

Список литературы

1. Денисов В. И., Логунов А. А.— В сб.: Итоги науки и техники. Сер. совр. пробл. мат. М., ВИНТИ, 1982, т. 21, с. 3.
2. Rosen N.— Phys. Rev., 1940, v. 57, № 1, p. 147.
3. Рылов Ю. А.— Изв. вузов СССР, мат., 1962, № 3, с. 131.
4. Шапуков Б. Н.— В сб.: Итоги науки и техники. Сер. пробл. геометрии, 1983, т. 15, с. 61.
5. Тимошенко А. И.— Тез. докл. VI Прибалт. геометрической конф. Таллин, 1984, с. 117.
6. Логунов А. А., Фоломешкин В. Н.— Теор. и мат. физ., 1977, т. 32, № 3, с. 291.
7. Гуняк В. Н.— Вестн АН БССР. Сер. физ.-мат. наук, 1983, № 5, с. 98.

Поступила в редакцию 25.01.85.

УДК 541.67 : 535.34

*Л. П. КАЗАЧЕНКО, А. И. ВРУБЛЕВСКИЙ,
Е. К. КРУГЛИК, Ю. В. ГЛАЗКОВ*

ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКООРДИНАЦИИ ПОРФИРИНА МЕДИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И ЭПР

Для изучения особенностей реакции экстраординации значительный интерес представляют данные о константах устойчивости координированных форм и их спектроскопических свойствах. Для порфиринов и их соединений большинство таких сведений получено путем анализа зависимости оптической плотности в электронных спектрах поглощения от концентрации лиганда. Такой традиционный вариант использования оптической спектроскопии, однако, не совсем удобен для изучения сравнительно нестабильных экстракомплексов порфиринов меди, так как в этом случае смещение полос при комплексообразовании не превышает полуширин исходных спектров поглощения [1]. В связи с этим особое значение приобретают исследования, направленные на усовершенствование спектроскопических методов получения надежной физической и физико-химической информации о процессе экстраординации на порфинах меди.

В настоящей работе приводятся результаты изучения экстракомплексов порфирина меди, полученные методом разложения на составляющие перекрывающихся электронных полос поглощения компонентов смеси. Достоверность найденных таким способом значений констант устойчивости контролировалась параллельными исследованиями процесса методом ЭПР. Высокие возможности спектроскопии ЭПР в этом плане продемонстрированы ранее [2, 3].

Основным объектом исследования выбран комплекс меди с тетрапаранитротетрафенилпорфирином ($Cu\ II$), а лигандом и инертным растворителем служили пиперидин (Pip) и хлористый метилен (CH_2Cl_2). Спектры электронного поглощения и ЭПР регистрировались при 298 К на спектрофотометре СФ-10 и радиоспектрометре Е-12. Оптические измерения проводились относительно воздуха в кювете толщиной 10 мм для растворов с концентрацией $Cu\ II$ $2,47 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Содержание пиперидина и хлористого метилена изменялось и подбиралось так, чтобы суммарный объем растворителя оставался постоянным.

Из рис. 1, на котором приведена полоса $Sore$ электронного спектра $Cu\ II$ в хлористом метиле (кривая 1) и его смесях с пиперидином (кривые 2—4), видно, что в средах с добавками лиганда со стороны более длинных волн появляется новая полоса, интенсивность которой возрастает с повышением концентрации Pip . Кривые 1—4 пересекаются в одной (изобестической) точке, что свидетельствует о наличии в растворе только двух поглощающих форм: $Cu\ II$ и экстракомплекса $Cu\ II (Pip)$. Такие спектральные изменения свидетельствуют о протекании в растворе обратимой реакции моноэкстраординации



эффективность которой можно охарактеризовать константой устойчивости (равновесия)

$$K_y = \frac{[\text{CuII}(\text{Pip})]}{[\text{CuII}][\text{Pip}]}. \quad (2)$$

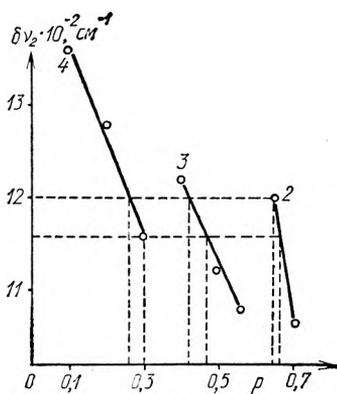
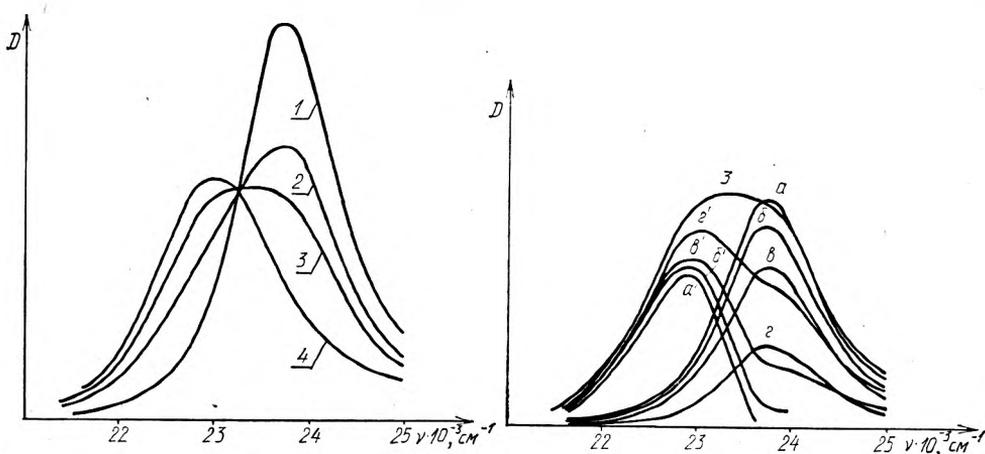


Рис. 1. Спектры поглощения CuII в смешанном растворителе $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{Pip}$ для концентраций лиганда (моль/л):

0 (1); 0,5 (2); 1,0 (3); 2,0 (4)

Рис. 2. Разложение сложного спектра на составляющие:

$p = 0,6$ (а, а'); 0,5 (б, б'); 0,4 (в, в'); 0,3 (г, г')

Рис. 3. Зависимость полуширины разностной полосы от параметра p для концентраций лиганда (моль/л) 0,5 (2); 1,0 (3); 2,0 (4)

За основу взята полоса поглощения раствора Cu II в хлористом метиле. Ее частота максимума $\nu_{1\text{max}} = 23720 \text{ см}^{-1}$, полуширина $\delta\nu_1 = 1200 \text{ см}^{-1}$. Частота электронного перехода ν_{1e} , определенная методом [4], равна 23200 см^{-1} . Выделение длинноволновых составляющих спектра, принадлежащих экстракомплексу, проводилось путем вычитания из суммарных спектров (кривые 2—4) полосы 1, оптическая плотность которой D_{\perp} предварительно умножалась на коэффициенты $p < 1$ с переменным шагом $\delta p = 0,1 - 0,05$. Максимальные значения p_{max} выбирались так, чтобы величины $p_{\text{max}} D_{\perp}$ на коротковолновом крыле спектра не превышали значений оптической плотности сложных спектров. Для полос 2—4 p_{max} различно и уменьшается при увеличении доли Pip . Возможные спектры поглощения экстракомплекса для кривой 3 приводятся на рис. 2. За счет изменения p разложение каждой из полос неоднозначно. Начиная с некоторых значений p , разностная полоса утрачивает форму, типичную для сложных соединений, в ней намечается появление дополнительного коротковолнового максимума, что нельзя объяснить из-за отсутствия в растворе разнолигандных экстракомплексов. Предполагая, что спектр поглощения экстракомплекса не имеет колебательной структуры, для каждой экспериментальной сложной кривой поглощения можно определить минимальное значение p_{min} , при котором в разностном спектре намечается появление дополнительного мак-

Вещество (растворитель)	C, моль/д	Δp	Δp_1	p_0	$\nu_1 \text{ макс}^{-1}$	$\delta \nu_1, \text{ см}^{-1}$	$\nu_1 p, \text{ см}^{-1}$	$\nu_2 \text{ макс}^{-1}$	$\delta \nu_2, \text{ см}^{-1}$	$\nu_2 p, \text{ см}^{-1}$	$K_y,$ л/моль
Cu II ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{Pip}$)	0	0,7—0,5	0,66—0,65	0,66	23 720	1200	23 200 (23 100)	22 880	1160	22 260 (22 300)	1,0
	0,5	0,6—0,4	0,47—0,42	0,47							1,1
	1	0,3—0	0,30—0,26	0,30							1,2

Примечание: Значения ν_e , заключенные в скобки, определены методом [5].

сумма. Интервалы значений $\Delta p = p_{\text{max}} - p_{\text{min}}$, определяющие возможный вклад исходной полосы 1 в суммарный спектр, для кривых 2—4 приводятся в таблице.

В дальнейшем с целью однозначного разложения каждого из сложных спектров на составляющие и выбора истинных значений p_0 проводилось сравнение разностных полос для различных концентраций лиганда в пределах изменения p от p_{max} до p_{min} . Основные спектроскопические параметры этих полос (полуширина, частота максимума, асимметрия) зависят от значения p : при уменьшении p частота максимума $\nu_{2 \text{ макс}}$ смещается в коротковолновую область, полуширина $\delta \nu_2$ растет.

На рис. 3 для трех концентраций Pip приведены зависимости полуширин разностных полос от параметра p , изменяющегося от p_{max} до p_{min} . Приблизительно они описываются прямыми линиями, смещенными одна относительно другой как по оси абсцисс, так и по оси ординат. Область $\delta \nu_2 = 1160 - 1200 \text{ см}^{-1}$ общая для трех прямых. Поскольку форма спектра экстракомплекса (в частности, его полуширина) не должна зависеть от концентрации лиганда, то, используя перекрывающийся участок $\delta \nu_2$ для каждой сложной полосы поглощения, можно определить достаточно узкие интервалы Δp_1 наиболее вероятных значений p . Они выделены пунктирными вертикальными линиями (см. таблицу).

Отыскание p_0 , определяющего истинный вклад полосы 1 в суммарные спектры поглощения CuII и CuII(Pip), проводилось путем сравнения контуров разностных полос для интервалов Δp_1 и выбора из них тождественных. Значения p_0 , а также основные параметры полосы поглощения CuII(Pip) приводятся в таблице. Здесь же даны значения констант устойчивости экстракомплекса для различных концентраций Pip. При расчете K_y пользовались формулой (2), представленной в виде

$$K_y = \frac{1 - p_0}{p_0 [\text{Pip}]}. \quad (3)$$

При этом предполагалось, что присоединение лиганда сопровождается только смещением электронных уровней CuII, а вероятность однотипных электронно-колебательных переходов практически не изменяется. Сделанное предположение оправдывается подобием контуров полос поглощения экстракомплекса и исходного соединения. В этом случае отношение концентраций молекул CuII(Pip) и CuII в растворе будет совпадать с величиной $\frac{1 - p_0}{p_0}$, что и приводит к формуле (3).

Достоверность рассчитанного таким образом значения K_y можно установить, изучая эту же реакцию с использованием спектроскопии ЭПР. Используя методику [3] и измеряя смещения линий сверхтонкой структуры спектров $\text{CuP}(\text{Pip})$ в зависимости от концентрации Pip , получаем значение $K_y = 1,27$ л/моль.

Таким образом, информация об устойчивости экстракомплекса $\text{CuP}(\text{Pip})$, полученная двумя различными способами, согласуется. Это указывает на практическую применимость метода разложения перекрывающихся электронных полос на составляющие, а также на возможность использования его при изучении экстраординации на порфиринах меди и других реакций.

Список литературы

1. Baker E. W., Brookhart M. S., Corwin A. H.—J. Amer. Chem. Soc. 1964, v. 86, № 5, p. 4587.
2. Глазков Ю. В., Врублевский А. И., Круглик Е. К., Качура Т. Д.—ЖПС. 1981, т. 35, № 5, с. 865.
3. Врублевский А. И., Глазков Ю. В., Зотова М. А.—Тез. докл. III Всесоюз. конференц. по хим. и биохим. порфиринов. Самарканд, 1982, с. 102.
4. Степанов Б. И., Казаченко Л. П.—Докл. АН БССР, 1957, т. 112, № 6, с. 1027.
5. Казаченко Л. П.—Оптика и спектр., 1965, т. 18, № 4, с. 708.

Поступила в редакцию 25.01.85.