

## СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЭПР ФОТОГЕНЕРИРОВАННЫХ АНИОН-РАДИКАЛОВ Zn-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА И ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА

*В. Е. Холмогоров и В. Г. Маслов*

Исследована реакция фотовосстановления гидразином Zn-тетрафенилпорфина и тетрафенилпорфина методами ЭПР и оптической спектроскопии. В случае Zn-тетрафенилпорфина в диметилформамидном растворе отмечено появление под действием видимого света при  $-60^{\circ}\text{C}$  асимметричного синглетного сигнала ЭПР, а также полос поглощения анион-радикала пигмента. Асимметрия сигнала ЭПР объясняется наличием в растворе двух парамагнитных продуктов, один из которых интерпретируется как анион-радикал, а другой — как продукт более глубокого восстановления пигмента. Показано, что продукты, наблюдаемые при фотовосстановлении Zn-тетрафенилпорфина гидразином, аналогичны продуктам, образующимся в результате темнового восстановления этого пигмента металлическим натрием в тетрагидрофурановом растворе. Сходные результаты получены и для тетрафенилпорфина.

Разработанные в последнее время методы химической генерации и спектральной идентификации ион-радикальных форм тетрапиррольных пигментов [1-7] позволили установить в оптических спектрах поглощения некоторых фталоцианинов и порфиринов полосы анион-радикалов, возникающие при взаимодействии пигментов с натрием или с молекулярными отрицательными ионами. Это позволило в дальнейшем перейти к спектральному обнаружению анион-радикалов тетрапиррольных пигментов в реакциях элементарного фотовосстановления в растворах в присутствии гидразина (Ну) [8, 9].

Электроно-донорная способность Ну, как было установлено ранее [10] проявляется в фотореакциях органических красителей различных классов. Было показано, что Ну образует чрезвычайно фоточувствительные комплексы с органическими красителями. При их облучении видимым светом происходит фотоперенос электрона от донорной части комплекса (Ну) к акцепторной — красителю (Кр), что приводит к появлению ионной пары  $\text{Ну}^+ \dots \text{Кр}^-$ , дающей интенсивный сигнал ЭПР.

В предыдущей работе [8] было установлено, что аналогичные процессы фотопереноса электрона осуществляются и в растворах тетрафенилпорфина и его цинкового комплекса в присутствии гидразина. В данной работе мы приводим результаты, полученные при совместном исследовании реакции фотопереноса электрона между Ну и этими пигментами методом оптической и ЭПР спектроскопии. Исследовались растворы Zn-тетрафенилпорфина (Zn-ТФП) и тетрафенилпорфина (ТФП) в диметилформамиде (ДМФА). Растворитель предварительно был дистиллирован в вакууме с одновременной сушкой над натрием. Концентрация пигментов в растворах составляла  $5 \cdot 10^{-4}$  М, а концентрация Ну —  $10^{-2}$  М. Растворы облучались фильтрованным светом ртутной лампы ДРШ-1000. Для предотвращения глубоких химических превращений пигментов в присутствии Ну [11] облучение растворов проводилось при  $-60^{\circ}\text{C}$ . Измерение спектров ЭПР осуществлялось при  $77^{\circ}\text{K}$ . Для этого облученные при  $-60^{\circ}\text{C}$  образцы растворов замораживались в жидком азоте в дьюаре резонатора радиоспектрографа ЭПР-2М ИХФ. Все измерения выполнены на тщательно дегазированных образцах.

**Фотовосстановление Zn-ТФП.** Приготовленные растворы Zn-ТФП в присутствии растворенного Ну до облучения не дают сигналов ЭПР. Не возникали они и при облучении твердых замороженных растворов при 77° К. Однако если подвергать действию видимого света ( $\lambda > 400$  нм) охлажденные до  $-60^\circ$  С жидкие растворы Zn-ТФП с Ну, то возникает иная, чем у исходных растворов, окраска образцов, связанная, как было установлено в предыдущей работе [8], с появлением продукта с полосами поглощения у 465, 740, 800 и 900 нм. Известно [3, 4], что эти полосы поглощения принадлежат моноанион-радикалу Zn-ТФП. Замороженные в жидком азоте облученные растворы Zn-ТФП с Ну дают интенсивную, асимметричную синглетную линию ЭПР без сверхтонкой структуры



Рис. 1. Спектр ЭПР раствора Zn-ТФП в ДМФА в присутствии Ну после облучения видимым светом (облучение производилось при  $-60^\circ$  С, измерение спектра — при  $77^\circ$  К).

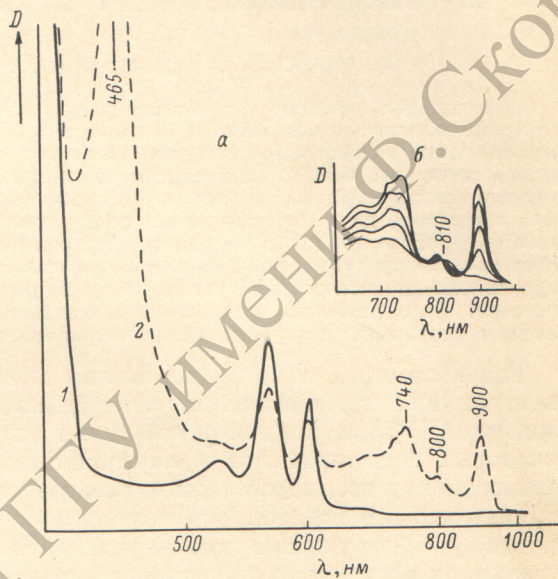


Рис. 2. Спектры поглощения растворов Zn-ТФП с Ну в ДМФА.

*a* — при температуре  $-60^\circ$  С (1 — до облучения, 2 — после облучения); *b* — спектры облученного образца, измеренные в процессе разогревания от  $-60$  до  $+20^\circ$  С.

(СТС) (рис. 1). Асимметрия линии обусловлена наложением на широкий ( $\Delta H = 7.5$  э) синглет ЭПР ( $g = 2.0025$ ) узкой ( $\Delta H = 3.3$  э) линии ЭПР ( $g = 2.003$ ). При длительных экспозициях ( $\sim 1$  мин.) интенсивность фотоиндуцированного сигнала ЭПР растет, но соотношение между интенсивностями широкого и узкого сигналов ЭПР остается почти неизменным. Следует заметить, что концентрация парамагнитных центров, ответственных за узкий сигнал ЭПР, гораздо ниже концентрации парамагнитного продукта, дающего широкий сигнал ЭПР. Мы попытались разделить эти два сигнала путем изменения мощности СВЧ в резонаторе радиоспектрографа. Однако в пределах допустимых изменений нами не было замечено отклонений в насыщенности обоих сигналов.

В опытах по изучению температурной зависимости стабильности фотоиндуцированных парамагнитных центров в предварительно облученных образцах растворов было установлено, что центры, дающие узкий сигнал ЭПР, менее стабильны и исчезают первыми. Измерения были проведены следующим образом. Исходные растворы с фотоиндуцированными центрами разогревались от  $77^\circ$  К до соответствующих более высоких температур, при которых выдерживались в течение 3–5 мин. Затем растворы

вновь охладились.

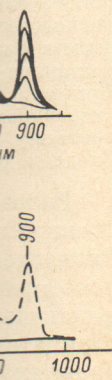
В оптических спектрах образцов полосы поглощения и исчезали. Фотоиндуцированный продукт Zn-ТФП при  $-60^\circ$  С не дает сигнала ЭПР по спектру радикала. При размораживании Zn-ТФП сигнал ЭПР вновь появляется.

зеркалом нового сигнала. Асимметрия сигнала ЭПР Zn-ТФП в присутствии Ну имеет характерной синглетной структуры. Ее интенсивность увеличивается с натрием. ЭПР падает при размораживании. Представлен ПН<sup>2-</sup> или ПН<sup>3-</sup>.

Широкий сигнал ЭПР нового раствора имеет интенсивность, характерную для первоначального раствора.

Рассмотрим фотоиндуцированный анион-радикал Zn-ТФП. Как видно из оптического спектра, радикал имеет полосы поглощения поменьше, чем исходный раствор. При  $860$  нм поглощение составляет 10% от общей длины волны.

астворы  
игналов  
раство-  
о света  
I с Ну,  
связан-  
нем про-  
но [3, 4],  
Zn-ТФП.  
облучен-  
т интен-  
ную ли-  
ростуры



в Zn-ТФП  
учения, 2 —  
го образца,  
50 до +20°C.

на ши-  
э) линии  
нсивность  
ду интен-  
изменным.  
ветствен-  
агнитного  
делить эти  
спектро-  
замечено

ости фото-  
лученных  
ий сигнал  
проведены  
ыми цент-  
ских темпе-  
растворы

вновь охлаждались до 77° К и измерялись их спектры ЭПР. Наблюдения велись за изменением интегральной интенсивности обоих сигналов ЭПР.

В оптических спектрах поглощения (рис. 2) фотоиндуцированные полосы поглощения с максимумами у 740, 800 и 900 нм при выдерживании образцов при тех же самых температурах уменьшались по интенсивности и исчезали при 20° С. При этом наблюдалась частичная регенерация исходного пигмента (Zn-ТФП) и образование протонированных дианионов Zn-ТФП (полосы поглощения у 455 и 810 нм [8]).

Фотоиндуцированные парамагнитные продукты, возникающие при -60° С в растворах Zn-ТФП в ДМФА в присутствии растворенного Ну, по спектральным проявлениям (оптические и ЭПР спектры) подобны ион-радикальным продуктам, которые возникают при химическом восстановлении Zn-ТФП металлическим натрием [3, 4, 12]. На рис. 3 показан сигнал ЭПР анион-радикала Zn-ТФП, полученный при контакте дегазированного раствора этого пигмента в тетрагидрофуране (ТГФ) с натриевым

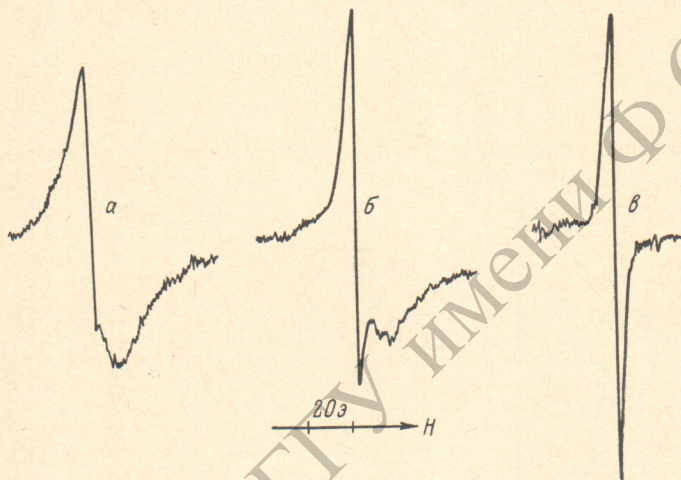


Рис. 3. Спектры ЭПР тетрагидрофурановых растворов Zn-ТФП, приведенных в контакт с натрием.

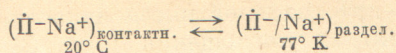
а, б, в — кривые, полученные в последовательные моменты времени.

зеркалом при 20° С. Он аналогичен описанному здесь фотоиндуцированному сигналу ЭПР, но полуширина его значительно больше ( $\Delta H = 26$  э). Асимметрия сигнала, так же как и в случае фотооблученных растворов Zn-ТФП в ДМФА, обусловлена присутствием накладывающейся на основной сигнал ( $\Delta H = 26$  э,  $g = 2.0025$ ) узкой линии ЭПР ( $\Delta H = 7$  э,  $g = 2.003$ ). Ее интенсивность растет с увеличением числа контактов раствора Zn-ТФП с натриевым зеркалом, в то время как интенсивность широкого сигнала ЭПР падает (рис. 3). Очевидно, что парамагнитный продукт, ответственный за появление узкой линии ЭПР с  $\Delta H = 7$  э, является вторичным и представляет, вероятно, частично протонированный трианион пигмента:  $\text{PH}^{2-}$  или  $\text{PH}_2^-$  [12].

Широкий сигнал ЭПР ( $\Delta H = 26$  э) при замораживании тетрагидрофуранового раствора до 77° К сужается до  $\Delta H = 10$  э с сохранением интегральной интенсивности. При разогревании до 20° С он вновь принимает первоначальную ширину.

Рассмотрим некоторые особенности поведения спектров поглощения анион-радикалов Zn-ТФП в зависимости от температуры и растворителя. Как видно из рис. 4 (спектр 1 и 2), тетрагидрофурановый раствор анион-радикалов Zn-ТФП, полученных действием натрия на пигмент, содержит по меньшей мере две формы анион-радикалов. При этом при охлаждении раствора одна из форм обратимо превращается в другую: форма 790, 860 нм переходит в форму 800, 900 нм. Полоса 708 нм, вероятно, является общей для обеих форм и поэтому не смещается при охлаждении раствора.

Можно предполагать, что в данном случае мы имеем дело с равновесием типа



Для анион-радикалов ароматических углеводородов известно, что такое равновесие при охлаждении их тетрагидрофурановых растворов смещается вправо [13]. В соответствии с этим контактными ионными парам  $(\dot{\text{P}}-\text{Na}^+)$  следует приписать полосы поглощения с максимумами у 790 и 860 нм, а разделенным ионам  $(\dot{\text{P}}/\text{Na}^+)$  — 800 и 900 нм.

Как видно из рис. 4 (спектр 4), в ДМФА обе длинноволновые полосы поглощения фотогенерированных анион-радикалов Zn-ТФП занимают положение, соответствующее разделенным ионам  $(\dot{\text{P}}/\text{Na}^+)$  и, как оказалось, почти не зависят от температуры. Третья же полоса сильно смещается в длинноволновую сторону (до 740 нм). Можно предпо-

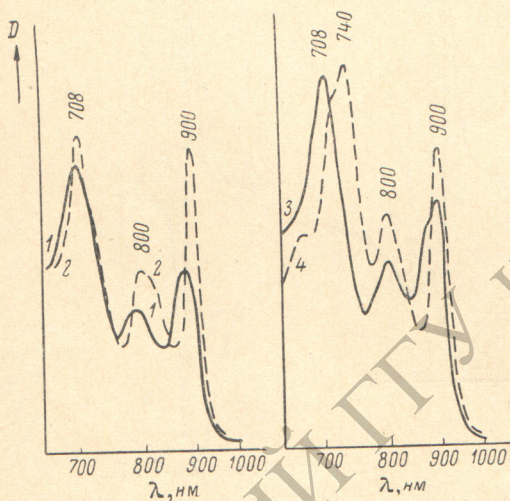


Рис. 4. Спектры поглощения моноанионов Zn-ТФП, полученных химическим путем, в различных условиях.

1, 3 — в ТГФ при  $+20^\circ \text{C}$ , 2 — в ТГФ при  $-60^\circ \text{C}$ , 4 — в ДМФА при  $+20^\circ \text{C}$ .

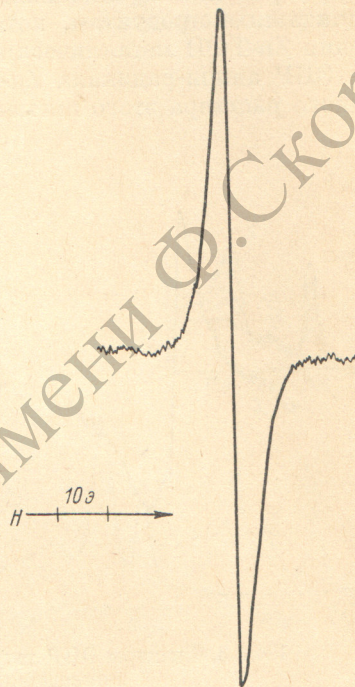


Рис. 5. Спектр ЭПР раствора ТФП в ДМФА в присутствии Ну после облучения видимым светом (облучение производилось при  $-60^\circ \text{C}$ , измерение спектра — при  $77^\circ \text{K}$ ).

лагать, что положение этой полосы зависит не от состояния ассоциации анион-радикала пигмента с противоионом, а от специфического взаимодействия иона пигмента с растворителем.

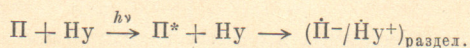
Обнаруженное нами различие в полуширине сигнала ЭПР анион-радикалов Zn-ТФП, полученных фотохимически в ДМФА и химическим путем (действием натрия) в ТГФ, по-видимому, также объясняется состоянием ассоциации аниона пигмента с противоионом. Сигнал ЭПР с полушириной  $\Delta H = 26 \text{ э}$ , наблюдавшийся в ТГФ при  $20^\circ \text{C}$ , соответствует контактными ионными парам. Сужение сигнала до  $10 \text{ э}$ , наблюдаемое при замораживании раствора до  $77^\circ \text{K}$ , объясняется превращением контактных ионных пар в разделенные.

На основании этого следует предполагать, что анион-радикалы Zn-ТФП, полученные в результате фотореакции с Ну в ДМФА, образуют с противоионами  $(\text{N}_2\text{H}_4^+)$  разделенные ионные пары, либо находятся в диссоциированном, свободном состоянии.

Фотовосстановление ТФП. Растворы ТФП в ДМФА в присутствии Ну при  $77^\circ \text{K}$  до освещения видимым светом не давали сигналов ЭПР. Не возникали они и при освещении замороженных твердых

растворов. При  $-60^\circ\text{C}$  образцы растворов оказались очень чувствительными к освещению: видимый свет в течение нескольких секунд вызывал появление парамагнитного продукта, спектр ЭПР которого при  $77^\circ\text{K}$  представлял интенсивную, слегка асимметричную синглетную линию с  $\Delta H=5.2$  э и  $g=2.0030$  (рис. 5). Парамагнитный продукт, возникающий при освещении растворов ТФП с Ну в ДМФА, оказался более стабильным, чем подобный продукт в облученных растворах Zn-ТФП с Ну. Для этого продукта характерны полосы поглощения с максимумами у 680, 705, 750 и 865 нм [8]. При длительном выдерживании облученных растворов при  $20^\circ\text{C}$  этот продукт исчезает, происходит частичная регенерация исходного ТФП и образование устойчивых восстановленных форм с полосами у 755 и 815 нм [8].

Оптические и ЭПР спектры полученных нами облученных видимым светом растворов Zn-ТФП и ТФП в присутствии Ну свидетельствуют о том, что первичный фотоиндуцированный парамагнитный продукт является анион-радикалом тетрапиррольного пигмента, появившимся в результате фотопереноса электрона от Ну (донор) к пигменту (акцептор)



По-видимому, этот способ получения фотогенерированных анион-радикалов тетрапиррольных пигментов является наиболее эффективным. Можно предполагать, что подобная фотореакция будет осуществляться при замене Ну аммиаком.

#### Литература

- [1] А. В. Шабля, А. Н. Теренин. *Опт. и спектр.*, 9, 533, 1960.
- [2] В. Е. Холмогоров, А. В. Шабля. *Опт. и спектр.*, 17, 298, 1964.
- [3] G. L. Closs, L. E. Closs. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 818, 1963.
- [4] J. W. Dodd, N. S. Hush. *J. Chem. Soc.*, 4607, 1964.
- [5] А. Н. Сидоров, В. Е. Холмогоров. *ДАН СССР*, 170, 1202, 1433, 1966.
- [6] В. Е. Холмогоров, А. Н. Сидоров. *ДАН СССР*, 178, 897, 1967.
- [7] А. Н. Сидоров. В сб. «Молекулярная фотоника», 199. Изд. «Наука», Л., 1970.
- [8] В. Г. Маслов, А. Н. Сидоров. *Биофизика*, 15, 716, 1971.
- [9] А. П. Бобровский, В. Г. Маслов, В. Е. Холмогоров, А. Н. Сидоров. *ДАН СССР*, 195, 384, 1970.
- [10] В. Е. Холмогоров, А. Т. Вартанян. *ЖФХ*, 45, 234, 1971.
- [11] А. Н. Сидоров. В сб. «Элементарные фотопроцессы в молекулах», 267. Изд. «Наука», Л., 1966.
- [12] В. Г. Маслов, А. Н. Сидоров, В. Е. Холмогоров. В сб. «Молекулярная фотоника», 208. Изд. «Наука», Л., 1970.
- [13] N. Hirota. In *Radical Ions*, Ed. E. T. Kaiser, L. Kevan, Intersci. Publ., N. Y.—L.—Sydney, 1968, p. 35.

Поступило в Редакцию 17 августа 1970 г.