

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 4

АПРЕЛЬ — 1975 г.

ТОМ XLIV

МОСКВА

ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД
ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ

УДК 541.5+541.6

ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ ИОНЫ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Н. Сидоров и В. Г. Маслов

Рассмотрен механизм образования отрицательных ионов фталоцианина, порфиринов и их металлопроизводных. Показано влияние тетрапиррольного лиганда и атома металла на свойства образующихся ионов. Природа металла оказывает существенное влияние на электронную структуру отрицательного иона и, тем самым, на его свойства, в частности, на реакцию протонирования иона, на фотоотщепление электрона от иона, на его каталитическую активность. Реакция фотоотщепления электрона от ионов в совокупности со спектральными характеристиками последних рассматривается как метод исследования ионных форм.

Библиография — 132 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	577
II. Явление фотохимического отщепления электрона как метод изучения отрицательных ионов	579
III. Электронная структура и спектры отрицательных ионов металлофталоцианинов	581
IV. Отрицательные ионы порфиринов и металлопорфиринов. Протонирование отрицательных ионов	586
V. Фотохимическая генерация отрицательных ионов в растворах	591
VI. Комплексы. Ионная ассоциация	594
VII. Каталитическая активность отрицательных ионов металлофталоцианинов	597

I. ВВЕДЕНИЕ

Представления о явлении межмолекулярного переноса заряда в органических системах и о свойствах ионов ароматических соединений сложились в сравнительно стройную систему: обширный экспериментальный материал хорошо укладывается в рамки теоретических представлений, для простейших и наиболее характерных случаев проведены согласующиеся с наблюдениями квантово-механические расчеты, написаны обстоятельные обзоры и монографии¹⁻¹³. Структурные особенности молекул ряда порфина: наличие гетероатомов и тетрапиррольного цикла сопряженных связей, высокая симметрия, возможность включения в состав

молекулы координационно связанного атома металла, в совокупности с общеизвестной ролью некоторых природных представителей этого ряда в биохимических процессах неизменно привлекают внимание исследователей к явлениям переноса заряда с участием производных порфина. Однако именно эти особенности молекулярной структуры, которые, очевидно, и обуславливают необыкновенное разнообразие свойств соединений ряда порфина, делают трудным исследование последних и препятствуют применению по отношению к ним тех общих представлений, которые были получены при исследовании ионов ароматических соединений. Не касаясь всех аспектов проблемы, мы подведем предварительные итоги исследований отрицательных ионов некоторых простейших представителей ряда порфина. При этом придется отказаться от последовательного рассмотрения всей относящейся к теме литературы и основываться преимущественно на последних данных, в известной мере свободных от неизбежных в первых работах ошибок и противоречий.

Отрицательный молекулярный ион P^{n-} образуется из нейтральной молекулы P соединения ряда порфина в результате последовательного присоединения нескольких электронов. Методы генерации P^{n-} те же, что и методы генерации анионов ароматических соединений^{2, 6, 9}. Чаще всего применяется химический метод генерации, когда в качестве донора электрона в раствор вводится либо щелочной металл, либо полученные при взаимодействии со щелочным металлом анионы какого-либо ароматического соединения, обладающего меньшим сродством к электрону, чем молекула P . В случае $ФЦ^*$, ряда порфиринов и их металлопроизводных с помощью этого метода получали анионы с выходом, близким к 100%. Хорошие результаты дает электрохимический метод, который применим в равной мере для генерации как отрицательных, так и положительных молекулярных ионов. Метод практически незаменим в случаях, когда необходимо, чтобы в реакционной системе отсутствовали ионы щелочного металла.

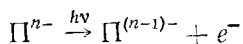
Первые опыты по исследованию отрицательных ионов соединений ряда порфина провели Шабля и Теренин, измерившие электронные спектры поглощения моноанионов $Mg-ФЦ$, образующихся при взаимодействии $Mg-ФЦ$ с натрием в тетрагидрофуране (ТГФ)^{14, 15}. Практически одновременно Уатт и Дейвз¹⁶ провели рентгеноструктурное исследование продуктов реакции $Cu-ФЦ$ с калием в жидком аммиаке. В их сообщении ничего не говорилось об ионном характере этих продуктов, хотя теперь, конечно, в этом не приходится сомневаться. Впоследствии исследования были распространены на анионы других $M-ФЦ$, а также $M-ТФП$ и $M-ЭП$. Несмотря на ряд верных наблюдений и выводов, сделанных в первых работах, они зачастую противоречили друг другу, что можно объяснить неизбежными ошибками, обусловленными отсутствием надежных критериев чисто ионного характера продуктов восстановления тетрапиррольных соединений, критериев чистоты этих продуктов и надежных методов их идентификации. Одним из обстоятельств, затрудняющих идентификацию и исследование анионов тетрапиррольных соединений, явилось то, что в применении к ним метод ЭПР — один из основных методов исследования ионов ароматических соединений — оказался малоинформативным. Спектры ЭПР анионов тетрапиррольных соединений, как правило, представляют собой узкие синглетные линии без сверхтонкой структуры¹⁷⁻²¹. В тех же немногих случаях, когда были получены структурные

* Принятые сокращения: $ФЦ$ — фталоцианин, $ТФП$ — тетрафенилпорфин, $ЭП$ — этиопорфин, $M-ФЦ$, $M-ТФП$, $M-ЭП$, M -порфири — соответствующие металлопроизводные ТГФ — тетрагидрофуран, ДМФ — диметилформамид.

спектры ЭПР²²⁻²⁴, их интерпретация вызывала затруднения. Тем не менее, обнаружение бесструктурного сигнала ЭПР оказывается полезным как доказательство радикального (хотя и не обязательно ионного) характера исследуемого продукта и рассматривается как свидетельство делокализации электрона в сопряженной системе тетрапиррольного лиганда¹⁸. Конец многим неопределенностям и противоречиям положил цикл работ, в которых вслед за спектральными исследованиями отрицательных тетрапиррольных ионов в процессе их образования были проведены опыты по фотохимическому отщеплению электрона от образующихся ионов^{20, 21, 25, 26}.

II. ЯВЛЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОНА КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ

Подобно анионам ароматических соединений²⁷ анионы тетрапиррольных соединений способны фотохимически отщеплять электроны по схеме²⁵:



В результате фотоотщепления молекулярный анион превращается либо в анион меньшего заряда, либо (при $n=1$) — в нейтральную молекулу. Рассмотрим это явление на примере анионов Mg-ФЦ. При облучении УФ-светом раствора моноанионов Mg-ФЦ в смеси ТГФ с диэтиловым эфиром при -196° (эта смесь замерзает прозрачной стеклообразной массой) моноанионы превращаются в нейтральные молекулы, что легко проследить по изменению спектров поглощения. Исчезновение полос поглощения моноаниона и появление полос нейтральной молекулы сопровождается появлением характерной широкой полосы поглощения с максимумом при 1240 нм, соответствующей электронам, отщепленным от моноанионов и стабилизированным в межмолекулярных потенциальных ловушках матрицы²⁸.

Реакция фотоотщепления электрона от аниона обратима: при плавлении замороженного раствора стабилизированные электроны высвобождаются из ловушек и заряжают молекулы до первоначального уровня. Обратная реакция может быть осуществлена и фотохимическим путем, если замороженный образец осветить в области поглощения стабилизированного электрона ($\lambda > 700$ нм). В результате такого облучения полоса поглощения стабилизированного электрона полностью исчезает, однако при этом лишь часть высвободившихся из ловушек электронов присоединяется к молекулам Mg-ФЦ. Часть молекул, по-видимому, попадает в какие-то более глубокие ловушки, находясь в которых, они не имеют собственных полос поглощения (по крайней мере, в доступной исследованию области спектра). Захваченные в таких ловушках электроны при плавлении образца также высвобождаются и, присоединяясь к молекулам Mg-ФЦ, заряжают их до первоначального уровня.

Для фотоотщепления первого электрона от многозарядного иона требуется, как правило, меньший квант света, чем для фотоотщепления от моноаниона. Полностью разрядить дианион (Mg-ФЦ)²⁻ до нейтральной молекулы, однако, намного труднее, чем разрядить моноанион. Очевидно, в результате отщепления первого электрона в ячейке матрицы, которую составляют молекулярный анион, находящиеся с ним во взаимодействии положительные противоионы и окружающая их сольватная оболочка, образуется суммарный положительный заряд, и второй электрон отрывается уже значительно труднее. Тетраанионы некоторых М-ФЦ отщепляют первый электрон даже под действием видимого света, под УФ-

облучением удавалось разрядить их до дианионов, но дальнейшее фотоотщепление электронов не наблюдалось. Из этих экспериментов можно сделать вывод, что потенциальные ловушки матрицы, в которых располагается фотохимически отщепившийся от аниона электрон, находятся за пределами ионного ассоциата, состоящего из аниона, положительных противоионов и окружающей их сольватной оболочки.

Фотоотщепление электрона наблюдалось также в других стеклообразных матрицах, например, в смеси ТГФ с диметилформамидом (ДМФ) в соотношении 1:1. В этом случае фоторазрядка ионов не сопровождалась появлением полосы стабилизированного электрона, и обратная реакция проходила только при размораживании образца²⁶. Возможно, что отщепляющиеся электроны в этом случае локализуются во внутримолекулярных ловушках, связанных с наличием вакантных молекулярных орбиталей у молекул ДМФ.

Явление фотоотщепления электрона, подобное описанному выше для $(\text{Mg-ФЦ})^{n-}$ наблюдалось также в случае отрицательных ионов ряда других М-ФЦ и М-порфиринов^{20, 21, 25, 26}.

Появление стабилизированных электронов в матрице, сопровождающееся одновременным образованием нейтральных молекул Mg-ФЦ при облучении моноанионов Mg-ФЦ, является достаточным доказательством того, что эти моноанионы представляют собой чисто ионные образования и отличаются от нейтральных молекул только наличием дополнительного электрона. Доказательство чисто ионной структуры многозарядных ионов Mg-ФЦ дает сопоставление спектров поглощения и ЭПР продуктов последовательных стадий одноэлектронного восстановления и их фотохимической разрядки.

Более подробные исследования позволили установить ряд особенностей реакции фотоотщепления электрона²⁶. Было замечено, что длинноволновый порог фотоотщепления сильно различается для ионов различных соединений. По отсутствию синхронности в изменении полос в спектрах поглощения при фотоотщеплении электрона можно различать, а иногда и идентифицировать примеси.

Таким образом, явление фотоотщепления электрона дает недостающие доказательства ионного характера продуктов восстановления тетрапиррольных соединений щелочными металлами и позволяет получить надежные спектральные характеристики для их идентификации и анализа.

На явлении фотоотщепления электрона в замороженных растворах основан один из вариантов метода фотоиндуцированного дихроизма, который позволяет определять как взаимное расположение молекулярных осцилляторов аниона (поляризацию электронных переходов), так и расположение осцилляторов аниона относительно осцилляторов нейтральной молекулы²⁹⁻³³. Эти данные существенны для интерпретации электронных спектров поглощения анионов.

Метод фотоиндуцированного дихроизма заключается в следующем. Если под действием плоскополяризованного света в твердой изотропной среде проходит какая-либо фотохимическая реакция (в данном случае фотоотщепление электрона от отрицательных ионов в замороженном растворе), то среда приобретает дихроизм, поскольку фотопревращению подвергаются преимущественно те молекулы (ионы), которые ориентированы соответствующим образом к направлению электрического вектора плоскополяризованного света. Фотоиндуцированный дихроизм в замороженной матрице сохраняется достаточно долго, и становится возможным определить спектральную зависимость характеризующей дихроизм величины $\Delta D = D_{\parallel} - D_{\perp}$, где D_{\parallel} и D_{\perp} — оптические плотности образца, измеренные в свете, поляризованном, соответственно, па-

параллельно и перпендикулярно к направлению поляризации света, вызвавшего фотореакцию. Если вследствие симметрии в исследованных молекулах (ионах) возможны лишь три взаимно перпендикулярных направления поляризации электронных переходов (как это имеет место для порфиринов, ФЦ и их М-производных), то в некоторой системе координат, связанной с молекулярными осями симметрии, можно определить направление поляризации переходов, соответствующих полосам поглощения как исходного вещества, так и продукта фотореакции. Для этого обычно достаточно определить знак ΔD в данной полосе поглощения. С помощью этого метода определена ориентация дипольных моментов электронных переходов в моноанионах динатриевых комплексов хлорина и тетрафенилбактериохлорина по отношению к переходам нейтральных молекул (в единой для молекулы и иона системе координат)^{32, 33}.

III. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРЫ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ

Отрицательные ионы М-ФЦ исследованы наиболее подробно. Холмогоров и Шабля¹⁸ первыми измерили спектр ЭПР (Mg-ФЦ)⁻ и, судя по форме узкого бесструктурного сигнала, высказали предположение, что добавочный электрон делокализуется в циклической системе сопряженных связей тетрапиррольного лиганда. Таубе с сотрудниками показали, что при взаимодействии со щелочными металлами или с анионами бензофенона молекула М-ФЦ может последовательно присоединять от 1 до 4 электронов³⁴⁻⁴¹. Они измерили магнитную восприимчивость ионов, провели их элементарный анализ, методом ЛКАО-МО выполнили расчеты для определения электронных конфигураций (М-ФЦ)⁻, а в случае анионов Fe-ФЦ изучили также мёссбауэровские спектры. К сожалению, ни в одной их работе не приводились ни оптические спектры, ни спектры ЭПР. Это упущение затрудняет как сопоставление полученных данных с данными других исследователей, так и их воспроизведение. Что касается теоретических расчетов электронных конфигураций, то применение столь простого метода МО к сложным объектам, содержащим атомы переходных металлов, вызывает определенный скептицизм. Практически в каждом отдельном случае эти расчеты необходимо подтверждать экспериментом, и такая необходимость в значительной мере лишает расчеты их предсказательной силы. Недавно была сделана попытка интерпретации спектров моно-, три- и тетраанионов Mg-ФЦ на основе расчетов, выполненных методом Паризера — Парра — Попла (ППП) с учетом ограниченного конфигурационного взаимодействия⁴². Однако при этом не был произведен расчет интенсивностей электронных переходов. Кроме того, в случае моно- и трианионов соответствие между рассчитанными и экспериментальными спектрами получалось лишь в предположении, что наиболее длинноволновой полосе иона соответствует не самый низкоэнергетический переход из числа предсказанных разрешенных электронных переходов. Для такого предположения нет экспериментальных оснований. Поэтому даваемая авторами интерпретация электронных спектров ионов не может считаться надежной. Таким образом, теория в применении к тетрапиррольным ионам на данном этапе играет лишь вспомогательную роль, и все основные выводы, базируясь на сопоставлении экспериментальных данных, имеют преимущественно качественный характер.

Вопрос об электронной структуре ионов М-ФЦ сводится, в основном, к вопросу о локализации присоединяющихся электронов, поскольку в первом приближении ядерные конфигурации ионов и нейтральных моле-

кул можно считать одинаковыми. Избыточный заряд аниона в принципе может быть локализован либо на центральном атоме М, либо на тетрапиррольном лиганде, либо поделен между ними в каких-то пропорциях. Предположение о локализации заряда на лиганде в структуре $(\text{Mg-ФЦ})^-$, высказанное на основе данных ЭПР¹⁸, впоследствии получило прямое экспериментальное подтверждение, заключающееся в близком сходстве электронных спектров поглощения моноанионов Mg-ФЦ и безметалльного ФЦ ⁴³⁻⁴⁵. Сопоставление данных абсорбционной спектроскопии, ЭПР и теоретических расчетов показывает, что в моноанионах Zn-ФЦ , Cu-ФЦ , Ni-ФЦ электрон также локализован на лиганде^{19, 22, 23, 37, 43-48}. Иную структуру имеет моноанион Co-ФЦ . Хотя этот анион диамагнитен и поэтому недоступен исследованиям с помощью ЭПР, достаточно сопоставить электронные спектры поглощения Co-ФЦ и его моноаниона, чтобы на основе их близкого сходства высказать предположение о том, что при превращении молекулы Co-ФЦ в моноанион электрон локализуется на атоме Co ^{44, 48, 49}. Энергетические состояния основного хромофора молекулы — тетрапиррольного лиганда — при этом изменяются мало, и спектр моноаниона сохраняет основные черты нейтральной молекулы. (Присоединение электрона к молекулам Mg-ФЦ , Cu-ФЦ , Ni-ФЦ приводит к существенным спектральным изменениям). Расчеты Таубе³⁷ подтверждают выводы о локализации электрона в моноанионе Co-ФЦ , сделанные на основе спектральных данных.

Спектры поглощения дианионов ФЦ , Mg-ФЦ , Ni-ФЦ , Cu-ФЦ , как и спектры моноанионов этих M-ФЦ , мало зависят от рода и даже от наличия атома М в составе молекулы. Это значит, что в составе дианионов этих соединений оба электрона локализованы в тетрапиррольной системе лиганда^{44-46, 48}. Дианионы Co-ФЦ по своим спектрам поглощения ближе к моноанионам, чем к дианионам ФЦ (и сходным с ними дианионам M-ФЦ). Можно полагать (и это находится в соответствии с расчетами), что в составе $(\text{Co-ФЦ})^{2-}$ один электрон локализован на атоме Co , другой — на лиганде.

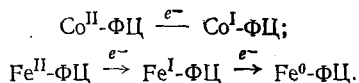
Электронную структуру моноаниона Fe-ФЦ рассмотрим особо. Согласно представлениям Таубе³⁷, локализация избыточного электрона в анионе M-ФЦ зависит от электроотрицательности атома М. Так, среди атомов Fe , Co и Ni наибольшей электроотрицательностью обладает Ni . В соответствии с этим, в составе Ni-ФЦ этот атом при превращении молекулы в моно- и дианион не претерпевает изменений, так как оба электрона локализуются на лиганде. Электроотрицательность атома Co имеет промежуточное значение, поэтому при восстановлении Co-ФЦ первый электрон идет на атом Co , а второй — на лиганд. Поскольку атом Fe обладает наименьшей электроотрицательностью, при восстановлении Fe-ФЦ как первый, так и второй электроны должны локализоваться на атоме Fe . Очевидно, однако, что включение атома М в состав тетрапиррольной молекулы может изменить его свойства, в том числе и электроотрицательность. Изучение спектров поглощения анионов Fe-ФЦ показывает⁴⁹, что электронная структура последних не укладывается в упрощенную схему теоретических представлений. Спектр $(\text{Fe-ФЦ})^-$ в ТГФ или в смеси ТГФ с диэтиловым эфиром отличается как от спектра $(\text{Co-ФЦ})^-$ с электроном на атоме металла, так и от спектра $(\text{Ni-ФЦ})^-$ с отрицательно заряженным лигандом. Было высказано предположение, что в моноанионе Fe-ФЦ отрицательный заряд поделен между атомом Fe и лигандом. В квантовомеханических терминах это может означать, например, что электрон находится на одном из d -уровней атома Fe , который в результате близкого расположения вакантного π -электронного уровня лиганда сильно перемешивается с последним. Существуют эксперименталь-

ные подтверждения этому предположению. Одно из них — особенности явления фотоотщепления электронов от моноанионов различных М-ФЦ. При облучении УФ-светом электрон легко отщепляется от $(\text{Ni-ФЦ})^-$, у которого он расположен на лиганде. Отщепление электрона от $(\text{Co-ФЦ})^-$ не происходит. $(\text{Fe-ФЦ})^-$ занимает промежуточное положение: хотя фотоотщепление и происходит, оно осуществляется с гораздо большим трудом, чем в случае $(\text{Ni-ФЦ})^-$.

Убедительное подтверждение такого предположения о локализации заряда в $(\text{Fe-ФЦ})^-$ дает обнаруженное нами явление термохромии с участием этих ионов^{26, 49}. Оказалось, что моноанионы Fe-ФЦ в растворе при температурах, близких к -196° способны образовывать непрочные комплексы с молекулами органических оснований (пиридин, N-метилпиперидин, диэтиламин, триэтиламин), разрушающиеся при повышении температуры и вновь образующиеся при повторном охлаждении. Изменения температуры сопровождаются изменениями окраски: синяя при -196° , красная при -100° и выше (явление термохромии). Спектр поглощения красного раствора ничем не отличается от спектра $(\text{Fe-ФЦ})^-$ в отсутствие оснований. Однако спектр синего раствора, в котором ионы существуют в виде комплексов с молекулами оснований, становится вплоть до деталей подобным спектру моноаниона Ni-ФЦ , у которого, как уже говорилось, отрицательный заряд локализован на лиганде. Очевидно, молекулы основания, ориентируясь своими диполями по направлению к атому Fe при образовании комплекса с $(\text{Fe-ФЦ})^-$, делают энергетически выгодной полную локализацию избыточного электрона на π -электронном уровне лиганда. Такое явление едва ли было бы возможно при локализации электрона на атоме металла; во всяком случае, присутствие оснований в растворе не приводит к спектральным изменениям ионов Co-ФЦ , имеющих локализацию электрона на атоме металла. Как и следовало ожидать, моноанион Fe-ФЦ в комплексе с молекулой основания, имея избыточный электрон на лиганде, отщепляет его при облучении так же легко, как и моноанион Ni-ФЦ .

Результаты проведенного недавно исследования мёссбауэровских спектров $(\text{Fe-ФЦ})^-$ и $(\text{Fe-ФЦ})^{2-}$ также свидетельствуют о каком-то распределении отрицательного заряда в этих ионах между лигандом и атомом металла. По мнению авторов, эти результаты могут быть объяснены, если учитывать перемешивание d -орбиталей атома Fe и π -орбиталей лиганда^{40, 41}.

Одно замечание по поводу терминологии и по существу вопроса. В некоторых ранних работах предполагалось^{16, 35}, что при восстановлении М-ФЦ происходит изменение валентного состояния («Oxidationsstufe» — на немецком языке) центрального атома М. Символически это записывалось в виде таких, например, обозначений:



Уатт и Дейвз предполагали¹⁶, что при восстановлении Cu-ФЦ калием образуется сначала $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-ФЦ}$, а затем — $\text{Cu}^0\text{-ФЦ}$, причем в составе последнего атом Cu связан с лигандом не ковалентно, а координационно. Обсуждавшиеся выше данные показывают, что на самом деле атом Cu в составе Cu-ФЦ при присоединении электронов не играет определяющей роли. И даже в том случае, когда электрон действительно локализуется на атоме металла, как это происходит при образовании $(\text{Co-ФЦ})^-$, нет никаких оснований полагать, что при этом меняется валентное состояние и характер связи атома Co с лигандом. Было бы логично в соответствии

с этим отказаться от обозначения первичной восстановленной формы Со-ФЦ символом $\text{Co}^{\text{I}}\text{-ФЦ}$, как это делается и сейчас в некоторых работах, и употреблять символ $(\text{Co-ФЦ})^-$ или же, когда нужно подчеркнуть характер локализации заряда, — символ $(\text{Co})^-\text{-ФЦ}$. Аналогичную символику следует употреблять и для отрицательных ионов всех других тетрапиррольных соединений.

Вопрос об электронной структуре многозарядных ионов М-ФЦ решен лишь в общих чертах. Методами абсорбционной спектроскопии, ЭПР и фотоотщепления электрона доказано, что молекулы большинства М-ФЦ способны присоединять последовательно до 4 электронов, образуя при этом чисто ионные формы^{25, 26}. Возможность присоединения такого количества электронов объясняют тем, что молекулы М-ФЦ имеют дважды вырожденную нижнюю вакантную π -орбиталь⁴⁷. Наличие центрального атома М в структуре молекулы, обладающего более или менее автономной системой энергетических уровней, также дает возможность для присоединения дополнительного числа электронов. Предполагают, например, что за счет дополнительной вакансии на атоме кобальта молекула Со-ФЦ способна образовывать 5 отрицательно заряженных ионных форм^{37, 43}. Существование 5-й ионной формы Со-ФЦ в одной из наших работ подвергалось сомнению⁴⁴. Недавно нам удалось получить 5-ю восстановленную форму этого соединения с таким же спектром поглощения, как и в работе Клэка и Яндла⁴⁸. Оказалось, однако, что в отличие от большинства других исследованных ионов (М-ФЦ)ⁿ⁻, в том числе три- и тетраанионов Со-ФЦ, эта 5-я восстановленная форма Со-ФЦ не способна к фотохимическому отщеплению электрона, что дает серьезные основания для сомнений, действительно ли она имеет чисто ионную структуру.

Расчеты по методу ЛКАО-МО показывают^{36-41, 47, 50}, что 3-й и 4-й электроны, присоединяющиеся к молекуле М-ФЦ при образовании трианионов и тетраанионов, должны локализоваться на дважды вырожденном π -электронном уровне лиганда. Экспериментальные данные, полученные при изучении мёссбауэровских спектров^{40, 41} и электронных спектров поглощения⁴⁴, дают, однако, возможность предполагать, что в многозарядных ионах М-ФЦ заряд распределяется между атомом М и лигандом. Близкое сходство спектров поглощения тетраанионов различных М-ФЦ (М=Mg, Ni, Co, Fe) показывает, что распределение заряда в них мало зависит от рода М.

Клэк и Яндл полагают, что наличие парамагнетизма у ионов (Mg-ФЦ)³⁻ свидетельствует о локализации всех трех избыточных электронов на лиганде. Ион (Со-ФЦ)³⁻ по электронным спектрам поглощения подобен трианиону Mg-ФЦ и, следовательно, имеет ту же электронную конфигурацию⁴⁸. Таким образом, эти авторы приходят к выводу, что при переходе от (Со-ФЦ)²⁻ к (Со-ФЦ)³⁻ не только третий электрон присоединяется к лиганду, но переходит на лиганд и тот электрон, который в структуре моноанионов и дианионов Со-ФЦ локализован на металле. Такое явление действительно может иметь место вследствие изменения взаимного расположения π -орбиталей лиганда и d -орбиталей атома М при присоединении электрона к системе. При этом повышение d -орбиталей должно быть большим, чем повышение π -орбиталей лиганда. Однако такое изменение взаимного расположения орбиталей пока не имеет ни теоретических ни экспериментальных обоснований. Более естественно допустить, что при присоединении электрона π -орбитали повышаются сильнее d -орбиталей, и на какой-то стадии становится возможной локализация электрона на d -орбиталях. Именно такой процесс можно предполагать при образовании трианионов Mg-ФЦ и других сходных с ним М-ФЦ, и с этой точки зрения легко объяснить спектральное сходство трианио-

нов Mg-ФЦ и Co-ФЦ. Оба они имеют одинаковые электронные конфигурации, причем одна часть их заряда (бóльшая) локализована на лиганде, другая часть — на атоме М.

Что касается парамагнетизма ионов, то ни его наличие, ни отсутствие без анализа структуры спектров ЭПР не дают никакой информации о локализации заряда в анионе. Известно, например, что неспаренный электрон парамагнитной молекулы Cu-ФЦ расположен на атоме Cu, а избыточный электрон иона (Cu-ФЦ)⁻ — на лиганде. Несмотря на такое пространственное разделение неспаренного электрона атома Cu и избыточного электрона лиганда ион (Cu-ФЦ)⁻ в целом диамагнитен. Следует полагать, что ион (Mg-ФЦ)³⁻ будет обладать парамагнетизмом независимо от локализации избыточных электронов, поскольку они располагаются внутри единой системы энергетических уровней.

Отметим особенности в поведении некоторых М-ФЦ при превращении их в отрицательные ионы. Безметалльный ФЦ при взаимодействии с натрием дает динариевый комплекс, который, восстанавливаясь, образует ионные формы, аналогичные по своим спектрам и структуре ионным формам Mg-ФЦ и Zn-ФЦ⁴⁷. Моноанионы и дианионы ФЦ удалось получить и исследовать спектрально при фотохимическом восстановлении ФЦ гидразином⁴³. Медь в составе Cu-ФЦ имеет тенденцию замещаться на натрий при взаимодействии с последним, однако замещение происходит, когда молекулы присоединяют по третьему электрону. Были измерены оптические спектры и спектры ЭПР моноанионов и дианионов Cu-ФЦ, свидетельствующие о сходстве их электронных структур со структурами ионов Mg-ФЦ и Zn-ФЦ^{46, 47}. Замещение меди на натрий в составе Cu-ФЦ на третьей стадии восстановления служит косвенным подтверждением предположения о том, что именно на этой стадии происходит локализация заряда на атоме металла⁴⁴.

Mn-ФЦ, подобно Co-ФЦ, при взаимодействии со щелочным металлом в ТГФ образует 5 восстановленных форм⁵¹. Атомы М в составе Mn-ФЦ и Cr-ФЦ легко и обратимо могут менять свою валентность, присоединяя к себе различные внеплоскостные группы или молекулы соединения-адденда (ОН, С≡N, СН₃СОО, пиридин и др.)⁵². Это в значительной мере усложняет исследование их ионных форм²⁶. В частности, было обнаружено, что при восстановлении Cr-ФЦ натрием в ТГФ образуется парамагнитный продукт, имеющий в спектре ЭПР 9 линий. Это означает, что неспаренный электрон взаимодействует с четырьмя внутренними атомами N. При восстановлении Cr-ФЦ в гексаметилфосфорамиде наблюдается сигнал, состоящий из 17 линий, что соответствует взаимодействию неспаренного электрона с 8 атомами N^{23, 53}. Подобное поведение Cr-ФЦ, очевидно, связано с различным распределением электронной плотности в образующемся ионе, которое зависит от внеплоскостного адденда, как это имеет место при взаимодействии моноанионов Fe-ФЦ с основаниями⁴⁹.

Говоря о локализации заряда в тетрапиррольной системе лиганда, до сих пор мы не конкретизировали, как именно заряд распределяется в этой системе. Между тем, именно это распределение определяет, какими химическими свойствами обладает данный ион. К сожалению, для решения этого вопроса сейчас нет достаточных теоретических или экспериментальных данных. В литературе можно найти сведения, позволяющие сопоставить распределение π-электронной плотности в некоторых молекулах и их ионных формах. Оказалось, например, (по результатам теоретических расчетов), что при образовании отрицательного иона тетрацианхинодиметана π-электронная плотность больше всего возрастает на тех атомах, на которых она была наибольшей и в составе нейтральной

молекулы (атом N цианогруппы и атом С, связывающий цианогруппу с хиноидным кольцом). На атоме С цианогруппы π -электронная плотность в составе нейтральной молекулы имеет минимальное значение. Она последовательно еще больше уменьшается (хотя и незначительно) при превращении молекулы в моноанион и в дианион^{54, 55}. Точно так же при образовании анион-радикалов полиаценов прирост зарядовой плотности на атоме С тем больше, чем большую π -электронную плотность имел данный атом в составе нейтральной молекулы^{56, 57}. Физическая причина такого распределения заряда в отрицательном молекулярном ионе заключается, очевидно, в том, что присоединяющийся электрон, обобществляясь с π -электронами нейтральной молекулы, подчиняется тем же законам распределения, которым подчиняются эти π -электроны в силовом поле данной конфигурации атомов, мало меняющейся при превращении молекулы в ион.

В качестве рабочей гипотезы, по аналогии с полиаценами и тетраахинодиметаном, можно высказать предположение, что заряд присоединяющегося к молекуле М-ФЦ электрона (если он локализуется на лиганде) распределяется в основном между атомами N как внутренними, так и внешними, которые в составе нейтральной молекулы имеют значительный избыточный заряд по сравнению с атомами С бензольных колец⁵⁸⁻⁶¹.

IV. ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ ИОНЫ ПОРФИРИНОВ И МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ. ПРОТОНИРОВАНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ

Структурные особенности М-порфиринов, отличающие их от М-ФЦ, обуславливают особенности физико-химических свойств как их нейтральных молекул, так и ионов. Отрицательные ионы М-порфиринов могут быть получены теми же методами, что и ионы М-ФЦ. Однако сразу же обнаруживаются существенные различия между ними: М-порфирины образуют лишь моноанионы и дианионы, несмотря на то, что как и у М-ФЦ, их нижняя вакантная π -орбиталь дважды вырождена, и формально возможно присоединение четырех электронов⁵⁰. Сообщения об образовании ионных форм более высокого заряда^{17, 22, 62-64} впоследствии были опровергнуты. Как показали опыты по фотоотщеплению электрона и опыты по протонированию ионов^{20, 25, 26, 65, 66}, за чисто ионные формы были ошибочно приняты частично протонированные многозарядные анионы. Пока не ясно почему не образуются многозарядные ионы М-порфиринов.

Как и в случае М-ФЦ, процесс образования отрицательных ионов М-порфиринов и их структура существенно зависят от наличия и рода центрального атома М. Порфирины и их Си-производные, подобно ФЦ и Си-ФЦ, при взаимодействии со щелочными металлами или с отрицательными ионами антрацена на первой стадии превращаются в динатриевые комплексы, которые образуют ионные формы на дальнейших стадиях^{46, 63}. Это превращение замедляется при понижении температуры, и, сливая вместе растворы порфирина (ЭП или ТФП) и моноанионов антрацена при -70° , удалось получить и исследовать спектрально как моноанионы, так и дианионы^{26, 64, 67}. Для получения и исследования отрицательных ионов безметалльных порфиринов может быть с успехом применен также электрохимический метод⁶⁸⁻⁷⁰.

Цинк и магний в составе М-порфиринов не замещаются щелочными металлами и не изменяют валентного состояния при окислительно-восстановительных превращениях, поэтому первые успешные опыты по приготовлению и спектральному исследованию ионов М-порфиринов Г. и Л. Клосс осуществили с Zn-ТФП⁶². Последующие опыты^{20, 26} с фотоотщеплением электрона от анионов Zn-ТФП подтвердили правильность

спектральных характеристик, предложенных для этих анионов в их работе.

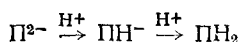
Близкое сходство электронных спектров поглощения (ТФП)⁻ и (Zn-ТФП)⁻, которые характеризуются сравнительно большим числом полос поглощения и, можно сказать, неповторимостью⁶⁷⁻⁷⁰, в сочетании с измерениями ЭПР^{17, 19, 20, 22} и теоретическими выводами⁵⁰ с достоверностью показывают, что избыточный электрон этих ионов делокализуется в циклической системе связей тетрапиррольного лиганда. Аналогично распределяется заряд в моноанионах ЭП, Zn-ЭП, ТФП, Cu-ТФП, Sn-ТФП, магниевых и диатриевых комплексов ЭП и ТФП. Второй электрон в составе дианионов ЭП, ТФП, их цинковых, магниевых и медных производных также, по-видимому, локализуется на лиганде, хотя в пользу такого вывода свидетельствует лишь сопоставление спектров поглощения дианионов порфиринов и их М-производных. Атомы Со и Fe в составе ионов М-порфиринов вносят существенную аномалию в распределение заряда. На основании большого экспериментального материала можно сделать вывод, что в составе (Со-ТФП)⁻ отрицательный заряд локализован на атоме Со^{19, 71, 72}. О продуктах более глубокого восстановления Со-порфиринов сведения отсутствуют. Хаш и Вулсей сообщают⁷³, что при восстановлении натрием одного из аналогов кобаламина первый электрон локализуется на атоме Со, при присоединении же второго электрона весь избыточный заряд смещается на лиганд. При образовании моноанионов и дианионов соответствующего никель-содержащего соединения как первый, так и второй электрон локализуется на лиганде. Эти выводы были сделаны на основе сопоставления спектров поглощения ионных форм и нейтральных молекул исследованных соединений.

Железопорфирины среди других М-порфиринов занимают особое место благодаря их исключительной способности к комплексообразованию с внеплоскостными молекулами-аддендами и благодаря свойству комплексообразующего атома Fe легко изменять свою валентность с двух до трех и обратно. В составе Fe^{III}-порфиринов атом Fe вне плоскости тетрапиррольного цикла валентно связан с группой CN, OH, с атомом Cl и др. Эта способность железопроизводных ряда порфина, которая обуславливает важную роль отдельных их представителей в биологических процессах и которой посвящено очень много работ, сильно осложняет исследование их ионных форм. По спектральным данным, первой стадией взаимодействия ClFe^{III}-ЭП с отрицательными ионами пиридина является восстановление центрального атома железа до двухвалентного состояния⁶⁴. Последующие стадии этого взаимодействия не похожи по своим спектральным характеристикам на превращения других М-ЭП при тех же условиях, и пока нет никаких данных о структуре ионных форм Fe-ЭП. При восстановлении окси-бис-Fe^{III}-ТФП (две молекулы Fe-ТФП связаны друг с другом атомами Fe через атом O) амальгамой натрия в ТГФ удалось спектрально зафиксировать 3 продукта восстановления. Предполагается, что на первой стадии происходит образование моноаниона Fe-ТФП с локализацией заряда на металле⁷².

Методом электрохимического восстановления удалось получить моноанионы и монокатионы большого числа М-производных октаэтилпорфина. Были измерены потенциалы, при которых происходит присоединение электрона к молекуле или отрыв электрона от нее. Сопоставление спектров поглощения ионных форм и нейтральных молекул позволило сделать выводы о том, где локализуется заряд иона — на атоме металла или на лиганде⁷⁴. К числу металлов, которые в составе М-октаэтилпорфина не участвуют в окислительно-восстановительных превращениях (весь заряд иона локализуется на лиганде), относятся щелочные и щелочноземель-

ные металлы, двухвалентные металлы Pd, Cu, Zn, Cd, трехвалентные Sb, Sc, Al, Ga, In, Tl, четырехвалентные Si, Ge, Sn, а также металлы в составе ванадила и TiO. К числу металлов, которые в составе М-октаэтилпорфина способны менять свою валентность, относятся: а) металлы, изменяющиеся от одновалентного состояния до двухвалентного и обратно ($I \rightleftharpoons II$)—Co; б) ($II \rightleftharpoons III$)—Mn, Fe, Co, Cr, Ag; в) ($II \rightleftharpoons IV$)—Pb; г) ($III \rightleftharpoons IV$)—Cr, Fe; д) ($IV \rightleftharpoons V$)—MoO. Напомним, что реально валентность металла меняется лишь в том случае, когда в ходе окислительно-восстановительного превращения меняется число атомов, с которыми атом М образует валентные связи. Если это число не изменяется (как это имеет место при превращении Co^I -порфирин \rightleftharpoons Co^{II} -порфирин), то предпочтительнее говорить не об изменении валентности, а об изменении заселенности орбиталей атома М.

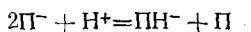
Интересной особенностью, отличающей ионы М-порфиринов от ионов М-ФЦ, является их повышенная склонность к протонированию. Присутствие незначительных примесей соединений — доноров протона (спирты, слабые кислоты) может привести к превращению ионных форм М-порфирина в частично или полностью протонированные ионные формы^{17, 20, 25, 26, 66, 68, 69, 75}. Реакция протонирования дианионов проходит по схеме:



(P — молекула нейтрального тетрапиррольного соединения).

Продукты протонирования ионов Zп-ТФП, полученные таким способом²⁰, оказались по своим спектрам поглощения и другим свойствам тождественными продуктам фотохимического восстановления Zп-ТФП гидразином⁷⁶. Путем протонирования (Zп-ЭП)²⁻ и последующего удаления атомов Zп из протонированных ионов были получены восстановленные продукты, спектрально тождественные продуктам фотохимического или темнового восстановления безметалльных порфиринов до соответствующих дигидропроизводных⁷⁷. Тем самым было получено независимое подтверждение выводов о структуре фотовосстановленных форм порфиринов и их М-производных, а реакция восстановления М-порфирина до его гидрированной формы была экспериментально разделена на 2 стадии: первичную стадию присоединения электрона и последующую стадию протонирования полученного отрицательного молекулярного иона.

Форма PH^- в тетрагидрофурановом растворе анионов Zп-ЭП может быть получена при взаимодействии P^- или P^{2-} со сравнительно слабым донором протона, например, с метанолом. Моноанион P^- превращается в PH^- через реакцию диспропорционирования:



Взаимодействие с сильным донором протона — с уксусной кислотой — приводит к образованию дигидропроизводного⁶⁶. Естественно, протонирование анионов М-порфиринов приводит к существенным изменениям их спектральных характеристик: делокализованный в тетрапиррольной системе электрон иона при протонировании локализуется вблизи присоединяющегося протона, участвуя в образовании валентной связи с ним. При этом, если, как предполагают, протон присоединяется к одному из метиновых мостиков, должна нарушиться цикличность сопряжения в тетрапиррольном цикле и измениться вся система энергетических уровней. Присоединение второго протона приводит к дальнейшим спектральным изменениям^{20, 66}.

Осуществить фотоотщепление электрона от форм PH^- и PH_2 не удалось. Не привели к успеху также попытки получить нейтральные радикалы со структурой PH^\cdot путем протонирования моноанионов.

Подобно нейтральным молекулам М-ЭП и М-ТФП (где М — цинк или магний) их частично протонированная ионная форма PH^- при взаимодействии с натрием способна присоединять электроны. При этом последовательно образуются формы PH^{2-} и PH^{3-} . Первая из них парамагнитна и способна к фотоотщеплению электрона с регенерацией формы PH^- , что дает достаточные доказательства ее структуры (PH^{2-}). В присутствии метанола форма PH^{2-} , которую можно назвать частично протонированным трианионом, через стадию диспропорционирования превращается в диамагнитные протонированные тетраанионы. Последние существуют в виде двух различающихся спектрально форм, содержащих различное число избыточных протонов^{26, 66}.

Форма PH_2 легко теряет протон, превращаясь в PH^- . Это превращение обратимо и определяется условиями кислотно-основного равновесия. Так, например, как это следует из критического рассмотрения работы⁷⁶ по фотовосстановлению Zn -ТФП в свете последних данных, присутствие в пиридиновом растворе аммиака или гидразина приводит к превращению дигидропроизводного Zn -ТФП в его форму PH^- . Упаривание раствора и растворение осадка в чистом пиридине вновь приводит к образованию формы PH_2 . В замороженных растворах в органических основаниях отщепление протона от дигидропроизводного Zn -ЭП может быть осуществлено фотохимически. Полученная при этом форма PH^- вновь превращается в PH_2 при плавлении раствора⁷⁸.

Частично протонированные анионы и гидропроизводные М-порфиринов неоднократно наблюдались ранее в экспериментах по темновому и фотохимическому восстановлению этих соединений^{76, 79–84}. В последнее время были сделаны успешные попытки определения структуры этих продуктов методом ЯМР. Так, удалось выяснить, что у формы PH_2 присоединяющиеся при восстановлении атомы Н располагаются на двух противоположащих метиновых мостиках, а у формы PH_3^- (или PH_4) гидрированы три из четырех метиновых мостиков^{84, 85}. Что касается формы PH^- , то Г. и Л. Клосс¹⁷ на основании данных ЯМР приписывают ей структуру металлофлорина, что вполне согласуется со спектральными данными.

В оптически возбужденном состоянии способность отрицательных ионов М-порфиринов к протонированию значительно увеличивается, о чем свидетельствует возможность осуществления фотохимического протонирования ионов М-ЭП в присутствии отрицательных ионов пиридина. Донорами протона в этом случае являются ионы пиридина, превращающиеся в ходе реакции в дипиридил⁷⁵.

Отрицательные ионы безметалльных порфиринов также способны превращаться в протонированные формы. В опытах по электрохимическому восстановлению ТФП, диметилового эфира дейтеропорфирина и диметилового эфира мезопорфирина, помимо моноанионов и дианионов, были получены форма PH^- , имеющая флориновую структуру, протонированные тетраанионы $\text{PH}_n^{(4-n)-}$ со структурой порфометена и протонированные гексаанионы $\text{PH}_n^{(6-n)-}$ со структурой порфириногена. Точное количество протонов (n) в этих формах не было определено^{68, 69}. Ранее наблюдалось образование бесцветных продуктов глубокого восстановления Zn -ЭП, образующихся при взаимодействии с натрием^{63, 64} и содержащих, по-видимому, 6 избыточных электронов и неизвестное ($n \leq 6$) число протонов.

Сопоставление спектров поглощения протонированных ионов порфиринов и их М-производных обнаруживает их близкое сходство при равном уровне восстановления. Это сходство дает указания для определения структуры продуктов восстановления порфиринов, в частности, локализации присоединяющихся к молекуле атомов Н.

Как и порфирины, их гидрированные производные: хлорины и бактериохлорины — способны образовывать моноанионы и дианионы. Отрицательные ионы тетрафенилхлорина (ТФХ) и тетрафенилбактериохлорина (ТФБХ) были получены электрохимическим методом и исследованы с помощью спектров поглощения⁶⁹. В присутствии доноров протона ионы ТФХ превращаются в протонированные формы. Спектрально зарегистрированы частично протонированные дианионы ТФХ и протонированные тетраанионы с неизвестным количеством протонов. Протонированных гексаанионов ТФХ не образует. Вообще процесс восстановления ТФП, ТФХ и ТФБХ приводит к одному конечному продукту — порфириногену^{65, 69}. Молекуле бактериохлорина для превращения в порфириноген требуется лишь 2 электрона и 2 протона, молекулам хлорина и порфирина — соответственно по 4 и 6 электронов и протонов. Частично протонированные ионы представляют собой промежуточные стадии в ходе восстановления этих молекул до порфириногенов.

Моноанионы динатриевых комплексов ТФХ и ТФБХ были получены действием натрия на безметалльные соединения в диметилформамиде (ДМФ). Методом фотоотщепления электрона доказано, что эти моноанионы действительно имеют чисто ионную структуру^{32, 33}. Электрохимическим методом получены моноанионы бактериохлорофилла и моноанионы Zn -ТФБХ⁸⁶. Последние по спектрам поглощения похожи на моноанионы динатрий-производных ТФБХ³³, что дает основание для вывода о локализации избыточного электрона на лиганде.

Влияние центрального атома M и распределения заряда на реакцию протонирования аниона не исследовано, хотя, по-видимому, именно характер распределения заряда на тетрапиррольной системе лиганда определяет как способность иона к превращению в протонированную форму, так и структуру протонированной формы (локализацию присоединяющихся протонов). В подтверждение предположения о роли распределения отрицательного заряда в ионе на реакцию протонирования этого иона рассмотрим реакцию фотохимического восстановления различных M -ФЦ, которая состоит из первичной стадии образования отрицательного иона и последующей стадии его протонирования. Известно, что способность различных M -ФЦ к образованию фотовосстановленных форм существенно зависит от рода M . Mg -ФЦ и Zn -ФЦ при облучении их пиридиновых растворов в присутствии гидразина превращаются в дигидропроизводные⁸⁷, в то время как во всех исследованных случаях⁴⁴ фотовосстановление Co -ФЦ приводило лишь к образованию моноанионов (Co -ФЦ)⁻. Осуществить фотовосстановление Fe -ФЦ до сих пор не удавалось⁸⁸. Эти различия можно объяснить на основании имеющихся данных об электронных структурах моноанионов M -ФЦ. В (Mg -ФЦ)⁻ электрон локализован на лиганде и протон при взаимодействии с этим ионом легко образует гидропроизводное, образуя валентную связь с одним из внешних атомов N . (Именно на этих атомах, предположительно, локализуется избыточный заряд анионов Mg -ФЦ). При взаимодействии с (Co -ФЦ)⁻ протон локализуется вблизи атома Co , на котором расположен практически весь отрицательный заряд иона. Система сопряжения лиганда остается неизменной, и протон образует с моноанионом чисто ионную связь. Неспособность Fe -ФЦ к фотовосстановлению можно также объяснить особенностями распределения заряда в его моноанионе (см. выше). Недавно нам удалось при облучении УФ-светом осуществить при пониженной температуре фотовосстановление Fe -ФЦ в N -метилпиперидине, в результате которого образуется фотопродукт, спектрально подобный продукту фотовосстановления Mg -ФЦ, и также представляющий собой, очевидно, дигидропроизводное. Можно предполагать, что осуще-

ствление фотовосстановления Fe-ФЦ оказалось возможным потому, что в этой среде образующийся на первой стадии фотореакции моноанион приобретает электронную структуру с локализацией заряда на лиганде благодаря описанному выше явлению перераспределения заряда в ионе при образовании комплекса с молекулой основания.

В отличие от ионов М-порфиринов ионы М-ФЦ не столь чувствительны к примесям протонодонорных соединений и протонируются лишь при сравнительно больших концентрациях протонов. $(\text{Mg-ФЦ})^-$ и $(\text{Mg-ФЦ})^{2-}$ при взаимодействии с уксусной кислотой, как и соответствующие ионы М-порфиринов превращаются в дигидропроизводное, но в присутствии метанола они, по-видимому, сохраняют свою ионную структуру. Присутствие метанола приводит лишь к изменению сольватной оболочки ионов и к замещению положительных противоионов щелочного металла на протоны, о чем свидетельствуют сравнительно небольшие спектральные различия. Нельзя исключать также возможности образования комплексов между анионом М-ФЦ и молекулой спирта. Такие комплексы недавно были обнаружены в экспериментах с флуоренил-анионами⁸⁹. Протонирование $(\text{Mg-ФЦ})^{4-}$ метанолом или уксусной кислотой приводит к образованию новых, пока не идентифицированных продуктов, среди которых могут быть как тетрагидропроизводные, так и частично протонированные тетраанионы²¹.

В. ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ГЕНЕРАЦИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ В РАСТВОРАХ

Осуществление фотохимической генерации ионов служит не только дополнением к уже разработанным методам генерации (химическому и электрохимическому), но и открывает путь для познания причин фотохимической активности молекул и механизма фотопереноса электрона — первичного акта любого окислительно-восстановительного превращения. Попытки получения фотохимическим путем ионных форм тетрапиррольных соединений, особенно хлорофилла и его аналогов, предпринимались давно, но лишь в последнее время благодаря разработке методов спектральной идентификации ионов и подбору соответствующих условий эксперимента в отдельных случаях они привели к положительным результатам. Задача фотогенерации и стабилизации отрицательных ионов порфиринов и их М-производных в жидких растворах осложняется высокой протонаакцепторной активностью этих ионов. Когда это свойство ионов было установлено, стали очевидными требования по отношению к среде, в которой они могут существовать: отсутствие примесей с протонодонорными свойствами, а также примесей-акцепторов электрона, вызывающих окисление ионов, их разрядку до нейтральных молекул. Кроме того, для стабилизации ионных форм растворитель должен обладать достаточной сольватирующей способностью.

Одним из наиболее подходящих растворителей для осуществления фотогенерации и стабилизации анионов тетрапиррольных соединений оказался ДМФ с добавкой гидразина в качестве восстановителя при условии достаточно надежной очистки реагентов от указанных выше примесей. В этой среде при облучении видимым светом при -50° удалось осуществить практически полное превращение Mg-ФЦ в моноанионы и стабилизировать их^{43, 90}. Фотогенерированные моноанионы по спектрам поглощения и ЭПР оказались тождественными моноанионам Mg-ФЦ, полученным при взаимодействии со щелочными металлами. Аналогичное превращение при облучении происходит в этой среде и с безметалльным ФЦ. Облучение растворов моноанионов ФЦ или Mg-ФЦ УФ-светом приводит к дальнейшему их восстановлению до дианионов⁴³.

Моноанионы $Mg\text{-}\Phi\dot{C}$ практически с 100%-ным выходом могут быть получены также при облучении растворов этого соединения в пиперидине, который служит одновременно и донором электрона. При этом катион-радикалы пиперидина в спектре ЭПР обнаружены не были, что, по-видимому, связано с димеризацией катионов или какими-либо другими превращениями, приводящими к их нейтрализации. В сочетании со свойствами пиперидина в качестве хорошо сольватирующего растворителя это обеспечивает относительно высокую стабильность анион-радикала $Mg\text{-}\Phi\dot{C}$ в жидком растворе⁹¹. Присутствие донора протона — аскорбиновой кислоты — в пиперидиновом растворе $Mg\text{-}\Phi\dot{C}$ приводит к тому, что при облучении образуются не моноанионы, а дигидропроизводное этого соединения, неоднократно наблюдавшееся в предыдущих работах по фотовосстановлению $Mg\text{-}\Phi\dot{C}$ ⁸⁷. Тем не менее нет никаких оснований сомневаться в том, что и в этом случае на первой стадии образуются моноанионы, которые на следующей стадии присоединяют протон и, проходя через стадию диспропорционирования, превращаются в дигидропроизводное.

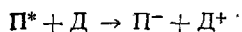
В качестве восстановителя для фотохимического получения моноанионов $Mg\text{-}\Phi\dot{C}$ может быть использован также N-метилпиперидин в ДМФ. В этой системе при облучении видимым светом при -60° образуются сначала моноанионы, затем дигидропроизводное с полосой поглощения у 560 нм и, наконец, новый продукт с полосой у 780 нм²⁶. Последний по своему спектру оказался тождественным одной из протонированных форм тетраанионов $Mg\text{-}\Phi\dot{C}$ ²¹ и, по-видимому, представляет собой тетрагидропроизводное $Mg\text{-}\Phi\dot{C}$.

В ДМФ с гидразином или с N-метилпиперидином в качестве восстановителя могут быть получены при облучении моноанионы ряда других $M\text{-}\Phi\dot{C}$ ²⁶. Моноанионы $Pb\text{-}\Phi\dot{C}$ и $Cd\text{-}\Phi\dot{C}$, полученные этим способом, спектрально не отличимы от моноанионов $\Phi\dot{C}$. По-видимому, сразу же вслед за присоединением электрона эти соединения теряют атом М, т. е. происходит явление, аналогичное фотофеофитинизации хлорофилла при восстановлении⁹². $Cu\text{-}\Phi\dot{C}$ и $Ni\text{-}\Phi\dot{C}$ при облучении образуют моноанионы с типичным спектром поглощения, характерным для случая, когда присоединяющийся электрон локализуется на лиганде. $Co\text{-}\Phi\dot{C}$ восстанавливается до моноаниона с локализацией заряда на атоме Со. $Fe\text{-}\Phi\dot{C}$ в ДМФ или в его смеси с ТГФ (1:1) в присутствии N-метилпиперидина при -60° восстанавливается фотохимически до моноанионов со спектром поглощения, который свидетельствует о распределении заряда между лигандом и атомом Fe, как это имеет место и при восстановлении $Fe\text{-}\Phi\dot{C}$ щелочным металлом. При охлаждении раствора моноанионов $Fe\text{-}\Phi\dot{C}$ до -196° спектр меняется, и заряд смещается на лиганд (явление термохромии — см. выше).

Описанный метод фотогенерации ионов в жидких растворах был применен к $T\Phi\dot{P}$ и $Zn\text{-}T\Phi\dot{P}$ ^{67, 93}. И в этом случае при -60° были получены моноанионы, хотя их выход составлял не более 60%. Возможно, что это связано с фотоиндуцированной обратной реакцией. Моноанионы $T\Phi\dot{P}$ и $Zn\text{-}T\Phi\dot{P}$ при нагревании до 20° превращаются частично в дигидропроизводное, частично — в исходное соединение. В случае ионов $\Phi\dot{C}$ и $M\text{-}\Phi\dot{C}$ протонирование не наблюдалось, что, по-видимому, объясняется их большей устойчивостью по отношению к реакции протонирования.

Ионный характер и величина зарядов продуктов описанных фотопревращений были подтверждены измерениями ЭПР⁹¹ и реакцией фотоотщепления электрона, приводящей к регенерации нейтральных молекул исходного тетрапиррольного соединения (или его моноанионов, если отщепление электрона производится от дианионов)^{43, 67}.

Для решения вопроса о механизме фотогенерации молекулярных ионов пока нет достаточных данных, и можно высказать лишь некоторые общие соображения. Акт переноса электрона осуществляется между фотовозбужденной молекулой тетрапиррольного соединения P^* и молекулой донора электрона D по схеме



Донором электрона может быть как молекула растворителя (как это имело место при восстановлении Mg -ФЦ пиперидином), так и молекула добавленного реагента (гидразин в ДМФ); эти случаи могут существенно различаться по кинетике реакции. Возбужденная молекула P^* чаще всего находится в нижнем триплетном состоянии, однако в процессе переноса заряда могут проявлять активность как синглетное состояние, так и возбужденные состояния, связанные с наличием d -оболочки центрального атома M^{94} . Особый случай представляет собой фотогенерация моноанионов Fe -ФЦ, а также дианионов ФЦ и Mg -ФЦ. Эти реакции не идут при облучении в области длинноволновых полос поглощения и требуют для своего осуществления облучения в области коротковолновых полос, что приводит к предположению об участии в данных фотореакциях высоколежащих возбужденных состояний. Учитывая, что времена жизни таких состояний обычно малы, следует полагать, что в этих реакциях роль диффузионных процессов незначительна, и донорами электрона служат либо молекулы растворителя из сольватной оболочки, либо находящиеся в комплексе с молекулой P^* молекулы внеплоскостных аддендов.

Устойчивость фотогенерированных отрицательных ионов тетрапиррольных соединений в жидких растворах определяется, во-первых, сольватирующими свойствами растворителя и, во-вторых, способностью образующихся в ходе фотореакции положительных противоионов D^+ своевременно дезактивироваться, что предотвращает перенос электрона в обратном направлении. Что такая дезактивация действительно происходит, подтверждают исследования спектров ЭПР: сигналов катион-радикалов в них не обнаружено. Наиболее вероятным механизмом дезактивации представляется взаимодействие с молекулами растворителя или с нейтральными молекулами донора.

В твердых растворах (это преимущественно замороженные при -196° растворы, но в принципе могут быть использованы заполимеризованные матрицы) механизм фотопереноса электрона в общих чертах такой же, как и в жидких растворах. Однако условия стабилизации ионов существенно отличаются. В твердой матрице заторможена диффузия молекул, и наличие протонодонорных и электроноакцепторных примесей не сказывается на стабильности отрицательных ионов, если только эти примеси не образуют комплексов с молекулами тетрапиррольного соединения и не входят в состав их сольватных оболочек.

О возможности фотохимической генерации и стабилизации ион-радикальных форм порфина в подкисленных спиртовых растворах при -196° сообщалось в работе Красновского и сотр.⁹⁵ Грибова при облучении замороженных спиртовых растворов Mg -ЭП обнаружила ион-радикалы⁹⁶. Предположение, что эти ион-радикалы представляют собой моноанионы Mg -ЭП, в последующих работах не подтвердилось. Оказалось, что облучение замороженных растворов Zn -ЭП и Mg -ЭП в смесях этанол — диэтиловый эфир или тетрагидрофуран — эфир приводит к отщеплению электрона от молекул этих соединений и образованию их монокатионов. На последующих стадиях реакции в результате миграции отщепившихся электронов могут образовываться и отрицательные ионы^{97, 98}. Mg -ФЦ,

в противоположность Mg-ЭП, в замороженной тетрагидрофуран-эфирной матрице при облучении превращается в моноанионы⁹⁰. Очевидно, порфириновое кольцо представляет собой лучший донор электрона, чем фталоцианиновое. В замороженном пиридине возможна фотогенерация моноанионов Zn-ТФП, которые были зарегистрированы в опытах по фотопроводимости⁹⁹.

Интересный случай фотопереноса электрона от отрицательных ионов пиридина к молекулам Zn-ЭП наблюдался в замороженной смеси тетрагидрофуран — эфир⁷⁵. Оказалось, что при смешивании растворов Zn-ЭП и пиридин-ионов между ними образуется комплекс. В замороженном состоянии этот комплекс обладает высокой фоточувствительностью: кратковременное облучение в любой из полос поглощения Zn-ЭП приводит к его превращению в моноанионы. При увеличении экспозиции моноанионы отщепляют избыточный электрон, и регенерируют нейтральный Zn-ЭП. При тех же условиях Mg-ЭП, Cu-ЭП, Ni-ЭП, Na₂-ЭП комплексов с пиридин-ионами не образуют и в замороженных растворах фоточувствительностью к видимому свету не обладают. Так, незначительные индивидуальные особенности отдельных тетрапиррольных соединений в определенных условиях могут приводить к эффектным результатам.

В кислой среде к молекуле безметалльного порфирина присоединяются два протона — образуется дикатион порфирина¹⁰⁰. Наличие положительного заряда обуславливает его повышенное сродство к электрону: кислая дикатионная форма порфирина может восстанавливаться не только в присутствии типичных реагентов-восстановителей, но и за счет анионов минеральных кислот. Продуктами фотохимического восстановления кислых катионных форм в замороженных растворах могут быть как ионные, так и гидрированные формы. Направление фотопревращений в сторону восстановления или в сторону окисления можно менять, изменяя состав падающего излучения и вводя в раствор типичные окислители или восстановители^{25, 101, 102}.

Замороженные растворы позволяют применить для генерации молекулярных ионов γ -радиолиз, при котором осуществляется перенос электрона между молекулами растворителя и растворенного соединения. В зависимости от свойств растворителя молекулы исследуемого соединения могут превращаться либо в анионную, либо в катионную форму. Преимущество метода заключается в том, что образующиеся ионы свободны от взаимодействия с противоионом. Метод γ -радиолиза, широко используемый при исследовании ионов ароматических соединений, для генерации тетрапиррольных ионов почти не применялся. Была лишь одна работа, посвященная радиолизу хлорофилла: при облучении в замороженном метилтетрагидрофуране получены моноанионы, при облучении в изобутилхлориде — монокатионы¹⁰³.

VI. КОМПЛЕКСЫ. ИОННАЯ АССОЦИАЦИЯ

Образование молекулярных комплексов, ассоциатов — в случае нейтральных молекул явление широко распространенное и подробно исследованное. Наличие избыточного заряда в молекулярном ионе, внося определенную специфику в характер его взаимодействия со средой, не только не препятствует, но скорее способствует этому взаимодействию. Специфика молекулярного иона обуславливает явление ассоциации ионов противоположного знака. В растворах это явление приводит к образованию ионных пар (например, пар типа молекулярный анион — катион щелочного металла) или более сложных ассоциатов. В твердом состоянии ионная ассоциация приводит к образованию солеобразных продуктов. Дру-

гая особенность взаимодействия молекулярного иона со средой — его повышенная способность к сольватации в растворе. Избыточный заряд иона обеспечивает более стабильную ориентацию окружающих его молекулярных диполей и большую глубину потенциальных ям, образуемых сольватирующими диполями. Именно эта способность ионов образовывать прочные сольваты дает возможность стабилизировать их в жидких растворах.

Вместе с тем, молекулярные ионы могут участвовать и в таких взаимодействиях, которые наблюдаются обычно между нейтральными молекулами. Известно, например, что монокатионы перилена и тетрацена образуют димеры по механизму донорно-акцепторного взаимодействия¹⁰⁴. Выше мы рассматривали комплексы типа отрицательный ион — нейтральная молекула, представляющие собой, по-видимому, слабые комплексы с переносом заряда, в составе которых отрицательный ион выступает, очевидно, в качестве донора электрона. Это комплекс между ионом (Fe-ФЦ)– и нейтральной молекулой органического основания, образование которого приводит к перераспределению заряда в структуре моноаниона, и комплекс между отрицательным ионом пиридина и нейтральной молекулой Zn-ЭП. Следует отметить, что образование комплекса пиридин-иона с Zn-ЭП не происходит, если их растворы смешивать и поддерживать при температуре не выше -100° . Комплексообразование происходит лишь около -60° . Очевидно, необходимость повышения температуры для комплексообразования объясняется необходимостью перестройки сольватных оболочек, окружающих пиридин-ионы и молекулы Zn-ЭП. У пиридин-ионов, имеющих избыточный отрицательный заряд и оказывающих поэтому повышенное ориентирующее действие на окружающие диполи, эта оболочка особенно прочна и тем прочнее, чем ниже температура. Естественно, что после того, как при -60° комплекс Zn-ЭП с пиридин-ионом образовался, понижение температуры уже не приводит к его разрушению⁷⁵. При облучении комплекса Zn-ЭП с пиридин-ионом происходит внутрикомплексный перенос электрона. Поскольку при этом образуется моноанион Zn-ЭП, а дианионов не образуется, следует полагать, что комплекс имеет состав 1 : 1.

Вернемся к явлению ионной ассоциации. В общем случае в растворе имеет место равновесие между ионными парами различных типов (контактными, разделенными) и диссоциированными ионами^{1–3, 9, 105}. При понижении температуры усиливаются сольватирующие свойства растворителя, что приводит к смещению равновесия в сторону разделенных и диссоциированных ионных пар. Состояние этого равновесия зависит от сольватирующей способности растворителя, от размеров аниона и катиона, а также от величины заряда молекулярного иона: многозарядный ион прочнее удерживает около себя противоионы, чем однозарядный. Установлено, в частности, что в метилтетрагидрофуране монолитиевые соли антрацена, тетрацена и пентацена как при 20° , так и, тем более, при -196° диссоциированы или образуют разделенные ионные пары, по своим свойствам мало отличающиеся от диссоциированных ионов. Мононатриевые и монокалиевые соли полиаценов в этом же растворителе при 20° существуют преимущественно в виде контактных ионных пар, превращающихся в разделенные пары или диссоциированные ионы при понижении температуры. Дианионы полиаценов при 20° ассоциированы с двумя положительными ионами, а при -196° в большинстве случаев — с одним^{3, 106, 107}.

Детальных исследований ассоциации отрицательных ионов тетрапиррольных соединений проведено не было. Ориентировочные данные

показывают, что эти ионы подчиняются тем же закономерностям, что и ионы ароматических соединений. Высказывалось, правда, предположение об усилении ионной ассоциации при понижении температуры растворов $(\text{Mg-ФЦ})^-$, однако оно не имело достаточных обоснований²¹ и в свете последних результатов от него следует отказаться. По-видимому, как и в общем случае, понижение температуры растворов анионов М-ФЦ смещает равновесие в сторону диссоциации ионных пар.

Сопоставление спектров поглощения отрицательных ионов М-ФЦ при 20° и при -196° показывает, что в смеси эфир — ТГФ все ионы от моноанионов до тетраанионов меняют состояние ассоциации при изменении температуры. Исключение составляет $(\text{Со-ФЦ})^-$, в спектре которого в указанных пределах температур изменений обнаружено не было. Отсутствие спектральных изменений в этом случае можно объяснить тем, что полосы поглощения $(\text{Со-ФЦ})^-$ обусловлены переходами между энергетическими уровнями лиганда, не несущего отрицательный заряд, который при взаимодействии с положительным зарядом катиона мог бы вызвать смещение уровней и полос поглощения, как это имеет место в случае анионов других М-ФЦ⁴⁴. Конечно, отсутствие спектральных изменений $(\text{Со-ФЦ})^-$ при изменении температуры не означает, что при этом не смещается равновесие между ассоциатами и диссоциированными ионами.

Поскольку наблюдается очевидное различие^{21, 44} между спектрами поглощения растворов М-ФЦ при 20° и при -196°, следует полагать, что в первом случае они ассоциированы с катионами щелочного металла, а во втором — находятся в виде разделенных ионных пар или в диссоциированном состоянии. Аналогичным образом изменяется при понижении температуры состояние ассоциации моноанионов других тетрапиррольных соединений: Zn-ТФП ^{20, 93}, Zn-ЭП ²⁶, $\text{Na}_2\text{-хлорина}$ ³².

О состоянии ассоциации многозарядных ионов тетрапиррольных соединений на основании имеющихся экспериментальных данных трудно сказать что-либо определенное, кроме того, что при замораживании растворов это состояние изменяется. Сопоставление со свойствами анионов ароматических соединений позволяет предположить, что в ТГФ при 20° многозарядные ионы образуют ассоциаты, в составе которых число катионов щелочного металла равно заряду аниона. При понижении температуры эти ассоциаты частично диссоциируют, отщепляя за счет усиления сольватирующей способности растворителя один катион щелочного металла или, что менее вероятно, — два катиона. Можно надеяться, что детальное изучение явления фотоотщепления электрона от многозарядных ионов позволит уточнить структуру ассоциатов в замороженных растворах, поскольку спектральный порог фотоотщепления электрона должен существенно зависеть от состояния ассоциации ионов: чем полнее диссоциация, тем легче осуществить фотоотщепление вплоть до превращения многозарядного аниона в нейтральную молекулу.

Метод фотоотщепления электрона позволяет в замороженном растворе получить ионные ассоциаты необычного состава. Так, в метилтетрагидрофуране при -196° моноанионы терфенила и тетрацена обычно существуют в диссоциированном состоянии. Отщепляя электрон от дианиона, который при -196° ассоциирован с одним катионом Na^+ , удалось получить при этой температуре ассоциированные моноанионы, которые четко отличаются от диссоциированных по спектрам поглощения¹⁰⁷. При отщеплении электрона от $(\text{Mg-ФЦ})^{2-}$ в замороженной смеси эфир — ТГФ был получен ион $(\text{Mg-ФЦ})^-$ со спектром, подобным спектру моноаниона при комнатной температуре²¹. Сопоставляя этот

эксперимент с опытами по фоторазрядке дианионов терфенила и тетрацена, можно придти к заключению, что и в этом случае наблюдалось такое же явление. То есть $(\text{Mg-ФЦ})^{2-}$ в замороженном растворе ассоциирован с одним катионом Na^+ . При фотоотщеплении одного электрона от дианиона получается ассоциированный моноанион, обычно в замороженном растворе не существующий. Полная фоторазрядка $(\text{Mg-ФЦ})^{2-}$ должна привести к образованию нейтральной молекулы Mg-ФЦ в непосредственном контакте с катионом щелочного металла. При фоторазрядке тетраанионов молекула M-ФЦ может оказаться окруженной двумя-тремя катионами, что открывает возможность для исследования свойств молекулы в поле близко расположенных заряженных частиц.

VII. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ

Хотя в качестве промежуточных образований молекулярные ионы принимают участие в большинстве окислительно-восстановительных превращений, их применение в качестве исходных продуктов для проведения каких-либо реакций пока еще довольно ограничено. Способность отрицательных ионов передавать электрон соединениям с более высоким сродством к электрону обеспечивает возможность их применения для проведения реакций восстановления, в том числе для инициирования анионной полимеризации¹⁰⁸. Анионы ароматических углеводородов, полученные при взаимодействии со щелочными металлами, могут быть использованы в реакциях металлирования¹⁰⁹. Представляется перспективной возможность использования реакции протонирования отрицательных ионов для получения гидрированных производных соответствующих соединений. Следует полагать, что отрицательные ионы тетрапиррольных соединений могут быть использованы в тех же реакциях, что и ионы ароматических соединений. При этом существование многозарядных ионов M-ФЦ и локализация отрицательного заряда как на тетрапиррольном лиганде, так и на комплексобразующем атоме M может существенно расширить возможности использования ионов M-ФЦ и M-порфиринов в качестве реагентов селективного действия. До сих пор, однако, исследования ионов тетрапиррольных соединений в этом направлении почти не проводились. Имеются лишь сведения о выполненном японскими исследователями цикле работ, в которых отрицательные ионы тетрапиррольных соединений, преимущественно M-ФЦ , были использованы в качестве катализаторов.

Каталитическая активность нейтральных M-ФЦ проявляется, например, в реакциях водородного обмена, при превращении пара-водорода в орто-водород, при окислении кумола до его гидроперекиси, при дегидрировании и разложении муравьиной кислоты^{110, 111}. Установлено, что в ряде случаев каталитическая активность определяется родом центрального атома M , однако в случае гетерогенного катализа скорость реакций существенно зависит от кристаллической модификации M-ФЦ , что указывает на роль π -сопряженной системы тетрапиррольного лиганда¹¹⁰. Полимерные M-ФЦ , имеющие протяженную π -электронную систему, в реакциях, проходящих с активацией атомов H , проявляют на порядок более высокую каталитическую активность, чем мономерные¹¹¹.

Существенно более высокой каталитической активностью по сравнению с нейтральными M-ФЦ обладают их отрицательные ионы, отличающиеся от нейтральных молекул повышенной π -электронной плотностью в тетрапиррольном цикле. В 1966 г. Ичикава, Сома, Ониши и Тамару

обнаружили^{112, 113}, что «донорно-акцепторные комплексы», образующиеся при контакте сублимированной пленки М-ФЦ с парами натрия, эффективно катализируют реакции водородного обмена между H_2 и D_2 , между ацетиленом и дейтероацетиленом. Позднее эти «донорно-акцепторные комплексы» были отождествлены с ионными солями М-ФЦ^{114, 115}, а их каталитическая активность обнаружена в ряде других химических реакций, в частности, при гидрировании олефинов в реакциях изомеризации, при синтезе аммиака из водорода и азота, при синтезе углеводородов из окиси углерода и водорода^{114, 116, 117}. Установлено также, что в присутствии D_2 или дейтероацетилена в молекулах ФЦ в комплексе с натрием происходит замещение двух центральных атомов Н на D. Отрицательные ионы М-ФЦ также обменивают свои атомы Н на D^{118, 119}. Это означает, что водородный обмен происходит и в бензольных кольцах ионов М-ФЦ¹¹³. Очевидно, избыточный отрицательный заряд иона, распределяясь по фталоцианиновому кольцу, захватывает и бензольные кольца, отчего последние приобретают повышенную протопфильность, что и обеспечивает возможность водородного обмена между ионами М-ФЦ и молекулой D_2 (или дейтероацетилена). Такой вывод находит прямое подтверждение в том, что скорость изотопного обмена между D_2 и ионом М-ФЦ растет по мере увеличения заряда иона, но мало зависит от рода центрального атома М¹¹⁵. Исключение составляют ионы $(Co-ФЦ)^-$, $(Fe-ФЦ)^-$ и $(Fe-ФЦ)^{2-}$, которые не обменивают на дейтерий свои атомы Н и не катализируют обмен в смеси $H_2 - D_2$ и реакцию гидрирования олефинов водородом^{120, 121}. Это исключение вполне понятно, если принять во внимание электронную структуру этих ионов (см. выше): у $(Co-ФЦ)^-$ почти весь избыточный заряд сконцентрирован на центральном атоме Co, а у $(Fe-ФЦ)^-$ на атоме Fe локализована значительная его часть. Многочargedные ионы $Co-ФЦ$ и $Fe-ФЦ$ проявляют каталитическую активность, как и ионы других М-ФЦ.

Возможность изотопного обмена между ионами М-ФЦ и D_2 или дейтероацетиленом открывает путь для получения в лабораторных условиях полностью дейтерированных М-ФЦ, которые нужны для спектральных исследований этих соединений.

Если изотопный обмен между D_2 и ионами М-ФЦ мало зависит от рода атома М, то катализируемая этими ионами реакция водородного обмена между H_2 и D_2 существенно зависит от атома М. Очевидно, эти две реакции осуществляются по разным механизмам. Предполагается, что одной из стадий обмена между H_2 и D_2 является диссоциативная хемосорбция молекулы H_2 (D_2) вблизи от центрального атома М¹¹⁵. Механизм изотопного обмена в бензольном кольце неясен: он может быть осуществлен как при непосредственном контакте кольца с молекулой D_2 , так и при контакте с атомарным D, образующимся в результате диссоциативной хемосорбции на соседнем ионе М-ФЦ.

В цитированной серии статей, посвященных каталитическому действию отрицательных ионов М-ФЦ, следует отметить недостаточность спектральных данных, без которых, во-первых, трудно осуществлять контроль за идентичностью ионных форм и за их стабильностью в ходе эксперимента и, во-вторых, трудно сопоставлять полученные данные с результатами других исследований ионов М-ФЦ, выполненных преимущественно с применением спектральных методов. Следует далее отметить неудачную попытку получения ИК-спектров поглощения отрицательных ионов ФЦ: спектр исходной пленки ФЦ не изменялся после контакта с парами натрия. Отсюда было сделано заключение, что процесс образования ионов и катализ идут лишь в поверхностном слое

пленки^{118, 119}. Этот результат представлялся нам сомнительным, поскольку цвет пленок М-ФЦ при контакте с парами натрия изменялся¹¹⁹. Воспользовавшись методикой японских исследователей, мы без особых трудностей получили электронные и ИК-спектры поглощения различных ионных форм Mg-ФЦ после выдерживания пленок нейтрального Mg-ФЦ в парах щелочного металла¹²². Это означает, что атомы щелочного металла способны проникать внутрь микрокристаллов М-ФЦ. Известно также, что сравнительно толстые пленки М-ФЦ проницаемы и для таких малых и больших молекул, как вода, аммиак, фенилгидразин, анилин, дифениламин, пиридин, индол и др.^{123, 124}. Это означает, что катализ может проходить не только на поверхности пленок М-ФЦ и их ионных форм, но и в глубине слоя.

Каталитическая активность по отношению к различным химическим реакциям, как и следовало ожидать, не является исключительным свойством, присущим только ионам М-ФЦ. Эта активность была обнаружена у отрицательных ионов М-ТФП¹²⁶⁻¹²⁷, а также у отрицательных и положительных ионов ряда других органических соединений: тетрацианпирена¹²⁸, фенотиазина¹²⁹, полиаценов, хинонов, нитрилов и ряда других ароматических соединений^{114, 116, 120}.

Детальное исследование (кинетическое и спектральное) механизма взаимодействия отрицательных ионов антрацена с водородом показало, что его продуктом является карбанион антрацена (анион 9-моногидроантрацена)^{116, 130-132}. По-видимому, карбанионы антрацена образуются и в катализируемых ионами антрацена реакциях водородного обмена и при гидрировании олефинов. Кинетика сорбции водорода на ионах М-ФЦ подобна кинетике взаимодействия водорода с ионами антрацена, однако в электронном спектре поглощения пленки тетраанионов Ni-ФЦ в присутствии H₂ никаких спектральных изменений обнаружено не было, что, по мнению авторов¹¹⁵, исключает предположение о возможности образования протонированных анионов Ni-ФЦ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ions and Ion Pairs in Organic Reactions. Ed. M. Szwarc, N. Y., 1972.
2. С. Н. Рао, В. Калианараман, М. В. Джордж, Усп. химии, 41, 940 (1972).
3. М. Шварц, там же, 39, 1260 (1970).
4. С. П. Солодовников, А. М. Прокофьев, там же, 39, 1276 (1970).
5. Radical Ions. Ed. E. T. Kaiser, L. Kevan, N. Y., 1968.
6. В. И. Мак-Клеланд, Усп. химии, 35, 508 (1966).
7. E. de Voer, Adv. in Organometallic Chemistry, v. 2, ed. F. G. A. Stone, R. West, N. Y.—London, 1964, стр. 115.
8. К. А. Билевич, О. Ю. Охлобыстин, Усп. химии, 37, 2162 (1968).
9. А. И. Шатенштейн, Э. С. Петров, там же, 36, 269 (1967).
10. Э. М. Косовер, в сб. Новые проблемы физической органической химии. Под ред. И. П. Белецкой, «Мир», М., 1969, стр. 36.
11. R. Foster, Organic Charge-Transfer Complexes, London, N. Y., 1969.
12. Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, «Мир», М., 1967.
13. Е. Н. Гурьянова, Усп. химии, 37, 1981 (1968).
14. А. В. Шабля, А. Н. Теренин, Опт. и спектроск., 9, 533 (1960).
15. А. В. Шабля, А. Н. Теренин, в сб. Физические проблемы спектроскопии, изд. АН СССР, т. 1, 1963, стр. 203.
16. G. W. Watt, J. W. Dawes, J. Inorg. Nucl. Chem., 14, 32 (1960).
17. G. L. Closs, L. E. Closs, J. Am. Chem. Soc., 85, 818 (1963).
18. В. Е. Холмогоров, А. В. Шабля, Опт. и спектроск., 17, 298 (1964).
19. R. H. Felton, H. Linschitz, J. Am. Chem. Soc., 88, 1113 (1966).
20. В. Г. Маслов, А. Н. Сидоров, В. Е. Холмогоров, в сб. Молекулярная фотоника, «Наука», Л., 1970, стр. 208.
21. А. Н. Сидоров, В. Е. Холмогоров, Теорет. и эксперим. химия, 7, 332 (1971).
22. N. S. Hush, J. R. Rowlands, J. Am. Chem. Soc., 89, 2976 (1967).

23. C. M. Gussy, J. B. Raynor, L. Stodulski, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. (A), 1969, 997.
24. Г. Н. Синяков, А. Л. Позняк, Г. П. Гуринович. Ж. прикл. спектроск., 16, 732 (1972).
25. А. Н. Сидоров, В. Г. Маслов, в сб. Проблемы биофотохимии, «Наука», М., 1973, стр. 51.
26. В. Г. Маслов, Канд. диссерт. ГОИ, Л., 1974.
27. J. D. W. van Voorst, G. J. Hoijtink, J. Chem. Phys., 42, 3995 (1965).
28. А. К. Лукаев, Сольватированный электрон в радиационной химии, «Наука», М., 1969.
29. G. J. Hoijtink, P. J. Zandstra, Mol. Phys., 3, 371 (1960).
30. K. H. J. Bushow, G. J. Hoijtink, J. Chem. Phys., 40, 2501 (1964).
31. K. H. Bushow, J. Dieleman, G. J. Hoijtink, Mol. Phys., 7, 1 (1963).
32. В. Г. Маслов. Опт. и спектроск., 34, 876 (1973).
33. В. Г. Маслов, Теорет. и эксперим. химия, 9, 650 (1973).
34. R. Taube, K. Lunkenheimer, Naturforsch., 19b, 653 (1964).
35. R. Taube, Chemische Zvesti, 19, 215 (1965).
36. R. Taube, P. Meyer, Angew. Chem., 78, 1022 (1966).
37. R. Taube, Ztschr Chem., 6, 8 (1966).
38. R. Taube, H. Arfert, Naturforsch., 22b, 219 (1967).
39. R. Taube, H. Dreus, Angew. Chemie, Internat. Edit., 6, 358 (1967).
40. R. Taube, H. Dreus, E. Fluck, P. Kuhn, K. F. Brauch, Ztschr anorg. allg. Chem., 364, 297 (1969).
41. E. Fluck, R. Taube, Developments in Appl. Spectr., 8, ed. E. L. Grove, N. Y., 1970, стр. 244.
42. R. E. Linder, J. R. Rowlands, N. S. Hush, Mol. Phys., 21, 417 (1971).
43. В. Г. Маслов, А. Н. Сидоров, Теорет. и эксперим. химия, 7, 832 (1971).
44. А. Н. Сидоров, Ж. структ. химии, 14, 255 (1973).
45. L. D. Rollman, R. T. Iwamoto, J. Am. Chem. Soc., 90, 1455 (1968).
46. J. W. Dodd, N. S. Hush, J. Chem. Soc., 1964, 4607.
47. D. W. Clack, N. S. Hush, J. R. Yandle, Chem. Phys. Letters, 1, 157 (1967).
48. D. W. Clack, J. R. Yandle, Inorg. Chem., 11, 1738 (1972).
49. А. Н. Сидоров, В. Г. Маслов, Теорет. и эксперим. химия, 8, 828 (1972).
50. N. S. Hush, Theoret. Chim. Acta, 4, 108 (1966).
51. R. Taube, H. Munke, J. Petersen, Ztschr. anorg. allg. Chem., 390, 257 (1972).
52. G. Engelsma, A. Yamamoto, E. Markham, M. Calvin, J. Phys. Chem., 66, 2517 (1962).
53. C. M. Guzy, J. B. Raynor, L. P. Stodulski, Nature, 221, 551 (1969).
54. D. A. Lowitz, J. Chem. Phys., 46, 4698 (1967).
55. H. T. Jonkman, J. Kommandeur, Chem. Phys. Letters, 15, 496 (1972).
56. Ф. Герсон. Спектроскопия ЭПР высокого разрешения, «Мир», М., 1973, стр. 108.
57. Т. Пикок, Электронные свойства ароматических и гетероциклических молекул, «Мир», М., 1969, стр. 137.
58. J. Chen, J. Molec. Spectr., 23, 131 (1967).
59. О. А. Пономарев, С. И. Кубарев, Теорет. и эксперим. химия, 4, 492 (1968).
60. S. C. Mathur, J. Singh, Internat. J. of Quantum Chemistry, 6, 57 (1972).
61. M. V. Zeller, R. G. Hayes, J. Am. Chem. Soc., 95, 3855 (1973).
62. D. W. Clack, N. S. Hush, там же, 87, 4238 (1965).
63. А. Н. Сидоров, В. Е. Холмогоров, ДАН, 170, 1433 (1966).
64. А. Н. Сидоров, Р. П. Евстигнеева, Теорет. и эксперим. химия, 3, 647 (1967).
65. А. Н. Сидоров, см. ²⁰, стр. 199.
66. Г. Н. Синяков, Г. П. Гуринович, В. Г. Маслов, А. Н. Сидоров, Ж. прикл. спектроск., 14, 849 (1971).
67. В. Г. Маслов, А. Н. Сидоров, Биофизика, 16, 718 (1971).
68. G. Peychal-Heiling, G. S. Wilson, Anal. Chem., 43, 545 (1971).
69. G. Peychal-Heiling, G. S. Wilson, Anal. Chem., 43, 550 (1971).
70. J. G. Lanese, G. S. Wilson, J. Electrochem. Soc., 119, 1039 (1972).
71. H. Kobayashi, T. Hara, Y. Kaizu, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2148 (1972).
72. I. A. Cohen, D. Ostfeld, B. Lichtenstein, J. Am. Chem. Soc., 94, 4522 (1972).
73. N. S. Hush, I. S. Woolsey, там же, 94, 4107 (1972).
74. J. H. Fuhrhop, K. M. Kadish, D. G. Davis, там же, 95, 5140 (1973).
75. Р. П. Евстигнеева, В. Г. Маслов, А. Ф. Миронов, А. Н. Сидоров, Биофизика, 16, 999 (1971).
76. А. Н. Сидоров, ДАН, 158, 973 (1964).
77. Г. Н. Синяков, А. М. Шульга, Г. П. Гуринович, Биофизика, 16, 1110 (1971).
78. А. Н. Сидоров, там же, 18, 144 (1973).
79. G. R. Seely, K. Talmage, Photochem. Photobiol., 3, 195 (1964).
80. А. М. Шульга, Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, ДАН, 169, 1206 (1966).
81. И. Ф. Гуринович, Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, там же, 170, 198 (1966).
82. H. Fuhrhop, T. Lumbantobing, Tetrahedron Letters, 32, 2815 (1970).

83. D. G. Whitten, J. C. Yan, F. A. Carrol, J. Am. Chem. Soc., 93, 2291 (1971).
84. В. П. Субоч, Канд. диссерт., Ин. органической химии АН БССР, Минск, 1973.
85. А. М. Шульга, И. Ф. Гуринович, Г. П. Гуринович, Ю. В. Глазков, А. Г. Журавлев, Ж. прикл. спектр., 15, 1062 (1971).
86. J. Fajer, D. C. Borg, A. Forman, D. Dolphin, R. H. Felton, J. Am. Chem. Soc., 95, 2739 (1973).
87. Д. А. Савельев, И. П. Котляр, А. Н. Сидоров, ЖФХ, 43, 1914 (1969).
88. Д. А. Савельев, А. Н. Сидоров, там же, 43, 1080 (1969).
89. T. E. Mogen-Esch, J. Am. Chem. Soc., 95, 639 (1973).
90. А. П. Бобровский, В. Г. Маслов, А. Н. Сидоров, В. Е. Холмогоров, ДАН, 195, 384 (1970).
91. А. П. Бобровский В. Е. Холмогоров, ЖФХ, 47, 1740 (1973).
92. А. А. Красновский, в сб. Элементарные фотопроцессы в молекулах, «Наука», Л., 1966, стр. 213.
93. В. Е. Холмогоров, В. Г. Маслов, Опт. и спектроск., 31, 195 (1971).
94. M. Zerner, M. Gouterman, Theoret. Chim. Acta, 4, 44 (1966).
95. Т. Г. Рихирева, А. В. Умрихина, Л. П. Каюшин, А. А. Красновский, ДАН, 163, 491 (1965).
96. З. П. Грибова, в сб. Свободнорадикальные процессы в биологических системах, «Наука», М., 1966, стр. 236.
97. А. П. Бобровский, В. Е. Холмогоров, Биофизика, 16, 929 (1971).
98. В. Е. Холмогоров, А. П. Бобровский 4-й Междунар. биофизич. конгресс, М., август 1972, Тезисы секционных докладов.
99. Ю. М. Столовицкий, А. Н. Сидоров, В. Б. Евстигнеев, Теорет. и exper. химия, 5, 99, (1969).
100. Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений, «Наука и техника», Минск, 1968.
101. А. Н. Сидоров, В. Е. Холмогоров, Биофизика, 14, 819 (1969).
102. В. Е. Холмогоров, Д. А. Савельев, А. Н. Сидоров, Биофизика, 14, 414 (1969).
103. H. Seki, S. Arai, T. Shida, M. Imamura, J. Am. Chem. Soc., 95, 3404 (1973).
104. K. Kimura, T. Yamazaki, S. Katsumata, J. Phys. Chem., 75, 1768 (1971).
105. И. Сид, Усп. химии, 42, 799 (1973).
106. K. H. J. Buschow, J. Dieleman, G. J. Hoijtink, J. Chem. Phys., 42, 1993 (1965).
107. J. D. W. van Voorst, G. J. Hoijtink, там же, 45, 3918 (1966).
108. M. Szwarc, Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes, N. Y., 1968.
109. Э. С. Петров, М. И. Терехова, А. И. Шатенштейн, Усп. химии, 42, 1574 (1973).
110. С. З. Рогинский, М. М. Сахаров, ЖФХ, 42, 1331 (1968).
111. Т. Оса, Юкагаку, 19, 447 (1970).
112. M. Ichikawa, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, J. Catal, 6, 336 (1966).
113. M. Ichikawa, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, J. Phys. Chem., 70, 2069 (1966).
114. M. Ichikawa, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, Trans. Faraday Soc., 63, 2012 (1967).
115. S. Naito, M. Ichikawa, K. Tamaru, J. Chem. Soc., Faraday I, 1972, 1451.
116. K. Tamaru, Catalysis Revs., 4, 161 (1970).
117. M. Ichikawa, M. Sudo, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, J. Am. Chem. Soc., 91, 1538 (1969).
118. T. Onishi, T. Uyematsu, H. Watanabe, K. Tamaru, Spectrochim. Acta, 23A, 730 (1967).
119. M. Ichikawa, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, Trans. Faraday Soc., 63, 1215 (1967).
120. K. Tamaru, Adv. in Catalysis, 20, 327 (1969).
121. M. Ichikawa, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1739 (1968).
122. А. Н. Сидоров, ДАН, 215, 1349, 1974.
123. А. Н. Сидоров, А. Н. Теренин, там же, 104, 575 (1955).
124. A. N. Terenin, A. N. Sidorov, Proc. Colloquium Spectrosc. Internat. 6, London, Pergamon Press, 1957, стр. 573.
125. M. Ichikawa, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, Zschr. Phys. Chem., 68, 309 (1969).
126. H. Kageyama, M. Hidai, Y. Uchida, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2898 (1972).
127. H. Kageyama, M. Hidai, Y. Uchida, Там же, 46, 2901 (1973).
128. T. Kondow, H. Inokuchi, N. Wakayama, J. Chem. Phys., 43, 3766 (1965).
129. M. Ichikawa, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, J. Phys. Chem., 70, 3020 (1966).
130. M. Ichikawa, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 3672 (1970).
131. S. Tanaka, S. Naito, M. Ichikawa, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, Trans. Faraday Soc., 66, 976 (1970).
132. M. Ichikawa, S. Tanaka, S. Naito, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, там же, 66, 981 (1970).