



УДК 541.67

А. И. ВРУБЛЕВСКИЙ, П. В. КУЗОВКОВ, Т. Ф. КАЧУРА

ВЛИЯНИЕ ЭКСТРАКООРДИНАЦИИ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПОРФИРИНОВ МЕДИ

Интерес к изучению спектральных характеристик экстракомплексов металлопорфиринов объясняется той ролью, которую они играют в биологически важных процессах с участием хлорофилла и гемоглобина [1, 2]. Особый интерес представляют исследования электронных спектров поглощения (ЭСП), поскольку переходы между электронными состояниями тетрапиррольных макроциклов наиболее чувствительны к изменениям в природе экстралиганда и заместителей в порфирине [3]. Для порфиринов меди, которые являются удобной моделью природных тетраазамакроциклов, данные по ЭСП экстракомплексов немногочисленны [4—6]. Возникает необходимость проведения дальнейших исследований в этом направлении с целью выяснения взаимосвязи между параметрами ЭСП экстракомплексов и природой лиганда и заместителей в порфириновом макроцикле.

В настоящей работе приводятся результаты изучения влияния экстраординации на ЭСП комплексов меди со следующими порфиринами: порфином (П), тетрафенилпорфином (ТФП), парапроизводными ТФП с нитро- и аминогруппой (Т(п — NO₂Ф)П, Т(п — NH₂Ф)П), орто-нитропроизводным ТФП (Т(о — NO₂Ф)П), тетрамезонзобутилпорфином (Т(п — Бт)П), октаэтилпорфином (ОЭП) и мезопорфирином (МП). Первые пять порфиринов (исключая порфин меди) относятся к типу мезозамещенных, а остальные — к пирролзамещенным. Инертным растворителем при изучении ЭСП выбран хлористый метилен, а лигандами — диметилформамид, пиридин, 2-метилпиридин, 2, 6-диметилпиридин, морфолин, пиперидин, в ряду которых возрастают σ -электронодонорные свойства [7]. Электронные спектры регистрировались на спектрофотометре SPECORD-M40 при 298 К в диапазоне 350—900 нм.

Типичные изменения в ЭСП при добавлении экстралигандов к растворам порфиринов меди в хлористом метиле показаны на рис. 1, 2 для CuОЭП и Cu-тетрамезонзобутилпорфина. На примере пиперидина видно, что добавление лиганда приводит к смещению всех наблюдаемых полос поглощения в батохромную область спектра. При этом интенсивности длинноволновых полос поглощения I и II изменяются по-разному: отношение их увеличивается для Cu-тетрамезонзобутилпорфина и уменьшается для CuОЭП, то же происходит при добавлении других растворителей. Проведенные исследования показали, что описанные закономерности обнаружены и для других исследованных мезо- и пирролзамещенных медных комплексов порфиринов (см. таблицу). Причем величина смещения полосы ($\Delta\lambda$) зависит в первую очередь от свойств растворителя, а также от структуры порфиринового макроцикла — мезозамещенные порфирины характеризуются более сильным смещением, чем пирролзамещенные. Однако в ряду исследованных мезозамещенных порфиринов $\Delta\lambda$

для всех трех полос поглощения практически слабо зависит от структуры мезозаместителя. Для CuП наблюдаются закономерности, присущие пирролзамещенным порфиринам.

Наши исследования показывают, что в широких пределах концентраций внешних лигандов формируются спектры поглощения только одного нового состояния, так как во всех случаях число изобестических точек не меняется. Следовательно, в ряду изученных порфиринов меди реакция экстраординации приводит к образованию только монолигандных частиц: $\text{CuП} + \text{L} \rightleftharpoons \text{CuП}(\text{L})$.

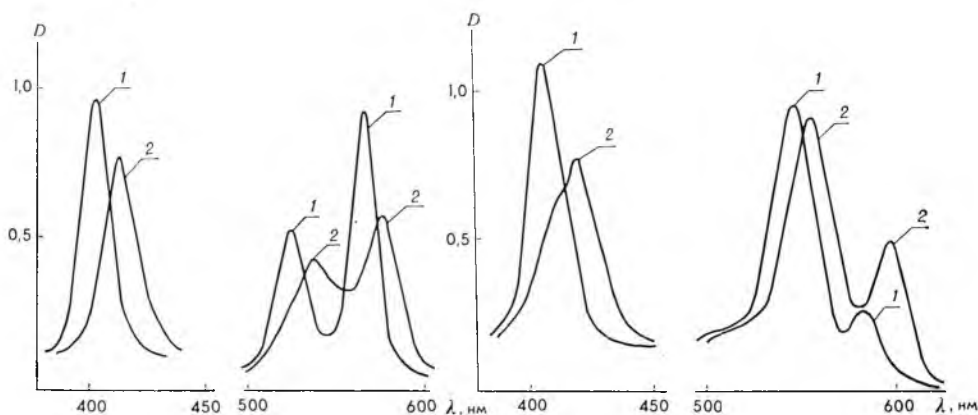


Рис. 1. Спектры электронного поглощения CuОЭП в хлористом метиле (1) и пиперидине (2)

Рис. 2. Спектры электронного поглощения Cu(T(н-Бт)П) в хлористом метиле (1) и пиперидине (2)

Учитывая, что, по нашим данным, описанные изменения характерны только для комплексов с медью и не наблюдаются в случае свободных порфириновых оснований, а также то, что структура спектров поглощения образующихся комплексов не меняется по сравнению с исходными, которые определяются наличием оси симметрии четвертого порядка у молекулы порфирина, можно считать, что присоединение лиганда происходит по иону металла.

Такие значительные изменения в ЭСП порфиринов меди позволяют утверждать, что между лигандом и порфирином возникает не только электростатическое, но и донорно-акцепторное взаимодействие [1]. В соответствии с современной теорией электронных спектров поглощения металлопорфиринов можно полагать, что донорно-акцепторная связь в изученных экстракомплексах образуется за счет частичного переноса неподеленной пары электронов донорного атома лиганда на ориентированную перпендикулярно к плоскости макроцикла вакантную p_z орбиталь металла. Поскольку она включена в π -систему порфирина, экстраординация сопровождается изменениями полос электронного спектра, которые в анализируемом диапазоне длин волн обусловлены π - π^* переходами [1]. При этом, согласно [2], bathochromное смещение полос ЭСП при экстраординации объясняется искажением геометрии порфиринового макроцикла: выходом металла из плоскости макроцикла навстречу лиганду.

В отсутствие стерических затруднений у внешних лигандов (2, 6-диметилпиперидин и 2-метилпиперидин характеризуются наличием в структуре CH_3 групп у донорного атома, что создает стерические препятствия для экстраординации с порфириновым макроциклом) величина смещения полос поглощения симбатно изменяется с величиной σ -электронодонорных свойств лиганда (см. таблицу).

Обсудим вопрос, связанный с противоположным поведением интенсив-

**Положение полос ЭСП порфиринов меди
в различных растворителях, нм**

Порфирин	Растворитель	$\lambda_{\text{Core}} \pm 0,5$	$\lambda_{\text{II}} \pm 0,5$	$\lambda_{\text{I}} \pm 0,5$
CuT(и-Бт)П	хлористый метилен	418,2	546,4	582,7
	диметилформамид	418,2	546,5	583,0
	пиридин	418,9	548,2	590,2
	морфолин	425,1	554,9	596,6
	пиперидин	426,4	556,7	599,4
CuТФП	хлористый метилен	414,2	538,2	574,5
	2, 6-диметилпиридин	416,5	538,7	576,4
	пиридин	418,9	542,8	589,0
	пиперидин	425,3	550,6	594,1
CuT(п-NH ₂ Ф)П	хлористый метилен	419,6	542,2	582,0
	2, 6-диметилпиридин	427,1	545,2	589,6
	пиридин	426,5	548,8	595,2
	морфолин	429,3	554,3	600,2
	пиперидин	432,5	555,8	603,1
CuT(o-NO ₂ Ф)П	толуол	418,9	544,0	578,6
	пиридин	426,8	554,0	584,0
	морфолин	431,2	556,4	591,0
	пиперидин	435,0	559,2	600,9
CuT(п-NO ₂ Ф)П	толуол	422,5	541,2	575,0
	пиридин	430,6	551,7	592,7
	морфолин	432,8	553,2	593,4
	пиперидин	435,9	556,0	594,5
CuOЭП	толуол	397,5	524,0	562,0
	пиперидин	410,4	533,6	570,0
CuМП	толуол	399,2	525,7	562,4
	пиридин	399,2	526,8	562,4
	пиперидин	410,3	532,4	567,5
CuП	толуол	397,1	517,8	550,0
	пиридин	410,2	525,4	554,0
	пиперидин	414,8	531,1	562,1
	2-метилпиридин	400,0	524,2	550,0

ности длинноволновой полосы поглощения при образовании экстракомплекса для мезо- и пирролзамещенных медных комплексов порфиринов. Известно [1], что электронные спектры поглощения порфиринов в видимой области описываются четырехорбитальной моделью Симпсона—Плэтта—Гоутермана, в рамках которой длинноволновой переход ($A_{1g} \rightarrow$

→ E_u) квазизапрещен, и интенсивность полосы, отвечающей этому переходу, зависит от относительного расположения верхних заполненных молекулярных орбиталей π -сопряженной системы $1a_{1u}$ и $3a_{2u}$. Причем, если эти орбиты обладают одинаковой энергией (невозмущенная порфириновая система), интенсивность рассматриваемой полосы практически близка к нулю в силу того, что в соответствующий дипольный момент перехода характеризуется величиной, близкой к нулю. С возрастанием расщепления этих уровней квазизапрет все больше снимается и, следовательно, интенсивность полосы увеличивается.

Ранее показано [8, 9], что мезозамещенные металлопорфирины характеризуются верхней заполненной молекулярной орбиталью $3a_{2u}$ (точечная группа симметрии D_{4h}), а пирролзамещенные — $1a_{1u}$. Узловые свойства этих орбиталей таковы, что при экстраординации сильнее будет подвержена возмущению орбиталь $3a_{2u}$, включающая в себя p_z орбиталь металла, чем чисто лигандная $1a_{1u}$ (она может быть возмущена только за счет перестройки электронной системы макроцикла). В связи с этим будет меняться энергетическое расстояние между орбиталями. Если предположить, что рассматриваемая экстраординация приводит к повышению верхних заполненных молекулярных орбиталей π -сопряженной системы порфиринового макроцикла, то в случае мезозамещенных комплексов энергетическое расстояние увеличивается, а пирролзамещенных (и CuP) — уменьшается. Такое изменение относительного расположения верхних заполненных орбиталей приводит, в свою очередь, к ослаблению (мезозамещенные) или к усилению (пирролзамещенные и CuP) квазизапрета, что обуславливает усиление или ослабление длинноволновой полосы поглощения.

Список литературы

1. Гуринович Г. П., Севченко А. Н., Соловьев К. Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск, 1968.
2. Березин Б. Д., Еникколопан Н. С. Металлопорфирины. М., 1988.
3. Березин Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М., 1978.
4. Miller J. R. // Journ. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 16. P. 3977.
5. Гинзбург С. Ф., Ольшанская Н. Б. // ЖПС. 1974. Т. 20. № 2. С. 250.
6. Baker E. W. // Journ. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 5. P. 4587.
7. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М., 1964.
8. Longuet-Higgins H. C., Rector C. W., Platt I. R. // Journ. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 1174.
9. Глазков Ю. В., Кузовков П. В., Шульга А. М. // ЖПС. 1973. Т. 19. № 3. С. 1104.

УДК 678-19:661.728

Т. Д. БИЛЬДЮКЕВИЧ, Т. А. САВИЦКАЯ, Д. Д. ГРИНШПАН

КИНЕТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ, ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ В ДМАА — LiCl

Переработка растворов смесей целлюлозы с синтетическими полимерами — один из перспективных способов получения модифицированных волокон, пленок, мембран и других изделий. Проблема в данном случае заключается в том, чтобы найти эффективную растворяющую систему, пригодную для получения растворов как целлюлозы, так и смешиваемых с ней полимеров. Одной из таких систем является диметилацетамид, содержащий хлорид лития (ДМАА — LiCl). В литературе описаны некоторые свойства растворов целлюлозы в ДМАА — LiCl и условия их переработки в изделия [1], однако сведения о смесях целлюлозы с полимерами в этом растворителе практически отсутствуют.