

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ДИНАТРИЕВОМ КОМПЛЕКСЕ ХЛОРИНА И ЕГО МОНОАНИОНЕ

В. Г. Маслов

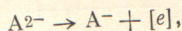
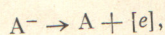
Действием натрия на хлорин в диметилформамидном растворе получены моноанионы динатрий-хлорина. Показано, что последние, как и отрицательные ионы других тетрапиррольных соединений, в замороженном при 77° К растворе при облучении ультрафиолетовым светом отщепляют электроны, превращаясь при этом в молекулы динатрий-хлорина. Исследование дихроизма замороженных растворов моноанионов пигмента, возникающего в результате их облучения линейно поляризованным светом, позволило установить взаимную ориентацию дипольных моментов различных оптических переходов моноаниона как между собой, так и по отношению к переходам нейтральных молекул динатрий-хлорина.

Раскрытие структуры отрицательных ионов тетрапиррольных пигментов, определяющей ход последующих стадий и структуру конечных продуктов реакций их восстановления могла бы существенно помочь интерпретация их электронных спектров, как это было в случае нейтральных молекул пигментов и их гидрированных производных [1-3]. Для интерпретации спектров желательно иметь экспериментальные данные не только об энергиях и интенсивностях электронных переходов, но и о направлениях дипольных моментов переходов. Такие данные могут быть получены в случае систем не слишком высокой симметрии (не выше второго порядка) в результате исследования поляризации флуоресценции и фотохимического дихроизма [4-6]. При этом последний метод имеет некоторые преимущества: во-первых, он применим к нефлуоресцирующим объектам, во-вторых, в применении к моноанионам он позволяет получить не только относительные направления поляризации переходов анионов, но и взаимную ориентацию моментов переходов моноанионов и переходов нейтральных молекул. Именно этот метод и применялся в данной работе.

В качестве объекта использовался динатриевый комплекс хлорина (Na_2 -хлорин). Такой выбор объекта объясняется тем, что, во-первых, молекула Na_2 -хлорина (и, очевидно, его моноанион) представляет собой систему с заведомо низкой симметрией (не выше второго порядка), во-вторых, частично ионный характер связи центральных атомов металла с тетрапиррольным лигандом способствует повышению электронодонорных свойств как исходной молекулы, так и ее моноаниона, что облегчает реакцию фотоотщепления электрона от моноаниона.

П р и н ц и п м е т о д а

Хорошо известно, что молекулярные отрицательные ионы в замороженных растворах способны к фотоотщеплению электрона



где A обозначает нейтральную молекулу, A^- и A^{2-} — ее моно- и дианион, $[e]$ — стабилизированный в матрице электрон. Показано [5, 6], что это явление может быть использовано для экспериментального определения поляризации электронных переходов в молекуле A и ее анионах A^- и A^{2-} .

Если для фотоотщепления электрона использовать плоскополяризованный свет, причем облучение проводить в полосе поглощения, соответствующей какому-то определенному электронному переходу, то образец приобретает дихроизм, сохраняющийся достаточно долго при низкой температуре (77° К). Предположим, что мы имеем дело с такими молекулами, у которых возможны только две взаимно перпендикулярные ориентации дипольных моментов разрешенных электронных переходов (X и Y). Хлорин и его динатриевый комплекс принадлежат к числу именно таких молекул [1-4]. Если замороженный раствор моноанионов этих молекул¹ освещать линейно поляризованным светом в полосе поглощения, соответствующей, например, переходу, поляризованному по оси X , и добиться частичного превращения ионов в нейтральные молекулы, то в первую очередь превращение будут претерпевать те молекулы, у которых ось X параллельна направлению вектора электрического поля падающего света. Следовательно, в результате фотореакции в расположении анионов A^- и нейтральных молекул A будет иметь место частичная упорядоченность, такая, что оси X нейтральных молекул и оси Y моноанионов будут иметь преимущественное расположение в направлении, параллельном вектору E электрического поля, а оси Y нейтральных молекул и оси X моноанионов — в плоскости, перпендикулярной вектору E . Если после освещения образца произвести измерение разности оптических плотностей

$$\Delta D = D_{\parallel} - D_{\perp}$$

(здесь D_{\parallel} и D_{\perp} — оптические плотности образца, измеренные в свете, поляризованном параллельно и соответственно перпендикулярно направлению поляризации света, вызвавшего фотореакцию), то, как легко обнаружить, для тех длин волн, которые соответствуют переходам иона, поляризованным по оси X , и переходам молекулы, поляризованным по оси Y , ΔD отрицательно, и на спектральной кривой $\Delta D(\lambda)$ таким переходам соответствуют минимумы. Для длин же волн, соответствующих переходам иона, поляризованным по оси Y , и переходам молекулы, поляризованным по оси X , ΔD положительно, и на кривой $\Delta D(\lambda)$ таким переходам соответствуют максимумы. Таким образом, измерение разности оптических плотностей ΔD позволяет определить относительные направления поляризации электронных переходов молекул A и их моноанионов A^- .

Очевидно, данный метод весьма чувствителен к «чистоте» условий возбуждения иона A^- при проведении реакции фотоотщепления электрона. Если возбуждающее излучение недостаточно монохроматично и затрагивает две соседние полосы поглощения, соответствующие поляризованным во взаимно перпендикулярных направлениях переходам, или если полоса, в которой производится возбуждение, сложная и состоит из двух компонент с взаимно перпендикулярной поляризацией переходов, то знак и ход кривой $\Delta D(\lambda)$ перестает содержать информацию о поляризации электронных переходов. В этом случае при облучении уменьшается относительное количество анионов и увеличивается количество молекул, плоскости которых параллельны вектору E электрического поля падающего света. Очевидно, при таких условиях возбуждения $\Delta D > 0$ в полосах поглощения, принадлежащих нейтральным молекулам, и $\Delta D < 0$ в полосах поглощения, принадлежащих ионам, независимо от взаимной ориентации электронных переходов в плоскости молекулы (иона).

¹ Здесь мы для определенности предполагаем, что у нас протекает реакция $A^- \rightarrow A + [e]$. Очевидно, аналогичные соображения остаются верными и в случае реакции $A^{2-} \rightarrow A^- + [e]$ или других реакций подобного типа.

Методика проведения фотореакции и измерения величины ΔD (λ)

Облучение растворов производилось в кварцевом дьюаре фильтрованным светом лампы ДКсШ-1000 через поляроидную пленку. Время экспозиции выбиралось таким, чтобы реакция фотоотщепления электрона прошла на 40—60%, поскольку в этом случае наблюдается максимальная абсолютная величина ΔD . Общий ход кривой ΔD (λ) (знак, положение максимумов и минимумов) практически не зависит от времени экспозиции.

Для измерения величины ΔD использовался двухлучевой спектрофотометр SV-50A фирмы «Шимадзу». При этом измерение проводилось двумя способами. При измерении первым способом кривые D_{\parallel} (λ) и D_{\perp} (λ) измеряются по отдельности, для чего в измерительный пучок спектрофотометра, кроме образца, помещается поляризатор в положении, параллельном и соответственно перпендикулярном по отношению к направлению поляризации света, вызвавшего фотореакцию.

При измерении вторым способом облученный образец помещается внутрь прибора между выходной щелью монохроматора и модулятором, разделяющим выходящий из монохроматора пучок света на два пучка. В измерительный пучок и в пучок сравнения ставятся поляризаторы в положениях, соответственно параллельном и перпендикулярном по отношению к направлению поляризации света, вызвавшего фотореакцию. При такой схеме измерения прибор записывает сразу разность $\Delta D = D_{\parallel} - D_{\perp}$. Кривые ΔD (λ), полученные этими двумя способами (в тех случаях, когда их сопоставление возможно), оказались совпадающими с достаточной точностью.

Моноанионы Na_2 -хлорина

Для получения моноанионов Na_2 -хлорина дегазированный раствор безметалльного хлорина приводился в контакт с металлическим натрием. В качестве растворителей использовались тетрагидрофуран (ТГФ), диметиловый эфир диэтиленгликоля (диглим), диметилформамид (ДМФА), а также смеси растворителей, образующие при замораживании стеклообразные среды: ТГФ с диэтиловым эфиром (1 : 1) и ДМФА с ТГФ (1 : 1). В любом из названных растворителей при контакте с Na происходило полное превращение хлорина в динатриевый комплекс (рис. 1, а, б).

Если в качестве растворителя используются ДМФА, смесь ДМФА с ТГФ или диглим, то на следующем этапе взаимодействия пигмента с Na в спектре поглощения появляются полосы 912, 734, 655, 572, 440 нм (рис. 1, в). Интенсивность полос Na_2 -хлорина по мере прохождения реакции уменьшается. Если измерение спектра проводить при 77° К, то наблюдаются следующие полосы (рис. 1, г): 905, 740, 670, 650, 562, 440, 335 нм (полоса 335 нм на рис. 1 не показана). Облучение полученного таким образом раствора при 77° К светом в области 300—400 нм приводит к исчезновению перечисленных полос и регенерации Na_2 -хлорина. При достаточно длительном (20 мин.) облучении наблюдается почти полная регенерация (рис. 1, д). Нагревание облученного раствора до комнатной температуры приводит к полному восстановлению спектра, изображенного на рис. 1, в. Результаты этих опытов позволяют приписать моноаниону Na_2 -хлорина полосы 905, 740, 670, 562, 440, 335 нм и рассматривать реакцию, проходящую при облучении замороженного раствора, как реакцию фотоотщепления электрона от моноаниона пигмента. Полоса 655 нм (рис. 1, г), вероятно, не принадлежит моноаниону пигмента, поскольку ее изменение при облучении раствора явно несинхронно с изменением остальных перечисленных полос. Следует также иметь в виду, что полоса 550 нм, присутствующая в спектре Na_2 -хлорина (рис. 1, б), по-видимому, принадлежит не пигменту, а какой-то примеси. Содержание примесей, ответственных за указанные полосы, однако сравнительно невелико (не более 5—7%).

Для подтверждения и, возможно, уточнения интерпретации полос моноаниона Na_2 -хлорина были проведены аналогичные опыты в смеси ТГФ с диэтиловым эфиром. При взаимодействии раствора пигмента с Na в этом случае наблюдались аналогичные спектральные изменения. Однако в данном случае облучение замороженного раствора, содержащего моноанионы пигмента, светом 300—400 нм приводило, помимо регенерации Na_2 -хлорина также к появлению характерной полосы 1240 нм, соответствующей стабилизированному электрону. Появление этой полосы, не наблю-

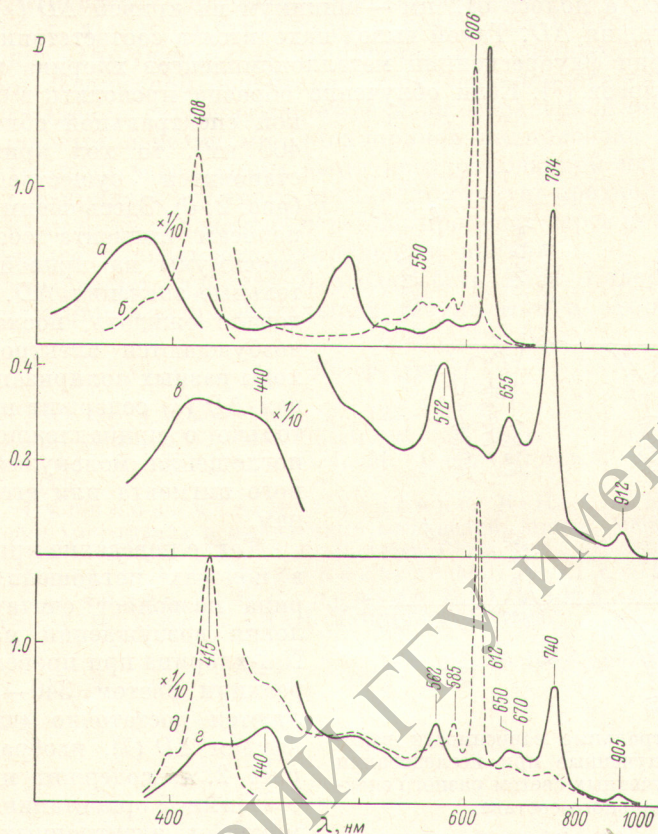


Рис. 1. Спектры поглощения растворов в смеси ДМФА и ТГФ (1 : 1).

a — хлорин при $+20^\circ\text{C}$, *б* — Na_2 -хлорин при $+20^\circ\text{C}$, *в* — моноанионы Na_2 -хлорина при $+20^\circ\text{C}$, *г* — моноанионы Na_2 -хлорина при 77°K , *д* — то же после 20-минутного облучения светом в области 280—400 нм при 77°K .

давшейся в ДМФА и его смесях, дает дополнительное подтверждение того, что описанная здесь фотореакция есть реакция фотоотщепления электрона.

Следует отметить, что ни в ТГФ, ни в его смеси с эфиром не удастся накопить достаточно больших концентраций моноанионов пигмента, необходимых для проведения поляризационных спектральных измерений. Вероятно, причиной этого является реакция протонирования ионов пигмента, приводящая к образованию гидрированных форм. Какой-либо (или каким-либо) из этих форм, по-видимому, принадлежат полосы 505 и 485 нм, которые наблюдались одновременно с полосами моноанионов Na_2 -хлорина в ТГФ и его смеси с эфиром, но не претерпевали изменений при облучении замороженного раствора.

Результаты измерения $\Delta D(\lambda)$ и их обсуждение

На рис. 2, *a* представлены результаты измерения спектральной зависимости величины ΔD , полученные при исследовании замороженного раствора моноанионов Na_2 -хлорина в смеси ДМФА с ТГФ, облученного

плоскополяризованным светом в области 340—380 нм. (Эта область соответствует длинноволновой части полосы 335 нм моноаниона пигмента). Как видно из рис. 1, в области 580—620 нм нет полос поглощения моноанионов Na_2 -хлорина, но есть две полосы нейтрального пигмента: 585 и 612 нм. Ход кривой $\Delta D(\lambda)$ позволяет сделать вывод о том, что эти две полосы соответствуют разным электронным переходам и что эти переходы поляризованы во взаимно перпендикулярных направлениях, поскольку полосе 585 нм соответствует максимум на кривой $\Delta D(\lambda)$ и положительные значения ΔD , а полосе 612 нм — минимум на кривой $\Delta D(\lambda)$ и отрицательные значения ΔD . Такой вывод находится в соответствии с данными о поляризации флуоресценции металлокомплексов хлорина и его замещенных аналогов [7]. Если облучение образца проводить в более широкой спектральной области (280—400 нм), то ход кривой $\Delta D(\lambda)$ становится существенно иным (рис. 2, б). Здесь обеим указанным полосам пигмента соответствуют максимумы на кривой и положительные значения ΔD . Этого следовало ожидать, поскольку, если возбуждаются электронные переходы разных поляризацй, то кривая $\Delta D(\lambda)$ содержит информацию только о принадлежности полос поглощения молекулам нейтрального пигмента или его моноанионам.

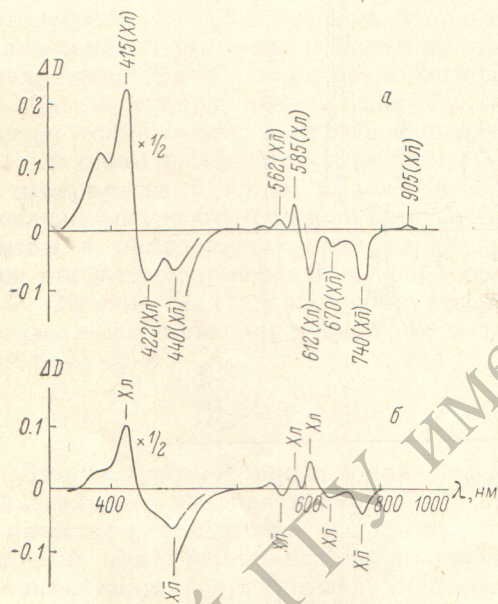


Рис. 2. Спектральные зависимости величины ΔD , полученные при исследовании образцов, облученных светом разного спектрального состава.

а — 340—380, б — 280—400 нм. Отмечены положения полос поглощения Na_2 -хлорина (X_n) и его моноаниона (X_n^-).

Обозначим через X направление поляризации того электронного перехода, в котором происходит возбуждение моноаниона. Через Y обозначим направление, лежащее в плоскости молекулы и перпендикулярное X . Тогда, анализируя знак и ход кривой $\Delta D(\lambda)$ (рис. 2, а), легко сделать вывод о том, что в направлении X поляризованы электронные переходы, соответствующие полосам 585 и 415 нм Na_2 -хлорина и полосам 440, 670 и 740 нм моноаниона; в направлении Y — переходы, соответствующие полосам 612 нм Na_2 -хлорина и полосам 562 и 905 нм моноаниона. (Приведены положения полос при 77° К). В области 405—430 нм, по-видимому, основной вклад в ΔD вносит длинноволновая часть полосы 415 нм Na_2 -хлорина, соответствующая отдельному электронному переходу, поляризованному в направлении Y [1-4, 7], и обуславливающая на кривой $\Delta D(\lambda)$ минимум у 422 нм.

Эти выводы подтверждаются результатами измерения зависимости $\Delta D(\lambda)$ для образцов, полученных при облучении в широкой спектральной области (280—400 нм) (рис. 2, б). Нетрудно заметить, что в этом случае величина ΔD в полосах иона, соответствующих переходам, поляризованным в направлении X , и молекулы — в направлении Y , имеет, как и следовало ожидать, тот же знак, что и на рис. 2, а; во всех же остальных полосах молекулы и иона она имеет противоположный знак. Такое поведение

наблюдается во всех полосах поглощения, кроме полосы 905 нм моноаниона, которая из-за ее малой интенсивности не проявляется на рис. 2, б, и длинноволновой части полосы 415 нм Na_2 -хлорина (соответствующей отдельному электронному переходу), где не наблюдается полного изменения знака ΔD , по-видимому, из-за вклада, вносимого близко расположенной полосой моноаниона с максимумом у 440 нм.

Таким образом, исследование фотохимического дихроизма замороженных растворов позволяет определить взаимную ориентацию векторов дипольных моментов электронных переходов моноаниона Na_2 -хлорина как между собой, так и по отношению к переходам нейтральной молекулы Na_2 -хлорина. Полученных экспериментальных данных недостаточно для выяснения абсолютной ориентации этих векторов относительно скелета молекулы. Однако, согласно наиболее распространенной точке зрения [1-3], длинноволновый переход металлохлоринов поляризован в направлении оси, проходящей через атомы азота негидрированной пары пиррольных колец. Если принять эту точку зрения, то следует предположить, что ось, которая нами была обозначена через X, проходит через центр молекулы и атом азота гидрированного пиррольного кольца.

Автор выражает глубокую благодарность А. Н. Сидорову за помощь при обсуждении экспериментальных результатов и оформлении данной работы.

Литература

- [1] G. R. Seely. *J. Chem. Phys.*, **27**, 125, 1957.
- [2] M. Gouterman. *J. Mol. Spectr.*, **6**, 138, 1961.
- [3] C. Weiss, H. Kobayashi, M. Gouterman. *J. Mol. Spectr.*, **16**, 415, 1965.
- [4] Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений, Минск, 1968.
- [5] G. N. Lewis, D. Lipkin. *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 2801, 1942.
- [6] G. J. Hoijtink, P. J. Zandstra. *Mol. Phys.*, **3**, 371, 1960.
- [7] А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, В. А. Машенков, С. Ф. Шкирман, А. П. Лосев. *ДАН СССР*, **175**, 797, 1967.

Поступило в Редакцию 23 декабря 1972 г.
