

З. П. ГРИБОВА, Л. П. КАЮШИИ, А. П. КОСТИКОВ, Л. А. СИБЕЛЬДИНА
ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ТРИПЛЕТНОГО
СОСТОЯНИЯ ПОРФИРИНОВ ДЛЯ ПЕРЕХОДОВ $\Delta m = \pm 1$

(Представлено академиком Г. М. Франком 4 VIII 1969)

Исследование триплетного возбужденного состояния порфиринов в твердых растворах методом электронного парамагнитного резонанса (э.п.р.) до сих пор ограничивалось наблюдением переходов с $\Delta m = \pm 2$ (1). Переходы с $\Delta m = \pm 1$ наблюдались лишь для Mg-этиопорфирина (2) и недавно — для гематопорфирина (3). Это ограничение связано с относительно малой по сравнению с Mg-этиопорфирином стационарной концентрацией триплетно

возбужденных молекул в исследовавшихся образцах. Применение метода синхронного накопления позволило на порядок повысить чувствительность метода (4).

В настоящей работе сообщается о наблюдении спектров э.п.р. для переходов $\Delta m = \pm 1$ Mg-этиопорфирина, Zn-этиопорфирина, этио-, мезо-, гемато-, протопорфиринов и их дикатионов. Первая производная э.п.р. поглощения триплетно возбужденных молекул регистрировалась с

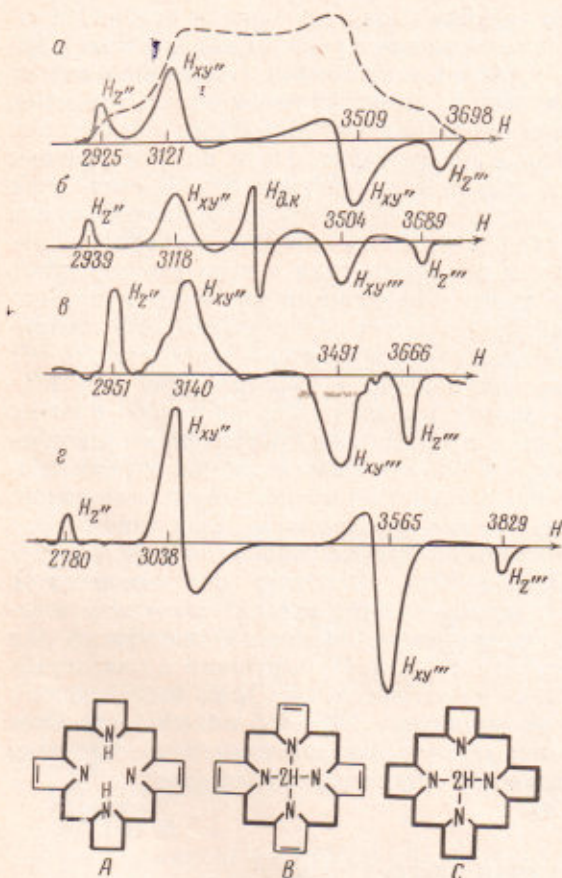


Рис. 1. Спектры э.п.р. для переходов $\Delta m = \pm 1$ триплетного возбужденного состояния порфиринов в твердом растворе при 77° К, $\nu = 9282$ Мгц. а — Mg-этиопорфирин в этаноле (пунктиром показан интегральный спектр), б — Zn-этиопорфирин в этаноле, в — дикатион этиопорфирина в смеси этанола с HCl, з — основание этиопорфирина в смеси этанола и пиридина, д — структуры оснований порфиринов по данным Соловьева (5)

помощью 3-сантиметрового отражательного радиоспектрометра, оборудованного накопителем. Микроволновая частота при всех измерениях была $\nu = 9282 \pm 2$ Мгц. Значение напряженности магнитного поля определялось с помощью эталонного образца Mn^{2+} в MgO. Исследуемые порфирины растворялись в этаноле и смеси этанол — пиридин. Дикатионы этио-, мезо-, гемато-, протопорфирина получались при добавлении концентрированной HCl в этаноловый раствор соответствующего порфирина. Образцы помеща-

ли в кварцевые ампулы без откачки воздуха. Порфирины возбуждались в триплетное состояние светом ртутной лампы сверхвысокого давления СВДШ-1000 с использованием стеклянного фильтра ЖС-17 ($\lambda > 470$ мμ). Измерения проводились при 77° К.

На рис. 1 представлены спектры э.п.р. оснований, дикатиона и металлокомплексов этиопорфирина для переходов с $\Delta m = \pm 1$. У спектров гемато-, мезо- и протопорфиринов форма линии э.п.р. такая же и поэтому они здесь не приводятся. Спектры порфиринов, включая основания, состоят из четырех канонических пиков H_{z^*} , H_{xy^*} , $H_{xy^{**}}$, $H_{z^{**}}$ (обозначения по Котти и Лефевру⁽⁵⁾). Наблюдаемая форма линии э.п.р. триплетно возбужденных порфиринов удовлетворительно описывается спин-гамилтонианом

$$\mathcal{H} = g\beta \mathbf{H}\mathbf{S} + DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (1)$$

где $g = g_e = 2,0023$, β — магнетон Бора, \mathbf{H} — постоянное магнитное поле S_x, S_y, S_z — компоненты суммарного спина двух электронов \mathbf{S} в молекулярной системе координат, D и E — константы расщепления в нулевом магнитном поле. Отметим, что для всех исследованных порфиринов независимо от симметрии их молекул, $E = 0$ (см. ниже). Для Zn-этиопорфирина в поле $H_{д.к.} = 3318$ эрст. наблюдался, кроме того, так называемый двухквантовый переход (д.к.). Такой переход становится наиболее вероятным, когда уровни с магнитным квантовым числом $m = \pm 1$ отстоят от среднего уровня с $m = 0$ на энергию δ . Интенсивность двухквантового перехода, в отличие от одноквантовых, сильно зависит от уровня микроволновой мощности, подаваемой на образец⁽⁶⁾.

Попытаемся отнести канонические пики к молекулярным осям порфиринов. Поскольку интенсивности пиков H_z много меньше интенсивности пиков H_{xy} , можно полагать, что в величину пика H_z дают вклад только те из хаотически ориентированных молекул, для которых постоянное магнитное поле $\mathbf{H}_{\text{пост}} \parallel z$ (ось z перпендикулярна плоскости молекулы). В пики H_{xy} дает вклад значительно больший ансамбль молекул, для которых $\mathbf{H}_{\text{пост}}$ лежит в плоскости порфирина. Справедливость такого отнесения дополнительно подтверждается исследованием формы линии э.п.р. в экспериментах по магнитофотоселекции⁽⁷⁾. Из спектров э.п.р. по формулам⁽⁸⁾:

$$H_{z^*} = \frac{1}{g\beta} (\delta - D), \quad H_{z^{**}} = \frac{1}{g\beta} (\delta + D), \quad (2)$$

$$H_{xy^*} = \frac{\delta}{g\beta} (1 - \delta/D)^{1/2}, \quad H_{xy^{**}} = \delta/g\beta (1 + \delta/D)^{1/2},$$

где $g = g_e = 2,0023$, $\delta = 0,3096$ см⁻¹ (9282 Мгц), были вычислены значения D :

Порфирины	$D_{\Delta m = \pm 1}$ $\pm 0,001, \text{ см}^{-1}$	$D_{\Delta m = \pm 2}$ $\pm 0,002, \text{ см}^{-1}$	Растворитель
Mg-этиопорфирин	0,036	0,036	Этанол
Zn-этиопорфирин	0,036	0,038	»
Mg-мезопорфирин	0,036	0,036	»
2H ⁺ -этиопорфирин	0,033	0,036	Этанол, HCl
2H ⁺ -мезопорфирин	0,033	0,036	То же
2H ⁺ -протопорфирин	0,033	0,036	» »
2H ⁺ -гематопорфирин	0,033	0,036	» »
Этиопорфирин	0,048	0,047	Этанол — пиридин
Мезопорфирин	0,048	0,047	» »

Величина нулевого расщепления D не зависит от боковых заместителей, причем значение D для оснований порфиринов много больше D для дикатионов и металлокомплексов порфиринов. Небольшое различие в значениях параметров нулевого расщепления для дикатионов и металлических комплексов порфирина в триплетном состоянии можно объяснить возможностью сопряжения P_z -орбитали атома Mg или Zn с молекулярными орбиталями, что должно приводить к уменьшению размеров π -электронного облака, а значит к увеличению нулевого расщепления. Здесь следует отметить, что в статье⁽¹⁾ из спектров э.п.р. для $\Delta m = \pm 2$ было получено, что

значения D металлокомплексов и дикатионов одинаковы, тогда как в настоящей работе величина D для дикатионов оказалась на $0,003 \text{ см}^{-1}$ меньше значения D для металлокомплексов. Последнее можно объяснить, во-первых, большей ошибкой при измерении D для переходов $\Delta m = \pm 2$ и, во-вторых, использованием при исследовании несвежеприготовленных образцов порфиринов. Известно, что при стоянии в спиртовых солянокислых растворах основания порфиринов постепенно гидрируются⁽⁸⁾, что приводит к понижению симметрии, уменьшению размеров π -электронной системы молекулы и, следовательно, к увеличению значения D .

Требует объяснения также факт равенства нулю параметра E для оснований порфиринов. На первый взгляд естественно было предположить, что спектр э.п.р. дикатионов и металлокомплексов порфиринов (симметрия D_{2h}) должен состоять из четырех канонических пиков: $H_{z''}$, $H_{xy''}$, $H_{xz''}$, $H_{yz''}$, тогда как для оснований порфиринов (симметрия D_{2h}) — из шести пиков: $H_{z''}$, $H_{y''}$, $H_{x''}$, $H_{z''}$, $H_{y''}$, $H_{x''}$.

Спектры оснований порфиринов можно объяснить, если воспользоваться соображениями Соловьева⁽⁹⁾, который на основании рентгеноструктурных данных пришел к выводу, что основания порфиринов следует представлять совокупностью структур типа А, В, С (рис. 1б) со статистическими весами 0,17—0,19; 0,22—0,32; 0,61—0,49 соответственно. С этой точки зрения становится понятным тот факт, что для оснований порфиринов $E \approx 0$. В самом деле, несимметричная структура А имеет статистический вес 0,17—0,19 две другие структуры обладают симметрией D_{2h} и, таким образом, основаниям порфиринов на 80% соответствует структура симметрии D_{2h} , для которой должно быть $E = 0$.

С этой точки зрения становится понятным также увеличение D для оснований по сравнению с D для дикатионов. В самом деле, структуры А и В должны давать большее расщепление D по сравнению со структурой С. Это связано с уменьшением размеров π -электронного облака, при этом из-за дипольного характера спин-спинового взаимодействия неспаренных электронов триплетно-возбужденной молекулы константа D увеличивается пропорционально $1/r^3$ (r — средний радиус π -электронного облака. Предполагается, что дикатионам соответствует структура типа С).

Лхост с сотр.⁽³⁾ интерпретировали спектры э.п.р. триплетного состояния порфиринов, предполагая орбитальное вырождение низшего возбужденного триплетного уровня молекул порфиринов симметрии D_{2h} и снятие вырождения за счет эффекта Яна — Теллера. Предположение об орбитальном вырождении триплетного уровня позволяет объяснить большое различие констант нулевого расщепления дикатионов и оснований порфиринов и, в частности, по аналогии с ароматическими дикатионами⁽¹⁰⁾, некоторое уширение пиков H_{xy} дикатионов порфиринов по сравнению с основаниями. Однако авторы полагают, что тензор спин-спинового взаимодействия при этом остается аксиально-симметричным ($E = 0$).

Дальнейшее изучение вопроса требует новых экспериментальных данных и развития теоретических представлений о свойствах молекул порфиринов в триплетном состоянии.

Институт биологической физики
Академии наук СССР
Пушкино-на-Оке

Поступило
4 VIII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ З. П. Грибова, Л. П. Каюшин, Л. А. Сибельдина, ДАН, 181, 1266 (1968). ² О. А. Azizova, Z. P. Gribova et al., Photochem. Photobiol., 5, 763 (1966). ³ J. M. Lhoste, C. Helene, M. Ptak, The Triplet State, Cambridge, 1967, p. 479. ⁴ Л. А. Сибельдина, З. П. Грибова и др., ДАН, 181, 482 (1968). ⁵ Ph. Kottis, R. Lefebvre, J. Chem. Phys., 41, 379 (1964). ⁶ M. S. de Groot, J. H. van der Waals, Physica, 29, 1128 (1963). ⁷ А. П. Костиков, З. П. Грибова, Л. П. Каюшин, ДАН, 193, № 2 (1970). ⁸ Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений, Минск, 1968. ⁹ К. Н. Соловьев, О строении молекул порфирина и его производных, препринт, Минск, 1969. ¹⁰ M. S. de Groot, J. A. M. Hesselman, J. H. van der Waals, Mol. Phys., 10, 241 (1965).