

А. П. БОБРОВСКИЙ, В. Г. МАСЛОВ, А. Н. СИДОРОВ,
В. Е. ХОЛМОГОРОВ

СПЕКТРАЛЬНОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ ИОН-РАДИКАЛЬНОЙ ФОТОВОССТАНОВЛЕННОЙ ФОРМЫ Mg-ФТАЛОЦИАНИНА

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 20 IV 1970)

Во многих фотохимических реакциях Mg ФЦ ведет себя аналогично хлорофиллу и имеет с ним большое сходство в строении и в своих спектральных проявлениях.

По данным Евстигнеева с сотрудниками (1) при фотовосстановлении Mg ФЦ образуется сравнительно стабильная восстановленная форма с полосой поглощения у 560 м μ . Потенциометрические измерения показали (2), что этой форме предшествует первичная восстановленная форма, имеющая ион-радикальную природу. Спектрально отрицательные ионы Mg ФЦ впервые наблюдались при темновом взаимодействии пигмента с Na (3-6). Согласно полученным при этом данным, первичной ион-радикальной восстановленной форме Mg ФЦ в оптическом спектре поглощения соответствуют максимумы у 420, 570, 640 и 950 м μ , а в спектре э.п.р. — одиночный сигнал с $\Delta H = 4,4$ э и g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона. Однако вопрос о спектральном обнаружении первичной восстановленной формы Mg ФЦ, возникающей в ходе фотохимических реакций, до сих пор оставался открытым. Предлагаемая статья восполняет этот пробел.

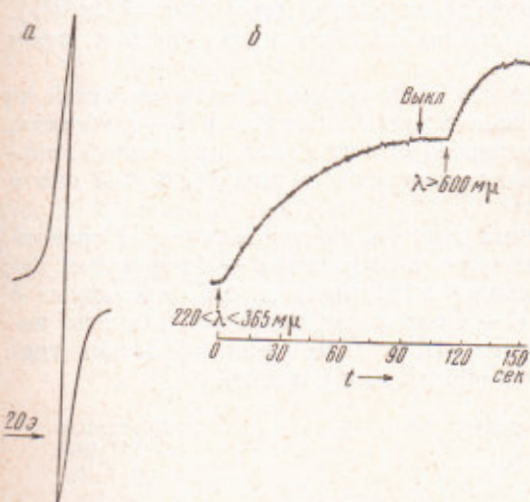


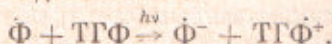
Рис. 1. а — спектр э.п.р. анион-радикала Mg ФЦ, полученный при кратковременном действии света с $\lambda > 290$ м μ ; б — кинетика изменения сигнала э.п.р. в процессе облучения

При облучении светом в области $\lambda > 290$ м μ (лампа ДРШ-1000, фильтр БС-4) замороженных до 77° К растворов Mg ФЦ в стеклующейся смеси тетрагидрофурана (ТГФ) с диэтиловым эфиром (1:1) нами было обнаружено появление интенсивного сигнала э.п.р. с g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона и $\Delta H = 4,7$ э (рис. 1а). Этот сигнал при 77° К стабилен, и при дальнейшем облучении не меняется.

Параллельно проведенные спектрофотометрические измерения показали (рис. 2а), что возникающие при облучении спектральные изменения сводятся к уменьшению интенсивности полос исходного пигмента и к появлению полос поглощения с максимумами 425, 570, 640 и 960 м μ . (Полоса у 640 м μ накладывается на интенсивную полосу непрореагировавшего пигмента, и ее положение указано ориентировочно). Как видно,

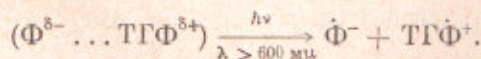
Спектральные характеристики этого парамагнитного фотопродукта хорошо соответствуют приведенным выше характеристикам ион-радикальной формы Mg ФЦ, полученной химическим путем, и трудностей в интерпретации фотопродукта не возникает. Очевидно, он соответствует ион-радикальной восстановленной форме Mg ФЦ.

Известно, что при взаимодействии с соединениями-акцепторами электрона ТГФ может быть донором электрона (⁷). Мы предполагаем поэтому, что восстановление Mg ФЦ в смеси ТГФ с эфиром идет по схеме:



где Φ и Φ^- — соответственно нейтральная молекула Mg ФЦ и ее анион-радикал.

Нами были предприняты специальные исследования для установления спектрального состава света, необходимого для образования ион-радикальной формы Mg ФЦ. Оказалось, что если образцы облучать светом в области $220 < \lambda < 365$ мμ, то при этом возникает тот же сигнал э. п. р., что и на рис. 1а. Однако при последующем воздействии видимым светом сигнал э. п. р. возрастает. Кинетика этих превращений представлена на рис. 1б. Предположение, что рост сигнала связан с присутствием в спектре еще одного, насыщающегося сигнала э. п. р. (например, сигнала, стабилизированного в замороженном растворе электрона), преобразующегося в ходе фотореакции под действием видимого света в сигнал $\dot{\Phi}^-$, исключается — при минимальной с. в. ч.-мощности эффект видимого света сохраняется. Вероятнее всего, коротковолновое у. ф. облучение приводит не только к образованию ион-радикала $\dot{\Phi}^-$, но при этом генерируется также пока еще не идентифицированный непарамагнитный продукт, под действием видимого света ($\lambda > 600$ мμ) превращающийся в $\dot{\Phi}^-$. По оптическим спектрам поглощения обнаружить этот продукт не удалось. Можно предполагать, что им является фотоиндуцированный у. ф. светом непарамагнитный комплекс Mg ФЦ... ТГФ, распадающийся под действием видимого света по схеме:



Итак, облучение замороженных растворов Mg ФЦ инициирует реакцию восстановления его молекул молекулами растворителя (ТГФ), в ходе которой образуются анион-радикалы пигмента, стабильные при низкой температуре, но исчезающие при плавлении образца. Высокая химическая активность ион-радикалов делает трудной задачу их получения и исследования и несмотря на многочисленные попытки до сих пор не удалось еще получить фотохимическим способом анион-радикалы Mg ФЦ в жидком растворе в концентрациях, достаточных для их спектральной регистрации. В нашей лаборатории удалось получить фотохимическим путем и стабилизировать в жидком растворе моноанионы тетрафенил-

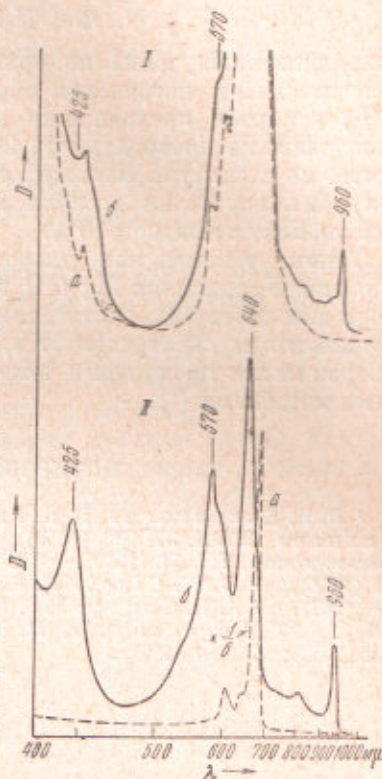
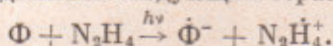


Рис. 2. Спектры поглощения Mg ФЦ: I — в смеси эфир — тетрагидрофуран при 77° К; II — в ДМФА в присутствии гидразина ($10^{-2} M$) при -50° . а — исходный, б — после кратковременного облучения светом с $\lambda > 290$ мμ (для I) и $\lambda > 400$ мμ (для II).

порфина и Zn-тетрафенилпорфина при их взаимодействии с гидразином в диметилформамиде. Эту методику мы применили и для восстановления Mg ФЦ. Эксперимент оправдал наши ожидания. При облучении в этой системе при -50° светом в области $\lambda > 4000$ м μ Mg ФЦ за несколько минут полностью восстанавливается до моноаниона с его характерными полосами поглощения у 425, 570, 645 и 960 м μ (рис. 2б). Схему этой фотореакции можно представить следующим образом



Дальнейшее облучение не приводит к существенным спектральным изменениям. При нагревании образца до 20° происходит частичное (около 20%) темновое превращение моноаниона Mg ФЦ в исходный пигмент. Если реакцию проводить при 20° , то также образуются моноанионы пигмента, но с заметно меньшей скоростью (возможно, идет обратная реакция). В присутствии воздуха моноанионы Mg ФЦ регенерируют исходный пигмент с выходом 90%.

Таким образом, нам удалось осуществить фотохимическую генерацию анион-радикалов Mg ФЦ как в замороженном, так и в жидком растворе в количествах, достаточных для их спектральной идентификации, и установить их спектральную и, следовательно, структурную идентичность с первичными продуктами темнового взаимодействия пигмента со щелочными металлами (⁶).

Поступило
15 IV 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Б. Евстигнеев, В. В. Гаврикова, ДАН, 108, 507 (1956). ² В. Б. Евстигнеев, ЖФХ, 32, 969 (1958). ³ А. В. Шаблия, А. Н. Теренин, Оптика и спектроскопия, 9, 5331 (1960). ⁴ В. Е. Холмогоров, А. В. Шаблия, Там же, 17, 298 (1964). ⁵ D. W. Clack, N. S. Hush, J. R. Jandle, Chem. Phys. Letters, 1, 157 (1967). ⁶ А. Н. Сидоров, В. Е. Холмогоров, Теоретич. и эксп. хим., 7, в. 2 (1971). ⁷ C. Lagercrantz, M. Yhland, Acta chem. scand., 16, 1043 (1962); 16, 1799 (1962); 16, 1207 (1962).