыта исчезают совсем, а ветви возгорания флуоресценции, напротив, постепенно усиливаются и стремятся к насыщению (см. рис. 1 работы ⁽¹⁶⁾). Спектры поглощения адсорбата, в соответствии с законом зеркальной симметрии В. Л. Левшина, изменяются симбатно спектрам флуоресценции, и их максимумы занимают в первоначальном и конечном состояниях адсорбата положения ~ 656 и ~ 648 м μ соответственно.

Из этих результатов и из ранее полученных данных по комплексообразованию в вакуумных условиях фталоцианина магния с различными нуклеофильными молекулами ^(17, 2) следует, что первоначальная (исходная) флуоресценция адсорбата с максимумом спектра при ~ 666 м μ , которая тушится кислородом, так же как адсорбата, полученного из раствора в углеводородном растворителе, принадлежит бинарному соединению фталоцианина магния + адденд, содержащий водородные атомы, а флуоресценция, образовавшаяся к концу опыта с максимумом при ~ 659 м μ , не испытывающая тушения кислородом, принадлежит бинарному соединению фталоцианина магния + O_2 . Спектры 2 и 3 рис. 1 характеризуют промежуточные состояния адсорбата, когда последний содержит в некотором отношении и те и другие бинарные соединения.

Таким образом, оказывается, что кислородом тушится флуоресценция только тех бинарных соединений, аддендная компонента которых содержит водородные атомы. Если же аддендом является молекула кислорода, тушения не происходит.

Для дополнительной проверки этих результатов были поставлены контрольные опыты по тушению молекулярным кислородом флуоресценции адсорбированных на окиси магния бинарных соединений фталоцианина магния, полученных непосредственно в вакууме. Опыты были проведены с нуклеофильными углеводородными молекулами $(C_2H_5)_2O$, C_2H_5OH и $(CH_3)_2CO$, а также с молекулярным кислородом. Для этого в условиях вакуума были получены адсорбаты комплексов фталоцианина магния с указанными углеводородными молекулами путем напускания их на адсорбированные из раствора молекулы фталоцианина магния, предварительно лишенные аддендов термической обработкой при 375° ^(17, 2), или на не флуоресцирующие и не поглощающие адсорбаты, полученные из паров фталоцианина магния ⁽¹⁸⁾.

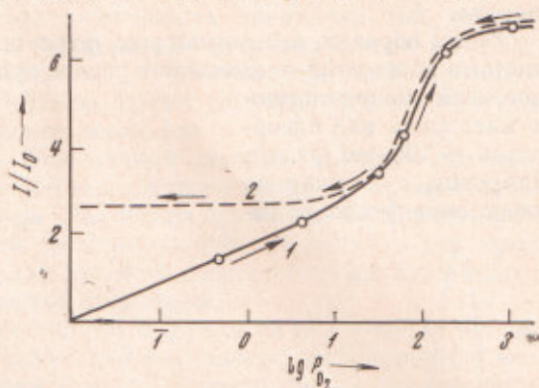


Рис. 2. Появление флуоресценции и изменение ее интенсивности у потерявшего поглощение и флуоресценцию в вакууме (10^{-5} мм, $t = 375^\circ$) адсорбата фталоцианина магния при постепенном при комнатной температуре увеличении давления кислорода (1) и его последующего удаления (2)

При напускании в вакууме молекулярного кислорода на такие бинарные соединения фталоцианина магния с водородсодержащими молекулами наблюдалось резкое обратимое тушение их флуоресценции в интервале давлений кислорода 100 мм рт. ст. (аналогично тому, что наблюдалось в работе (16)); тушение происходило без заметного изменения структуры спектра.

Таким образом, все комплексы фталоцианина магния с водородсодержащими аддендами испытывают резкое тушение флуоресценции в области давлений молекулярного кислорода над адсорбатом ~ 100 мм рт. ст. Напротив, бинарное соединение фталоциани-

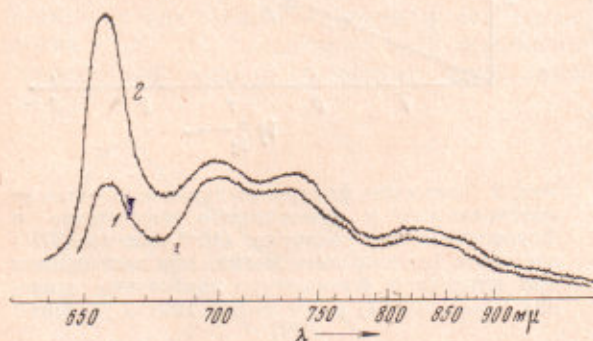


Рис. 3

Рис. 3. Изменение спектра кислородного комплекса фталоцианина магния при увеличении давления кислорода над адсорбатом: 1 — $P_{O_2} = 0$, 2 — $P_{O_2} = 60$ мм рт. ст.

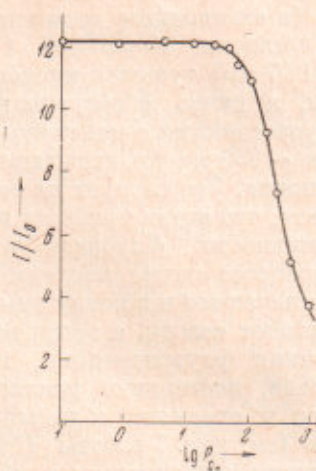


Рис. 4

Рис. 4. Тушение молекулярным кислородом флуоресценции продукта реакции кислородных комплексов фталоцианина магния с парами этанола на магния с кислородом $\{PcMgO_2\}_{алс}$ молекулярным кислородом не тушится. В этом случае, как показывает опыт, с повышением давления кислорода над адсорбатом наблюдается увеличение интенсивности флуоресценции этого соединения (рис. 2), которое происходит преимущественно за счет основного электронного перехода (рис. 3). Из результатов этих же опытов следует, что соединение $PcMgO_2$ не испытывает тушения флуоресценции даже при давлениях кислорода до двух атмосфер (выше давление не повышалось).

Как следствие, интересно здесь отметить, что молекулярный кислород не взаимодействует ни с замкнутым циклом системы непрерывных сопряженных связей тетраазопиррольного ядра, ни с другими областями плоского скелета молекулы фталоцианина магния. На этот факт уже обращалось внимание (12) на основании других экспериментальных данных. На основании полученных результатов, по-видимому, можно считать, что молекулярный кислород не взаимодействует и с замкнутой системой конъюгированных связей тетрапиррольного ядра молекулы хлорофилла.

Совокупность полученных результатов позволяет использовать тушение кислородом как тест на содержание водорода в адденде молекулы фталоцианина магния и тем самым решить вопрос о правильности реакции (I), постулирующей перенос водорода к кислороду адсорбированного на окиси магния бинарного соединения $PcMgO_2$.

С этой целью нами был получен в вакууме адсорбат бинарных соединений молекул фталоцианина магния с молекулярным кислородом, спектр флуоресценции которого имеет максимум при ~ 659 мμ, а спектр поглощения — при ~ 648 мμ. С увеличением давления кислорода интенсивность флуоресценции этого адсорбата обратимо изменялась по кривой 2 (рис. 2).

После откачки кислорода была проведена реакция 659 → 666 мμ с этанолом. Далее, после откачки паров этанола из пространства над адсорбатором, было исследовано тушение молекулярным кислородом его новой флуоресценции с максимумом при ~666 мμ. В результате этого опыта была получена зависимость интенсивности флуоресценции адсорбата от давления кислорода (рис. 4). Видно, что эта зависимость идентична той, которая была получена в работе (16) при температуре вакуумирования адсорбата 25°. Тушение также резко наступает в области давлений кислорода ~100 мм рт. ст. и полностью обратимо: путем напуска и откачки кислорода явление может быть повторено много раз.

Таким образом, в результате проведенной реакции адденд — молекула кислорода кислородного комплекса фталоцианина магния — превратился в адденд, содержащий атом водорода. Это могло произойти только по одной из причин: или в силу большой дегидрирующей способности кислородного комплекса (1а, 3а, 3в) или в силу простого физического процесса вытеснения молекулы кислорода дипольной молекулой.

В пользу первого говорит двустадийность процесса 659 → 666 → 684 мμ, а также известные факты каталитической активности фталоцианина магния (2-6). Кроме того, если бы имело место вытеснение дипольной молекулой молекулы кислорода, спектр флуоресценции не превратился бы в спектр с максимумом ~666 мμ, а был бы иным и несколько сдвинутым в коротковолновую область (16).

Все эти факты заставляют считать процесс 659 → 666 мμ активной химической реакцией, а после того как была показана большая активность всех без исключения первично образованных бинарных соединений фталоцианина магния (16), в том числе и с водородсодержащими молекулами с любым значением дипольного момента, объяснение быстро протекающей первой стадии реакции кислородного комплекса тривиальным процессом вытеснения одного адденда другим надо признать несостоятельным.

Таким образом, наблюдаемая спектрально реакция 659 → 666 мμ действительно является реакцией переноса водорода к кислороду бинарного соединения $\{PCMgO_2\}_{адд}$ от водородсодержащей молекулы, находящейся в газовой фазе над адсорбатором.

Результаты работы, устанавливая правильность реакции (I), доказывают тем самым и высказанные ранее представления о чрезвычайно большой дегидрирующей способности кислородного комплекса фталоцианина магния (16). По результатам, полученным в работе (16), большая дегидрирующая способность и аналогичные реакции переноса водорода присущи всем первично образованным бинарным соединениям фталоцианина магния. Все это говорит о том, что молекула фталоцианина магния, в том виде как она представлена в литературе (один плоский скелет), является очень активным соединением, которое может существовать только в вакууме и в инертных по отношению к ней средах. В других средах эта молекула всегда существует в виде бинарного соединения или, в зависимости от свойств среды, в виде бинарного соединения с уже прореагировавшим аддендом. То же надо сказать и в отношении молекулы хлорофилла, которая также не может не быть всегда связанной по атому магния с аддендами и не может рассматриваться изолированно от окружающей ее среды.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
1 VII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 В. Ф. Гачковский: * ДАН, 82, № 5, 739 (1952); * 70, № 1, 51 (1950); * 186, № 2, 471 (1969); * 71, № 3, 509 (1950); * 73, № 5, 963 (1950); * 190, № 6 (1970); ** ЖФХ, 26, № 11, 713 (1952); * 44, № 2, 397 (1970); * 44, № 3, 664 (1970). 2 Tsunoda Yoshikazu, Science (Japan), 13, 129 (1943). 3 А. А. Красновский, Г. П. Брин, ДАН, 53, 447 (1946). 4 Н. Kropf, Ann. Chem., 637, 73 (1960). 5 А. Cook, J. Chem. Soc., 1938, 1761. 6 F. H. Moser, A. L. Thomas, Phtalocyanine Compounds, N. Y., 1963.